

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Quimica

PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR
EN MEZCLAS MULTICOMPONENTES NO IDEALES

152

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a:

FRANCISCO GONZALEZ PACHECO

México, D. F.

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Tesis

ADQ. 1975

FECHA

PROC. UT 147



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE: ING. PABLO BARROETA GONZALEZ
VOCAL: ING. GERARDO BAZAN NAVARRETE
SECRETARIO: ING. LUIS ROMERO CERVANTES
1er. SUPLENTE: ING. GERARDO RODRIGUEZ ALONSO
2o. SUPLENTE: ING. ALEJANDRO LOZADA CAÑIBE

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

UNIDAD DE INFORMATICA
PETROLEOS MEXICANOS

SUSTENTANTE:

FRANCISCO GONZALEZ PACHECO _____

ASESOR DEL TEMA:

ING. PABLO BARROETA GONZALEZ _____

A mis padres con
gratitud y cariño.

A mis hermanas.

A mis compañeros y amigos de la Unidad
de Informática de Petroleos Mexicanos.

AGRADECIMIENTO

Deseo hacer patente mi agradecimiento al Ing. Pablo Barroeta González por su ayuda y conocimientos de inapreciable valor en el -- desarrollo de éste trabajo, sin los cuales no hubiera sido posible - la realización del mismo.

De igual manera deseo expresar mi agradecimiento a todas -- aquellas personas de la Unidad de Informática de Petroleos Mexicanos que, teniendo algún conocimiento sobre computación electrónica, han-- tenido la gentileza de compartirlo conmigo.

A todas aquellas personas que de alguna manera han contribuido a la realización de ésta tesis.

I N D I C E

- I. INTRODUCCION.
- II. DISCUSION DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO.
- III. PROGRAMACION DEL EQUILIBRIO.
- IV. PRESENTACION DE RESULTADOS.
- V. CONCLUSION.
- VI. BIBLIOGRAFIA.

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

Un medio eficiente para generar datos de equilibrio de fases constituye una parte esencial para el cálculo del diseño de columnas de destilación, empleando para ello técnicas de computación. Con frecuencia, dichos datos de fases son suministrados por relaciones analíticas entre coeficientes de actividad y composición por medio de expresiones tales como las de Margules, Van Laar, etc. Con estas relaciones, normalmente dos (y frecuentemente tres) se derivan los parámetros dependientes de la temperatura para cada par de componentes a partir de mediciones experimentales en sistemas binarios; se aproximan a un arreglo de $n \times n$ parámetros para un sistema de n componentes. Este procedimiento es eficiente y está termodinámicamente fundamentado. En efecto, no solo se obtiene la construcción de los puntos de composición sino que se proyectan en sistemas multi componentes, en la mayoría de los casos adecuadamente.

En este trabajo se describe e ilustra un procedimiento adecuado dentro del cual, de una manera más importante, proporciona una base para proyectar en sistemas fuera del conjunto específico de componentes para los cuales se tienen datos disponibles. Esto está acompañado de una extensión de ideas en el tratamiento de mezclas en términos de interacciones estructurales de grupos.

Una reducción adecuada de coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente para lograr dos parámetros para cada par binario de grupos estructurales en un sistema específico o grupos de sistemas. Estos parámetros son un poco análogos a los del procedimien-

to convencional, pero son parámetros de grupos en vez de parámetros por moléculas. Para mezclas simples que contienen un número mayor de grupos que especies moleculares, el arreglo de los parámetros puede ser un poco mayor que un convencional, sin embargo, para muchos casos prácticos, este es substancialmente menor.

El uso de estos parámetros de manera inversa, no solo constituye los puntos en base a los sistemas originales, sino que los proyecta dentro de otros sistemas que contienen los mismos grupos estructurales, la precisión de tales proyecciones varía un poco de caso a caso dependiendo de estos factores y de la validez de los datos base, la longitud de las proyecciones y las limitaciones inherentes del procedimiento; no obstante, dicho método muestra una gran promesa como un medio para manejar datos de fases en el cálculo de procesos de separación tales como destilación y absorción.

Los parámetros asociados con pares de grupos estructurales generados a partir de un número mínimo de datos experimentales para calcular los coeficientes de actividad con cambios en estructura y composición. El método permite la estimación del comportamiento de prácticamente cualquier mezcla compuesta con grupos para los cuales se han determinado pares de parámetros.

Ya que la predicción de este método esta fundamentada termodinámicamente, la correlación puede ser incorporada por el ingeniero de proceso en programas de destilación o extracción para el cálculo del equilibrio con un requerimiento mínimo de datos experimenta -

les, lo cual trae consigo un ahorro considerable de trabajo y costos de experimentación.

Este método es de naturaleza muy general y el tipo de -- cálculo es muy laborioso desde el punto de vista numerico, por lo -- tanto, es necesario emplear técnicas de computación en la solución -- del equilibrio empleando para ello algoritmos de convergencia, por -- ejemplo, que podrían significar un fuerte obstáculo desde el punto -- de vista de cálculo. Es evidente que este problema desaparece si se dispone de computadoras de alta velocidad que hagan posible la solución de dicho problema disminuyendo notablemente el trabajo y el -- tiempo empleados en el procesamiento de datos que facilmente se pueden traducir en términos de mayor flexibilidad, precisión y potencia en el diseño y simulación de equipos de separación que constituyen -- una parte fundamental en la ingeniería de procesos.

CAPITULO II

DISCUSION DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO.

Termodinámica del Equilibrio.

El estudio termodinámico del equilibrio se fundamenta en el concepto del potencial químico y se dice así, que una fase líquida y una fase vapor están en equilibrio termodinámico, cuando la temperatura en ambas fases es la misma y el potencial químico de cada uno de los componentes presentes es también el mismo en cada fase. Lewis demostró que existe una variable más significativa desde el punto de vista físico y más fácil de manejar, equivalente al potencial químico que puede ser obtenida por medio de una transformación, es la fugacidad, que tiene unidades de presión. Se puede pensar en la fugacidad como una presión termodinámica dado que en una mezcla de gases ideales la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial corregida para un comportamiento no-ideal.

cuando las dos fases están a la misma temperatura, la ecuación de equilibrio para el componente i se puede expresar en función de la fugacidad f_i como:

$$f_i^V = f_i^L \quad . . . (1)$$

en donde el superíndice V representa la fase vapor y L la fase líquida.

La ecuación (1) es de poco interés práctico a menos que las fugacidades puedan ser relacionadas con otras variables experi-

mentales más accesibles tales como x , y , T y P , en donde x es la composición (expresada en fracción mol) en la fase líquida, y para la composición en la fase vapor (también expresada en fracción mol), T es la temperatura absoluta y P la presión total del sistema que se supone es la misma en ambas fases. La relación entre las fugacidades y las variables experimentales medibles esta dada por φ y γ , siendo la primera de ellas el coeficiente de fugacidad que relaciona a la fugacidad f_i^V en la fase vapor con la fracción mol y_i en la fase vapor y la presión total del sistema P :

$$\varphi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad \dots (2)$$

El coeficiente de actividad γ_i se relaciona a la fugacidad f_i^L en la fase líquida con la fracción mol x_i en la misma fase y a la fugacidad en un estado de referencia denotado por f_i^{OL} :

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^{OL}} \quad \dots (3)$$

Combinando las ecuaciones (1), (2) y (3) se tiene la siguiente ecuación para cualquier componente i :

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{OL} \quad \dots (4)$$

que es la ecuación fundamental de equilibrio.

COEFICIENTE DE FUGACIDAD.

Existe una relación rigurosa entre la fugacidad de un componente en la fase vapor y las propiedades volumétricas en dicha fase, que pueden ser expresadas mediante una ecuación de estado. Hay dos tipos de ecuación de estado, una de ellas expresa al volumen como una función de la temperatura, presión y número de moles (ecua-

ción explícita en volumen) y la otra expresa a la presión como una función de la temperatura, volumen y número de moles (ecuación explícita en presión). La primera es la más común y la que se usará en adelante. El coeficiente de fugacidad en términos de una ecuación de estado explícita en presión, está dada exactamente por Beattie:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln(z) \quad \dots (5)$$

para cualquier $j \neq i$

en donde n_i es válida para el número de moles del componente i , V es el volumen total de la mezcla de vapor y z es el factor de compresibilidad ($z = Pv/n_T RT$) de la mezcla vapor, en donde P es la presión total del sistema y n_T el número total de moles; n_j en la ecuación (5) significa que el número de moles debe ser constante para todos los componentes excepto para n_i .

Para obtener resultados numéricos, es necesario substituir una ecuación de estado en la expresión (5) y a densidades moderadas (presiones bajas y medias) la ecuación virial proporciona una buena representación de las propiedades volumétricas de una mezcla vapor. La ecuación virial truncada es la siguiente:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} \quad \dots (6)$$

en donde $v = V/n_T$ (volumen molar de vapor) y B es el segundo coeficiente virial como una función de la temperatura y composición, independiente de la presión o densidad. Para un sistema de N componentes la dependencia de B con la composición está dada por la ecuación:

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij} \dots (7)$$

en donde $B_{ij} = B_{ji}$; para una mezcla binaria se tiene:

$$E = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \dots (7a)$$

en donde B_{ij} depende solamente de la temperatura y de los componentes i y j en consideración. Cuando las ecuaciones (6) y (7) se substituyen en la ecuación (5), el coeficiente de fugacidad está dado por:

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - \ln(z) \dots (8)$$

Una vez establecida la composición en la fase vapor, el volumen de ésta fase y los coeficientes viriales a partir de las ecuaciones (6), (7) y (8), se puede calcular el coeficiente de fugacidad. Dado que los coeficientes viriales son función de la temperatura, esta deberá también estar definida. posteriormente se hará una discusión más detallada acerca de los coeficientes viriales y de fugacidad.

COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

Como se expresó en la ecuación (3), el coeficiente de actividad queda completamente definido solo cuando se establece la fugacidad de referencia f_i^{OL} . Sin embargo la definición de f_i^{OL} es un tanto arbitraria y por lo mismo establecida solo por conveniencia. Es necesario que la fugacidad del componente i , f_i^{OL} esté a la misma temperatura que la solución para una composición fija y a una presión especificadas; también la elección de éstas dos últimas variables (x_i y P) es arbitraria.

En la definición de la fugacidad de referencia se han hecho ciertas consideraciones por conveniencia, las cuales provienen

de dos circunstancias importantes. La primera de ellas es la necesidad de un comportamiento termodinámico único para los componentes no condensables en soluciones líquidas y la segunda es la relación entre los coeficientes de actividad dados por la ecuación diferencial de Gibbs-Dühem. La primera de éstas consideraciones nos conduce a la normalización de los coeficientes de actividad para los componentes no condensables que es diferente a la usada para los condensables -- mientras que la segunda consideración nos conduce a la definición y uso de los coeficientes de actividad como independientes de la presión llamados también coeficientes ajustados.

CONVENCIONES SIMÉTRICA Y NO SIMÉTRICA PARA LA NORMALIZACIÓN.

La normalización de los coeficientes de actividad es una especificación de estado en donde éstos adquieren un valor unitario. Para componentes condensables (subcríticos) que son aquellos cuyas temperaturas críticas están arriba de la temperatura de solución, es costumbre normalizar los coeficientes de actividad de la siguiente manera:

$$Y_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 1 \quad . . . (9)$$

Para tales componentes, la fugacidad se hace igual a la fracción mol multiplicada por la fugacidad de referencia, cuando la composición de la solución se aproxima a la del líquido puro. En éste caso, la fugacidad del líquido puro i . Cuando todos los componentes en una mezcla son subcríticos, se tratan de una manera similar y -- entonces se dice que la normalización de los coeficientes de actividad sigue la convención simétrica, siendo empleada la ecuación (9) -

para todos los componentes.

Cuando la solución líquida contiene cuando menos un componente no condensable (supercrítico), la normalización dada por la ecuación (9) no es aplicable para aquel componente dado que en un líquido, un componente supercrítico puro es desde el punto de vista físico imposible. Es necesario introducir el concepto de líquido supercrítico hipotético puro y evaluar sus propiedades por extrapolación, siempre y cuando el componente en cuestión no esté muy por encima de su temperatura crítica. Este concepto en realidad es poco útil y se discutirá posteriormente. Se hará referencia a estos líquidos hipotéticos como componentes condensables siempre que sigan la convención de la ecuación (9). Sin embargo para un componente altamente supercrítico (ejem: H_2 , N_2 , etc. a temperatura ambiente) el concepto de líquido hipotético es de poco uso ya que la extrapolación de las propiedades de un líquido puro en éste caso es tan excesiva que pierde por completo su significado físico, por tanto es conveniente usar una normalización diferente a la de la ecuación (9) y en su lugar ha de usarse la siguiente:

$$Y_i^* \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 0 \quad \dots (10)$$

el asterisco se usa para diferenciar la normalización.

De manera que al usar la ecuación (10) la fugacidad del componente i se convierte en el producto de la fracción mol por la fugacidad de referencia de dicho componente, cuando éste se encuentra infinitamente diluido. En la zona de concentraciones en donde el coeficiente de actividad de un componente diluido es (esencialmente) igual a la unidad es llamada solución diluida ideal o zona de la ley

de Henry, y la constante característica para la solución diluída -- ideal es la constante de Henry definida como:

$$H = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i} \quad . . . (11)$$

Cuando una solución binaria líquida contiene un componente no condensable y otro condensable, es costumbre referir al primero - como soluto y al segundo como disolvente. La ecuación (9) se usa para la normalización del coeficiente de actividad del disolvente; dado - que no es la misma para ambos se dice que siguen la convención no si métrica. La fugacidad en el estado de referencia del disolvente es - la fugacidad del líquido puro mientras que la fugacidad en el estado de referencia del soluto es la constante de Henry.

El uso de la constante de Henry para la fugacidad de referencia implica necesariamente que para un componente no condensable, su fugacidad en dicho estado depende no solo de la temperatura sino- también de la naturaleza del disolvente. Esta es la característica - de la convención no simétrica, ecuaciones (10) y (11), que viene a - ser su mayor desventaja y debido a la misma hay que tener especial - cuidado al usar ésta convención en soluciones multicomponentes. Ya - que H depende del disolvente, ¿ que procedimiento se deberá seguir - en el caso de una mezcla de disolventes ?. Es más conveniente defi- nir a la fugacidad de los no condensables como la constante de Henry en un disolvente puro (de referencia) que sea un componente presente- en la mezcla disolvente, así, en una solución multicomponente, para- un componente condensable:

$$Y_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad f_i^{OL} = \text{fugacidad del líq. puro } i.$$

Mientras que para un componente no condensable:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad \begin{matrix} x_i \rightarrow 0 \\ \text{y} \\ x_r \rightarrow 1 \end{matrix} \quad \text{y} \quad f_i^{OL} = H_i \text{ (en r puro)}$$

en donde:

$$H_i \text{ (en r puro)} = \lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ x_r \rightarrow 1}} \frac{f_i^L}{x_i}$$

ECUACION DIFERENCIAL DE GIBBS - DUHEM.

La fugacidad de referencia para cualquier componente puede ser evaluada a la misma temperatura que la solución independientemente de que se use la convención simétrica o no simétrica para la normalización de los coeficientes de actividad.

A bajas presiones, el efecto de la presión en las propiedades termodinámicas de las fases condensadas es despreciable y bajo tales condiciones las fugacidades en el estado de referencia son esencialmente independientes de dicha presión. A altas presiones, - sin embargo, esto no es tan cierto.

La presión a la cual las fugacidades de referencia pueden ser estimadas de una manera más conveniente está basada en las condiciones de la ecuación de Gibbs - Duhem que establece que a presión y temperatura constantes:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i) = 0 \quad (P, T = \text{ctes.}) \quad \dots (13)$$

La ecuación (13) se aplica igualmente a los coeficientes de actividad normalizados independientemente de la convención que se haya usado. Esto sucede solo en la forma integrada de la ecuación de

Gibbs - Dúhem en donde el tipo de normalización interviene como una condición de frontera.

Se han obtenido formas más generales de la ecuación de -- Gibbs - Dúhem que permiten variaciones en la presión, temperatura o en ambas simultáneamente, pero su utilidad es una función directa de la dificultad de integración de dicha ecuación. El uso principal de la ecuación (13) está fundamentado en el hecho de que existen varias formas algebraicas relativamente simples que relacionan al $\ln \gamma_i$ con x_i , las formas más comunes y conocidas son las soluciones de Margules y Van-Laar aunque existen otras. La ecuación empleada en el presente trabajo es la de Wilson, en tanto que es un poco diferente a las otras dos ecuaciones, la de Wilson es también una solución a la ecuación diferencial de Gibbs - Dúhem.

En el caso general, si se desea variar la composición de una mezcla de dos fases en todo el intervalo de composición a temperatura constante, la presión no permanecerá entonces constante, en consecuencia, si las formas integradas de la ecuación de Gibbs - Dúhem se usan para correlacionar datos de coeficientes de actividad isotérmicos, es necesario que todos los coeficientes de actividad sean evaluados a la misma presión. Desafortunadamente, los coeficientes de actividad isotérmicos obtenidos no están todos a la misma presión y es por tanto que deben ser corregidos a partir de la presión experimental total P a la misma presión de referencia (arbitraria) denotada por P^r . Esto se logra mediante la siguiente relación termodinámica a temperatura y composición constantes:

$$\gamma_i^{(P^r)} = \gamma_i^{(P)} \exp \int_P^{P^r} \frac{\bar{v}_i L}{RT} dP \quad \dots (14)$$

en donde \bar{v}_i^L es el volumen molar parcial de líquido. La ecuación (14) es independiente de la forma de normalización usada para $\gamma_i^{(P)}$.

El coeficiente de actividad $\gamma_i^{(P^R)}$ o $\gamma_i^{*(P^R)}$ es llamado coeficiente de actividad ajustado por el hecho de ser corregido por el efecto de la presión y siendo éste independiente de la presión experimental P, puede ser usado en la ecuación de Gibbs - Dúhem en cualquiera de sus formas integradas.

FUGACIDAD DE REFERENCIA PARA UN COMPONENTE CONDENSABLE.

Se puede considerar una forma más conveniente para representar a la fugacidad en la fase líquida para un componente i primero tomando a un componente condensable:

$$f_i^L = \gamma_i^{(P^R)} x_i f_i^{OL} \exp \int_{P^R}^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad \dots (15)$$

Es preferible ésta forma debido a que permite expresar a la fugacidad f_i^L en términos de un coeficiente de actividad ajustado $\gamma_i^{(P^R)}$ al cual se puede relacionar con la composición usando alguna de las soluciones de la ecuación de Gibbs - Dúhem. La definición de f_i^{OL} se obtiene directamente de la ecuación (15) utilizando la condición de normalización para un componente condensable usada en la integración de la ecuación de Gibbs - Dúhem, $\gamma_i^{(P^R)} \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$. De manera que la fugacidad en el estado de referencia f_i^{OL} es la fugacidad del componente líquido puro i, a la temperatura de solución y a la presión de referencia P^R .

La fugacidad en el estado de referencia está dada por la ecuación:

$$f_i^{OL} = P_i^S \varphi_i^S \exp \int_{P_i^S}^{P^R} \frac{v_i^L}{RT} dP \quad \dots (16)$$

en donde:

P_i^S = Presión de saturación (de vapor) del líquido,
para el componente i puro a la temperatura T.

φ_i^S = Coeficiente de fugacidad del vapor saturado del
componente i puro a la temp. T y a la presión P_i^S .

v_i^L = Volumen molar de líquido del componente i puro,
a la temperatura T.

FUGACIDAD DE REFERENCIA PARA UN COMPONENTE NO CONDENSABLE.

Para un componente no condensable se puede escribir:

$$f_i^L = \gamma_i^{*(P^R)} x_i f_i^{OL} \exp \int_{P^R}^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad \dots (17)$$

usando la normalización:

$$\gamma_i^{*(P^R)} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad x_k \rightarrow 1$$

Se tiene además que f_i^{OL} es la constante de Henry para el componente i en el disolvente k a la temperatura de solución y a la presión de referencia P^R . Experimentalmente, sin embargo, la constante de Henry se encuentra siempre a la presión de saturación del vapor del disolvente k que es P_k^S . La corrección para transformar la constante de Henry desde la presión experimental hasta la presión de referencia está dada por la siguiente relación rigurosa a temperatura constante:

$$H_1^{(P^R)} = H_1^{(P_k^S)} \exp \int_{P_k^S}^{P^R} \frac{\bar{v}_{1,k}^\infty}{RT} dP \quad \dots (18)$$

en donde $\bar{v}_{i,K}^{\infty}$ es el volumen molar parcial de i cuando se encuentra a dilución infinita en el disolvente K .

La selección de la presión de referencia es completamente arbitraria y por conveniencia se hace $P^F=0$. Los coeficientes de actividad ajustados a presión cero se denotan como $\gamma_i^{(PO)}$ y $\gamma_i^{*(PO)}$.

LA FASE VAPOR.

En la predicción del equilibrio líquido-vapor es necesario calcular separadamente la fugacidad de cada componente en cada una de las fases.

en ésta fase, cuando se han traspuesto las condiciones críticas, la fase vapor está caracterizada por su densidad relativamente baja, las moléculas se encuentran más separadas unas de otras e interaccionan con menos frecuencia que como lo hacen dichas moléculas en la fase líquida que es mucho más densa. Esto causa una simplificación debido a la no-idealidad que existe en el equilibrio dentro de la fase líquida; la fase vapor puede, con muy buena aproximación, ser tratada como un gas ideal. La simplificación es todavía más importante debido a que se hace el cálculo en la fase vapor más sencillo; la fugacidad de un componente cualquiera en éste caso está dada por su presión parcial multiplicada por su fracción mol y_i en fase vapor y por la presión total P . Una simplificación algo menos restrictiva es la regla de la fugacidad de Lewis que establece que la fugacidad de i en la fase vapor de la mezcla es proporcional a su fracción mol en la fase vapor; la constante de proporcionalidad es la fugacidad del componente i puro en la fase vapor a la presión y temperatura de la mezcla. Esta simplificación reduce enormemente el esfuerzo desde el

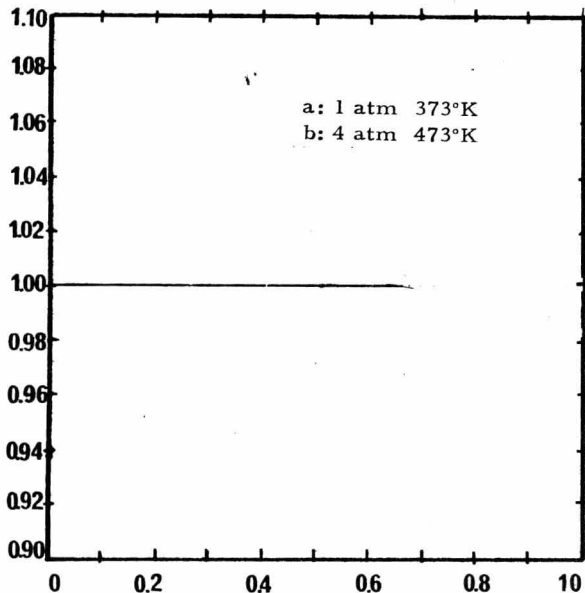
punto de vista computacional pero trae consigo el problema inherente de la evaluación de la fugacidad de una substancia ficticia ya que al menos uno de los componentes condensables no puede, en general, existir como vapor puro a la presión y temperatura de la mezcla.

Con el advenimiento de las computadoras electrónicas no es necesario efectuar suposiciones para posteriores simplificaciones que impliquen restricciones drásticas en ambas, tendientes a reducir el cálculo a proporciones fácilmente manuable. Bajo ciertas condiciones favorables, la suposición del gas ideal es solo aproximadamente válida para todos los componentes y la regla de Lewis es solo buena para aquel componente en exceso en la fase vapor. En un ejemplo típico de equilibrio es verdad que la no-idealidad en la fase líquida es casi siempre lo que predomina, pero en muchos casos la no-idealidad en la fase vapor no es tan despreciable. Se tiene entonces la necesidad de establecer un método general para determinar las no-idealidades en la mezcla vapor conteniendo un número cualquiera de componentes; éste método está basado en la ecuación virial de estado, misma que se va a describir posteriormente. El método antes mencionado está limitado a presiones moderadas semejantes a las que se encuentran comunmente en el equipo de ingeniería química típico, y deberán ser usadas fuera de las condiciones críticas de la mezcla.

COEFICIENTE DE FUGACIDAD.

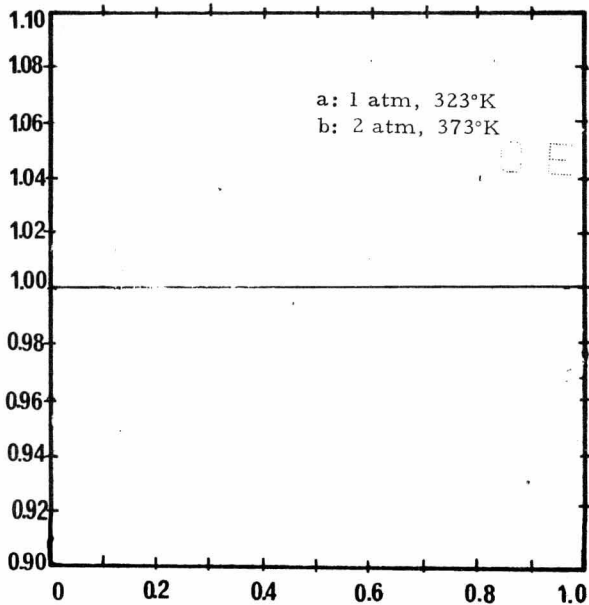
La fugacidad f_i^V de un componente i en la fase vapor está relacionada con su fracción mol y_i en dicha fase y con la presión total del sistema P por el coeficiente de fugacidad como:

Argón (1)-nitrometano(2)



Dependencia de los coeficientes de fugacidad de la fase vapor con la composición

Propano(1)-acetona(2)



$$\varphi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad \dots (1)$$

El coeficiente de fugacidad es una función de la temperatura, de la presión total y de la composición en la fase vapor y puede ser calculada a partir de datos volumétricos de la mezcla. Tales datos son frecuentemente expresados por medio de una ecuación de estado explícita en presión tal como:

$$P = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad \dots (2)$$

en donde V = volumen total conteniendo n_1 moles del componente 1, n_2 moles del componente 2, etc..

El coeficiente de fugacidad puede ser calculado empleando una ecuación de estado a partir de la ecuación de Beattie.

ECUACION DE BEATTIE.

Se sabe que un gas a presiones muy bajas tiende a comportarse idealmente debido a que sus moléculas se encuentran lo suficientemente separadas para que no haya interacciones entre ellas por lo tanto:

$$\text{si } P \rightarrow 0 \quad \text{entonces } \varphi_i \rightarrow 1 \quad \dots (1)$$

pero la energía libre de Gibbs está dada por:

$$dG = VdP - SdT \quad \dots (2)$$

y a temperatura constante $dT = 0$ entonces:

$$dG = VdP \quad T = \text{cte.} \quad \dots (3)$$

para n_T moles se tiene:

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i \quad \dots (4)$$

combinando las ecuaciones (3) y (4) para n_T moles:

$$dG = \sum_{i=1}^N n_i VdP \quad \dots (5)$$

pero el volumen molar parcial es:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \dots (6)$$

V en términos de P y T para el caso ideal:

$$V = \frac{RT}{P} \dots (7)$$

en cuyo caso la energía libre de Gibbs está dada por:

$$dG = RT \frac{dP}{P} \dots (8)$$

si la energía libre molar parcial está definida como:

$$\bar{G}_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{v}_i dP \dots (9)$$

$$VdP = RT \frac{dP}{P} = RT d(\ln P) \dots (10)$$

dado que en el caso ideal la fugacidad es igual a la presión parcial:

$$RT d(\ln(f_i^V)) - RT d(\ln(p_i)) = \bar{v}_i dP - \frac{RT}{P} dP \dots (11)$$

$$RT d(\ln \frac{f_i^V}{p_i}) = \bar{v}_i dP - RT \frac{dP}{P} \dots (12)$$

$$d(\ln \frac{f_i^V}{p_i}) = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{P} \right] dP \dots (13)$$

como ya se definió anteriormente al coeficiente de fugacidad en fase - vapor como:

$$\varphi_i = \frac{f_i^V}{P y_i} \dots (14)$$

y además se tiene que:

$$p_i = P y_i$$

$$d(\ln \varphi_i) = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{P} \right] dP \dots (15)$$

integrando la última ecuación diferencial desde $P = 0$, hasta la presión de operación P :

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_{P=0}^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad \dots (16)$$

que escrita en función del volumen queda como:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln(z) \quad \dots (17)$$

siendo z el factor de compresibilidad de la mezcla vapor:

$$z = \frac{PV}{(n_1+n_2+\dots) RT} \quad \dots (18)$$

Si la mezcla vapor esta constituida por gases ideales, entonces la integral de la ecuación que define al $\ln \varphi_i$ vale cero, z es igual a 1 para todas las composiciones y $\varphi_i = 1$ para todos los componentes. A bajas presiones, sean pues menores de 1 atmósfera es una buena suposición hacer $\varphi_i = 1$, pero aún así a presiones moderadas $1 \leq P \leq 10$ atmósferas el coeficiente es significativamente diferente especialmente si el componente i es polar.

Con fines ilustrativos, las siguientes figuras muestran los coeficientes de fugacidad calculados a partir de la ecuación virial de estado para mezclas de propano-acetona y argón-nitrometano. Las desviaciones respecto a la idealidad no son muy grandes, pero a presiones superiores las desviaciones se hacen considerablemente mayores.

LA ECUACION VIRIAL DE ESTADO.

Se ha propuesto un gran número de ecuaciones de estado pero la única con una base teórica firme es la ecuación virial.

La ecuación virial de estado se expresa como una serie de potencias:

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad \dots (19)$$

en donde v es el volumen molar de gas, B es el segundo coeficiente -- virial, C el tercero, etc.. Otras ecuaciones de estado explícitas en presión existen, pero la ventaja importante de la ecuación virial es que da una relación válida desde el punto de vista teórico entre las propiedades volumétricas de una mezcla y su composición. Para un vapor puro los coeficientes viriales son solo función de la temperatura; -- para una mezcla dichos coeficientes viriales también son función de la composición y está dada por las siguientes relaciones rigurosas:

$$B_{mezcla} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{i,j} \quad \dots (20)$$

$$C_{mezcla} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N y_i y_j y_k C_{i,j,k} \quad \dots (21)$$

en donde los coeficientes viriales individuales $B_{i,j}$ y $C_{i,j,k}$ son funciones solamente de la temperatura. Cuando se emplean dichas ecuaciones en la de Beattie para encontrar el coeficiente de fugacidad -- en la fase vapor se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \varphi_i = \frac{z}{v} \sum_{j=1}^N y_j B_{i,j} + \frac{z}{2v^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N y_j y_k C_{i,j,k} + \dots = \ln(z) \quad \dots (22)$$

Se dispone de una cantidad de conocimientos teóricos y datos experimentales para el caso de los segundos coeficientes viriales $B_{i,j}$ (ambos tanto como para $i=j$ como de $j=i$) pero solo se conoce poco acerca del tercero $C_{i,j,k}$. Casi nada se sabe acerca de los coeficientes viriales superiores. La principal desventaja de ésta ecuación de estado se debe a que solo se puede usar a presiones bajas o moderadas aunque en principio la ecuación es válida para presiones superiores pero se requiere de un número mayor de coeficientes viriales para obtener una representación adecuada. Sin embargo la mayoría de los equipos de separación líquido-vapor es operado a presiones bajas o moderadas por tanto ésta desventaja en tal caso no es más importante.

A densidades moderadas, es posible despreciar todos los coeficientes viriales superiores a partir del tercero obteniendose una buena aproximación. Esta representación deberá usarse solamente a densidades alrededor de la mitad de la densidad crítica. Esto significa que como una regla aproximada, la ecuación virial truncada después del segundo término es válida para un rango de presión P dado por la siguiente expresión:

$$P \leq \frac{T}{2} \frac{\sum_{i=1}^N y_i P_{c_i}}{\sum_{i=1}^N y_i T_{c_i}} \quad \dots (23)$$

en donde P_{c_i} y T_{c_i} son la presión y temperatura críticas respectivamente para el componente i .

Para operaciones industriales clásicas tales como destilación, absorción o separaciones flash, la ecuación anterior prueba ser satisfactoria. Para el caso en que se usa la ecuación virial truncada hasta después del segundo coeficiente, para la fase vapor, el coeficiente de fugacidad está dado por:

$$\ln \varphi_i = \frac{z}{v} \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - \ln(z) \quad \dots (24)$$

en donde z y v están relacionados por:

$$z = 1 + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij}}{v} \quad \dots (25)$$

Estas dos últimas ecuaciones son las fundamentales mismas que son usadas en los programas de computación que se describirán -- posteriormente. Como ya se indicó éstas no deberán ser usadas a presiones y temperaturas fuera del rango descrito anteriormente.

CORRELACIONES PARA LOS SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES.

Para lograr valores precisos de los coeficientes viriales- B_{ii} y B_{jj} para los componentes i y j puros es necesario tener datos volumétricos precisos para el gas puro i y para el gas puro j además de datos volumétricos para la mezcla i - j de donde obtener B_{ij} . Sin embargo, tales datos no se encuentran disponibles, es necesario estimar los coeficientes viriales a partir de correlaciones. Estas correlaciones son variables en cuanto a precisión y en general es posible obtener los segundos coeficientes viriales de gases puros no polares con la suficiente exactitud para mezclas de gases siempre y cuando los componentes i y j tengan tamaños moleculares y volatilidades similares. Los segundos coeficientes viriales de gases polares se pueden-

estimar con buena precisión especialmente si el gas tiene tendencia a asociarse (ej. las uniones hidrógeno), o bien si los componentes i o j (o ambos) son componentes polares. Cuando se tienen datos volumétricos para un gas puro o mezclado, se han de usar preferentemente dichos datos volumétricos en el cálculo de los coeficientes viriales especialmente en aquellos casos en que se tengan gases polares. Afortunadamente el equilibrio líquido-vapor a presiones normales (ej. 5 o 10 atm) no es considerablemente sensible a los coeficientes de fugacidad en la fase vapor y por lo tanto éstos no introducen un error que pueda ser significativo en el cálculo del equilibrio de fases. Sin embargo a menos que la presión sea baja, es mejor utilizar valores todavía aproximados para los segundos coeficientes viriales que suponer comportamientos ideales en la fase vapor o la regla de la fugacidad de Lewis.

GASES PUROS.

En el caso de gases no polares puros Pitzer y Curl han dado una excelente correlación basada en la teoría de los tres parámetros de los estados correspondientes. Esta correlación tiene la forma siguiente:

$$\frac{P_{c_i} B_{ii}}{RT_{c_i}} = f_B^{(0)}(T_R) + \omega_i f_B^{(1)}(T_R) \quad \dots (26)$$

en donde:

P_{c_i} = Presión crítica del componente i ,

T_{c_i} = Temperatura crítica del componente i ,

ω_i = Factor ascéntrico del componente i y

T_R = Temperatura reducida para el componente i .

La temperatura reducida del componente i se define como:

$$T_R = \frac{T}{T_{c_i}} \quad \dots (27)$$

y el factor ascéntrico como:

$$\omega_i = - \ln(P_i^s / P_{c_i}) - 1.0 \quad \dots (28)$$

en donde P_i^s es la presión de saturación de vapor del componente i a $T_R = 0.7$.

Las funciones empíricamente definidas $f_B^{(0)}(T_R)$ y $f_B^{(1)}(T_R)$ son las siguientes:

$$f_B^{(0)}(T_R) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.121}{T_R^3} \quad \dots (29)$$

$$f_B^{(1)}(T_R) = 0.73 + \frac{0.46}{T_R} - \frac{0.50}{T_R^2} - \frac{0.097}{T_R^3} - \frac{0.0073}{T_R^8} \quad \dots (30)$$

dicha correlación proporciona muy buenos resultados para una gran variedad de gases no polares.

Para gases polares puros se ha desarrollado una nueva correlación basada en una extensión de la teoría de los estados correspondientes y tiene la forma:

$$\frac{P_{c_i} B_{ii}}{RT_{c_i}} = f_B^{(0)}(T_R) + \omega_{H_i} f_B^{(1)}(T_R) + f_{\mu}(\mu_R, T_R) + \eta_i f_{a_i}(T_R) \quad \dots (31)$$

el símbolo ω_{H_i} es el factor ascéntrico para los componentes polares homomórfos. Un homomórfico de una molécula polar es una molécula no polar que tiene aproximadamente el mismo tamaño y forma que la molécula polar. Por ejemplo el homomórfico de la acetona es el isobutano.

Las funciones $f_B^{(0)}(T_R)$ y $f_B^{(1)}(T_R)$ se han definido anteriormente mientras que la función $f_\mu(\mu_R, T_R)$ para el momento dipolo reducido:

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu_i^2 P_{c_i}}{T_{c_i}^2} \quad \dots (32)$$

en donde: $\mu_R = \frac{T}{T_{c_i}} \quad \dots (33)$

μ_i representa el momento dipolo del componente i expresado en Debyes en tanto que la presión crítica está dada en atmósferas y la temperatura crítica en grados Kelvin.

$$\begin{aligned} f_\mu(\mu_R, T_R) = & -5.23722 + 5.665807 \ln \mu_R \\ & -2.1338 (\ln \mu_R)^2 + 0.2525373 (\ln \mu_R)^3 \\ & + \frac{1}{T_R} (5.76977 - 6.181427 \ln \mu_R \\ & \dots (34) \\ & + 2.28327 (\ln \mu_R)^2 - 0.264907 (\ln \mu_R)^3) \end{aligned}$$

La constante de asociación η_i es un término que refleja la tendencia de un componente (ej. un alcohol) a asociarse con otra molécula de él mismo para formar dímeros. La función de asociación $f_a(T_R)$ está dada por:

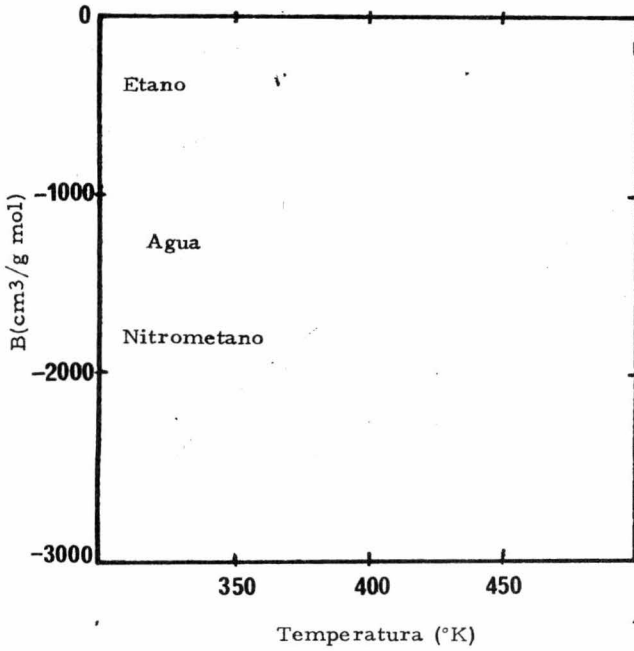
$$f_a(T_R) = \exp(6.6(0.7 - T_R)) \quad \dots (35)$$

Las contribuciones polares de éstas dos últimas funciones son útiles a temperaturas reducidas de 0.95 pero deben ser despreciadas a temperatura reducidas superiores en donde las interacciones son pequeñas. Si

μ_R es menor de 4., la ecuación que define a la función $f_\mu(\mu_R, T_R)$ no es aplicable por lo tanto dichas contribuciones deberán ser ignoradas.

La ecuación (31) fue desarrollada usando coeficientes viriales para 50 sustancias, 17 de las cuales no tenían constante de asociación. En éstas se incluyeron compuestos tales como acetona, dióxido de azufre, y dicloro-difluorometano. En algunos compuestos representativos de asociación son etanol, metil-amina y acetato de metilo. La mayoría de los compuestos polares considerados son mencionados después. Los errores promedio de los coeficientes viriales fueron menores del 10 por ciento y 10 cc/g-mol (O'Connell, 1967).

A temperaturas cercanas a la de Boyle, el segundo coeficiente virial es negativo. Ya que la temperatura de Boyle es alrededor de 2.5 veces la temperatura crítica, los segundos coeficientes viriales encontrados en el equilibrio líquido-vapor son casi siempre negativos excepto en aquellos casos en donde los componentes dominantes en la fase vapor son muy ligeros (hidrógeno, helio, neón). El segundo coeficiente virial es una indicación de las fuerzas de atracción entre moléculas, y, en consecuencia, a cualquier temperatura dada las moléculas más largas y las más polares poseen segundos coeficientes viriales mayores y negativos que las moléculas pequeñas o no polares, en la siguiente figura muestra los segundos coeficientes viriales para etano, agua y nitro-metano como una función de la temperatura.



Segundos coeficientes viriales para tres gases

C E



Los coeficientes para el nitro-metano altamente polar son los más negativos. A temperaturas cercanas al punto de Boyle, el valor absoluto del segundo coeficiente virial siempre decrece con una elevación de temperatura. A temperaturas abajo del punto normal de ebullición, el segundo coeficiente virial es muy sensible a la temperatura y su valor absoluto es frecuentemente muy grande.

EL COEFICIENTE COMBINADO.

Para estimar los coeficientes combinados B_{ij} , las ecuaciones de correlación previamente mencionadas para componentes puros han de ser usadas mediante reglas de combinación apropiadas para los diferentes parámetros.

Para el caso en que ambos componentes i y j sean gases no-polares, las ecs. (26), (29) y (30) dan B_{ij} en donde $P_{c_{ij}}$ reemplaza a P_{c_i} ; $T_{c_{ij}}$ reemplaza a T_{c_i} ; y ω_{ij} reemplaza a ω_i . Las siguientes reglas de combinación se recomiendan:

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} \quad \dots (36)$$

$$\omega_i = \frac{1}{2} (\omega_i + \omega_j) \quad \dots (37)$$

$$P_{c_{ij}} = 4T_{c_{ij}} \left[\frac{P_{c_i} v_{c_i}}{T_{c_i}} + \frac{P_{c_j} v_{c_j}}{T_{c_j}} \right] / (v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3})^3 \quad \dots (38)$$

en donde v_c es el volumen crítico.

Estas reglas de combinación se ve que dan buenos resultados en donde los componentes i y j tienen tamaño y volatilidades similares. Cuando los componentes i y j son muy diferentes en cuanto a tamaño y volatilidad, se requiere una modificación empírica en la

regla de las combinaciones.

Para el caso en donde i es una molécula polar y j es no polar, las ecs. (26), (29) y (30) proporcionan B_{ij} ; la ec (36) se usa para Tc_{ij} ; la ec. (39) para ω_{ij} :

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_{H_i} + \omega_j) \quad \dots (39)$$

y la ec. (2) para Pc_{ij} .

Para el caso en donde ambos sean polares i y j , la ec. (31) se usa para calcular B_{ij} . En la ec. (31) Tc_i es reemplazada por Tc_{ij} Pc_i por Pc_{ij} y ω_{H_i} por $\omega_{H_{ij}}$ y η_i por η_{ij} . El momento dipolo reducido está dado por:

$$\mu_{ij} = \frac{10^5 \mu_i \mu_j Pc_{ij}}{Tc_{ij}^2} \quad \dots (40)$$

Además se usan las siguientes reglas de combinación:

$$\omega_{H_{ij}} = \frac{1}{2} (\omega_{H_i} + \omega_{H_j}) \quad \dots (41)$$

para Tc_{ij} se usa la ecuación (36). Para Pc_{ij} la ec. (38) y para η_{ij}

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\eta_i + \eta_j) \quad \dots (42)$$

La ecuación(42) no es confiable en donde hay alguna interacción específica entre los componentes i y j como, por ejemplo, en el sistema-cloroformo-acetona. Sin embargo se puede tener una buena aproximación que concuerda con los datos experimentales por la adición de una constante de interacción específica a η_{ij} .

Estas reglas de combinación son aproximadas y deberán ser usadas solo cuando no se tenga otra información disponible.

LA NO-IDEALIDAD DE LA FASE VAPOR.

Un componente en una mezcla vapor muestra un comportamiento no-ideal como resultado de las interacciones moleculares; solo cuando éstas interacciones son muy débiles o poco frecuentes se alcanza el estado ideal. El coeficiente de fugacidad φ_i es una medida de la no idealidad y la desviación de φ_i respecto a la unidad es una medida de la capacidad con que una molécula i interacciona con sus moléculas vecinas. El coeficiente de fugacidad depende de la presión, temperatura, y composición en la fase vapor; ésta dependencia, en la región de presiones moderadas descrita por la ecuación virial truncada está usualmente definida como sigue:

a) A temperatura y composición constantes, un incremento en la presión casi siempre produce una desviación de φ_i respecto a la unidad usualmente en la dirección $\varphi_i < 1$.

b) A presión y composición constantes, un incremento en la temperatura casi siempre hace que φ_i se aproxime a la unidad.

c) A presión y temperatura constantes, el efecto de la composición sobre φ_i es más significativo cuando y_i es pequeña. Si y_i está cerca de la unidad, un cambio en la composición tiene relativamente poca influencia sobre φ_i . Sin embargo, no es necesario que φ_i esté cercano a la unidad cuando y_i se incrementa. En efecto, para un componente i pesado está mezclado con un componente j ligero, sucede frecuentemente que φ_i es muy cercano a la unidad cuando y_i es más pequeño que y_j .

A presión, temperatura y composición constantes el efecto de una molécula j sobre φ_i es más pronunciado siempre que j sea ---

químicamente muy diferente de 1. En mezclas polares, en donde se producen interacciones específicas semejantes a las uniones de hidrógeno el efecto de la composición puede ser muy grande; un ejemplo bien conocido es el sistema éter dietílico-cloroformo en donde las uniones hidrógeno tiene lugar entre moléculas diferentes pero no entre moléculas iguales.

ya que en algunos casos el error introducido al no considerar la no-idealidad es poco apreciable, y ya que la temperatura puede tomar fácilmente en cuenta tales no-idealidades, se recomienda que las correcciones en la fase vapor sean siempre incluidas en los cálculos del equilibrio líquido-vapor.

Para ilustrar la importancia de las correcciones en la fase vapor la siguiente tabla da los coeficientes de fugacidad en la fase vapor a lo largo de la línea de saturación líquido-vapor para los sistemas ternarios, uno a temperatura constante y el otro a presión constante. Si bien, las presiones no son grandes, los coeficientes de fugacidad difieren de la unidad en 5-10 %. En el primer sistema las desviaciones significativas respecto al comportamiento ideal de los gases son una consecuencia debida a que los componentes (acetona, metanol, agua) son materiales polares capaces de formar uniones hidrógeno unos con otros. En el segundo caso, los componentes constan de moléculas no polares relativamente simples, (nitrógeno, argón, oxígeno) sin embargo, las desviaciones respecto a la idealidad no son despreciables dado que siempre éstos materiales simples poseen segundos coeficientes viriales grandes a bajas temperaturas correspondientes a condiciones de saturación.

EFFECTOS DE LA NO IDEALIDAD EN LA FASE VAPOR
SISTEMA: ACETONA(1)-METANOL(2)-AGUA(3) A 373.15 G.K.

PRESION	FRACCION MOL VAPOR					
	Y1	Y2	Y3	PHI1	PHI2	PHI3
ATM.						
3.872	0.635	0.326	0.039	0.903	0.898	0.950
3.715	0.907	0.061	0.032	0.907	0.900	0.953
3.704	0.317	0.635	0.048	0.908	0.904	0.949
3.348	0.458	60.36	20.18	20.91	80.91	30.95
3.089	0.283	0.522	0.195	0.925	0.921	0.957
2.865	0.170	0.614	0.216	0.930	0.927	0.959
1.987	0.339	0.143	0.518	0.953	0.949	0.971

EFFECTOS DE LA NO IDEALIDAD EN LA FASE VAPOR
SISTEMA: NITROGENO(1)-ARGON(2)-OXIGENO(3) A 1.3558 ATM.

TEMP.	FRACCION MOL VAPOR					
G.K.	Y1	Y2	Y3	PHI1	PHI2	PHI3
80.5	.9583	.0395	.0022	.951	.949	.942
83.2	.7946	.1214	.0840	.954	.951	.946
84.5	.7296	.1538	.1366	.957	.953	.949
89.1	.3836	.2948	.4016	.963	.960	.957
91.8	.3499	.2048	.7453	.966	.963	.960

LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM.

Sea M una propiedad extensiva de un sistema para una fase-homogénea, M es función de la presión P , de la temperatura T y del número de moles n , entonces:

La diferencial total de M está dada por:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, v_n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, v_n} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{P, T, j \neq i} dn_i \dots (43)$$

definiendo a \bar{m}_i como:

$$\bar{m}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{P, T, j \neq i} \dots (44)$$

entonces :

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, v_n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, v_n} dP + \sum_{i=1}^N \bar{m}_i dn_i \dots (45)$$

dicha propiedad extensiva M está relacionada con sus propiedades molares parciales $\bar{m}_1, \bar{m}_2, \dots$ mediante el teorema de Euler:

$$M = \sum_{i=1}^N \bar{m}_i n_i \dots (46)$$

diferenciando la ecuación (46) se tiene:

$$dM = \sum_{i=1}^N \bar{m}_i d\bar{m}_i + \sum_{i=1}^N \bar{m}_i dn_i \dots (47)$$

combinando las ecuaciones (45) y (47) dan como resultado:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, v_n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, v_n} dP + \sum_{i=1}^N n_i d\bar{m}_i = 0 \dots (48)$$

En el caso de que $M = G$, siendo G la energía libre de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, v_n} = -S \quad \dots (49)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, v_n} = v \quad \dots (50)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad \dots (51)$$

en donde μ es el potencial químico, entonces la ecuación (48) da:

$$-SdT + v dP - \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad \dots (52)$$

que puesta en términos de las funciones en exceso y para 1 mol de mezcla:

$$n_T = 1$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = n_i$$

entonces:

$$S^E dT - v^E dP + \sum_{i=1}^N x_i d\mu_i^E = 0 \quad \dots (53)$$

pero dado que el potencial químico puede relacionarse con el coeficiente de actividad de la siguiente manera:

de la ecuación (52) a $T = \text{cte.}$ $dT=0$:

$$dG = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = v dP \quad \dots (54)$$

entonces:

$$\int_{G=G_1}^{G_2} dG = \int_{P=P_1}^{P_2} v dP \quad \dots (55)$$

para un gas ideal:

$$v = \frac{nRT}{P} \quad \dots (56)$$

substituyendo (56) en (55):

$$\Delta G = nRT \int_{P_1}^P \frac{dP}{P} \quad \dots (57)$$

efectuando la integración:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots (58)$$

Lewis demostró que los sistemas no-ideales pueden ser manejados partiendo de las ecuaciones sencillas deducidas para los gases ideales, introduciendo dos nuevas variables termodinámicas que son - la fugacidad y el coeficiente de actividad.

La fugacidad se relaciona con la energía libre de Gibbs -- para un estado inicial que se denominará con el índice 1 mediante la siguiente expresión:

$$G_1 = RT \ln f_1 + C \quad \dots (59)$$

en donde C es una constante dependiente de la temperatura y de la naturaleza de la substancia solamente. Debido a que no se pueden establecer valores absolutos para G se ha de elegir una energía G° que - sirva de referencia para el cual exista también una fugacidad f° para dicho estado de referencia:

$$G^\circ = RT \ln f^\circ + C \quad \dots (60)$$

restando (59) y (60) se tiene que para n moles:

$$G_1 - G^\circ = nRT \ln \frac{f_1}{f^\circ} \quad \dots (61)$$

de manera que para n moles se tendrá:

$$G = n(G_1 - G^\circ) \quad \dots (62)$$

en donde G es el cambio de energía libre de Gibbs para pasar del estado de referencia al estado 1.

Si se conviene en definir al coeficiente de actividad como la relación de fugacidades de cualquier estado termodinámico con la fugacidad en el estado de referencia se tiene:

$$\gamma = \frac{f_1}{f^\circ} \quad \dots (63)$$

entonces la ecuación (61) se transforma también para n moles en:

$$G = nRT \ln \gamma_i \quad \dots (64)$$

en donde G esta definido con el mismo significado que en la ecuación (62).

De manera que para todos los componentes desde $i=1$ hasta N se tiene:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \gamma_i \quad \dots (65)$$

Diferenciando la ecuación (65) respecto a n_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = RT \sum_{i=1}^N \ln \gamma_i \quad \dots (66)$$

tomando la función en exceso y substituyendola en la ecuación (53):

$$S^E dT - v^E dP + \sum_{i=1}^N x_i d(RT \ln \gamma_i) = 0 \quad \dots (67)$$

pero para P y T constates:

$$RT \sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i) = 0$$

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i) = 0 \quad \dots (68)$$

LA FASE LIQUIDA.

Mientras la descripción termodinámica de las soluciones líquidas no ha alcanzado todavía su objetivo final, se ha desarrollado hasta el grado de proporcionar una estructura usual y eficiente para calcular las propiedades de una mezcla líquida usando solo una cantidad mínima de información experimental usando teorías aproximadas de las soluciones (Guggenheim (1952); Hildebrandt y Scott (1962-1964); Rowlinson(1959); Prigogine (1957)). En particular, un modelo termodinámico puede proveer una herramienta muy eficiente para la organización y correlación de los datos experimentales para lograr buenas estimaciones de las propiedades de los líquidos multicomponentes a partir de datos experimentales sobre sistemas binarios solamente. En ésta parte se describe el cálculo de las fugacidades de los componentes en mezclas líquidas multicomponentes.

LA FUGACIDAD EN LA FASE LIQUIDA.

La fugacidad de cualquier componente i en la fase líquida está relacionada con su fracción mol x_i también en fase líquida por la siguiente expresión:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{OL} \quad . . . (1)$$

en donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i mientras que f_i^{OL} es la fugacidad del componente i en el estado de referencia denotado por el superíndice O . Dicho estado de referencia es un poco arbitrario, aún cuando su temperatura debe ser la misma que la de la solución, ambos, su presión y composición pueden ser elegidas arbitrariamente; para simplificar la notación, se va a omitir el superíndice L y simplemente se usará como f_i^O .

El coeficiente de actividad depende de la composición, temperatura, y presión de la solución líquida así como del estado de referencia elegido. La elección del estado de referencia determina la normalización del coeficiente de actividad; cuando la presión, temperatura y composición que determinan a f_i^0 corresponden a las mismas que definen al estado de referencia, γ_i debe tener un valor bien definido.

Para componentes condensables (sub-críticos o ligeramente supercríticos) que pueden existir como líquidos puros a temperatura igual a la de solución, es conveniente usar la normalización $\gamma_i \rightarrow 1$ y para componentes no-condensables (supercríticos) que no pueden -- existir como líquidos puros a la temperatura de la solución, es conveniente usar la normalización $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 0$ y $x_r \rightarrow 1$, en donde r es válido para algún solvente de referencia (arbitrario). Los componentes no-condensables son discutidos un poco adelante.

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD , DEPENDENCIA DE LA PRESION Y LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM.

A temperatura constante, el coeficiente de actividad depende de la composición y de la presión. Es deseable separar los efectos de éstas dos variables independientes y esto puede ser logrado usando la siguiente relación termodinámica:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i^L}{RT} \quad \dots (2)$$

en donde \bar{v}_i^L es el volumen molar parcial de i en la solución líquida.

La ecuación (2) proporciona la dependencia del coeficiente de actividad con la presión. Esta puede ser usada para calcular el coeficiente de actividad γ_i a la presión del sistema P a partir-

de γ_i a una presión de referencia (arbitraria) P^R , siempre y cuando la temperatura y composición sean las mismas.

La dependencia del coeficiente de actividad con la composición no puede ser expresada mediante una relación termodinámica análoga a la ec. (2). Sin embargo, la termodinámica da alguna información sobre la relación de los coeficientes de actividad y la composición por medio de la ecuación de Gibbs-Dühem. Cuando todos los coeficientes de actividad en una mezcla de N componentes son evaluados a la misma temperatura T y presión P^R , están relacionados unos con otros por:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i^{(P^R)}) = 0 \quad T = \text{cte.} \quad \dots (3)$$

para los propósitos de computación, es deseable expresar los coeficientes de actividad como funciones analíticas de las fracciones mol usando solo tantas constantes empíricas como sea necesario. Se han propuesto numerosas funciones con éste propósito; las funciones de Margules y Van Laar son soluciones de la ecuación diferencial de Gibbs-Dühem, ec. (3) sujeta a condiciones (arbitrarias) de frontera que determinan la solución de acuerdo con la normalización empleada para los coeficientes de actividad. Sin embargo, en la utilización de una función analítica para representar la dependencia de la composición con los coeficientes de actividad, es necesario que todos los coeficientes de actividad dados por aquella función estén a la misma temperatura y presión. Por lo tanto es más conveniente escribir la ecuación (1) como:

$$f_i^L = \gamma_i^{(P^O)} x_i f_i^{O(P^R)} \exp \left\{ \frac{\int_{P^R}^P \bar{v}_i^L dP}{RT} \right\} \quad \dots (4)$$

En la ecuación (4) $\gamma_i^{P^R}$ es el coeficiente de actividad del

componente i a la temperatura de la solución T , la fracción mol x_i , -- y la presión de referencia P^R , y para los componentes subcríticos, -- $f_i^{O(P^R)}$ es la fugacidad del líquido puro i a temperatura T y a presión P^R . El coeficiente de actividad $\gamma_i^{(P^R)}$ es, a temperatura constante -- una función solamente de la composición y no de la presión de la solución. La ecuación (4) implica que $\gamma_i^{(P^R)} \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$.

Por conveniencia P^R se escogerá como presión cero y \bar{v}_i^L se supone que no es función de la presión para componentes subcríticos. Para éstos componentes en condiciones alejadas de las críticas, se introduce solo un pequeño error si se supone que \bar{v}_i^L es igual a v_i^L , -- el volumen molar saturado del líquido i puro a la temperatura T de la solución. La ecuación (4) se transforma en:

$$f_i^L = \gamma_i^{(P^0)} x_i f_i^{O(P^0)} \exp \frac{v_i^L P}{RT} \dots (5)$$

en donde el superíndice P^0 designa a la presión cero. La ecuación (5) se usa para componentes líquidos (subcríticos). Por conveniencia se ha de omitir el superíndice P^0 en el coeficiente de actividad de --- aquí en adelante.

LA FUGACIDAD DE REFERENCIA.

La fugacidad de un líquido i saturado puro a temperatura T es igual a la fugacidad del vapor saturado de i puro a la misma temperatura T :

$$f_i^{O(P_i^S)} = \varphi_i^S P_i^S \dots (6)$$

en donde φ_i^S es el coeficiente de fugacidad del vapor puro de i a la temperatura T y a la presión de saturación P_i^S . Si P_i^S está muy abajo -

de la presión crítica P_{c_i} , φ_i^s puede ser calculado a partir de la ecuación virial:

$$\ln \varphi_i^s = \frac{2}{v_i^s} B_{ij} - \ln(z_i^s) \quad \dots (7)$$

en donde :

$$z_i^s = \frac{P_i^s v_i^s}{RT} = 1 + \frac{B_{ii}}{v_i^s}$$

y v_i^s es el volumen molar saturado del vapor puro del componente i.

Un método alternativo para calcular φ_i^s es el de la correlación de los estados correspondientes de los tres parámetros de -- Lyckman, Eckert, y Prausnitz (1965). Este método permite el cálculo de φ_i^s a temperaturas mucho más cercanas a la temperatura crítica de i, mejor de lo que se logra con la ec. (7). La forma de ésta correlación es:

$$\log \varphi_i^s = (\log \varphi_i^s)^{(0)} + \omega_i (\log \varphi_i^s)^{(1)} \quad \dots (8)$$

en donde ω_i es el factor ascéntrico, y $(\log \varphi_i^s)^{(0)}$ y $(\log \varphi_i^s)^{(1)}$ son funciones generalizadas de la temperatura reducida.

Se emplea una forma analítica de la ec. (8) para todas las temperaturas reducidas entre 0.56 y 1.0 mientras que para bajas temperaturas se puede usar la ec. (7).

La fugacidad de referencia es la fugacidad de i líquido -- puro a la temperatura T y a la presión de referencia arbitrariamente elegida como cero. Utilizando la relación termodinámica para un líquido puro i:

$$\left(\frac{\partial (\ln f_i^L)}{\partial P} \right)_T = \frac{v_i^L}{RT} \quad \dots (9)$$

La ecuación (9) puede obtenerse de la siguiente manera:

Como ya se dijo antes, para que exista el equilibrio entre una fase líquida y otra vapor, el potencial químico μ_i debe ser el mismo para cada componente en las dos fases. El término "potencial" es la fuerza motriz que hace posible la transferencia de material de una fase a otra. La igualdad del potencial en las dos fases para cada componente indica que no hay tendencia de transferencia de masa y esto puede ser expresado como:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad \dots (i)$$

Gibbs definió al potencial químico de un componente puro como:

$$\mu_i = G = H - TS \quad \dots (ii)$$

en donde la entalpia y la entropia se refieren a 1 mol de material. La energía libre por mol es equivalente al potencial químico y es tal vez lo que más se usa en general.

Como ya se ha mencionado antes, el uso del potencial químico es un poco inconveniente, de manera que se va a buscar una transformación que sea equivalente a él pero más manuable.

Si se diferencia la ec. (ii) y se combina el resultado con la primera y segunda ley de la termodinámica, se tiene que para un componente puro:

$$d\mu = dH - TdS - SdT \quad \dots (iii)$$

de la primera y segunda ley se tiene:

$$dH = dU + d(Pv) = TdS + vdP \quad \dots (iv)$$

de manera que :

$$d\mu = - SdT + vdP \quad \dots (v)$$

y para un proceso a temperatura constante $dT = 0$, y:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \quad \dots (vi)$$

La ecuación (vi) muestra que a bajas presiones el potencial químico decrece rápidamente cuando la presión también decrece. Si el potencial químico es finito a 1 atm., éste tomará valores negativos muy grandes a presiones cercanas a cero debido a que el volumen tiende a infinito. De otra manera, si μ es finito a bajas presiones, éste tendrá un valor positivo muy grande a presiones ordinarias. Esta consideración es importante dado que a presiones muy bajas ciertas generalizaciones (la ley de los gases ideales por ejemplo) pueden ser buenas sin considerar el comportamiento de las sustancias. Esta consideración permite relacionar a otra variable con el potencial químico y dicha variable viene a ser la fugacidad f , introducida por Lewis y parcialmente definida como:

$$\mu = RT \ln(f) + b \quad \dots (vii)$$

en donde b es una función de la temperatura solamente y μ está referido a 1 mol de material. La ec. (vii) no determina el valor absoluto de la fugacidad, excepto en términos de la constante desconocida b . La definición se puede completar si se toma como condición el comportamiento a presiones cercanas a cero.

Diferenciando la ec. (vii) a temperatura constante y combinando el resultado con la ec. (vi) se obtiene el resultado deseado que para un componente i se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial (\ln f_i^L)}{\partial p}\right)_T = \frac{v_i^L}{RT}$$

que es la ecuación escrita anteriormente con el número (9)

de donde finalmente se obtiene:

$$f_i^{O(PO)} = \varphi_i^s P_i^s \exp\left(-\frac{v_i^L P_i^s}{RT}\right) \dots (10)$$

La ecuación (10) es la ecuación de trabajo para el cálculo de la fugacidad de referencia para cualquier componente i puro en la fase líquida. Los datos requeridos a cualquier temperatura T son: Presión de saturación de vapor, volumen molar líquido y datos volumétricos para la fase vapor. En las siguientes figuras se muestran las fugacidades y presiones de saturación como una función del recíproco de la temperatura para benceno y para el agua. A temperaturas abajo del punto normal de ebullición hay una pequeña diferencia entre la fugacidad del líquido y la presión de saturación pero a temperaturas superiores la diferencia se hace apreciable, cerca de la temperatura crítica la diferencia puede ser un factor de dos ó más.

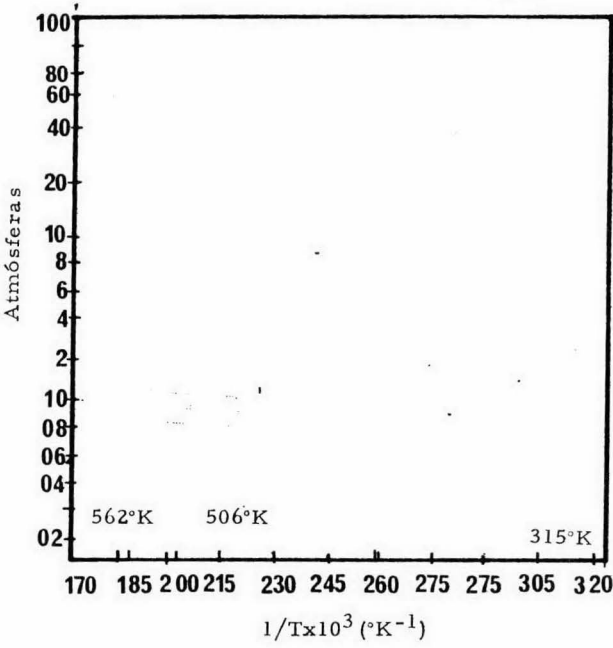
Los datos de presión de saturación se pueden relacionar con precisión mediante la ecuación de Riedell que tiene la forma general:

$$\ln P_i^s = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \dots (11)$$

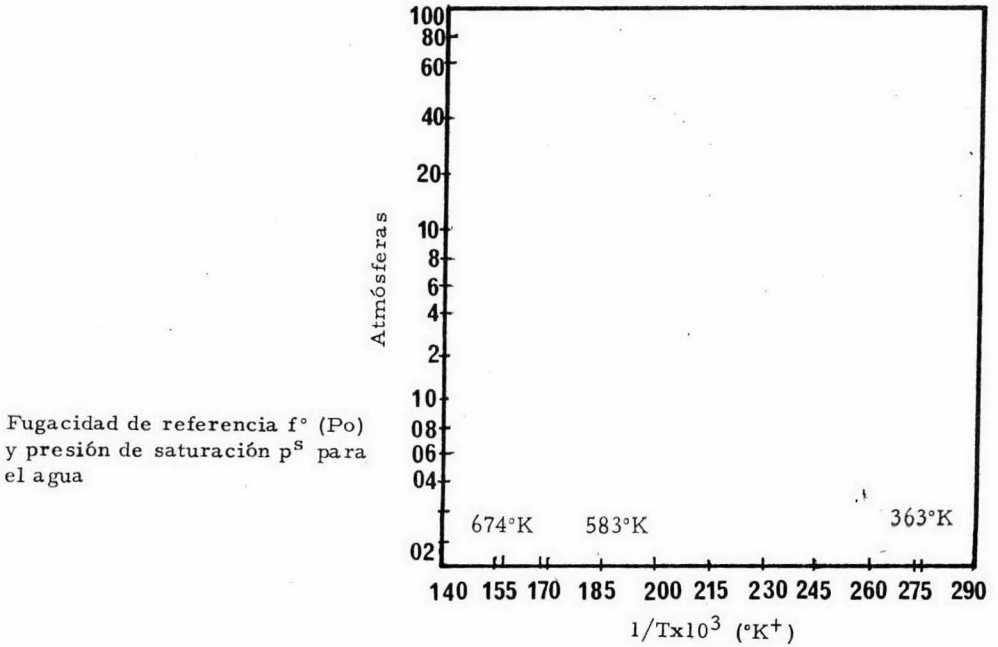
en donde, en general C_i son constantes empíricas. Aún cuando éstas constantes no están esencialmente justificadas, ésta forma permite el uso de varias expresiones de presión de vapor existentes haciendo algunas de las constantes igual a cero. Por ejemplo la ecuación de Antoine es una forma especial de la ec. (11) cuando $C_4 = C_5 = C_6 = 0$.

Se dispone de datos de densidad para muchos líquidos comunes, en condiciones de saturación. El volumen molar de líquido se encuentra a partir de la relación simple:

$$v_i^L = \frac{\text{Peso molecular de } i}{\text{Densidad del líq. } i} \quad . . . (12)$$



Fugacidad de referencia $f^{\circ} (p^{\circ})$
y presión de saturación p° para
benceno



Fugacidad de referencia $f^{\circ} (P_0)$
y presión de saturación p^S para
el agua

LA FUGACIDAD DE REFERENCIA A PARTIR DE LOS ESTADOS

CORRESPONDIENTES.

Para líquidos que satisfacen el teorema de los tres parámetros de los estados correspondientes de Pitzer (1955) se ha desarrollado una correlación generalizada de $f^{O(PO)}$ por Lyckman, Eckert y Prausnitz (1965), la correlación tiene la forma:

$$\frac{f_i^{O(PO)}}{P_{c_i}} = f_R^{(0)} \frac{T}{T_{c_i}} + \omega_i f_R^{(1)} \frac{T}{T_{c_i}} \dots (13)$$

en donde P_{c_i} y T_{c_i} son, la presión y la temperatura críticas respectivamente para un componente i en tanto que ω_i es el factor ascéntrico de i . Las funciones $f_R^{(0)}$ y $f_R^{(1)}$ dependientes de la temperatura reducida T / T_{c_i} se han dado en forma tabular por Lyckman. Esta correlación fue preparada por Pitzer (1955) usando datos generalizados para temperaturas reducidas que fluctúan entre 0.5 y 1.0.

Se usa una función analítica para la correlación que calcula las fugacidades de referencia para cualquier componente cuya temperatura crítica está solo ligeramente abajo de la temperatura del sistema y para la cual se usa la convención simétrica para los coeficientes de actividad. En éste caso el volumen molar parcial usado para corregir el coeficiente de actividad a la presión del sistema es un volumen molar parcial estimado a dilución infinita. La correlación particular usada en dicha estimación se discute un poco más abajo.

La eficiencia de éste tratamiento para componentes ligeramente supercríticos puede ser ilustrada con datos para el sistema -- nitrógeno-metano para obtener los parámetros del coeficiente de actividad en un rango amplio de temperatura. Las correlaciones para la -

fugacidad de referencia y los volúmenes molares parciales estimados, junto con los parámetros de correlación de la ecuación de Wilson para los coeficientes de actividad, fueron adecuados para conectar los datos de presión total de Cines (1953) con una desviación promedio de 1.5 % sobre un rango de temperaturas reducidas de 0.79 a 1.23 para nitrógeno. Por otra parte, el mayor error en la fracción mol en la fase vapor para este sistema fue de 0.019, y la mayoría de las diferencias entre los resultados calculados y experimentales fueron menores de 0.01. Sin embargo no hubo datos multicomponentes para establecer una comparación y esto hace parecer que dicho tratamiento es el mejor de entre los que se encuentran disponibles para atacar el problema de los componentes a temperaturas arriba de su temperatura crítica.

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

El coeficiente de actividad para el componente i a presión-cero se denota ahora por γ_i en vez de $\gamma_i^{(PO)}$ para mayor facilidad en cuanto a su representación. En los párrafos siguientes se entenderá que γ_i siempre se referirá a un coeficiente de actividad corregido a presión cero como se ha dicho anteriormente.

La variación de los coeficientes de actividad con la composición se ve mejor expresado a través de una función auxiliar g^E que es el exceso de energía libre de Gibbs definida por:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad \dots (14)$$

Se puede demostrar que cualquier coeficiente de actividad-- está relacionado con el exceso de energía libre de Gibbs por:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \dots (15)$$

en donde:

n_i = número de moles del componente i .

n_T = número total de moles.

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

SOLUCIONES IDEALES.

Una solución líquida ideal es aquella en donde, a temperatura y presión constantes, la fugacidad de cualquier componente i es proporcional a la concentración de la que usualmente se toma la fracción mol. Esto es, que a una temperatura T y a una presión total del sistema P , para cualquier componente i en una solución ideal se tiene:

$$f_i^L = R_i x_i \quad . . . (i)$$

en donde R_i es una constante de proporcionalidad dependiente de la temperatura T y de la presión P pero independiente de la composición x_i .

Hay que hacer notar que de la ecuación:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad . . . (ii)$$

ya discutida con anterioridad, si se hace $f_i^0 = R_i$, entonces $\gamma_i = 1$ y si la ecuación (i) es válida para un rango entero de composición (desde $x_i = 0$ hasta $x_i = 1$), se dice que la solución es ideal en el sentido de Raoult. Para tal solución se cumple que a partir de la condición inicial en $x_i = 1$ que la constante de proporcionalidad R_i es igual a la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de solución, en cuyo caso las fugacidades son iguales a las presiones parciales, de donde se obtiene la ecuación conocida como ley de Raoult.

En muchos casos la proporcionalidad simple entre f_i^L y x_i es cierta solo para un rango pequeño de composición. Si x_i es cercana a

cero, todavía es posible tener una solución ideal de acuerdo con la ec. (i) sin tener que igualar a R_i con la fugacidad del líquido i puro, en cuyo caso se les llama soluciones diluidas ideales, circunstancia que conduce inmediatamente a la ley de Henry.

La definición estricta de una solución ideal requiere que la ec. (i) sea válida no solo en las condiciones específicas de presión y temperatura de los datos experimentales sino también a temperaturas y presiones en su vecindad inmediata. Este hecho trae consigo una conclusión interesante en lo concerniente a los efectos debidos a cambios de calor y volumen de mezclado para una solución ideal en el sentido de Raoult. Para éstas soluciones se tiene que para cualquier P y T:

$$f_i(T, P) = f_{i(\text{puro})}(T, P)x_i \quad \dots \text{(iii)}$$

en donde por conveniencia se ha omitido el superíndice L. Entonces:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad \dots \text{(iv)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_{i(\text{puro})}}{\partial P} \right)_T = \frac{v_i}{RT}$$

siendo \bar{v}_i el volumen molar parcial de i mientras que v_i el volumen molar de i puro.

ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

La actividad de un componente i a una temperatura T, a una presión total P y a una composición x, está definido como la relación de la fugacidad de i en tales condiciones entre la fugacidad de i en el estado de referencia que se encuentra a la misma temperatura T de la mezcla pero a ciertas condiciones de presión P^0 y composición x^0 - especificadas previamente:

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad \dots (v)$$

El coeficiente de actividad a_i es la relación de la actividad de i entre la la concentración de i de la que se toma usualmente - la fracción mol de éste.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad \dots (vi)$$

La relación entre la energía parcial de Gibbs en exceso y el coeficiente de actividad se obtiene primero recalcando la definición - de fugacidad. A temperatura y presión constantes, para un componente i en solución:

$$\bar{g}_i(\text{real}) - \bar{g}_i(\text{ideal}) = RT \ln f_i(\text{real}) - \ln f_i(\text{ideal}) \quad \dots (vii)$$

Se sabe además que la energía libre de Gibbs en exceso está dada por la siguiente ecuación:

$$G^E = G_{\langle \text{solución real} \rangle} - G_{\langle \text{solución ideal a la misma } T, P, \text{ y } x \rangle} \quad \dots (viii)$$

diferenciando la ecuación (viii) respecto a n_i , a T y P constantes se obtiene la energía parcial en exceso \bar{g}_i^E :

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_i^E(\text{real}) - \bar{g}_i^E(\text{ideal}) \quad \dots (ix)$$

que substituyendo en la ec. (vii) se obtiene:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i(\text{real})}{f_i(\text{ideal})} \quad \dots (x)$$

y substituyendo éste resultado en la ec. (i) se obtiene:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{R x_i} \quad \dots (xi)$$

De acuerdo con la ec. (i), una solución ideal es aquella -- en que el coeficiente de actividad es igual a la fracción mol; si se -- hace que la fugacidad de referencia sea igual a Q_i se tiene:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{Q_i} \quad \dots (xii)$$

Para una solución ideal la ec. (i), f_i es igual a $Q_i x_i$ y -- por tanto, para una solución ideal, $\gamma_i = 1$ y $a_i = x_i$. La substitución de la ec. (xii) en la ec. (xi) proporciona un resultado que además de -- ser importante es muy útil:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \dots (xiii)$$

la substitución en la ec. (xiv) definida en relación a la de Gibbs-Dühem pero para una función en exceso:

$$M^E = \sum_{i=1}^N n_i \bar{m}_i^E \quad \dots (xiv)$$

da la siguiente relación de igualdad muy importante:

$$\bar{g}_i^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad \dots (xv)$$

en donde g^E es la energía molar parcial de Gibbs para $M = G$.

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE LAS FUNCIONES

EN EXCESO PARA MEZCLAS BINARIAS.

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

Si se considera ahora una mezcla binaria en donde la propieda

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

$$g^E = 0 \quad \text{cuando } x_1 = 0$$

$$g^E = 0 \quad \text{cuando } x_2 = 0$$

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

$$g^E = A x_1 x_2 \quad \dots \text{ (xvi)}$$

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

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

Se tiene que de la ec. (xv) para un componente i :

$$g_i^E = RT x_i \ln \gamma_i \quad \dots \text{ (xvii)}$$

pero también:

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \quad \dots \text{ (xviii)}$$

que substituída en la ec. (xvii):

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

y derivando parcialmente la ec. (xix) respecto a n_i a presión y tempera

tura constantes:

$$\left(\frac{\partial n_T \bar{g}_i^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \dots (xx)$$

de donde:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n_T \bar{g}^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

ecuación que aparece con el número (15).

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

$$\frac{\bar{g}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j \right] \quad \dots (16)$$

en donde:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left[\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad \dots (17)$$

En la ec. (17), v_i^L y v_j^L son los volúmenes molares de liqui

do de los componentes puros y $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ es un término de energía determinado empíricamente y que está relacionado con la diferencia de energías cohesivas entre los pares i-j e i-i. Para una buena aproximación, ésta diferencia de energías se considera independiente de la temperatura en un rango modesto de temperaturas.

Cuando se substituye la ec. (16) en la ec. (15) la expresión resultante para el coeficiente de actividad es la siguiente:

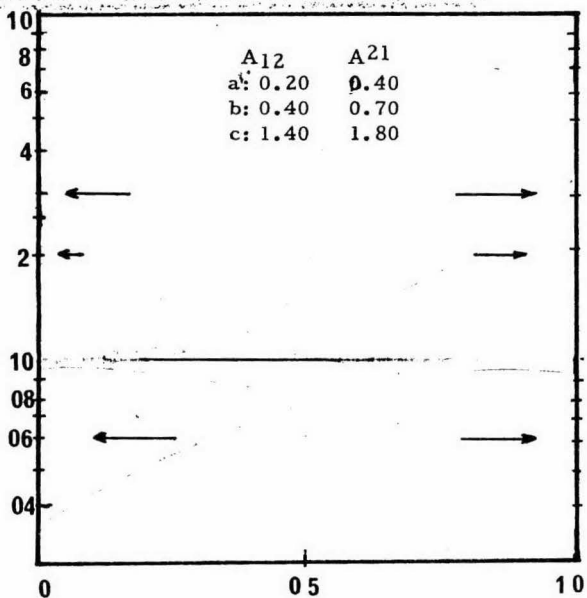
$$\ln \gamma_i = 1. - \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^N \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \right] \dots (18)$$

Solo aparecen constantes binarias en la ec. (18); los parámetros Λ_{ii} , Λ_{jj} , Λ_{kk} , etc. son iguales a la unidad. Para una solución binaria la ec (18) se reduce a :

$$\ln \gamma_1 = - \ln(x_1 + \Lambda_{1,2}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2}x_2} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1}x_1} \right] \dots (19)$$

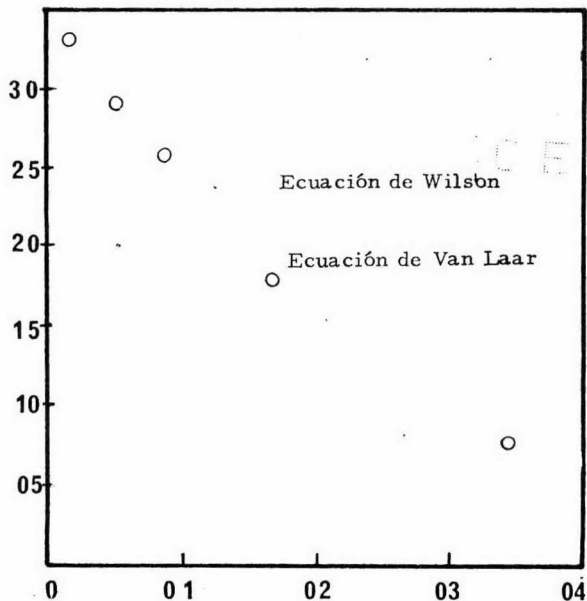
$$\ln \gamma_2 = - \ln(x_2 + \Lambda_{2,1}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2}x_2} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1}x_1} \right] \dots (20)$$

la figura siguiente muestra los coeficientes de actividad para tres sistemas binarios calculados con las ecs. (19) y (20). Una solución ideal es aquella en que $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$; la desviación de los parámetros respecto a la unidad es una indicación de la no-idealidad de la solución.



Coefficientes de actividad usando la ecuación de Wilson para tres juegos de parámetros

Coefficiente de actividad del etanol, mezcla binaria de etanol - (1) iso-octano (2) a 50°C
 La extrapolación para X₂ = 0.40 está basada en los parámetros obtenidos de datos azcotiípicos



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

VENTAJAS DE LA ECUACION DE WILSON.

La ecuación de Wilson tiene dos caractrrísticas que la hacen particularmente útil en aplicaciones de ingeniería.

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

Cuando la temperatura es constante, la ecuación de Wilson satisface la ecuación diferencial de Gibbs-Dühem a regimen isotérmico e isobárico:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i)_{T, P} = 0 \quad . . . (21)$$

sin embargo, cuando T no es constante, la ecuación de Wilson también satisface la ecuación diferencial de Gibbs-Dühem a regimen isobárico:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i)_P = -\frac{h^E}{RT^2} \quad \dots (22)$$

en donde:

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

siendo h_i° = entalpia del componente i en su estado de referencia.

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

$$h^E = -T^2 \left(\frac{\partial (g^E/T)}{\partial T} \right)_P, x \quad \dots (23)$$

cuando se supone que $(\lambda_{ij} = \lambda_{ii})$ y $(\lambda_{ij} = \lambda_{jj})$ son independientes de la temperatura, el calor de mezclado para una mezcla binaria es:

$$h^E = x_1 \left[\frac{x_2 \Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2} x_2} \right] (\lambda_{1,2} - \lambda_{11}) + x_2 \left[\frac{x_1 \Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1} x_1} \right] (\lambda_{1,2} - \lambda_{22})$$

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

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

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

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

Las ecuaciones de Van Laar de dos parámetros son:

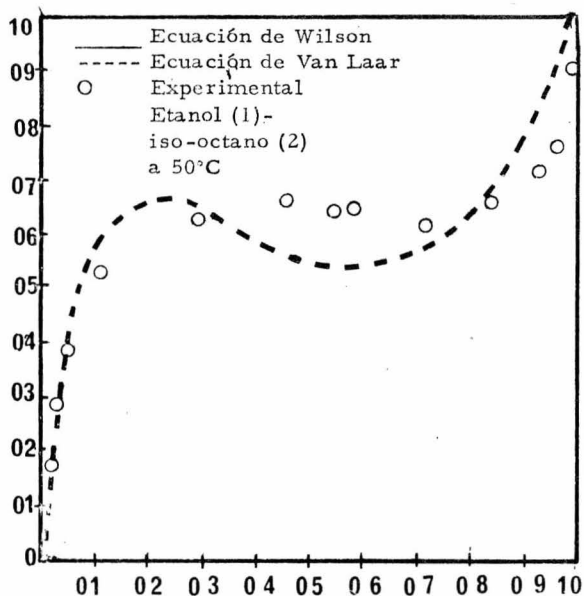
$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{(1 + Ax_1/Bx_2)^2}$$
$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{(1 + Bx_2/Ax_1)^2} \quad \dots (25)$$

Las ecuaciones de Margulles de dos parámetros son:

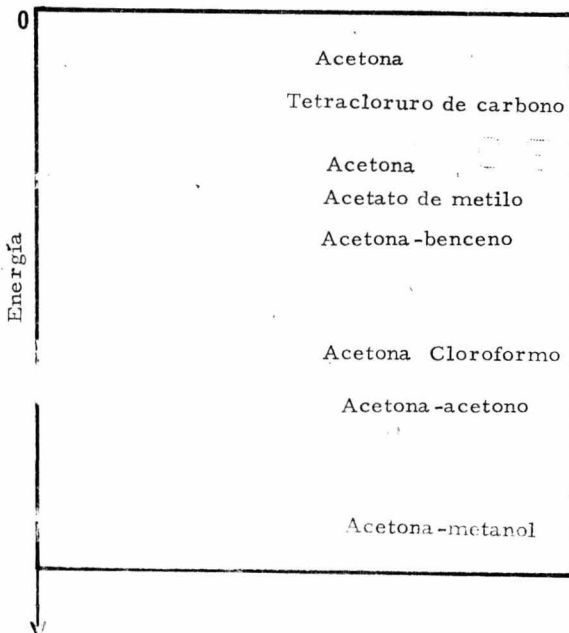
$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 (A_{1,2} + 2x_1(A_{2,1} - A_{1,2})) \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 (A_{2,1} + 2x_2(A_{1,2} - A_{2,1})) \end{aligned} \quad \dots (26)$$

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

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



Gas ideal



Energías de interacción de acetona (1) con varios disolventes (2)

COMPOSICIONES VAPOR CALCULADAS A PARTIR DE DATOS
X-T A UNA ATMOSFERA DE PRESION.

SISTEMA: ETANOL(1)-HEXANO(2)

EXPERIMENTAL			Y1 CALCULADA	
X1	T, GK.	Y1	WILS.	VAN L
0.045	333.3	0.255	0.248	0.202
0.102	332.3	0.290	0.304	0.304
0.235	331.6	0.325	0.333	0.368
0.275	331.4	0.330	0.336	0.370
0.330	331.1	0.340	0.340	0.368
0.412	331.2	0.350	0.347	0.362
0.548	331.5	0.360	0.360	0.352
0.667	331.8	0.370	0.379	0.359
0.750	332.5	0.395	0.403	0.381
0.848	334.9	0.468	0.464	0.453
0.920	339.0	0.580	0.573	0.583
0.940	340.5	0.635	0.627	0.645

ERROR ABS. PROM. 0.006 0.021

LAMDA(1,2) = 0.9522 A = 0.021

LAMDA(2,1) = 0.2713 B = 1.970

COMPOSICIONES VAPOR CALCULADAS A PARTIR DE DATOS
X-T A 318.15 GRADOS K.

SISTEMA: NITROMETANO(1)-TETRACLORURO DE CARBONO(2)

EXPERIMENTAL		Y1 CALCULADA		
X1	P, ATM	Y1	WILS.	VAN L
.0459	.3782	0.130	0.147	0.117
.0918	.3910	0.178	0.191	0.183
.1954	.3986	0.222	0.225	0.247
.2829	.3981	0.237	0.236	0.262
.3656	.3966	0.246	0.243	0.264
.4659	.3932	0.253	0.251	0.261
.5366	.3906	0.260	0.258	0.259
.6065	.3859	0.266	0.266	0.259
.6835	.3778	0.277	0.279	0.266
.8043	.3482	0.314	0.318	0.304
.9039	.2824	0.408	0.410	0.411
.9488	.2249	0.528	0.524	0.540

ERROR ABS.PROM. 0.004 0.011

LAMDA(1,2) = .1156 B = 2.230

LAMDA(2,1) = .2879 B = 1.959

COMPOSICIONES VAPOR CALCULADAS A PARTIR DE DATOS
X-T A UNA ATMOSFERA.

SISTEMA: ACETONA(1)-AGUA(2).

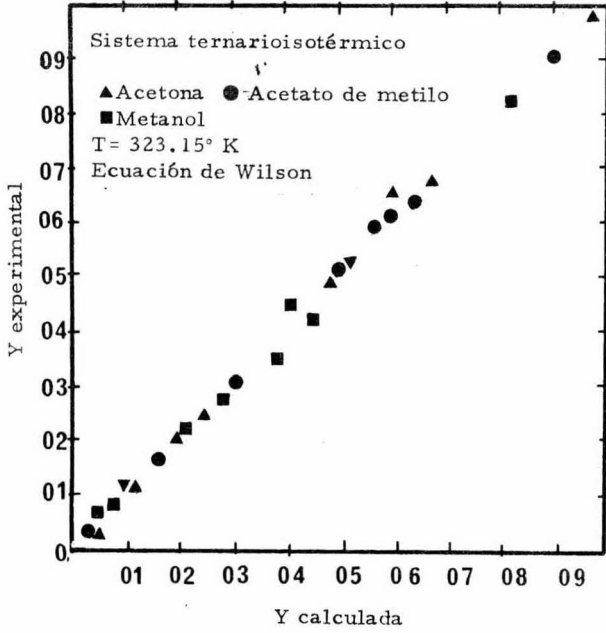
EXPERIMENTAL		Y1 CALCULADA		
X1	T, GK.	Y1	WILS.	VAN L
0.010	361.0	0.335	0.314	0.288
0.023	356.2	0.462	0.494	0.476
0.041	349.2	0.585	0.618	0.613
0.120	339.4	0.756	0.756	0.772
0.264	335.0	0.802	0.801	0.810
0.300	334.3	0.809	0.807	0.812
0.444	333.2	0.832	0.825	0.817
0.506	332.9	0.8370	.8320	.822
0.538	332.7	0.840	0.837	0.825
0.609	332.1	0.847	0.847	0.836
0.661	331.7	0.860	0.857	0.847
0.793	330.6	0.900	0.888	0.888
0.850	330.3	0.918	0.908	0.911

ERROR ABS.PROM. 0.010 0.018

LAMDA(1,2) = .1173 B = 2.392

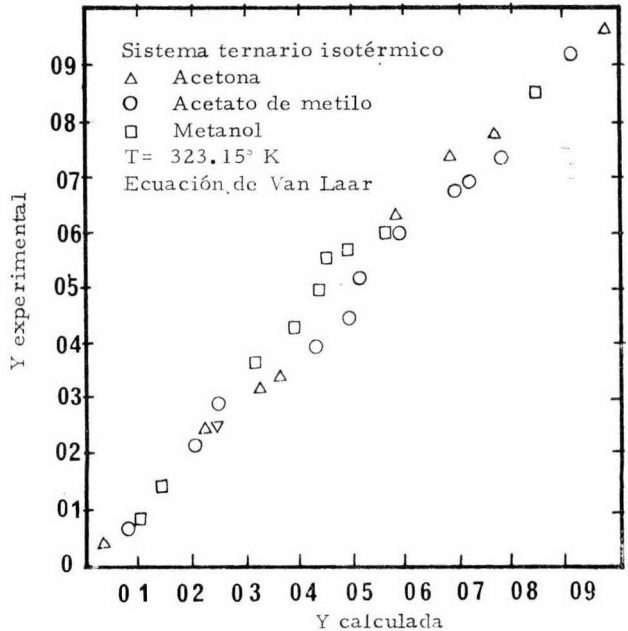
LAMDA(2,1) = .4227 B = 1.479

La tabla No. 2 presenta las composiciones de vapor calculadas para el sistema etanol-hexano a una atmósfera de presión. Los cálculos fueron hechos con las ecuaciones de Wilson y Van Laar; los parámetros en ambos casos fueron obtenidos aplicando técnicas de mínimos cuadrados a partir de datos x-T a presión constante. La tabla No. 3 presenta cálculos similares para el sistema nitro-metano y tetracloruro de carbono a 40 °C arriba de su temperatura crítica de solución. Para éste sistema, igualmente que en la tabla No. 2, la ecuación de Van Laar predice la separación de fases que es, por supuesto incorrecta. La tabla No. 4 presenta las composiciones de vapor calculadas para un sistema isobárico acetona-agua que tiene un rango de ebullición de 30 °C. Las tablas Nos. 2, 3 y 4 muestran que la ecuación de Wilson da una buena representación de los datos, mejor que la de Van Laar.



Comparación de resultados experimentales y calculados usando la ecuación de Wilson

Comparación de resultados calculados y experimentales usando la ecuación de Van Laar

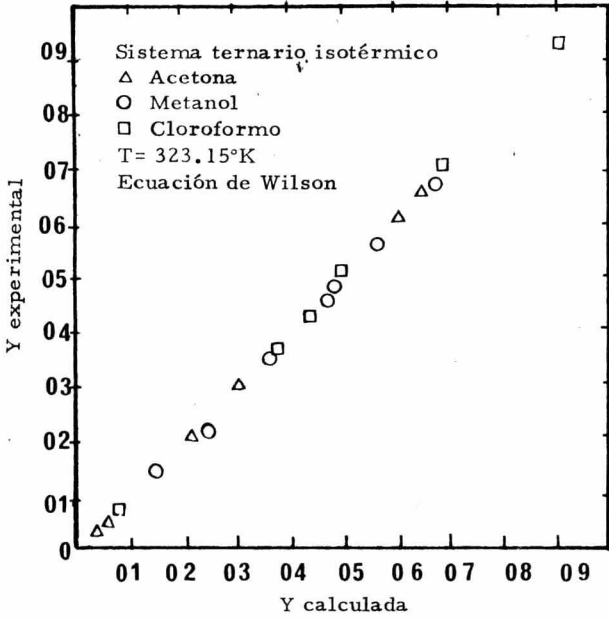


La ecuación de Wilson de dos parámetros parece ser la más adecuada para representar los datos de equilibrio líquido-vapor y amplía el conocimiento del comportamiento de fases a partir de datos fragmentados. Esto es especialmente verdadero para sistemas de soluciones de alcoholes con hidrocarburos, sistemas que no pueden ser descritos con precisión por medio de cualquiera otra ecuación de dos parámetros. Como ilustración posterior se considera la mezcla etanol-1, iso octano 2 a 50 °C. Los datos son de Kretschmer. A ésta temperatura, el sistema muestra azeotropía a $P = 318$.mm Hg y $x_1 = 0.5941$. Las presiones de vapor de los componentes puros son $P_1^s = 220.94$ mm Hg. y $P_2^s = 146.47$ mm Hg. , despreciando la imperfección de la fase vapor e igualando la fugacidad de los componentes puros a la presión de saturación de vapor P_i^s , los coeficientes de actividad en el punto azeotrópico son:

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^s} = 1.44$$

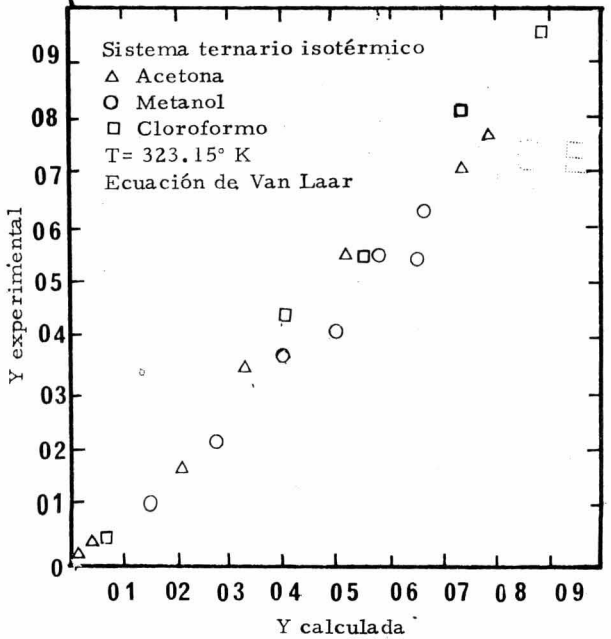
$$\gamma_2 = \frac{P}{P_2^s} = 2.18$$

Los valores de los parámetros de Van Laar A y B pueden ser fácilmente determinados a partir de los coeficientes de actividad azeotrópicos. Se encuentra que $A = 2.20$ y $B = 2.23$. Estos parámetros corresponden a los coeficientes de actividad a dilución infinita: $\gamma_1^\infty = 9.0$ y $\gamma_2^\infty = 9.3$. La determinación de $\Lambda_{1,2}$ y $\Lambda_{2,1}$ de la ecuación de Wilson es más complicada y requiere de soluciones por medio de algoritmos de convergencia más elaborados; los parámetros de Wilson a partir de los datos azeotrópicos se encuentra que $\Lambda_{1,2} = 0.1$ y $\Lambda_{2,1} = 0.25$. Estos parámetros corresponden a los coeficientes de actividad a -



Comparación de resultados calculados y experimentales usando la ecuación de Wilson

Comparación de resultados calculados y experimentales usando la ecuación de Van Laar



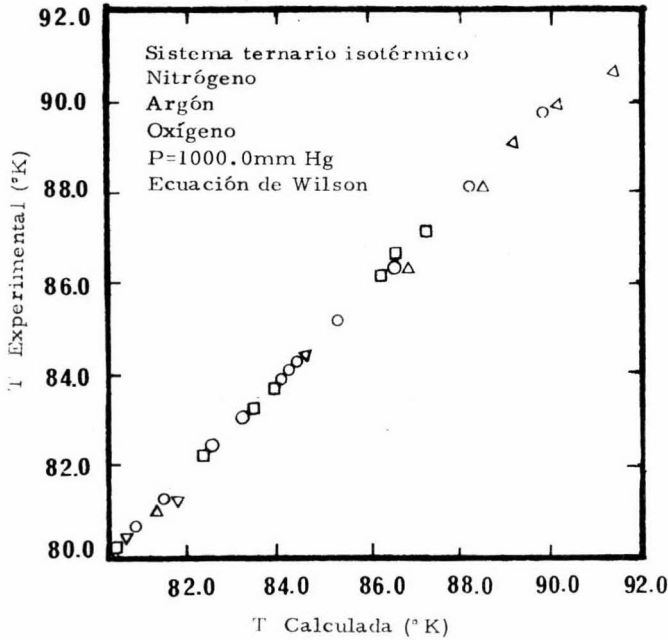
dilución infinita $\gamma_1^\infty = 21.1$ y $\gamma_2^\infty = 9.9$, aunque en éste caso se han obtenido valores razonablemente precisos de los parámetros de Wilson y Van Laar a partir de los datos azeotrópicos ya que el azeótropo formado está cerca del punto medio del rango de concentración. La siguiente figura muestra una comparación de los coeficientes de actividad observados contra los calculados para el etanol en un rango de dilución de alcohol de $x \leq 0.4$. Las predicciones están basadas en datos azeotrópicos. Se han dibujado también las curvas comparativas de composición de vapor calculadas de los datos isotérmicos x-P por las ecuaciones de Wilson y Van Laar. La superioridad de la ecuación de Wilson se hace evidente y se ve que la ecuación de Van Laar predice erróneamente la separación de fases para el sistema etanol- iso,octano a ésta temperatura. Los parámetros usados para las curvas son $A = 2.79$ y $B = 1.879$ para la ec. de Van Laar mientras que para la de Wilson se tiene que $\Lambda_{1,2} = 0.0765$ y $\Lambda_{2,1} = 0.2506$.

SIGNIFICADO DE LOS PARAMETROS.

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

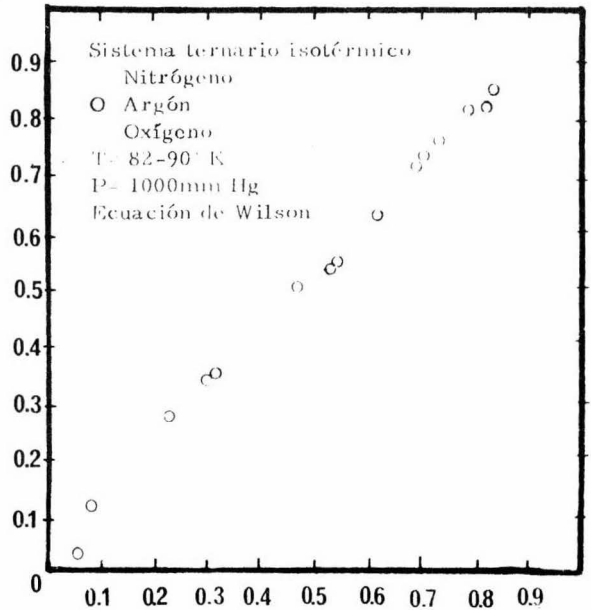
Por ejemplo la reducción de los datos isotérmicos x-P para un número de mezclas de acetona muestra que los parámetros de Wilson -- entre 45-50 °C. varían de acuerdo con lo cualitativamente se prevee:

Estos parámetros muestran que la interacción 1-2 como procede a partir del disolvente físico tetracloruro de carbono, con benceno (en donde se cree que tiene lugar una interacción débil) a los componentes que forman uniones de hidrógeno con la cetona. Las magnitudes relativas de las energías de interacción se muestran en la siguiente figura.



Temperaturas de punto de burbuja de datos binarios a 83.82 K solamente

Comparación de resultados, calculados y experimentales usando la ecuación Wilson



Primero se considera un sistema ternario formado por acetona-acetato de metili-metanol a 50 °C. los datos han sido reducidos a la obtención de los parámetros de las ecuaciones de Wilson y Van Laar. Los parámetros están dados en la tabla No. 5. Las composiciones del vapor ternario y las presiones totales fueron calculadas, primero usando la ecuación de Wilson y la de Van Laar para los coeficientes de actividad. En las siguientes dos figuras se hace una comparación entre los resultados calculados y los experimentales en la que se muestra que la ecuación de Wilson predice mucho mejor la composición en la fase vapor que la ec. de Van Laar. Los datos experimentales fueron obtenidos por Severns (1955). Los datos del mismo autor sirvieron para determinar también los parámetros de las ecs. de Wilson y de Van Laar para tres pares binarios que componen el sistema acetona-cloroformo-metanol. Para los ternarios, calculadas sus composiciones vapor basadas en datos binarios solamente, también se comparan con los valores experimentales usando figuras. Este sistema es particularmente bueno para probar las propiedades predictivas de la ecuación de Wilson ya que la mezcla ternaria consiste de un binario con desviaciones negativas respecto a la idealidad (acetona-cloroformo) y dos con desviaciones positivas. El equilibrio líquido-vapor ha sido correlacionado con la ecuación de Margules, pero se requirió un número mayor de constantes.

COMPOSICIONES DE VAPOR CALCULADAS PARA UN SISTEMA DE TRES COMPONENTES USANDO LOS PARAMETROS OBTENIDOS DE DATOS BINARIOS.

SISTEMA: ETANOL(1)-METIL CICLOPENTANO(2)-RENCENO(3) A 1 ATM.

T, GK.	EXPERIMENTAL			CALCULADO
	COMP.	X	Y	Y WIL
336.1	1	0.047	0.258	0.258
	2	0.846	0.658	0.661
	3	0.107	0.084	0.081
338.8	1	0.747	0.497	0.502
	2	0.075	0.232	0.223
	3	0.178	0.271	0.275
335.8	1	0.690	0.432	0.434
	2	0.182	0.403	0.401
	3	0.128	0.165	0.165
340.8	1	0.879	0.594	0.603
	2	0.068	0.296	0.283
	3	0.053	0.110	0.114
337.1	1	0.124	0.290	0.300
	2	0.370	0.365	0.365
	3	0.506	0.345	0.335
334.0	1	0.570	0.386	0.383
	2	0.359	0.538	0.542
	3	0.071	0.076	0.075

LIMITACIONES DE LA ECUACION DE WILSON.

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

Primero, la ec. (10) no es muy apropiada para mezclas de líquidos parcialmente miscibles. Si la ec. (16) es substituída en las ecuaciones clásicas de la termodinámica, se encuentra que la ecuación de Wilson no puede tomarse en cuenta para un sistema de miscibilidad limitada, pero aún predice en el punto de consolución que es inmisible, sobre el rango entero de composición. Wilson (1964) ha demostrado como su ecuación puede ser modificada a expensas de incluir un tercer parámetro, y Orye (1965) ha propuesto una ecuación similar a la de Wilson que puede predecir la inmiscibilidad sin más parámetros adicionales y que conserva las mismas ventajas que la de Wilson. Con respecto al equilibrio multicomponente, sin embargo, se ha restringido en éste trabajo a todos aquellos sistemas cuyo equilibrio líquido-vapor puede ser descrito completamente por la ecuación (16).

Segundo, no es posible encontrar valores para los parámetros de Wilson que reproducen máximos y mínimos en el coeficiente de actividad. Este comportamiento se encuentra en mezclas de cloroformo con alcoholes, afortunadamente ésto no constituye un defecto serio ya que las ecuaciones proveen una buena aproximación para el coeficiente de actividad esencialmente sobre todo el rango de composición y como se mostró para el sistema acetona-cloroformo-metanol, los parámetros obtenidos dan una descripción muy adecuada del equilibrio de fases para éste sistema ternario. Se han encontrado conjuntos de parámetros

de Wilson que conducen a máximos y mínimos en el $\ln \gamma$, pero tal comportamiento parece estar confinado a sistemas virtualmente ideales, y a una banda estrecha de valores de $\ln \gamma$ entre 0.8 y 1.2. En ésta región existen otros conjuntos de parámetros que dan una dependencia monotónica de γ sobre x . (Incidentalmente las ecuaciones de Van Laar no permiten ni máximos ni mínimos en los coeficientes de actividad aunque las ecuaciones de Margules, Black y la de Van Laar modificada si lo hacen).

COMPONENTES NO-CONDENSABLES EN LA FASE LIQUIDA.

La fugacidad de un componente no-condensable en la fase líquida está fundamentado en los modelos antes mencionados:

$$f_i^L = \gamma_i^{*(PO)} x_i f_i^{OL} \exp \left[\int_0^P \frac{\bar{v}_i dP}{RT} \right] \dots (27)$$

en donde, de la misma manera:

$$f_i^{OL} = H_{i,r}^{(PO)} = H_{i,r}^{(P_r^s)} \exp \left[\int_{P_r^s}^0 \frac{\bar{v}_{i,r}^\infty dP}{RT} \right] \dots (28)$$

$\gamma_i^{*(PO)}$ = Coeficiente de actividad del componente i tratado en forma no simétrica corregido a presión cero.

x_i = Fracción mol del componente i en la fase líquida.

\bar{v}_i = Volumen molar parcial del componente i en la fase líquida.

$H_{i,r}^{(PO)}$ = Constante de Henry para el componente i en el disolvente de referencia r a su presión de saturación.

$H_{i,r}^{(P_r^s)}$ = Volumen molar parcial a dilución infinita del componente i en el disolvente de referencia r.

En donde se supone que el volumen molar parcial de un componente no condensable es el volumen molar parcial a dilución infinita, y éste es independiente de la presión pero depende de la composición del disolvente mezclado.

Las constantes de Henry pueden ser determinadas a partir de los datos de solubilidad.

VOLUMENES MOLARES PARCIALES A DILUCION INFINITA.

Resulta difícil encontrar datos de volúmenes molares parciales. Lyckman (1965) ha presentado una correlación semiempírica que tiene la forma:

$$\frac{\bar{v}_2^\infty P_{c_2}}{RT_{c_2}} = f\left(\frac{P_{c_2} T}{C_1 T_{c_2}}\right) \quad \dots (29)$$

en donde:

f = Una función universal.

\bar{v}_2^∞ = Volumen molar parcial a dilución infinita del componente (2) en el disolvente (1).

P_{c_2} y T_{c_2} = Presión y temperatura críticas del componente no condensable (2).

T = Temperatura de la solución.

R = Constante de los gases.

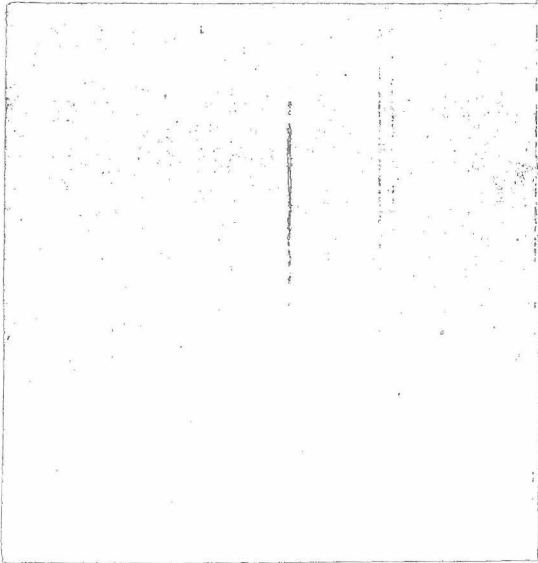
C_1 = Densidad de energía cohesiva del disolvente (1),
(C es el cuadrado del parámetro de solubilidad).

La función f fue determinada a partir de datos reales limitados. Dado que la precisión de la ecuación (29) no es muy buena, deberá ser suficiente sin embargo, dado que el equilibrio líquido vapor usualmente no es muy sensible a \bar{v} , excepto a muy altas presiones.

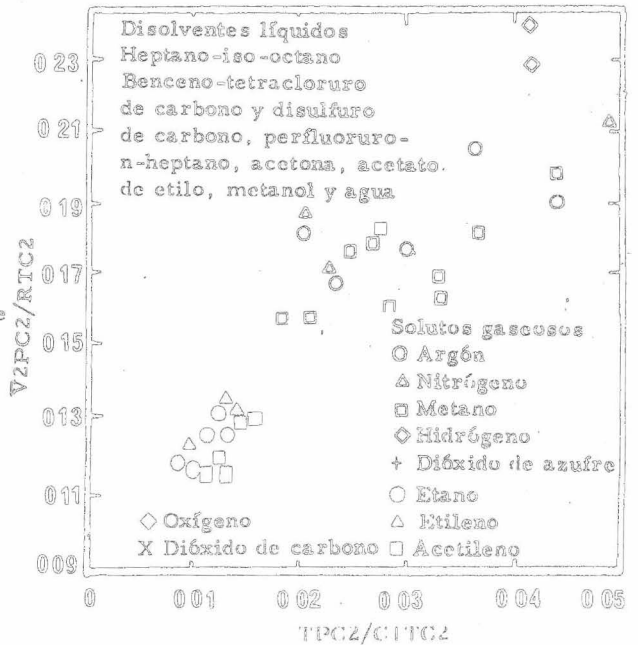
En la siguiente figura se muestra la función f .



QUIMICA



Volúmenes molales parciales de gases en líquidos



Para una solución multicomponente, el volumen molar parcial se supone que es una fracción volumétrica promedio del disolvente de los volúmenes de los volúmenes molares parciales binarios a dilución-infinita:

$$\bar{v}_i^\infty = \frac{\sum_{j=1}^N x_j v_j \bar{v}_{i,j}^\infty}{\sum_{j=1}^N x_j v_j} \quad \dots (30)$$

en donde j se suma sobre todos los componentes condensables desde 1 hasta N .

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA CONVENCION NO - SIMETRICA.

La ecuación de Wilson ec. (18), es una ecuación en dos parámetros para una mezcla binaria. Los datos de equilibrio vapor-líquido no están cercanos a las condiciones críticas y por ello mismo son lo suficientemente precisos para justificar el uso de dos parámetros en adición a la constante de Henry. Por lo tanto, se decidió simplificar la ecuación de Wilson a un parámetro haciendo $\Lambda_{ji} = 0$, en donde i es el soluto supercrítico gaseoso, y j es el disolvente. Esta simplificación aún siendo arbitraria, puede ser parcialmente justificada ya que $\Lambda_{ji} \ll \Lambda_{ij}$.

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

$$\ln \gamma_i^* = \ln \left[\frac{\Lambda_{i,r}}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j} \right] - \frac{x_i}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j} \quad \dots (31)$$

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

El modelo para la determinación del parámetro de Wilson - para las interacciones no condensables es el mismo que se definió - antes excepto que en éste caso se va a usar el volumen molar parcial a dilución infinita para el componente no condensable.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{\bar{v}_{i,j}^\infty} \exp\left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right] \dots (32)$$

en donde j es un componente condensable.

DOS COMPONENTES NO - CONDENSABLES EN SOLUCION.

Para la interacción entre dos componentes no condensables i y j en la fase líquida (y también para un condensable con un hipotético), se supone que la diferencia en energía es cero:

$$\lambda_{ij} - \lambda_{ii} = \lambda_{ij} - \lambda_{jj} = 0 \dots (33)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{\bar{v}_j^\infty}{\bar{v}_i^\infty} \dots (34)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{\bar{v}_i^\infty}{\bar{v}_j^\infty} \dots (35)$$

en donde \bar{v}_i^∞ y \bar{v}_j^∞ son los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los componentes no condensables i y j en la fase líquida multicomponente.

ESTIMACION DE LOS PARAMETROS DE WILSON.

O'Connell demostró en 1964 la siguiente relación termodinámica :

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (\gamma_i)_{\text{disolvente } j} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\gamma_i)_{\text{disolvente } r} \left(\frac{H_{ij}}{H_{ir}} \right)$$

entonces: . . . (36)

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ir} \left(\frac{H_{ir}}{H_{ij}} \right) \quad . . . (37)$$

de manera que si no se tiene un parámetro de Wilson para un par particular i, j la ec. (37) puede ser de utilidad para calcular el parámetro requerido Λ_{ij} partiendo de las dos constantes de Henry H_{ir} y H_{ij} , y el parámetro binario Λ_{ir} , en donde r es el disolvente de referencia.

La ec. (37) es una relación termodinámica rigurosa basada en la ecuación de Wilson de un parámetro. Sin embargo, debido a la naturaleza aproximada de la ec. (31), los parámetros binarios para un gas en dos disolventes diferentes obtenidos a partir de los datos experimentales binarios, pueden no obedecer ésta relación. La experiencia sin embargo, muestra que para cálculos en el rango completo de concentraciones para uno o más componentes condensables, el uso de la ec. (37) conduce a mejores resultados. El disolvente de referencia deberá ser el componente condensable más pesado para el cual haya los mejores datos binarios para componente condensable-no condensable. En el rango medio de concentraciones, el uso de todos los parámetros de Wilson disponibles, pueden dar a menudo mejores resultados.

Las siguientes tres tablas presentan un ejemplo para un sistema multicomponente conteniendo un componente no condensable. Para éste sistema ternario metano-n-butano-n-decano, los datos de Sage y Lacey suavizados y extrapolados se usan para la comparación.

COMPOSICIONES DE VAPOR CALCULADAS PARA UN SISTEMA DE TRES COMPONENTES USANDO LOS PARAMETROS OBTENIDOS DE DATOS BINARIOS.

SISTEMA: METANO(1)-N BUTANO(2)-N DCANO(3) A 27.218 ATM, 344.26 GK.

COMP.	EXPERIMENTAL		CALCULADO
	X	Y	Y
1	0.109	0.948	0.928
2	0.178	0.050	0.070
3	0.713	0.002	0.002
1	0.104	0.893	0.857
2	0.358	0.105	0.141
3	0.538	0.002	0.002
1	0.099	0.827	0.784
2	0.541	0.172	0.214
3	0.360	0.001	0.002
1	0.095	0.737	0.710
2	0.724	0.262	0.289
3	0.181	0.001	0.001

COMPOSICIONES DE VAPOR CALCULADAS PARA UN SISTEMA DE TRES COMPONENTES USANDO LOS PARAMETROS OBTENIDOS DE DATOS BINARIOS

SISTEMA: NITROGENO(1)-METANO(2)-N DECANO(3) A 68.046 ATM.

T.GK.	EXPERIMENTAL		CALCULADO	
	COMP.	X	Y	Y
310.9	1	.0122	.0994	.1203
	2	.2392	.900	.8786
	3	.7486	.0006	.0011
	1	.0870	.8997	.9084
	2	.0262	.100	.0911
	3	.8868	.0003	.0005
344.2	1	.0528	.4990	.5237
	2	.1225	.500	.4740
	3	.8247	.0010	.0022
377.6	1	.0540	.4965	.5222
	2	.1126	.500	.4713
	3	.8334	.0035	.0064
410.9	1	.0120	.0895	.1050
	2	.2010	.900	.8750
	3	.7870	.0-10	5.020
	1	.0960	.8937	.8917
	2	.0216	.100	.0941
	3	.8824	.0063	.0142

Los parámetros binarios para los tres sistemas binarios se obtuvieron ajustando los datos de Sage y colaboradores. El parámetro de Wilson para la interacción metano-butano se obtuvo usando la ec. (37). Mientras los resultados de la primera de éstas tablas no son extremadamente buenos, debido a la sensibilidad de las concentraciones en la fase vapor que da pequeños errores en la concentración de metano en el líquido, sin embargo los resultados son satisfactoriamente buenos.

Otro ejemplo de un sistema multicomponente conteniendo no--condensables se ilustra en la segunda de las tablas. En ésta, el sistema ternario nitrógeno-metano-n-decano contiene dos componentes no--condensables. Los datos ternarios obtenidos por Azarnoosh (1963) en donde dos de los conjuntos se tomaron de los datos de Sage (1950) para metano-decano y de Azarnoosh (1963) para nitrógeno-decano. Aquí otra vez las composiciones de vapor predichas son extremadamente sensibles a pequeños errores en las composiciones líquidas, sin embargo los resultados son bastante satisfactorios.

Desafortunadamente no hay suficientes datos aplicables para probar adecuadamente éstas éstas correlaciones para sistemas conteniendo componentes no condensables. Pero se piensa que para sistemas multicomponentes, se pueden obtener resultados moderadamente buenos ya basados en la experiencia. Se considera que el factor limitante es la precisión a la cual el sistema puede ser tomado antes de que éste no pueda estar completamente descrito para las idealidades de la fase vapor por la ecuación virial truncada hasta el segundo término.

TEORIA DE GRUPOS Y ESTRUCTURA MOLECULAR PARA EL
CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

Una forma alternativa de calcular los coeficientes de activi

dad de una mezcla multicomponente no ideal es la siguiente, conocida como teoría de grupos, en la cual se trata a una solución como una mezcla de grupos que forman a los componentes de una mezcla. -- Dicho método proporciona una forma de calcular los coeficientes de actividad teniendo datos para otras mezclas en las cuales intervengan los mismos grupos estructurales en otras moléculas y en otros medios. Por ejemplo las mediciones simples de un sistema binario alcohol-parafina pueden ser empleados para estimar los coeficientes de actividad en cualquier concentración y para cualquier sistema alcohol-parafina con una desviación máxima dentro del 10 por ciento en el log del coeficiente de actividad.

Este es un medio útil de relacionar a los coeficientes de actividad con la estructura molecular y de hacer estimaciones prácticas de equilibrio de fases para procesos de separación, para sistemas difíciles de medir y para checar puntos experimentales individuales.

En algunos trabajos publicados tales como el de Deal, C. H., Deer, E.L., Papadopolus, M.N.; IND. ENG. CHEM. FUNDAMENTALS, (1962) muestran las ecuaciones para correlacionar coeficientes de actividad a dilución infinita en base a las estructuras de un soluto y un disolvente. Estos modelos sugieren que en cualquier medio disolvente el exceso molal parcial de energía libre de solución de una molécula como soluto se puede tomar como la suma de las contribuciones individuales de cada uno de sus grupos y de éstas contribuciones dependen de alguna manera del número y clase de grupos estructurales que forman el medio.

Redlich, Deer, Pierotti y Papadopolus () han tomado recientemente un modelo similar de la interacción de grupos para calores de solución que correlaciona calores de mezclas hidrocarbonadas y ha resultado algo satisfactorio que además prueba ser útil en sistemas polares. No había extensión de un modelo de grupos para el exceso de energías libres o coeficientes de actividad, sin embargo apareció recientemente ().

Este trabajo sugiere un modelo a las soluciones de grupos -- a partir del cual se puede estimar el coeficiente de actividad en -- base a las contribuciones de grupos no solo a dilución infinita sino -- que también es aplicable a concentraciones finitas. Estas estimaciones son en general menos precisas que las de Pierotti pero requieren -- menos datos.

SOLUCION DE GRUPOS.

Con la idea de que un grupo es cualquier unidad estructural tal como $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, etc. el presente modelo se fundamenta en las cuatro suposiciones siguientes:

I) El exceso de energía libre molal parcial o simplemente -- el logaritmo del coeficiente de actividad de un componente, es supuesto como la suma de dos contribuciones, una asociada con las interacciones de los grupos estructurales, mientras que la otra está asociada con las diferencias de tamaño molecular. De manera que para el soluto molecular j en cualquier solución está dada por:

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^S + \ln \gamma_j^G \quad . . . (1)$$

II) La contribución asociada con las diferencias de tamaño molecular se supone que está dada por la relación de Flory-Huggins -- expresada en términos del número de átomos constituyentes diferen---

tes de hidrógeno. Para el soluto j en solución con los componentes-
i:

$$\ln \gamma_i^s = \ln \frac{n_j}{\sum_{i=1}^N x_i n_i} + 0.4343 \left[1. - \frac{n_j}{\sum_{i=1}^N x_i n_i} \right] \dots (2)$$

en donde:

n_i = Número de átomos (diferentes de hidrógeno) en el com-
ponente molecular i.

x_i = Fracción mol molecular del componente i.

y la suma se efectúa sobre todos los componentes en la solución.

III) La contribución producida por las interacciones de los
grupos moleculares se supone que es la suma de las contribuciones -
individuales en el estado convencional de referencia del medio cir-
cundante. Para el soluto molecular j conteniendo los k:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^N \nu_{kj} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*) \dots (3)$$

en donde:

ν_{kj} = Número de grupos del tipo k en el componente solu-
to j.

Γ_k = Coeficiente de actividad del grupo k en la solución
referida a un estado arbitrario de referencia.

Γ_k^* = Coeficiente de actividad del grupo en el medio, en
su estado de referencia. Dicho coeficiente de actividad está refe-
rido al mismo estado que Γ_k .

Aunque la nueva clase de estado de referencia al cual están
referidos los coeficientes de actividad individuales por grupo es -
arbitrario y en realidad no se requiere que esté definido, normal--

mente será supuesto como una mezcla de grupos puros, igual que el estado de referencia para el soluto molecular j como un soluto puro.

IV) Finalmente las contribuciones individuales por grupo -- (Γ_k) en cualquier medio conteniendo grupos de clases dadas son su puestas solo como una función de la concentración de los grupos:

$$\Gamma_k = f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_k) \quad \dots (4)$$

en donde:

$$\bar{x}_k = \text{función del grupo } k = \frac{\sum_{j=1}^N \nu_{kj} x_j}{\sum_{j=1}^N \nu_j x_j}$$

Así por ejemplo, el medio de la solución presentado por el alcohol *n*-heptílico puro, es considerado como el mismo formado por una mezcla equimolal de metanol y hexano, ya que las concentraciones de grupos hidroxilo y metileno (metilo = metileno) son las mismas en las dos mezclas.

La distinción entre los postulados I, II y III entre dos clases de contribuciones al $\ln \gamma_j$ es necesaria, ya que el exceso de entropía de mezclado causado por los efectos del tamaño no pueden ser asociados con las interacciones de los grupos. Así el postulado II representa a aquella parte asociada con la diferencia en tamaños moleculares de soluto y su medio circundante y es un término de entropía. Se podrían hacer algunos perfeccionamientos al postulado II en la evaluación del efecto del tamaño, sin embargo la evaluación empírica de la contribución del postulado III compensa cualquier error. Consecuentemente, el volumen se supone que es proporcional al número de átomos (diferentes de hidrógeno) en una molecula.

Las contribuciones de interacción de grupos del postulado III

están derivadas de la suposición de que la energía libre total causada por las interacciones de grupos es dependiente solo del grupo del medio circundante y, de acuerdo con ésto, es independiente de como o de que manera estén conectados los grupos. Esta suposición parece estar de acuerdo con el hecho de que las fuerzas interatómicas son de corto alcance y la interacción significativa ocurre solo entre las moléculas vecinas más cercanas, que son en su mayor parte grupos no limitados. Hay que hacer notar que solo a través del postulado II se hace una distinción entre medios que tienen la misma constitución de grupos pero diferentes constituciones moleculares.

La suposición de que solo las contribuciones de grupos individuales son funciones solo de las concentraciones de los grupos (postulado IV) que permite que los datos experimentales sean aplicables de un sistema a otro diferente que contenga a los mismos grupos. La forma de ésta función de composición está abierta a la izquierda para evitar distorsiones innecesarias que podrían ser introducidas si se usara una expresión tan restringida como por ejemplo la de Van Laar. En la práctica es satisfactoria una relación gráfica de composición derivada directamente de un conjunto apropiado de datos experimentales. Se pueden hacer interpolaciones y extrapolaciones de las curvas de $\ln \Gamma_k$ con la ayuda de la restricción de Gibbs-Dühem y que muestra que se aplica si los coeficientes de actividad calculados a partir de las curvas de Γ_k son termodinámicamente consistentes.

El uso de éste modelo es bastante directo. Esto implica el uso de los postulados I, II, y III a un conjunto apropiado de datos

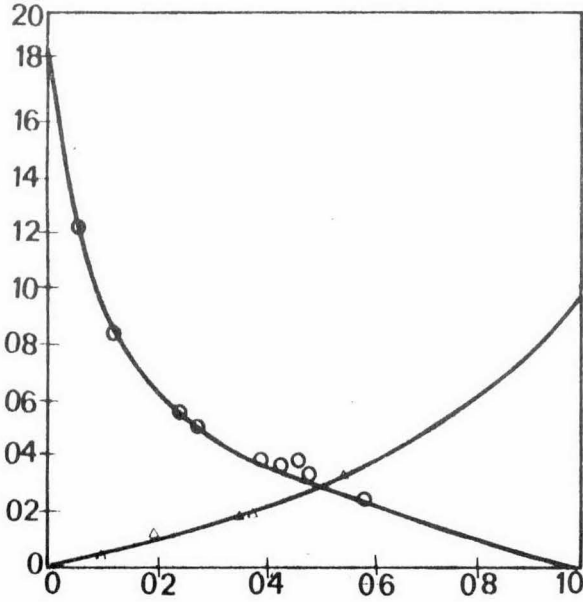
FRACCION DEL PROPILOXIMIL

Calculado

$$\Delta CH_2/OH = 0,293$$

$$\Delta OH/CH_2 = 0,0097$$

FIGURA 1.- Coeficientes de actividad por grupos para el sistema binario metanol - hexano.



FRACCION DEL C...

Calculado

$$\Delta CH_2/CN = 0.5$$

$$\Delta CN/CH_2 = 0.02$$

FIGURA 2.- Coeficientes de actividad por grupos para el sistema binario pentano - acetonitrilo.

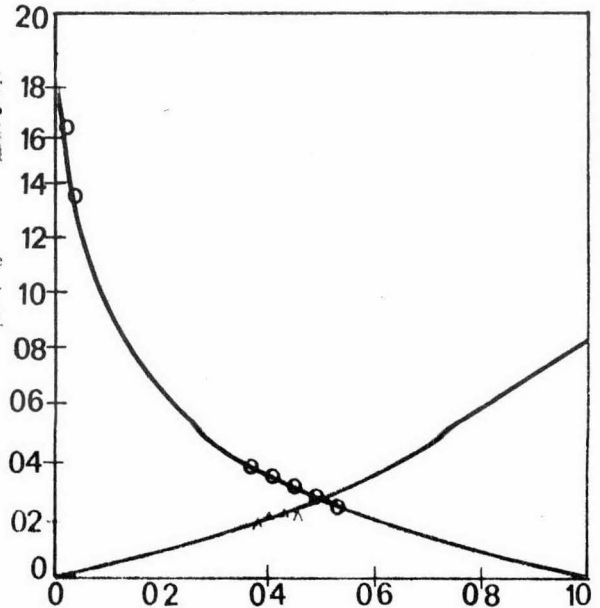


TABLA I. COMPARACION ENTRE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD LIMITANTES CALCULADOS Y MEDIDOS PARA ALCOHOLES Y PARAFINAS EN AGUA.

COMPUESTO	LOG. DE GAMA	
	MEDIDO	CALCULADO
METANOL	0.28	0.29
ALCOHOL ETILICO	0.65	0.75
ALCOHOL N-PROPILICO	1.19	1.26
ALCOHOL N-BUTILICO	1.68	1.77
ALCOHOL N-AMILICO	2.28	2.28
ALCOHOL N-OCTILICO	3.97	3.85
ALCOHOL N-DECILICO	5.18	4.88
N-PENTANO	3.70	3.71
N-HEXANO	4.23	4.30
N-HEPTANO	4.74	4.88
N-OCTANO	5.62	5.46

A 16 GRADOS C.

de γ_i para establecer un conjunto de puntos de $\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*$ para cada grupo implicado; construyendo las curvas Γ_k para cada grupo, que por conveniencia, son extrapoladas para incluir el rango entero de concentraciones de grupos y normalizadas de manera que $\Gamma_k = 1$ cuando $x_k = 1$; finalmente aplicando éstas relaciones de Γ_k con los postulados I, II y III para estimar los valores de γ_i en algún sistema nuevo que contenga los mismos grupos. Generalmente el sistema base más apropiado es aquel que cubre el rango más amplio de concentraciones de grupos de manera que minimiza extrapolaciones subjetivas. Por otro lado la elección de un sistema base que sea todo lo aproximado posible en características al sistema para el cual se van a hacer las estimaciones, por supuesto se espera que dé mejores resultados.

PRUEBAS DEL MODELO.

Las pruebas del modelo con un número limitado de casos, los cuales sin importar, cubren un rango muy amplio de tipos de soluciones como lo muestra la tabla de la hoja siguiente. Las estimaciones caen generalmente dentro del 10 por ciento del valor del $\ln \gamma_j$.

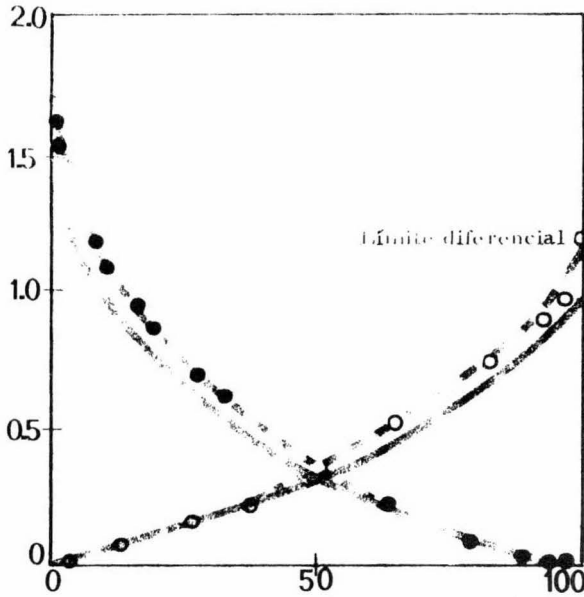
Mezclas de grupos metileno-hidroxilo. En base a datos binarios de metanol-agua de Ferguson () en la fig. 1, las curvas de $\ln \Gamma_k$ contra \bar{x}_k mostradas en la fig. 2 fueron determinadas por medio de los postulados del I al IV.

De éstas curvas se obtienen buenas estimaciones de los valores de $\ln \gamma_j$; en una variedad de sistemas. Se compararon estimaciones binarias de mezclas de alcohol etílico - heptano en la fig. 3 con los datos de Ferguson, Freed y Morris () que están dentro del rango de alrededor del 15 por ciento del $\ln \gamma_j$ a través de todo el

ALCOHOL ETILICO %MOL

FIGURA 3.- Comparación de los coeficientes de actividad calculados y medidos para el Sistema binario alcohol Etílico - heptano
- Calculado, 45°C -- Experimental, 30°C.

● Alcohol etílico ○ Heptano



Núm. DE CARBONOS ALCOHOLICOS

FIGURA 4.- Comparación de los coeficientes de actividad limitantes calculados y medidos para alcoholes en heptano y heptano en alcoholes 45°C.

□ Alcoholes en Heptano
○ Heptano en Alcoholes.

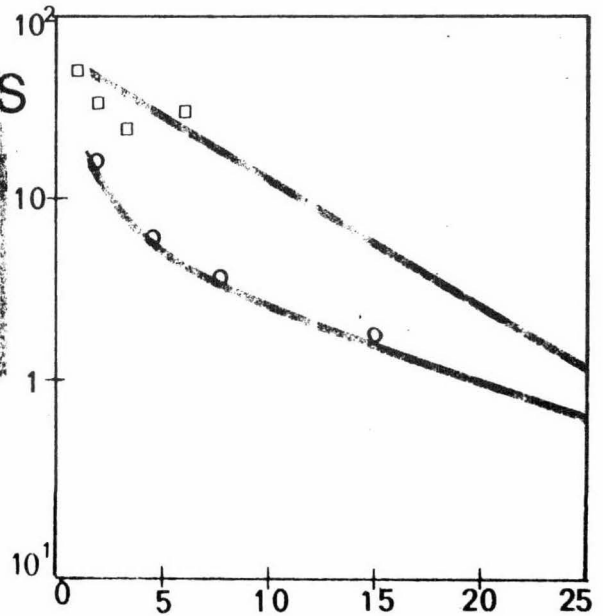


TABLA II. COMPARACION ENTRE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD LIMITANTES CALCULADOS Y MEDIDOS PARA AGUA EN ALCOHOLES.

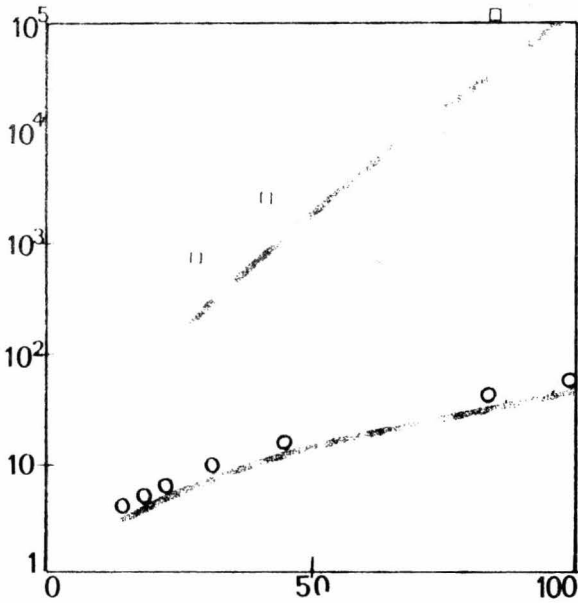
H₂O = 1.5 GRUPO -OH

ALCOHOL	LOG. DE GAMA	
	MEDIDO	CALCULADO
METANOL	0.25	0.23
ALCOHOL ETILICO	0.42	0.42
ALCOHOL N-PROPILICO	0.49	0.52
ALCOHOL N-BUTILICO	0.55	0.60
ALCOHOL N-OCTILICO	0.63	0.75
ALCOHOL N-DECILICO	0.63	0.79

rango de concentración las mayores desviaciones ocurren en los límites (la dilución infinita) para una serie de alcoholes en heptano y -- viceversa, que están de acuerdo con los datos de Pierotti, Deal y -- Deer () como se muestra en la fig. (4), aunque hay algunas desviaciones sistemáticas.

Los valores limitantes para las parafinas en alcohol etílico y etilen - glicol se comparan en la fig. (5); están muy de acuerdo para las parafinas en alcohol etílico pero no está tanto para el etilen - glicol que estuvo dentro del 25 por ciento del $\ln \gamma_j$. Esta última discrepancia podría deberse a la suposición de que los grupos metileno en etilen- glicol son equivalentes a los grupos metilo del metanol.

Dado que las curvas mostradas en la fig. (2) incluyen el 100 por ciento de grupos hidroxilo, prueba que es interesante comparar - éste medio con agua pura. Consecuentemente, con la suposición de que el agua es equivalente al 100 por ciento de grupos hidroxilo, una -- comparación de coeficientes de actividad limitantes calculados por -- medio de éste metodo y medidos para alcoholes e hidrocarburos en agua se muestran en la tabla I. En vista de las aproximaciones que se --- han hecho, la precisión es sorprendentemente buena, confirmando así las dos suposiciones y la validéz de las curvas Γ para éste caso. - El agua disolvente corresponde a grupos hidroxilos puros y se supone posteriormente que una molecula de agua disolvente es equivalente a 1.5 hidroxilos, en una comparación de coeficientes de actividad calcu lados y medidos para el agua en alcoholes está dada por la tabla II- en donde los resultados son bastante buenos.



Nº. DE CARBONOS PARAFINICOS

FIGURA 5.- Comparación de los coeficientes de actividad limitantes calculados y medidos de parafinas en etilen glicol y parafinas en alcohol etílico a 45°C.

□ Parafinas en Etilen glicol
○ Parafinas en Alcohol etílico.

PENTANO % MOL

FIGURA 6.- Coeficientes de actividad en el Sistema binario pentano-acetonitrilo a 50°C.

● Pentano ○ Acetonitrilo

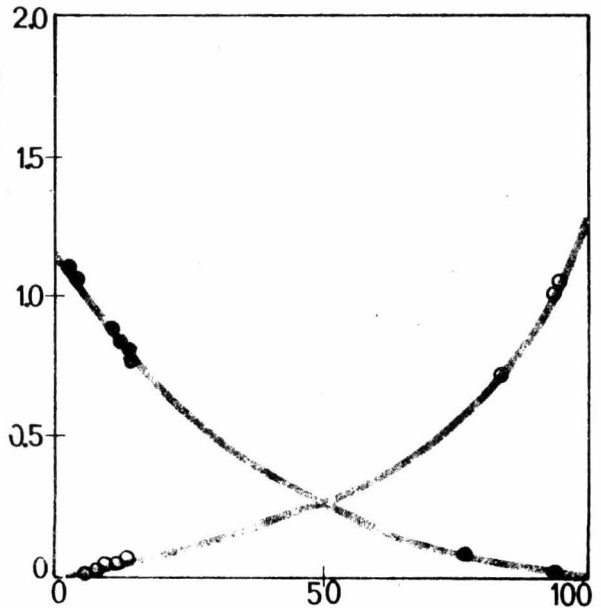
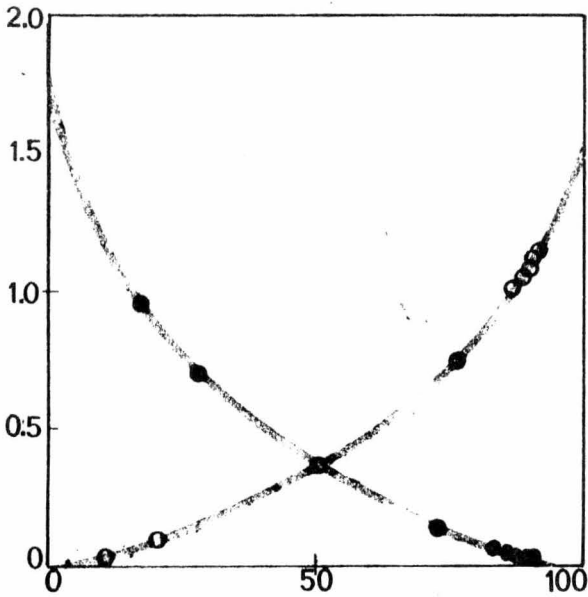


TABLE III. COMPARACION DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD CALCULADOS Y MEDIDOS EN UNA MEZCLA TERNARIA HOMOGÉNEA.

ALCOHOL N-PROPILO-N-OCTANO-AGUA, A 45 GRADOS C.

COMPUESTO	LOG. DE GAMA		
	MÓL. %	MEDIDO	CALCULADO
ALCOHOL N-PROPILO	50.3	0.98	0.60
N-OCTANO	20.7	0.53	0.69
AGUA	27.2	0.52	0.59



METANOL % MOL.

FIGURA 1.- Coeficientes de actividad en el sistema binario metanol - n-hexano a 45° C.

● Metanol ○ n-Hexano

GRUPO HIDROXILO
% MOL.

FIGURA 2.- Coeficientes de actividad de grupos en el sistema binario de los grupos -hidroxil y metileno a 45° C. los puntos corresponden a los mostrados en la figura 1.

● -OH ○ -CH₂-

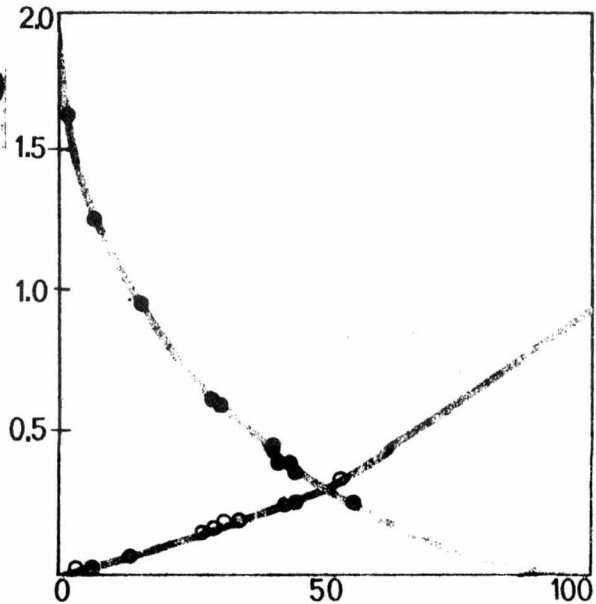


Tabla IV. Comparación de los coeficientes de actividad limitantes calculados y medidos en sistemas nitrilo - parafinas.

50 GRADOS C.

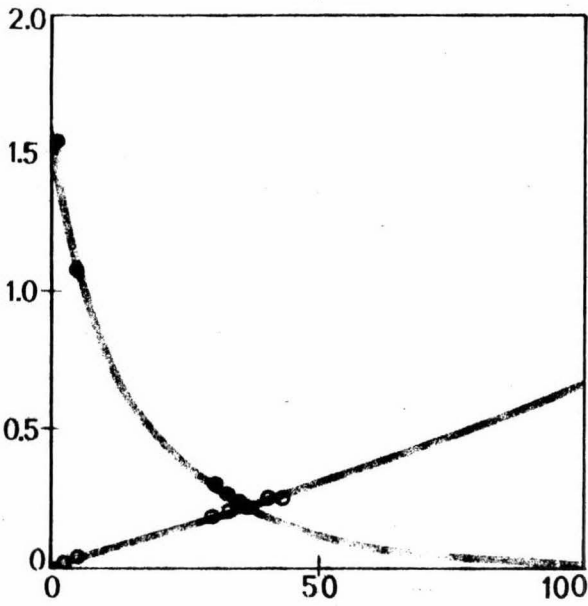
SOLUTO	DISOLVENTE	LOG. GAMA	
		MED.	CALC.
PENTANO	ACETONITRILU	1.19	1.19
HEPTANO	ACETONITRILU	1.29	1.55
SEPTANO	ACETONITRILU	2.57	2.88
DICOSANO	ACETONITRILU	3.23	3.66
DOTRIGONTANO	ACETONITRILU	4.72	4.91
HEPTANO	CAPRONITRILU	0.54	0.46
VALORONITRILU	HEPTANO	0.91	1.00
HEPTANO	ADIPONITRILU	1.58	1.05
SEPTANO	ADIPONITRILU	3.12	2.36

Este método no está limitado a mezclas binarias, los coeficientes de actividad de los correspondientes calculados en una mezcla terciaria compuesta por agua, n-propanol y n-octano concuerdan muy bien con los valores medidos como se indica en la tabla III.

Mezclas de grupos nitrilo y metileno. Las interacciones de los grupos nitrilo - metileno y otros grupos nitrilo deberán diferir in poco de aquellas para grupos hidroxilo. Así en éste caso, una prueba del modelo de soluciones por grupos probará ciertos aspectos no encontrados en el caso de los grupos hidroxilo - metileno antes mencionado.

Para llevar a cabo dicha prueba, los coeficientes de actividad de los grupos nitrilo y metileno han sido calculados a partir de datos experimentales en los compuestos binarios de acetonitrilo y pentano, mismos que se muestran en la fig. (6), y los coeficientes de actividad por grupo aparecen en la fig. (7). Las comparaciones entre los coeficientes de actividad limitantes tanto medidos como calculados, están dados en la tabla IV, en donde, se aprecia que ambos están de acuerdo.

Grupos más complicados. Sin embargo solo se han considerado grupos relativamente simples, un grupo puede ser tomado como cualquier estructura simple pero conveniente, como se mencionó antes en consecuencia, si una molecula puede ser dividida en dos o tres grupos, para los cuales se conocen sus coeficientes de actividad de la molecula original en éste medio. Varios ejemplos se han calculado y la comparación de los coeficientes de actividad medidos muestra que están de acuerdo (tabla V).



**GRUPO NITRILLO %
MOL**

FIGURA 7. - Coeficientes de actividad de grupos en el sistema binario para los grupos nitrilo y metileno a 50° C.

● - C≡N ○ - CH₂ -

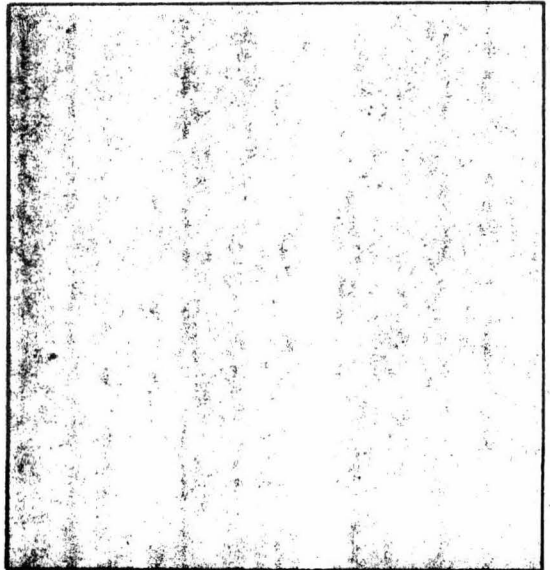


TABLA V. COMPARACION DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD LIMITANTES CALCULADOS Y MEDIDOS DE SOLUTOS POLIFUNCIONALES EN DISOLVENTES ACUOSOS.

TEMP. G.C.	SOLUTO POLI- FUNCIONAL A-B	DISOLVENTE C.	GRUPOS SOLUTO A O B	LG GM A O B	LG.GAMA A-B CALC.	MED.
17	ACETOACET.ETIL. CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅	AGUA	ACETONA	0.86	1.79	1.75
60	BUT.CELLOSOLVE C ₄ H ₂ -O-C ₂ H ₄ OH	AGUA	ETIL FORMATO	1.72		
			ALCOHOL ETILICO	0.65	1.85	1.74
60	PARA-ALDEHIDO (CH ₂ CHO) ₃	AGUA	ETER DIETILICO	2.15		
			ETER DIMETILICO	1.18	2.17	2.04
25	ADIPATO DE ETIL	AGUA	PROPION.ETILO	2.46	3.94	3.42
80	DIETIL.FORMALD. CH ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	AGUA	ETER DIMETILICO	1.20	2.22	2.09
			METIL-ETIL ET.	1.68		
25	ETER DIMET.GLIC (CH ₂ -OCH ₂) ₂	METANOL	ETER DIMETILICO	0.34	0.37	0.22
			ETER DIMETILICO	0.34		
25	DIETIL FORMALD. CH ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	METANOL	ETER DIMETILICO	0.34		
			METIL-ETIL ET.	0.43		

SOLUCION ANALITICA DE GRUPOS.

Como ya se dijo antes, existe otra forma alternativa de calcular los coeficientes de actividad mediante la solución analítica de grupos que viene acompañada de una extensión de ideas en el tratamiento de mezclas en términos de interacciones estructurales de grupos que en detalle son los siguientes:

1) Una reducción adecuada de los coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente para lograr dos parámetros por par binario de grupos estructurales en un sistema específico o grupos de sistemas. Estos parámetros son un poco análogos a los del procedimiento convencional descrito antes al tratar a la fase líquida usando la ecuación de Wilson por moléculas, la diferencia está en que para el presente caso se emplean parámetros por grupos no por moléculas. Para mezclas que contienen un número mayor de grupos que de especies moleculares el arreglo de los parámetros puede ser un poco mayor que el convencional, sin embargo para muchos casos prácticos, éste es substancialmente menor.

2) El uso de éstos parámetros de una manera inversa no solo construye los puntos base a los sistemas originales sino que los proyecta dentro de otros sistemas que tienen los mismos grupos estructurales. La precisión de tales proyecciones varía un poco de caso a caso dependiendo de éstos factores y de la validéz de los datos base, la longitud de las proyecciones y de las limitaciones inherentes del procedimiento. No obstante, dicho método muestra una gran promesa como un medio para manejar datos de fases en el cálculo de procesos de separación.

Simbolos usados.

a_{kl} y a_{lk} = Parámetros por grupos, para los grupos k y l .

G^E = Energía libre en exceso.

n = Número de moles.

$$Q = \frac{(G^E - S^{FH})}{2.3RT}$$

R_i = Relación de tamaños = $\nu_i^{FH} / \left(\sum_{i=1}^N x_i \nu_i^{FH} \right)$.

S^{FH} = Entrópía por asociación de tamaño (de mezclado)

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

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

Γ = Coeficiente de actividad por grupo.

γ = Coeficiente de actividad molecular.

ν = Número de grupos.

ν_i^{FH} = Contador del número de tamaños en la molec. i .

Superíndices.

FH = Referente al contador de tamaños.

Subíndices.

i, j = Relacionados con las moleculas i y j .

k, l, m = Relacionados con los grupos k, l y m .

k, i = La presencia del grupo k en la molecula i .

Dichas variables pueden estar expresadas en cualquier sistema de unidades en el cual la fuerza y la masa no están definidos de una manera independiente.

SOLUCION ANALITICA DE GRUPOS.

Conceptualmente la solución analítica de grupos (ASOG) surge de la solución de grupos de Wilson, un poco aproximada y su descripción tiene muchos elementos comunes particularmente en las etapas iniciales. El potencial químico o simplemente el \ln del coeficiente de actividad de un componente i en solución es tratado como la suma de dos términos como ya se dijo antes:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad . . . (1)$$

no obstante éstos dos términos pueden ser tomados como predominantemente entrópicos y entálpicos respectivamente, ésto es debido a que la separación de ellos es evidentemente clara desde el punto de vista práctico.

El término del tamaño es tratado de una manera parecida a la de Flory-Huggins.

$$\ln \gamma_i^{FH} = \ln R_i + 0.434 (1 - R_i) \quad . . . (2)$$

aquí, R_i es la relación de grupos soluto al número total de grupos en la molecula promedio de líquido:

$$R_i = \frac{\nu_i^{FH}}{\sum_{j=1}^N \nu_j^{FH} x_j} \quad . . . (3)$$

en donde ν son los números del tamaño de grupos en cada una de las especies moleculares en la solución y la suma se toma sobre todas las especies; sin embargo R_i es análogo a la relación de volumen y se ha tenido cuidado al tratar a ν consistentemente igual que los volúmenes de grupos reales.

El término de interacción es tratado como la diferencia entre las contribuciones por grupo que se originan en la solución y

en los estados de referencia moleculares; éstas contribuciones se suman sobre todos los grupos de interacción que rodean a la molécula soluto de interés. Así:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^N \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad \dots (4)$$

donde ν_{ki} es el número de grupos de interacción de clase k en la molécula i , la suma se toma sobre todos los grupos de la molécula soluto, y Γ es una función sencilla de la composición de grupos para ambos, la solución Γ y el estado de referencia de la molécula líquida Γ^i . El término Γ se toma con el mismo valor para todas las mezclas moleculares que contienen la misma composición por grupo. Puede ser interpretada como un coeficiente de actividad por grupo referido a un estado hipotético de referencia constituido solamente por grupos puros. Si la función para Γ satisface la relación de Gibbs-Duhem en términos de grupos, la correspondiente la correspondiente γ para moléculas también satisface a la misma relación.

En torno a éste punto, en el presente trabajo se da la extensión de la solución de grupos tomando una forma analítica definida para la función de Γ .

En su forma original, el método de solución por grupos requiere de un rango completo de datos binarios base para definir la dependencia de Γ sobre las fracciones de grupos y está restringido en la práctica a sistemas teniendo como máximo dos grupos. El uso de una forma analítica elimina la necesidad de un rango completo de datos base partiendo de sistemas binarios y que puede extenderse a sistemas multicomponentes que tengan muchas clases de grupos y hace po-

ambios los cálculos en la computadora. Sin embargo en principio la función para Γ podría ser cualquier expresión que fuera capaz de representar la tendencia de la energía libre en exceso, la ecuación de Wilson es la que se usa aquí y funciona con un amplio rango de sistemas.

En éste caso, la forma de la ecuación de Wilson en la representación de los coeficientes de actividad por grupos está representada por la ec. (5), para un grupo en una mezcla conteniendo a los grupos 1, 2, ..., N.

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_{i=1}^N X_i a_{ki} + 0.434 \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^N X_i a_{ik}}{\sum_{m=1}^N X_m a_{im}} \right] \dots (5)$$

en donde "a" representa a los parámetros binarios por grupos que son análogos a los parámetros binarios para moléculas, las sumas se toman sobre todos los componentes de la mezcla incluyendo k con la relación $a_{kk} = a_{ii} = a_{mm} = 1$, siendo X la fracción de grupo. La fracción de grupo para el grupo k está definida como la relación del número total de grupos de todas las clases en la mezcla. Para el grupo k se tiene:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \nu_{ki}}{\sum_{i=1}^N x_i \sum_{k=1}^N \nu_{ki}} \dots (6)$$

en donde "x" representa a las fracciones mol, ν_{ki} está definida anteriormente y las sumas se toman sobre todos los grupos k y los componentes i en la solución.

Para el caso de una solución conteniendo solo dos grupos, -

la ecuación (5) toma la forma:

$$\ln \Gamma_1 = -\ln(X_1 + X_2^{a_{1,2}}) + 0.434 \left[1 - \frac{X_1}{(X_1 + X_2^{a_{1,2}})} - \frac{X_2^{a_{2,1}}}{(X_2 + X_1^{a_{2,1}})} \right]$$
$$\ln \Gamma_2 = -\ln(X_2 + X_1^{a_{2,1}}) + 0.434 \left[1 - \frac{X_2}{(X_2 + X_1^{a_{2,1}})} - \frac{X_1^{a_{1,2}}}{(X_1 + X_2^{a_{1,2}})} \right]$$

. . . (7)

En las figs. (1) y (2) se muestran algunas curvas típicas - de $\ln \Gamma_1$ y $\ln \Gamma_2$ contra X_1 y se nota que son un poco similares pero escalonadas en relación a las curvas de $\ln \gamma$ contra x y que unen - satisfactoriamente los valores de Γ derivados de los resultados --- experimentales para los casos presentados. En éstos casos incidental mente son los mismos presentados por Wilson, los trazos implican que las proyecciones similares a todas aquellas presentadas por éstos -- autores pueden ser calculadas por el método generalizado aquí.

TABLA I. PARAMETROS PARA SISTEMAS ALCOHOL-HIDROCARBUROS-AGUA
A 60 GRADOS C.

GRUPO DE GRUPOS CH ₂ /OH	COMPUESTOS:	DATOS		ASIGNACION		
		x	GAMA.	CH ₂	OH	FH
	HEXANO	0.0	1850.0	6.0		6.0
	AGUA	1.0	1.0		1.4	1.0
	AGUA	0.0	440.0			
	PENTANO	1.0	1.0	5.0		5.0
	METANOL	---	---	1.0	1.0	2.0
	AGUA	---	---		1.4	1.0
	HEPTANO	---	---	7.0		7.0
	BUTANOL	---	---	4.0	1.0	5.0

MATRIZ DE PARAMETROS

	CH ₂	OH
CH ₂	1.0	0.305
OH	0.0147	1.0

La aplicación de las ecuaciones desde la (1) hasta la (6) - requiere de los tres puntos siguientes:

a) Definición de los grupos que van a ser tratados y su respectivo número de grupos.

b) Cálculo de los parámetros de grupos a partir de datos experimentales con los grupos de interés involucrados.

c) Cálculo de los coeficientes de actividad para la nueva mezcla. Ahí hay sin embargo, un rango considerable de elecciones en su uso respecto a la numeración y definición de los grupos que serán usados respecto a la base experimental de los datos que van a ser considerados en un problema dado.

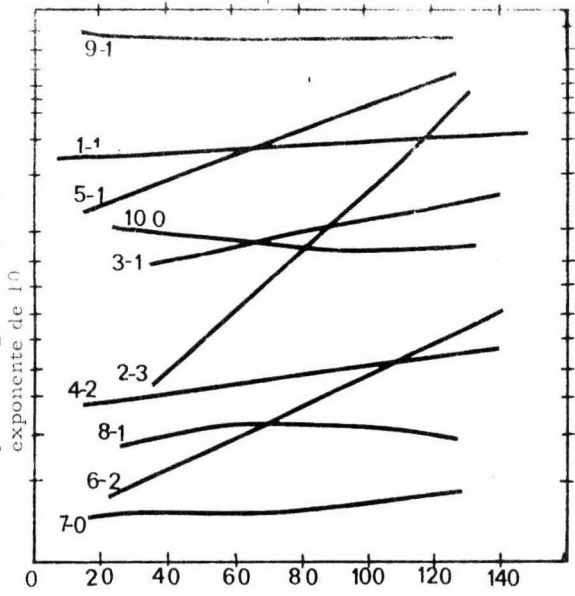
Normalmente, ambos, la interacción y el tamaño de los grupos de una molécula son elegidos de una manera más fácil y mejor como aquellos grupos químicos separables que pueden ser esperados en una base química para interaccionar únicamente y los grupos respectivos -

$\nu_{k,i}$ y ν_i^{FH} , se toman directamente de acuerdo a la constitución de las moléculas.

En base a los puntos anteriores, la acetona podría estar -- constituida por dos grupos de interacción diferentes que son dos grupos metilo y un grupo carbonílico y tres tamaños de grupos. Sin embargo siempre que la consistencia termodinámica de los resultados concuerda, las identidades de grupo y conteo de éstos puede ser asignada en cualquier forma deseada y el tamaño de la cuenta de los grupos no necesita ser la suma de los grupos de interacción contados. Cualquiera de éstas asignaciones deben, por supuesto, ser consistentemente - usadas en la determinación y aplicación de los pares de parámetros. -

La acetona podría ser tratada como un par de grupos metilo y un grupo carbonílico como grupos de interacción y cuatro tamaños de grupos -- (para dar una medida del tamaño real), o dos metilos, un carbón carbonílico como grupos de interacción y cuatro tamaños de grupos. Esto -- proporciona una gran flexibilidad en la conexión o unión de los resultados experimentales; sin embargo como se ilustrará más abajo, se van a hacer proyecciones fuera de un sistema dado, es deseable que se hagan elecciones razonables de grupos así como una numeración basada en la naturaleza de las interacciones parecidas y tamaños de las moléculas que van a ser tratadas.

El nivel del valor está indicado por el segundo dígito como un exponente de 10



TEMPERATURA °C

Curvas	Par de grupos
i/j	K/L
1/2	CH ₂ /OH
3/4	CH ₂ /CO
5/6	CH ₂ /CN
7/8	CH ₂ /O
9/10	CH ₂ /CH
i = a K/L	j = a L/K

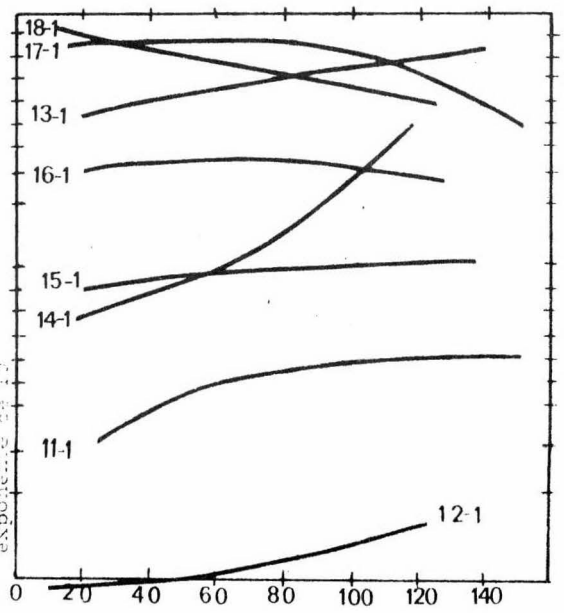
FIGURA 3 A. - Variación de los parámetros por par de -- grupos por la temperatura.

TEMPERATURA °C

Curvas	Par de grupos
i/j	E/L
11/12	CH ₂ /CN
13/14	CH ₂ /OH
15/16	O/OH
17/18	CO/OH
i = a K/L	j = a L/K

FIGURA 3 B. - Variación de los parámetros por par de -- grupos con la temperatura.

El nivel del valor está indicado por el segundo dígito como un exponente de 10



La forma de la ecuación (5) es tal que pueden darse parámetros negativos generalmente logaritmos de números negativos. Como consecuencia solo se considera que tienen significado los parámetros positivos. La situación puede dar lugar a asignaciones de grupos dados y otros datos también dados para los cuales solo parámetros negativos pueden conectar a los datos en cuestión. En éstos casos se ha observado que se -- pueden alterar las asignaciones y la numeración para poder obtener -- parámetros positivos.

Formalmente, todos los datos experimentales disponibles restringidos a grupos de interés pueden ser empleados en un problema -- dado para obtener un conjunto de parámetros que proporcionen la mejor conexión para describir el sistema. Un procedimiento alternativo mantiene una cercanía con la base física de las soluciones de la idea de grupos y es generalmente preferible. Esto produce la selección de un conjunto mínimo de sistemas y resultados que darán la mayor sensibilidad y que permitirán, cuando son tratados en una secuencia propia, la evaluación de un par de parámetros. Por ejemplo, para determinar los parámetros para mezclas conteniendo grupos hidroxilo, cianuro y metileno, los dos coeficientes de actividad limitantes en los sistemas -- hexano-metanol, acetonitrilo-hexano y metanol-acetonitrilo pueden ser empleados. La selección de los coeficientes de actividad limitantes -- proporciona el número mínimo de puntos y máximos efectos en los sistemas respectivos; la selección de los sistemas particulares indicados -- proveen medios con las máximas concentraciones de grupos accesibles; tratando el sistema en el orden enunciado, permite la evaluación menos ambigua de los parámetros primero a CH_2/OH , a OH/CH_2 ; entonces -- a CH_2/CN y a CN/CH_2 ; y finalmente a través del uso de éstos a CN/OH -- y a OH/CN .

Dado que los cálculos actuales están relacionados con la expresión (5) el \ln de P queda implícito en los parámetros. Siempre en casos binarios simples, se requiere un proceso iterativo para evaluar los parámetros y los cálculos son tediosos, consecuentemente se hacen indispensables los programas para computadoras de alta velocidad en la evaluación y aplicación de la solución analítica de grupos.

EJEMPLOS ILUSTRATIVOS.

Para ilustrar algunas de las formas en que el método ASOG puede ser empleado y para dar alguna idea de la precisión con la que éste puede ser proyectado, se dan en las figs. de la (4) a la (19) un buen número de comparaciones de datos experimentales y calculados con éste método. Para cada uno de ellos una tabla indica la secuencia de pasos usados en la derivación de los parámetros a lo largo de las líneas generales y fuera de ellas, los datos base (dos puntos, usualmente dos coeficientes de actividad limitantes) para los cuales cada par de parámetros es derivado y los valores de los parámetros usados. El conjunto de grupos y los parámetros dependientes de la temperatura como se muestra en la fig. (3) son comunes a la mayoría de los sistemas que tratan con dichos grupos y son consistentes con todos los ejemplos mostrados.

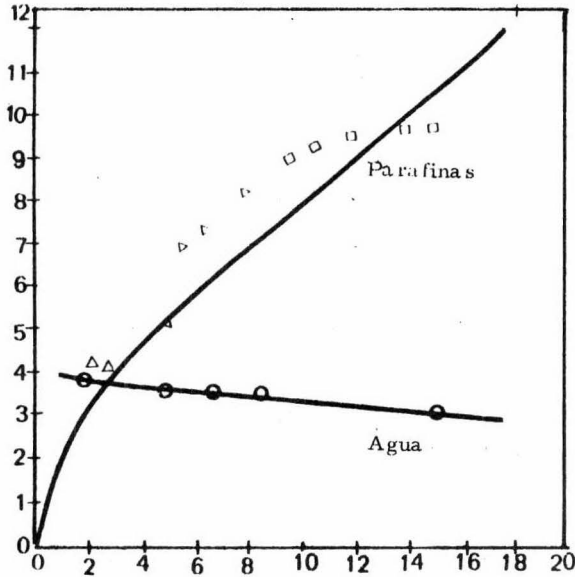
Sin embargo la mayoría de los ejemplos ilustrativos son ya por si mismos ilustrativos.

No. de CARBONOS

- △ 23
- ▽ 24
- 25
- ◇ 26
- 27

Ver fig. 1 para las bases de cálculo

FIGURA 4. - Coeficientes de actividad del sistema binario parafinas - agua a 25° C. Las líneas indican el valor calculado.



METANO

Ver tabla 1 para las bases de cálculo

FIGURA 5. - Relación de los coeficientes de actividad para el sistema binario metanol - agua a 60° C.

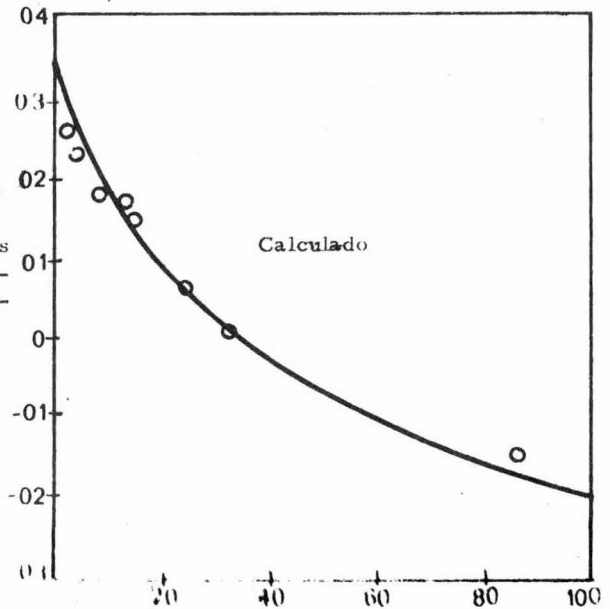


Tabla II. Parámetros para sistemas METANOL-GLICEROL
A 25 GRADOS C.

		DATOS				ASIGNACION	
TEMPERATURA	COMPOSICION:	X	60%	1.52	OH	60%	6%
	GLICEROL	0.73	---			6.0	6.0
		0.37	---			6.0	6.0
	METANOL	0.27	1.34	1.0	1.0		2.0
		0.622	1.18				
	TEMPERATURA	0.0	0.34		1.4		1.0
	GLICEROL	0.0	0.028			6.0	6.0

PARÁMETROS PARA SISTEMAS

	OH	GL	GL
0.02	1.0	0.305	0.353
0.04	0.0147	1.0	1.025
0.08	0.0153	0.021	1.0

TABLA III. PARAMETROS PARA SISTEMAS CETONA-ALCOHOL-AGUA
A 40 GRADOS C.

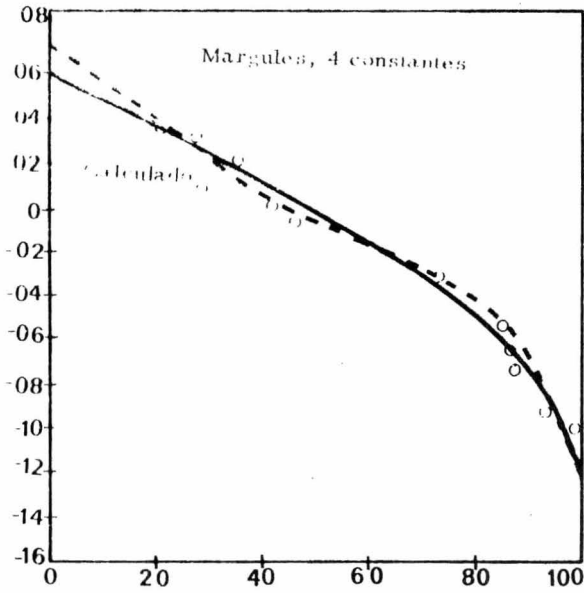
GRUPOS	COMPUUESTOS:	X	DATOS			ASIGNACION	
			GAMA.	CH2	OH	C=O	FH
CH2	HEPTANO	0.0	4.7	7.0			7.0
C=O	ACETONA	0.0	4.9	2.0		1.0	3.0
CH2-							
OH							
CH-	METANOL	0.0	1.78	1.0	1.0		2.0
C=O	MET.ET.CET	0.0	2.13	3.0		1.0	4.0
	AGUA			0.0	1.4		1.0

	MATRIZ DE PARAMETROS		
	CH2	OH	C=O
CH2	1.0	0.305	1.333
OH	0.0147	1.0	0.668
C=O	0.0503	0.840	1.0

Sistemas Parafinas-Alcoholes-Agua.

Las curvas calculadas para los ejemplos en las figs. (4) -- hasta la (6) están basadas en el par de parámetros simples $\text{CH}_2\text{-OH}$ -- mostrados en la fig. (3) (ver tabla I). La molécula de agua es, sin embargo, tratada como 1.4 veces la interacción de los grupos hidroxilo y 1.0 el tamaño del grupo. Los grupos integradores tienen su fundamento de una manera empírica de las posibilidades de interacción algo diferentes del agua y grupos alcohólicos hidroxilo simples y evitan la determinación de un conjunto especial de parámetros para la interacción de la molécula del agua.

Se podrían hacer algunos perfeccionamientos si se hiciera una distinción entre los grupos metilo y metileno de una manera similar, particularmente si se van a hacer proyecciones en un rango amplio a través de series homólogas partiendo de datos base para un homólogo simple. Este refinamiento no se presenta aquí.



HEPTANO % mol

Ver tabla I para las bases de cálculo

FIGURA 6.- Relación de los coeficientes de actividad para el sistema binario n-heptano - butanol a 50° C.

METANOL % mol

Ver tabla II para las bases de cálculo

Base 3-OH, 3CH₂ (tabla I)

Base 27-OH, 3CH₂ (tabla I)

FIGURA 7.- Coeficientes de actividad para el sistema binario metanol - glicerol a 25° C. (O) y a 50° C. ()

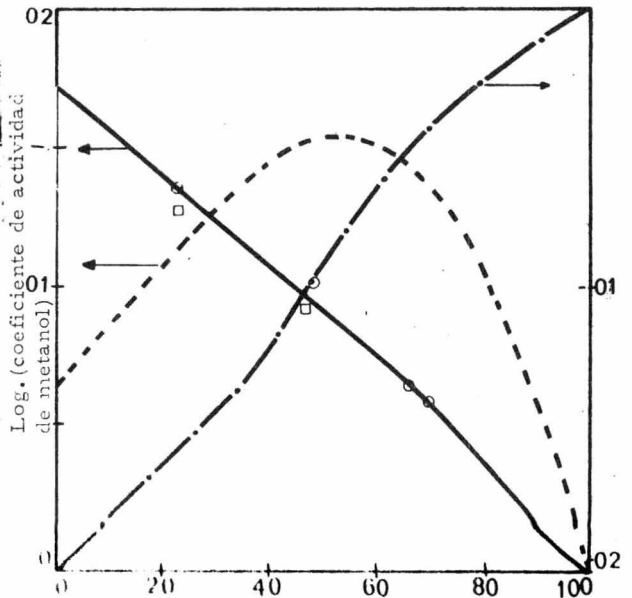
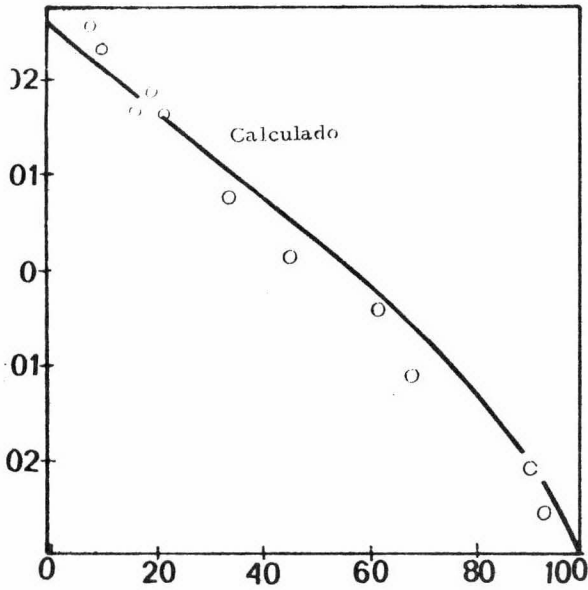


TABLE IV. PARAMETROS PARA SISTEMAS ETHER-ALCOHOL-AGUA
A 60 GRADOS C.

GRUPOS	COMPUSTOS:	X	DATOS			ASIGNACION	
			GAMA.	CH2	OH	-O-	PH
CH2-OH	NO	0.0	1.1	7.0			7.0
	ETHER-DIET.	0.0	1.1	4.0		1.0	7.0
CH2-OH OH-O	ETHER-DIET.	0.0	2.42	4.0		1.0	5.0
	ETANOL	0.0	3.25	2.0	1.0		4.0
CALC.	AGUA				1.4		1.0
	DIOXANO	---	---	4.0		2.0	6.0
	METILAL	---	---	3.0		2.0	5.0
	METANOL	---	---	1.0	1.0		2.0

MATRIZ DE PARAMETROS

	CH2	OH	-O-
CH2	1.0	0.305	1.711
OH	0.0147	1.0	0.355
-O-	0.341	1.03	1.0



ACE TONA %mol

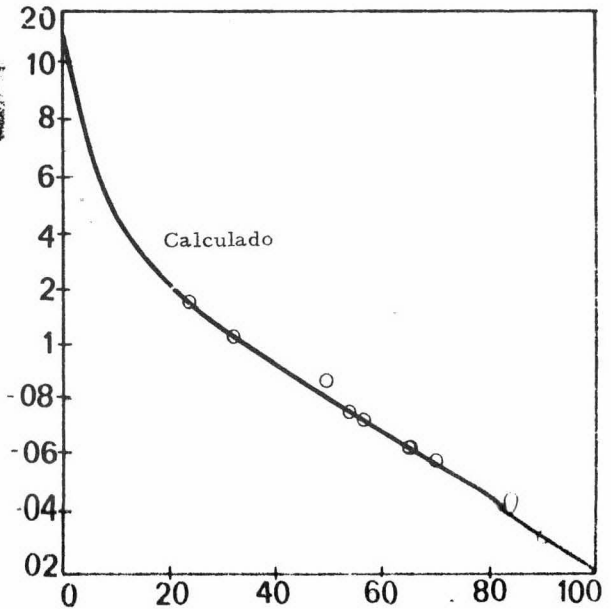
Ver tabla III para las bases de cálculo

FIGURA 8.- Relación de coeficientes de actividad para el sistema acetona - metanol a 60° C.

ACE TONA %mol

Ver tabla III para las bases de cálculo

FIGURA 9.- Relación de coeficientes de actividad para el sistema acetona - agua a 60° C



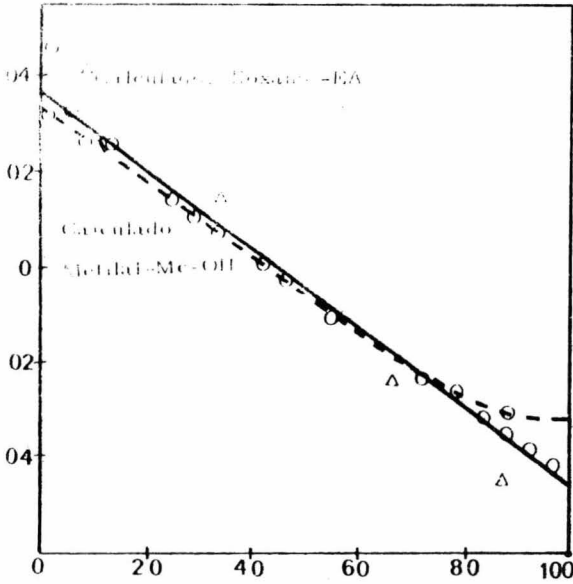
Resulta evidente a partir de las figuras, el conjunto simple de parámetros de los grupos metileno-hidroxilo que dichos parámetros son claramente adecuados en la predicción de los coeficientes de actividad en mezclas de parafinas, agua y alcoholes simples. Este no es el caso, sin embargo, para sistemas que contengan glicol o glicerol que tienen la única posibilidad de formar cadenas de asociación en -- desacuerdo con su similaridad formal hacia el metanol en una base de concentración de grupos; ha sido afortunadamente mostrado previamente que el glicerol puede ser manejado con éste par de parámetros haciendo un ajuste en la concentración de hidroxilos a valores efectivos, pero, como se indicó en la fig. (7) éste procedimiento no es efectivo para glicerol. Sin embargo no es importante, como se indica en la fig (7) también, la definición de un grupo especial de hidroxilo gliceról*í*co y la determinación de los parámetros asociados de los datos del metanol-glicerol prueban dar una buena representación del sistema. En adición , los parámetros también suministran estimaciones satisfactorias para el sistema agua-glicerol-alcohol de una manera general, para éste caso, en ausencia de datos apropiados la determinación de un par simple de parámetros como se recomienda, los datos de la fig. (7) y la tabla II fueron usados para generar simultaneamente dos pares de parámetros, metileno-hidroxilo glicólico e hidroxilo simple-hidroxilo glicólico.

TABLE V. DETERMINACION DE PARAMETROS PARA SISTEMAS AGUA NITRILU A 75 GRADOS C.

COMPUESTOS	COMPUESTOS:	X	DATOS			ASIGNACION	
			GAMA.	CH2	CH	CN	OH
2-OH	ACETONITR.	0.079	11.14	31.0		1.0	
2-OH	ACRILONITR	0.083	1.087	1.0	1.0	1.0	
2-OH	ACETONITR.	0.142	4.126				
2-OH	AGUA	0.144	4.04				1.4

MATRIZ DE PARAMETROS

	CH2	CH	CN	OH
CH2	1.0	0.825	0.445	0.315
CH	1.17	1.0	0.0338	0.680
CN	0.047	0.385	1.0	0.291
OH	0.0215	0.025	0.549	1.0



ALCOHOL % mol

Metilal-metanol

Dioxano-etanol

Ver tabla IV para las bases de cálculo

FIGURA 10. - Coeficientes de actividad para dieteres - alcoholes.

ETER % mol

Límites de miscibilidad

Ver fig. 3 para las bases de cálculo

FIGURA 11. - Actividades - límites de miscibilidad para el sistema - éter dietílico - agua a 23° C.

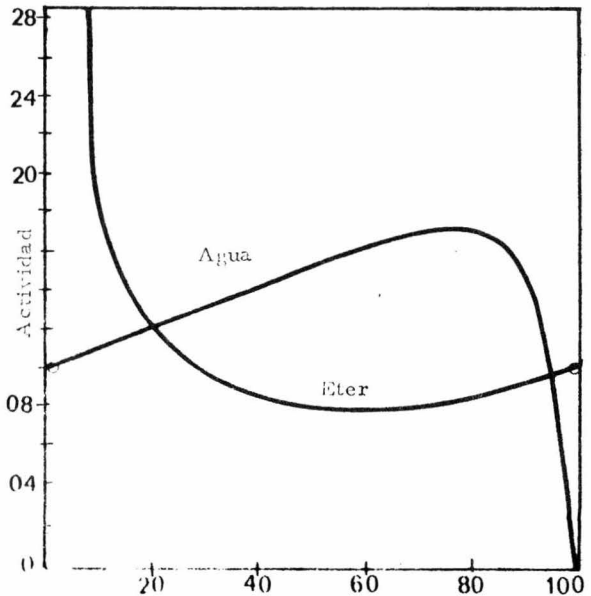
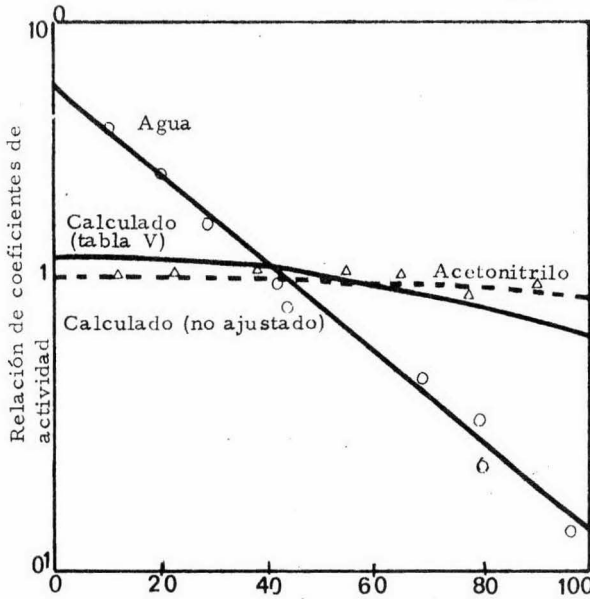


TABLA VI. COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA EL SISTEMA
ACRILONITRILO-ACETONITRILO-AGUA A 75 G.C.

TEMP.	COMPUESTOS	MOL.	CALC.	EXP.
75.3	ACRILONITRILO	0.014	3.259	4.34
	ACETONITRILO	0.255	2.698	2.73
	AGUA	0.731	1.153	1.31
75.3	ACRILONITRILO	0.038	2.009	2.72
	ACETONITRILO	0.427	1.723	1.60
	AGUA	0.535	1.496	1.65
75.0	ACRILONITRILO	0.081	1.884	2.196
	ACETONITRILO	0.407	1.650	1.59
	AGUA	0.512	1.560	1.59
74.4	ACRILONITRILO	0.293	1.119	1.19
	ACETONITRILO	0.550	1.076	1.075
	AGUA	0.157	3.912	3.056

* TABLA V



ACETONITRILLO % mol

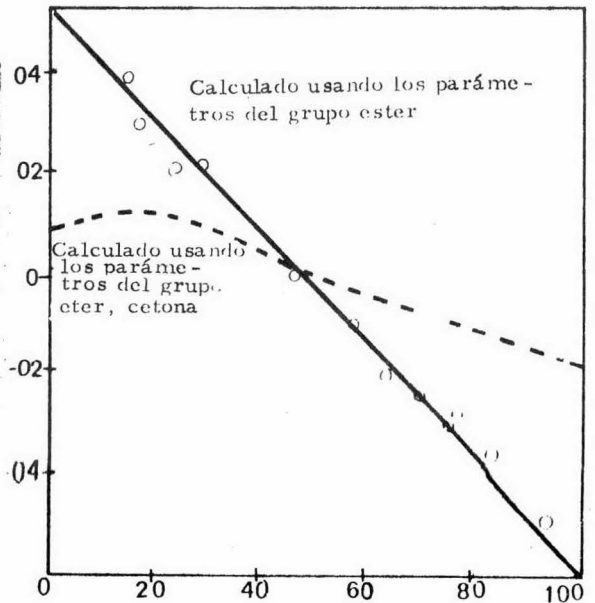
FIGURA 12. - Relación de -- coeficientes de actividad para acetonitrilo en acrilonitrilo y en agua a 75^o C.

ACETATO de METILLO % mol

Ver tabla VII para las bases de cálculo

Ver tablas III y IV para las bases de cálculo

FIGURA 13. - Relación de -- los coeficientes de actividad para el sistema acetato de -- metilo - metanol a 50^o C.

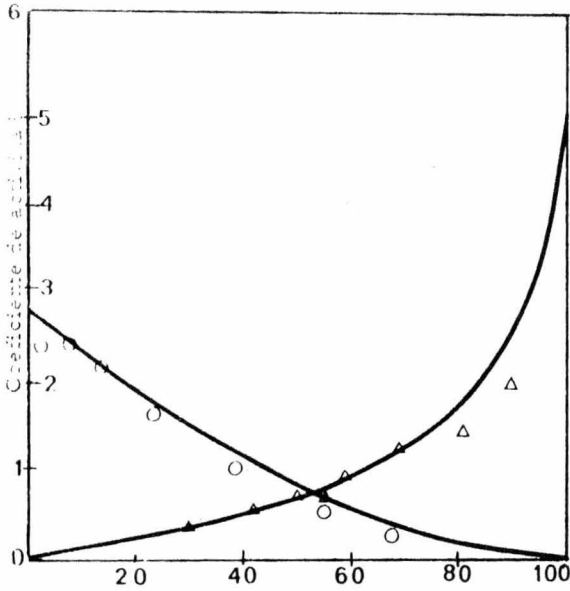


ANEXO VII. ASIGNACION DE PARAMETROS PARA SISTEMAS
ESTER-ALCOHOL A 50 GRADOS C.

SISTEMA	COMPUESTOS:	GAMA	DATOS			ASIGNACION	
			CH2	COO	OH	FH	
CH2-CH							
CH2-COO	PROP. FORM.	0.098	1.91	3.0	3.0		6.0
	HEXANO	0.502	---	6.0			6.0
	DECANO	0.1	1.81	10.0			10.0
	ETIL. PROPIL	0.9	---	5.0	3.0		8.0
CH2-CH	ACET. DE ME	0.0	3.16	2.0	3.0		5.0
	METIL. OH	0.0	3.16	1.0		1.0	2.0

MATRIZ DE PARAMETROS

	CH2	COO	OH
CH2	1.0	0.072	0.305
COO	1.094	1.0	1.1179
OH	0.0157	0.165	1.0



TOLUENO % mol

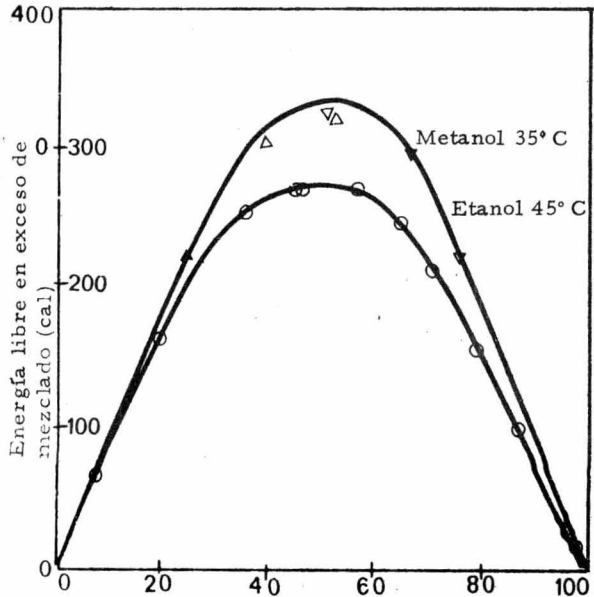
Ver tabla VIII para las bases de cálculo

FIGURA 14.- Coeficientes de actividad para el sistema tolueno - Alcohol ISO - amílico a 80° C.

ALCOHOL % mol

Ver: tabla IX para las bases de cálculo

FIGURA 15.- Energía libre de mezclado en exceso para el sistema metanol - etanol - con tetracloruro de carbono.



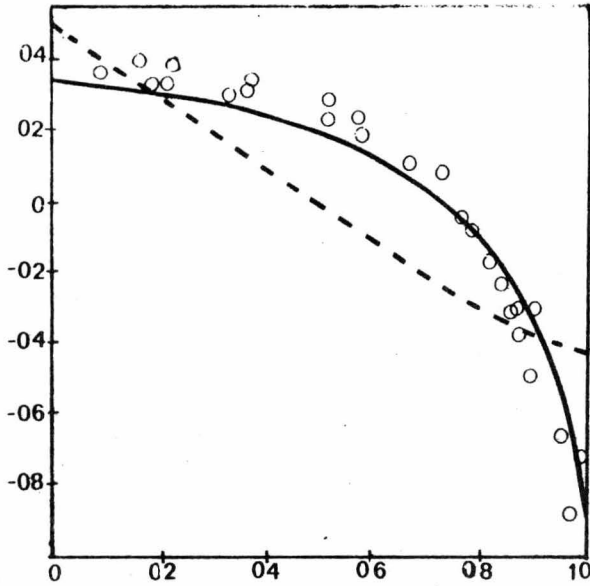
Sistemas Alcohol-Parafina-Agua-Cetonas.

La incorporación de los parámetros del grupo carbonilo-cetónico con los parámetros anteriores metileno-hidroxilo se ilustran en la tabla III. Se ha hecho una excelente representación en un rango total para los sistemas metanol-acetona y agua-acetona en las figs. (8) y (9).

Sistemas Alcohol-Parafina-Agua-Eter.

La inclusión de los parámetros para el grupo eter con los parámetros anteriores metileno-hidroxilo se ilustra en la tabla IV. El conjunto resultante de proyecciones satisfactorias para el sistema binario etanol-eter dietílico sobre el rango completo de concentraciones. El uso de los parámetros para el sistema mono-eter para ejecutar proyecciones con el grupo dieter está incluido. Como se muestra en la fig. (10), el sistema binario dioxano-etanol puede ser razonablemente bien calculado; otros cálculos adicionales usando parámetros para grupos simples en el cálculo de coeficientes de actividad para componentes polifuncionales han demostrado buenos resultados con datos para hexano en etanol-epoxi pero no son muy buenos los resultados obtenidos para los datos de hexano-dioxano.

En adición a éstos casos, las curvas de actividad proyectadas en el sistema eter dietílico-agua mostradas en la fig. (11) indican una región inmisible y da intermiscibilidades aproximadas. En relación con esto, es de interés que siempre a través de la expresión de energía libre molecular de Wilson no se pueden predecir dos fases líquidas, su aplicación se hace más fácil proyectando actividades en exceso para una de ellas.



CLOROFORMO % mol

Ver tabla IX para las bases de cálculo

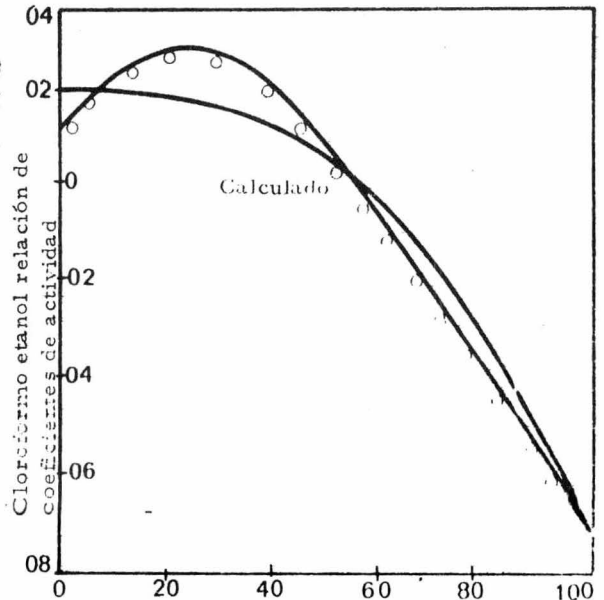
Base de hidrógeno no activo

FIGURA 16.- Relación de --
coeficientes de actividad pa --
ra el sistema de cloroformo
metanol.

CLOROFORMO % mol

Ver tabla IX para las bases de cálculo

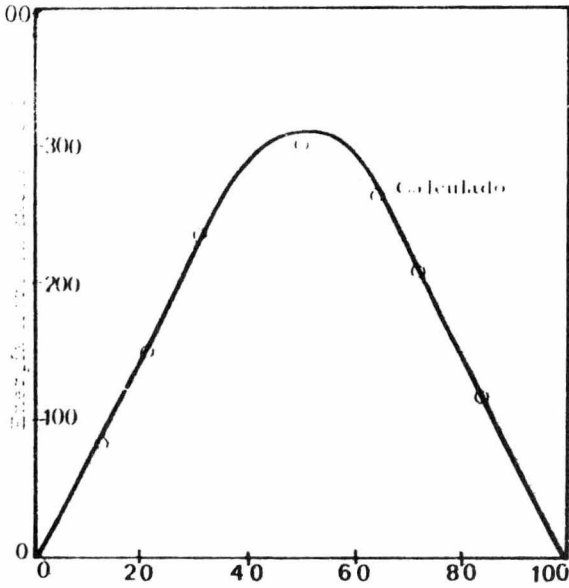
FIGURA 17.- Relación de --
coeficientes de actividad pa --
ra el sistema cloroformo-me
tanol a 35° C.



CUPLA VIII. DETERMINACION DE PARAMETROS PARA SISTEMAS ALCOHOL-AROMATICOS A 80 GRADOS C.

COMPUESTO	COMPUESTOS:	X	DATOS			ASIGNACION	
			GAMA.	CH2	CA	OH	FH
CH2	ACETALDO	0.0	1.6	7.0			7.0
CH2	ETILACET	0.0	1.3		6.0		6.0
CH2	ETANOL	0.0	7.0	2.0		1.0	3.0
CH2	BENCENO	0.0	5.0		6.0		6.0
CH2	ALC. ISO-70	0.0	5.0	5.0			6.0

	MATRIZ DE PARAMETROS		
	CH2	CA	OH
CH2	1.0	0.734	0.32
CA	1.24	1.0	0.534
OH	0.0245	0.045	1.0



HEXANO % mol

A partir de datos experimentales
FIGURA 18. Calor de mezclado en exceso para hexano con perfluoro hexano a 40°C.

DIOXANO % mol

A partir de datos experimentales
Ver tabla X para las bases de cálculo

FIGURA 19. Calor de mezclado en exceso para dioxano con perfluoro heptano y PDF heptano a 40°C.

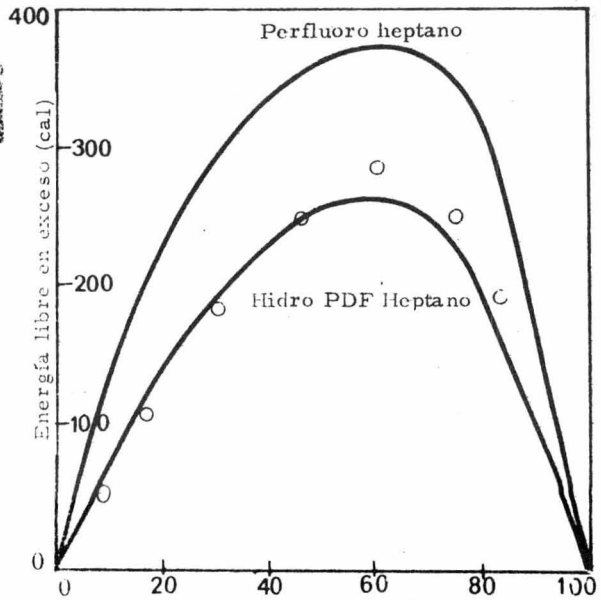
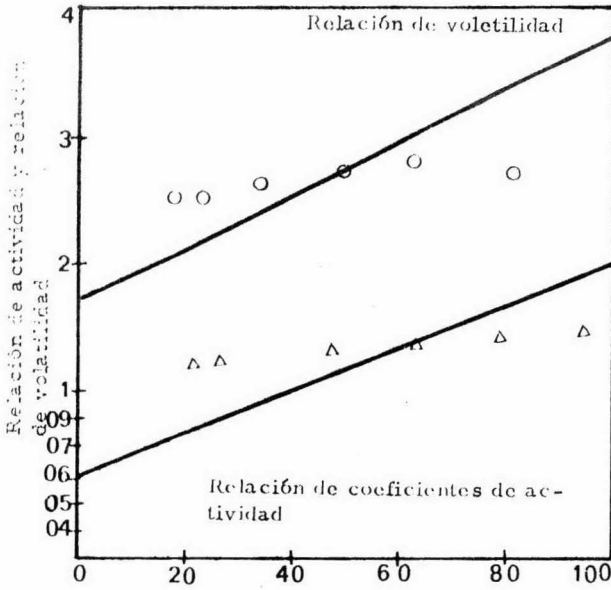


TABLA IX. DETERMINACION DE PARAMETROS PARA SISTEMAS CLORURO A 45-55 GRADOS C.

GRUPOS	COMPUESTOS:	X	DATOS			ASIGNACION		
			GAMA.	CH2	OH	CL	HBH	FH
CH2-OH	CICLOHEXAN	0.0	1.1	4.0	1.0			4.0
	C-CL4	0.0	1.1	1.0		4.0		5.0
OH-CL	METANOL	0.45	1.695	1.0	1.0			2.0
OH-HBH	METANOL	0.0	7.99	1.0	1.0			5.0
	CLOROFORMO	0.0	2.3	1.0		3.0	1.0	4.0
	ETANOL	---	---	2.0	1.0			3.0

MATRIZ DE PARAMETROS

	CH2	OH	CL	HBH
CH2	1.0	0.29	0.837	1.0
OH	0.007	1.0	0.0112	0.0722
CL	1.128	0.591	1.0	1.0
HBH	1.0	5.077	1.0	1.0



XILENO % mol

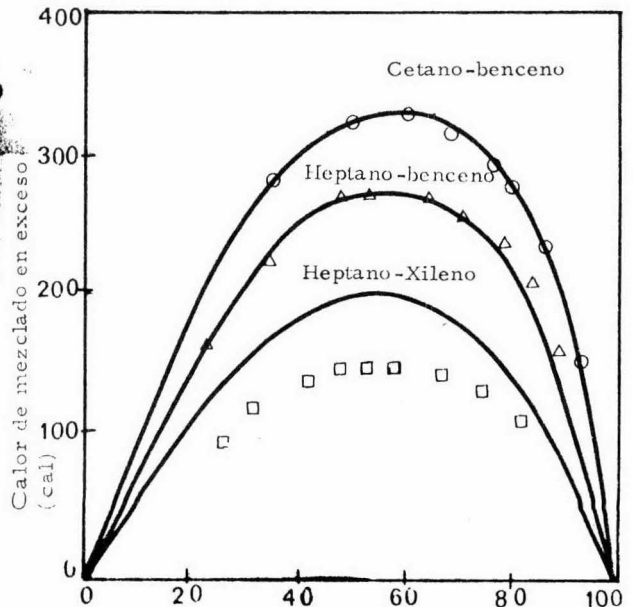
Calculado

Ver tabla XI para bases de extrapolación de temperatura

FIGURA 20.- Relación de coeficientes de actividad y volatilidad para xileno - di - isobutil cetona a 150° C.

AROMATICOS % mol

FIGURA 21.- Calor de mezclado representado por la teoría analítica de solución de grupos.



Sistemas agua-alcohol-nitrilo-olefinas.

Los estudios que implican la adición de pares de parámetros para grupos nitrilo y olefinas a los anteriores para metileno e hidroxilo se resumen en la tabla V. Para un rango total de nuevos parámetros para representar al acetonitrilo-agua y acrilonitrilo-agua-acetonitrilo están resumidos en la tabla VII. La representación resultante fig. (13) del sistema metanol-acetato de metilo es muy buena en todo el rango de concentraciones.

Sistemas de Parafinas-aromáticas-alcohol-agua.

La tabla VIII resume la base para la generación de los parámetros para carbón aromático. La proyección resultante predice el comportamiento del alcohol amílico en tolueno dada en la fig. (14). Correlaciones pasadas que relacionan el comportamiento de aromáticos y olefinas sugieren que los parámetros para carbones aromáticos y olefínicos pueden ser intercambiados para lograr propósitos de aproximación. Para el sistema de alcohol alílico-agua se pueden aproximar de esta manera.

Sistemas Parafina-alcohol-cloruros.

La base para la incorporación de los parámetros del grupo cloruro en la matriz de grupos metileno-hidroxilo está dada en la tabla IX. Un punto conocido simple del sistema metanol-tetracloruro de carbono permite la predicción del rango total del sistema binario - fig. (15) y también una representación razonable para el sistema binario de etanol-tetracloruro de carbono.

Efecto de la temperatura.

Ya que los parámetros tienden a variar en forma sistemática

Tabla X. DETERMINACION DE PARAMETROS PARA FLUORO-COMPUESTOS A 40 GRADOS C.

COMPUESTOS:	X	DATOS			ASIGNACION		FH
		GABA.	CH2	CF2	0	HBH	
CICLOHEXAN	0.0	2.69	6.0				4.0
BICXANO	0.0	2.48	4.0		2.0		4.65
SEALCO	0.54	1.65	6.0				6.0
HEPT. HEXAN	0.46	1.65		18.0			9.8
HEPT. HEPT.	0.0	4.5		21.0			11.4
DICXANO	0.0	4.0					
HEPT. H	0.47	1.47		21.0			11.4
DICXANO	0.53	1.47	4.0		2.0		4.65

MATRIZ DE PARAMETROS

	CH2	CF2	0	HBH
CH2	1.0	0.424	0.00153	1.0
CF2	1.541	1.0	0.604	1.0
0	0.495	0.334	1.0	0.0015
HBH	1.0	1.0	3.126	1.0

TABLA XI. DETERMINACION DE PARAMETROS PARA MEZCLAS AROMATICO - CETONAS.

GRUPOS	COMPUESTOS:	X	DATOS			ASIGNACION		
			GAMA.	TEMP	CH2	CA	C=O	FH
H2 =O	HEPTANO	0.0	7.1	25.0	7.0			7.0
		0.0	4.7	60.0				
H2	ACETONA	0.0	6.9	25.0	2.0		1.0	3.0
		0.0	4.9	60.0				
	HEPTANO	0.0	2.05	25.0	7.0			
		0.0	1.73	60.0				
A =O	BENCENO	0.0	1.56	25.0		6.0		6.0
		0.0	1.40	60.0				
	BENCENO	0.0	1.50	25.0		6.0		6.0
		0.0	1.44	60.0				
ALC.	ACETONA	0.0	1.58	25.0	2.0		1.0	3.0
		0.0	1.505	60.0				
	XILENO	0.0	1.12	60.0	2.0	6.0		8.0
	D.ISO-BU.C	0.0	1.20	60.0	8.0		1.0	9.0

MATRIZ DE PARAMETROS
TEMP

	MATRIZ DE PARAMETROS			
	G.C.	CH2	CA	C=O
CH2	25.0	1.0	0.705	0.899
	60.0	1	0	0.33
	150.0	1.0	0.66	2.10
CA	25.0	1.24	1.0	1.418
	60.0	1.266	1.0	1.578
	150.0	1.52	1.0	1.9
C=O	25.0	0.0480	0.144	1.0
	60.0	0.0503	0.162	1.0
	150.0	0.075	0.21	1.0

con la temperatura fig. (3), resulta difícil extrapolarlos sobre rangos amplios de temperatura. Por supuesto, las interpolaciones son -- más seguras. Un ejemplo de la imprecisión de los resultados usando -- una extrapolación de temperatura grande se muestra en el sistema xile no-di-iso-butileno, aquí, los parámetros de la fig. (3) apareados con parámetros para sistemas carbón aromático-carbonilo a partir de aceto na-benceno predicen el comportamiento a 25 y 60°C adecuadamente. -- Extrapolando los parámetros a 150°C, sin embargo, da una proyección -- bastante pobre que se muestra en la fig.(20), y da coeficientes de ac tividad menores que la unidad.

En general, respecto a los calores de solución, se muestra -- ron algunas particularidades inicialmente para correlacionar la inter acción de grupos de calores de mezclado y una aplicación de la corre lación de solución analítica de grupos (sin términos de tamaño), po dría esperarse que fuera útil. Los calores de mezclado para cetona - benceno, heptano-benceno y heptano-xileno basados en parámetros de ca lor derivados de 311 cal/mol al máximo en el sistema cetona-benceno -- se muestran en la fig. (21). El resultado es bueno excepto para el ca so xileno-heptano en el que la substitución de los núcleos-bencénicos pueden ser importantes. Sin embargo, es probable que se puedan desa rrollar correlaciones independientes de los calores de mezclado por -- un método de solución analítica de grupos que daría una base para pro yectar calores de mezclado y efectos de temperatura.

CAPITULO III

PROGRAMACION DEL EQUILIBRIO.

Las propiedades termodinámicas de un sistema en equilibrio puede estar completamente determinado si se han establecido las N variables independientes en donde N es el número de componentes en el sistema. Sin embargo en la práctica es útil determinar un número mayor de variables. Algunas de las más usuales son la presión, la temperatura y las N composiciones ya sea en la fase líquida o vapor. Se tienen por lo tanto $2N + 2$ variables y solamente N de ellas pueden estar dadas de una manera independiente, las $N + 2$ restantes deben ser determinadas resolviendo las N relaciones de equilibrio con las dos relaciones estequiométricas. Una solución eficiente de estas ecuaciones complejas puede estar basada en el uso de técnicas matemáticas apropiadas por medio de computadoras digitales de alta velocidad. En éste capítulo se da la implementación de las relaciones termodinámicas tratadas en el capítulo anterior junto con los procedimientos matemáticos para resolver las variables no conocidas en un sistema líquido-vapor en equilibrio. Se pueden usar otros procedimientos sin embargo aquí se presenta uno ya desarrollado y plenamente probado.

En la práctica se presentan dos problemas fundamentales en el diseño y simulación de columnas de separación que son los puntos de rocío y burbuja. En el caso del punto de burbuja se conocen la presión y la composición en la fase líquida; se ha de calcular entonces la temperatura y la composición en la fase vapor. En el caso del punto de rocío se conocen la presión y la composición en la fase vapor y se de

sea la temperatura y la composición en la fase líquida. Existen dos problemas de menor importancia que son aquellos en los que se conocen la temperatura y uno de los conjuntos de composición ya sea el de la fase líquida o el de la fase vapor y lo que se va a calcular es la presión y el conjunto de composiciones que no se conoce. Actualmente los programas de separación calculan la relación de equilibrio definida por la siguiente relación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \checkmark$$

especificando un número excesivo de condiciones: La composición de una fase y ambas, presión y temperatura. Técnica que puede ser modificada para incorporar éstos programas en los ya existentes para columnas de destilación incluyendo las correlaciones termodinámicas propias para el comportamiento no-ideal en las fases líquida y vapor descritas anteriormente.

La solución de cada uno de los cuatro problemas mencionados implica las mismas variables termodinámicas y las mismas relaciones. Esto es solo en cuestión de cálculo ya que las técnicas particulares de convergencia son diferentes en cada caso. Es pues conveniente programar cuatro subrutinas principales para efectuar cada uno de éstos cálculos.

Las N ecuaciones generales de equilibrio se fundamentan en la igualdad de las fugacidades en las fases líquida y vapor para cada uno de los N componentes que intervienen en la mezcla:

$$f_i^V = f_i^L \quad . . . (1)$$

en donde para la fase líquida se tiene:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{O(PO)} \exp \frac{P \bar{v}_i^L}{RT} \dots (2)$$

y para la fase líquida se tiene:

$$f_i^V = \psi_i y_i P \dots (3)$$

Las dos relaciones estequiométricas son las siguientes:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \dots (4)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \dots (5)$$

Las cuatro variables termodinámicas son el coeficiente de actividad γ_i ; la fugacidad en el estado de referencia $f_i^{O(PO)}$; el volumen molar parcial de líquido \bar{v}_i^L y el coeficiente de fugacidad en la fase vapor ψ_i . Estas variables se calculan con las ecuaciones -- planteadas en el capítulo anterior.

Dado que el cálculo de éstas variables es el mismo en los -- cuatro casos, se han elaborado cuatro módulos de computación para -- ellas, siendo solamente el orden de cálculo el que varía en cada uno de los cuatro problemas.

Antes de discutir las cuatro subrutinas de cálculo para los -- puntos de rocío y burbuja, se hará una descripción de los métodos de -- las subrutinas comunes a las cuatro principales.

SUBROUTINAS.

La discusión de las subrutinas no está encaminada a dirigir -- el modelo que cualquier ingeniero de proceso deberá tomar sino que -- está hecha solo para dar una idea de lo que se calcula en cada etapa -- de la solución total de un problema específico. Esta breve discusión -- se ilustra con el diagrama de flujo de cada una de las subrutinas -- escritas en FORTRAN.

SUBROUTINA RSTATE.

Esta subrutina calcula la fugacidad de referencia en la fase líquida $f_i^O(PO)$ y el volumen molar parcial \bar{v}_i^L para cada uno de los componentes en la mezcla. Para componentes subcríticos ($T < T_c$), ésta subrutina calcula la fugacidad de líquido saturado corregido a presión cero $f_i^O(PO)$ y el volumen molar de líquido del componente puro \bar{v}_i^L , ambos son funciones únicamente de la temperatura. Para componentes subcríticos el volumen molar líquido se usa como una aproximación del volumen molar parcial para corregir la fugacidad del componente puro a la presión del sistema. El volumen molar de líquido puro se usa también en el cálculo de los coeficientes de la ecuación de Wilson. A régimen isotérmico, RSTATE solo es llamada una vez; a régimen isobárico debe ser llamada varias veces, cada vez con una temperatura diferente.

Para componentes supercríticos ($T > T_c$) se ha elegido el uso de dos caminos termodinámicos diferentes dependientes de que tanto excede la temperatura del sistema a la temperatura crítica del componente. Si la temperatura reducida no es muy grande respecto a la unidad, el componente puede ser tratado como un líquido hipotético o pseudo-condensable, para el cual se usa la convención simétrica en relación a los coeficientes de actividad. La fugacidad de referencia se calcula por extrapolación y en éste caso el volumen molar parcial es un estimado del volumen molar parcial a dilución infinita. Sin embargo si la temperatura reducida es alta, el componente es tratado como no condensable usandose entonces la convención no simétrica para el cálculo de los coeficientes de actividad. La fugacidad de referencia en éste caso es la constante de Henry para dicho componente en un di-

solvente de referencia elegido, mientras que el volumen molar parcial en una mezcla multicomponente es una función de los volúmenes parciales binarios experimentales a dilución infinita. Antes de usar el programa se ha de definir cuales de los componentes deberán ser tratados -- como no condensables usando la convención no simétrica y cuales como condensables usando para ello la convención simétrica ya sea como líquidos hipotéticos o como subcríticos.

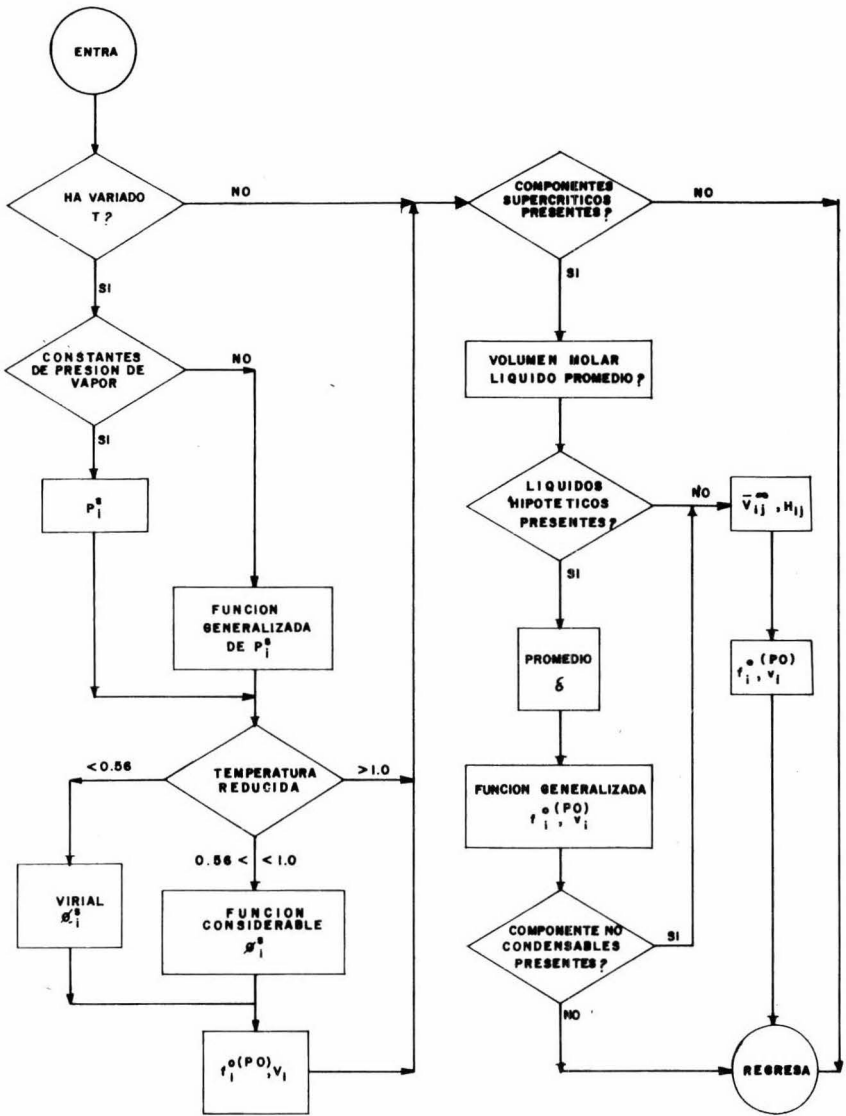


DIAGRAMA DE PROCESO DEL MODULO **RSTATE**

SUBROUTINAS ACTCO1 Y ACTCO2.

El propósito de éstas subrutinas es el cálculo de los coeficientes de actividad de la fase líquida γ_i . Es posible tener varias versiones para cada una de las ecuaciones tales como las de Margules, Van Laar y Wilson pudiendo ser ésta última por grupos o por moléculas sin embargo el uso de los módulos principales es el mismo. Los coeficientes de actividad de líquido se han definido anteriormente de manera que sean rigurosamente independientes de la presión y no son función de la composición en la fase vapor. Dichos coeficientes son función de la composición en la fase líquida y usualmente de la temperatura. Sin embargo en algunos casos tales como en las ecuaciones de Wilson los parámetros de la ecuación están expresados como una función de la temperatura, ya que en algunas ecuaciones como en la de Van Laar, las constantes se pueden considerar como independientes de la temperatura o pueden variar de una manera empírica con ésta si se dispone de datos que garanticen dicha dependencia.

Como se ha mencionado anteriormente, en el presente trabajo se pueden manejar de manera independiente los dos módulos ACTCO para el cálculo de los coeficientes de actividad en la fase líquida γ_i usando la ecuación de Wilson por moléculas o bien por grupos. Se recomienda especialmente el último dado que las características propias del mismo le confieren mayor generalidad y lo hacen mucho más flexible debido a que se puede armar un número mayor de moléculas y con esto también un número mayor de sistemas en equilibrio con una cantidad bastante menor de datos siempre y cuando se disponga de parámetros de Wilson para los grupos que intervengan en las moléculas de los componentes del sistema.

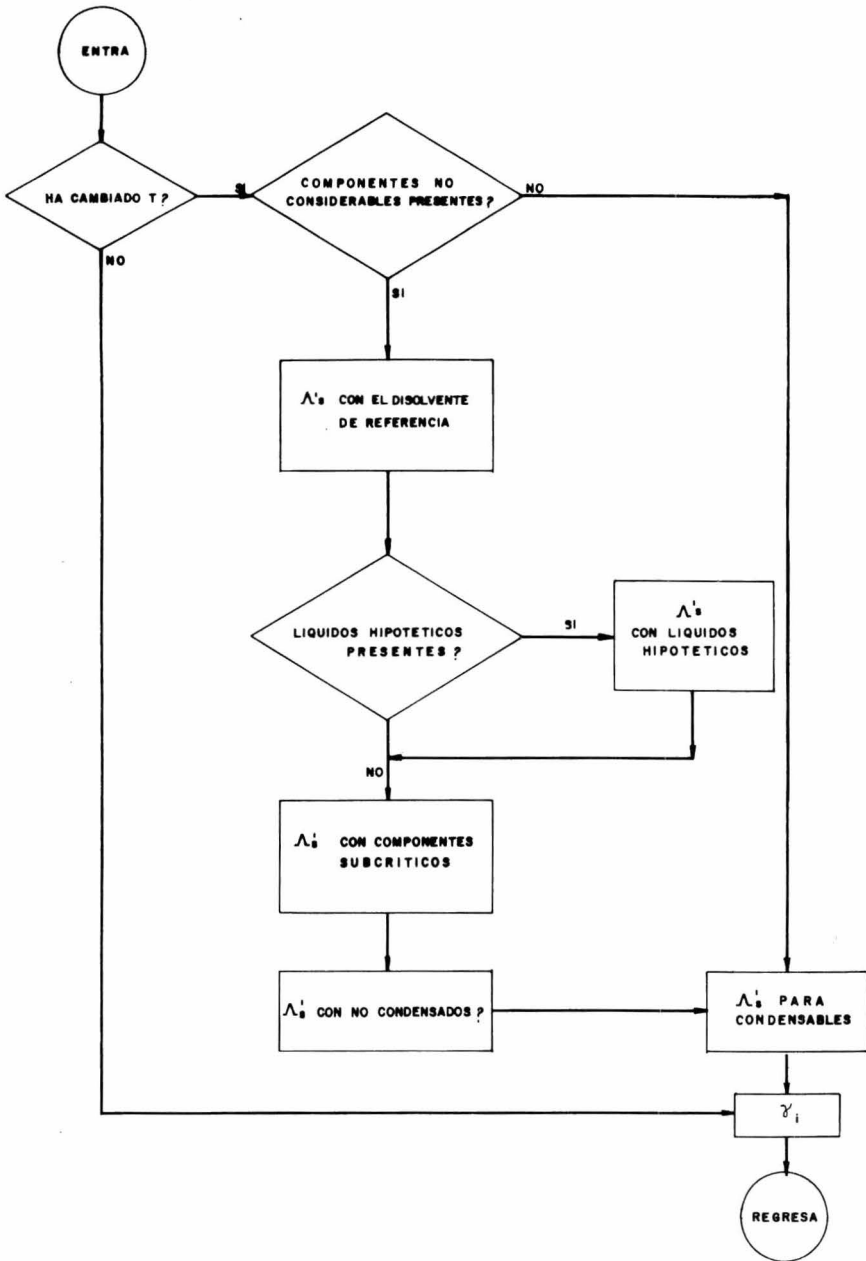


DIAGRAMA DE PROCESO DEL MODULO **ACTCOW**

SUBROUTINA PHIMIX.

Esta subrutina mediante una ecuación de estado calcula los coeficientes de fugacidad φ_i para la fase vapor. Esta variable es función de la temperatura, de la presión y de la composición en la fase vapor. PHIMIX deberá ser llamada por los módulos principales cada vez que haya una nueva estimación de las variables manipuladas aquí y que son la temperatura, la presión o la composición en la fase vapor. Sin embargo para cambios relativamente grandes de temperatura, presión o composición en fase vapor generalmente trae consigo variaciones muy pequeñas para φ_i circunstancia que favorece y facilita el uso de algoritmos de convergencia eficientes.

En ésta subrutina se usa como ecuación de estado exclusivamente la virial para la fase vapor aunque en principio se pueda usar cualquiera otra, las razones de ello se encuentran tratadas en el capítulo anterior soportadas fundamentalmente por su rango de aplicación. Dado que en ésta subrutina se calcula φ_i a partir de los coeficientes viriales B_{ij} que son dependientes de la temperatura solamente, se dispone de otro módulo de cálculo independiente para calcular los coeficientes viriales.

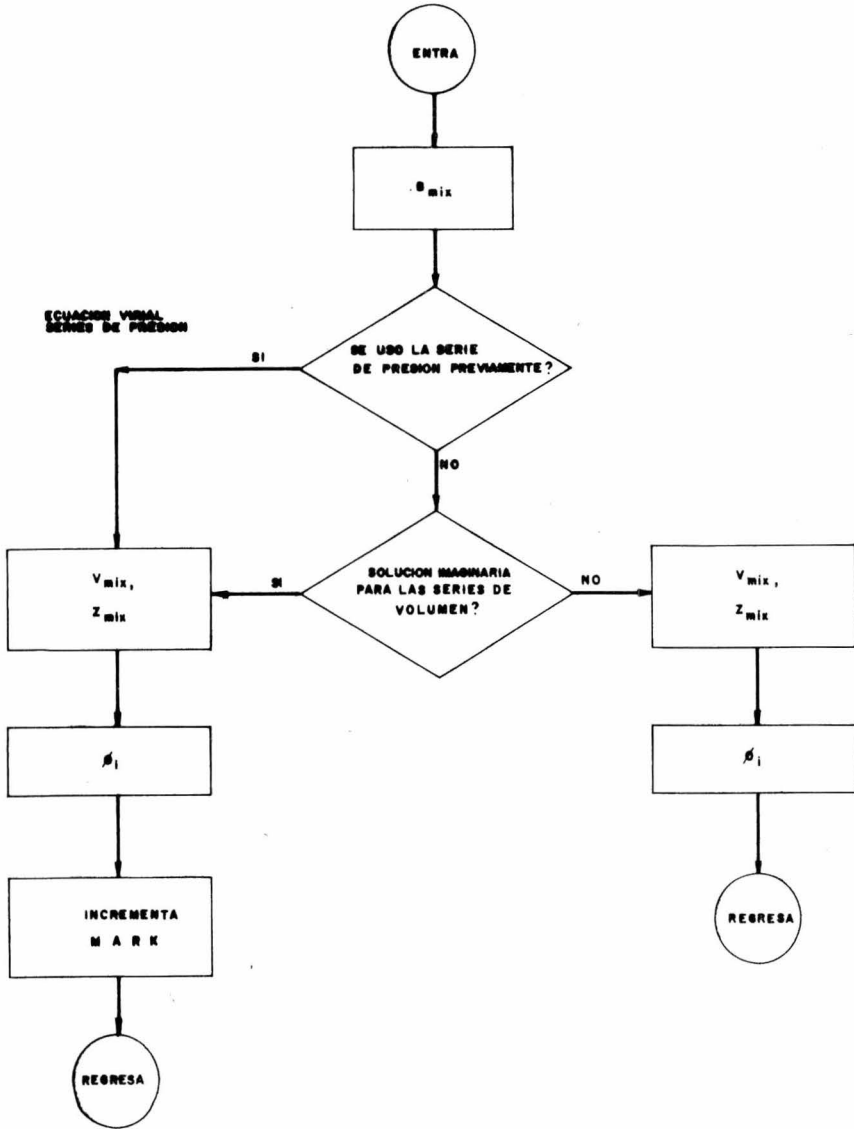


DIAGRAMA DE PROCESO DEL MODULO **PHIMIX**

SUBROUTINA VIRIAL.

Esta subrutina es llamada solo por la subrutina PHIMIX que emplea la ecuación virial. Aquí se calculan los coeficientes viriales B_{ij} para todos los pares posibles de componentes puros como una función de la temperatura solamente. Esto puede ser hecho bien por interpolación de datos ya existentes o de una forma más amplia mediante alguna técnica que implique la ley de los estados correspondientes. Los métodos escogidos aquí son los mismos que se han discutido en el capítulo anterior.

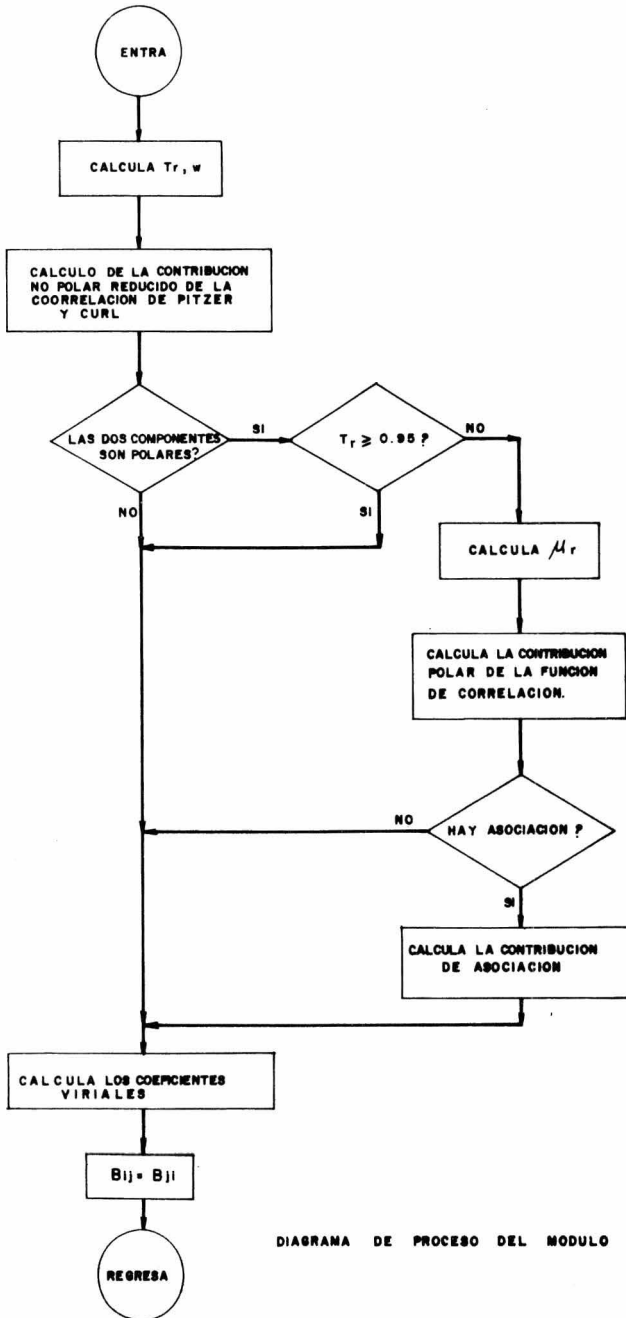


DIAGRAMA DE PROCESO DEL MODULO **VIRIAL**

SUBROUTINA READING.

Esta subrutina lee toda la información requerida. Esto incluye no solo el número de componentes y el nombre de cada uno de ellos sino que además lee sus propiedades físicas tales como constantes críticas, factor ascéntrico, constantes de presión de vapor, volúmenes molares líquidos, etc. . Posteriormente dependiendo del tipo de cálculo para los coeficientes de actividad, se leen los parámetros característicos binarios de Wilson por moléculas o los tamaños de moléculas con sus correspondientes índices de identificación dentro de la matriz que se encuentra en forma de DATA para los diferentes grupos.

Sin embargo las variables independientes para cada caso en particular tales como la presión, temperatura y composiciones se leen dentro de cada módulo principal.

SUBROUTINA IMPRE.

Esta subrutina es llamada solamente por cualquiera de los cuatro módulos principales, su propósito es calcular la relación de equilibrio definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad . . . \text{ (ecuación clave) .}$$

así como la presentación adecuada de los resultados. Es pues evidente que solo ha de ser llamada una sola vez y es precisamente al final del cálculo de un problema específico es decir cuando se la logrado la convergencia completa del mismo dentro de cualquiera de los módulos principales.

SUBROUTINAS PRINCIPALES.

La solución de los cuatro problemas de puntos de rocío y burbuja se resuelven mediante el uso de cuatro módulos principales de cálculo. Cada uno de éstos es completamente independiente de los otros tres pero puede ser fácilmente modificado para ser incluido en cualquier programa de diseño o simulación de procesos.

SUBROUTINA BUBLT.

Este es el módulo principal para el cálculo del punto de burbuja en una mezcla multicomponente. Las variables independientes conocidas en éste caso son la presión y las fracciones mol en la fase líquida; el módulo calcula los valores de equilibrio de las variables dependientes que son la temperatura y la composición en la fase vapor.

Para calcular las incógnitas en tal caso, las ecuaciones que deberán ser resueltas son las N ecuaciones de equilibrio, $ec(1)$ y la relación estequiométrica $\sum_{i=1}^N y_i = 1$. Debido a la naturaleza de las variables, el cálculo es mucho más sensible a la temperatura que a la composición en la fase vapor. Por lo tanto la solución del sistema simultáneo se lleva a cabo fijando primero una temperatura y mediante un método iterativo se calculan las fracciones mol a dicha temperatura. La diferencia de la suma de las fracciones mol respecto a la unidad se usa para obtener los nuevos valores de la temperatura hasta que la suma es virtualmente igual a 1.0. Con ésta técnica se ha minimizado el número de cálculos y por tanto el tiempo de computadora.

La técnica puede ser expresada en términos de un diagrama de flujo en la siguiente figura:

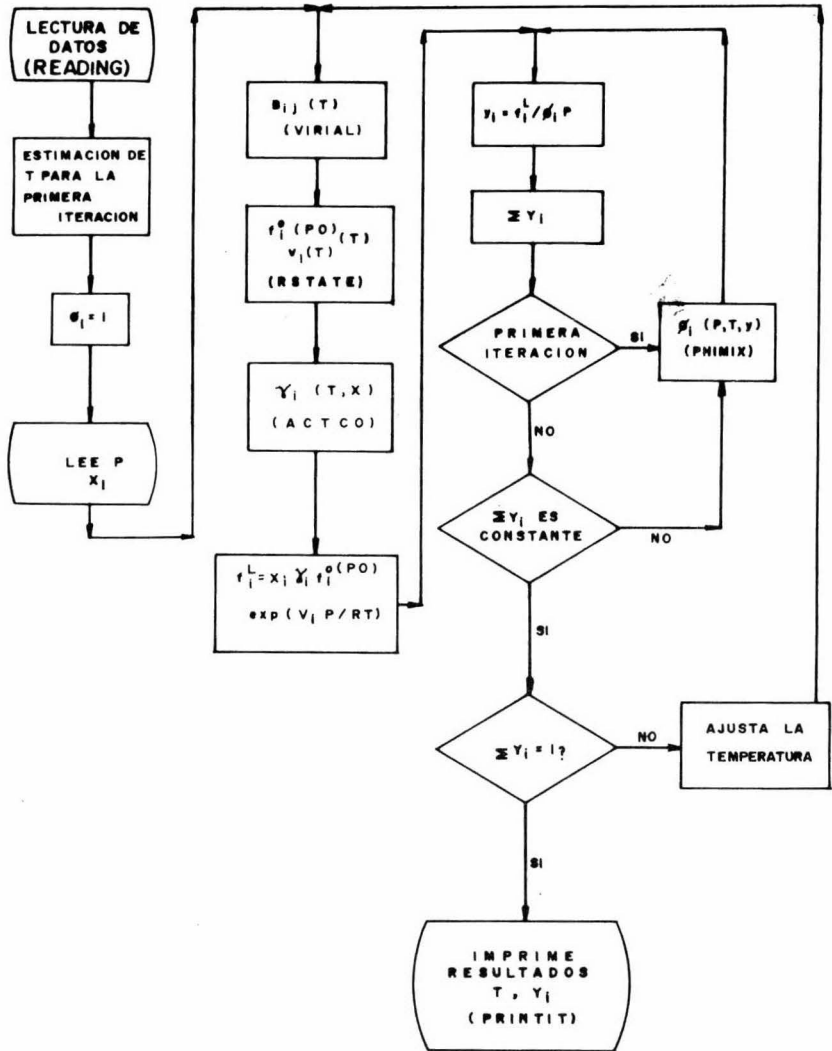


DIAGRAMA DE PROCESO PARA EL MODULO DE TEMPERATURA DE BURBUJA

Los datos requeridos para la mezcla se leen en la subrutina READING. Se estima un valor inicial de temperatura para la primera iteración. Esta estimación es muy burda pero no tiene influencia alguna en los resultados. También todos los coeficientes de fugacidad en la fase vapor φ_i se igualan a 1.0 como primera estimación. Se leen las variables P y x_i .

El módulo inicia una iteración con la temperatura. Todos los cálculos se han hecho de manera que dependen solo de la presión P y de la composición x (conocidas) además de la temperatura supuesta. Esto incluye el cálculo de los coeficientes viriales B_{ij} (subrutina VIRIAL), el volumen líquido y la fugacidad en el estado de referencia (subrutina RSTATE), y los coeficientes de actividad en la fase líquida γ_i (alguna de las subrutinas ACTCO). De éstos resultados, se puede calcular la fugacidad de cada componente en la fase líquida (así también en la fase vapor).

Una vez que se han calculado las fugacidades a la temperatura T, el circuito iterativo interno inicia el cálculo de la composición en la fase vapor. En la primera iteración los coeficientes de fugacidad en la fase vapor φ_i se han supuesto como 1.0; se calculan las fracciones mol en la fase vapor mediante la relación:

$$y_i = \frac{f_i^L}{\varphi_i P} \quad \dots (6)$$

y se suman para obtener la variable llave SUMY.

$$\text{SUMY} = \sum_{i=1}^N y_i \quad \dots (7)$$

En la primera iteración, las y_i calculadas pueden ser usadas inmediatamente, en conjunto con las otras variables ya determinadas

para calcular los valores de los coeficientes de fugacidad φ_i (subrutina PHIMIX). Entonces éstos pueden ser usados para obtener mejores estimaciones de la composición en la fase vapor usando la relación:

$$y_i = \frac{f_i}{\varphi_i P} \quad . . . (8)$$

el nuevo valor resultante se SUMY se compara con el valor anterior -- para detectar un posible cambio en éste. Si es así, se llama a la subrutina PHIMIX nuevamente y el procedimiento continúa hasta que en dos iteraciones sucesivas el valor de SUMY es esencialmente constante -- aunque no necesariamente igual a 1.0.

Una vez que se ha alcanzado un valor constante para SUMY, -- éste se compara con el valor de 1.0 dentro de una tolerancia pequeña. Si ocurre la convergencia de SUMY la temperatura supuesta fue correcta de no ser así, la temperatura ha de ser modificada y empieza una nueva iteración en el circuito externo con el nuevo valor de temperatura. Se efectúan estimaciones sucesivas de la temperatura en base a los valores previos de SUMY usando para ello el algoritmo de Newton, además -- se hacen pruebas de validación para asegurarse de que el proceso de -- convergencia no proporcione resultados divergentes.

Cuando el módulo encuentra una temperatura en donde el valor estable de SUMY es igual a 1.0 dentro de una tolerancia pequeña que -- en éste caso es 1×10^{-5} , la temperatura y composiciones calculadas corresponden a los valores en equilibrio dado que las N+1 ecuaciones -- están satisfechas. En éste caso el módulo llama a la subrutina IMPRE -- que calcula la relación de equilibrio K_i mediante la relación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{OL}}{\varphi_i P}$$

e imprime los resultados encontrados.

SUBROUTINA DEWT.

El módulo principal de cálculo DEWT se encuentra orientado a calcular el punto de rocío con su correspondiente temperatura. Las variables conocidas en éste caso son la presión P y las fracciones mol en la fase vapor mientras que las variables dependientes que se van a calcular son la temperatura T y la composición en la fase líquida.

Esta subrutina es muy similar a la anterior ya que se usa en ella un procedimiento doble-iterativo. Sin embargo en éste caso el circuito interno converge con las fracciones mol de la fase líquida y con los coeficientes de actividad en dicha fase. De manera parecida, la relación estequiométrica para la fase líquida $\sum_{i=1}^N x_i = 1.0$ se usa como llave para determinar la convergencia del método iterativo como también para hacer los ajustes de temperatura.

El diagrama de flujo del módulo DEWT se muestra en la siguiente figura:

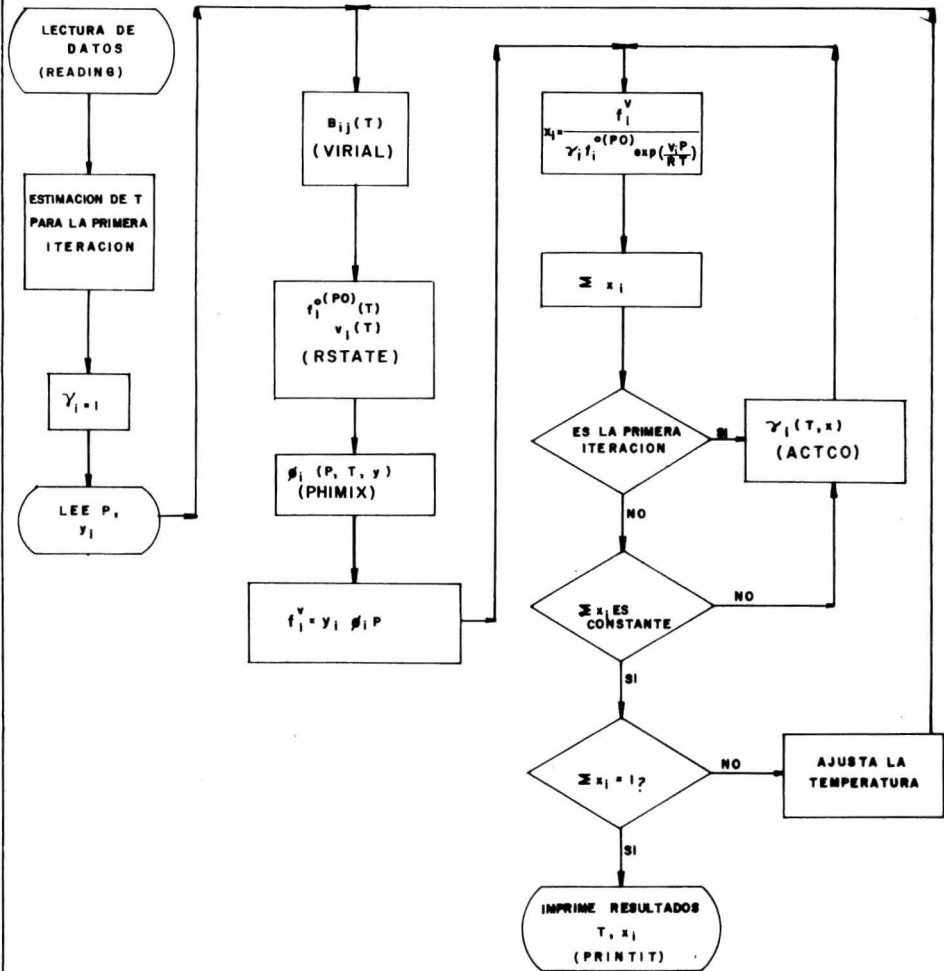


DIAGRAMA DE PROCESO PARA EL MODULO DE TEMPERATURA DE ROCIO

Los datos necesarios se almacenan por medio de la subrutina READING y los pasos de iniciación son el valor supuesto de temperatura y los coeficientes de actividad que se toman en ésta etapa como -- l.C. Este módulo lee los valores conocidos de las variables independen-- dientes que son la presión y las fracciones mol en la fase vapor y_i .

La primera iteración de temperatura inicia con el cálculo de las variables que no dependen de la composición líquida x_i . Se llama a las subrutinas VIRIAL, RSTATE, y PHIMIX para calcular respectiva-- mente B_{ij} , $f_i^{O(PO)}$ y \bar{v}_i y γ_i para todos los componentes. Entonces -- por medio de la ecuación (3) se puede calcular la fugacidad para cada componente en la mezcla a la temperatura supuesta T.

En el circuito interno, la composición líquida se calcula -- usando la relación:

$$x_i = \frac{f_i}{\gamma_i f_i^{O(PO)} \exp \frac{P\bar{v}_i^L}{RT}} \quad \dots (9)$$

en donde γ_i se ha hecho igual a 1.0 en la primera iteración. Igual que antes, las fracciones mol se suman para dar la variable clave SUMX como $\sum_{i=1}^N x_i = 1.0 \quad \dots (10)$

En la primera iteración se llama a cualquiera de las dos subru-- tinas ACTCO para calcular los coeficientes de actividad a partir de -- las composiciones líquidas calculadas. Entonces los nuevos valores de γ_i se usan para recalculer las x_i y con ello la nueva SUMX también. Este procedimiento se sigue hasta que en dos iteraciones sucesivas se encuentran valores esencialmente iguales para SUMX.

Posteriormente, SUMX se compara con el valor de 1.0 y de no-

ser igual a 1.0, ésta se usa como criterio para calcular una nueva -- temperatura usando el mismo algoritmo de convergencia que en el caso anterior que es el de Newton, previendo nuevamente la divergencia en casos poco usuales. Cuando SUMX es esencialmente igual a 1.0 y la -- temperatura no varía en dos iteraciones sucesivas se llama a la subrutina IMPRE que calcula las constantes de equilibrio e imprime los resultados encontrados.

SUBROUTINA BUBLP.

El módulo principal BUBLP ejecuta el cálculo de la presión de burbuja en el cual se conocen la composición en la fase líquida y la temperatura. El módulo determina la presión y la composición en la fase vapor. Las N+1 ecuaciones simultaneas que se han de resolver son exactamente las mismas que para el cálculo de la temperatura de burbuja aunque la técnica se puede simplificar un poco. La razón es que -- la variable más sensible del sistema que es la temperatura, es en éste caso conocida.

Aquí la técnica de la doble iteración se hace innecesaria; un mecanismo simple de tanteo converge satisfactoriamente. Sin embargo -- hay dos variables desconocidas, la presión y la composición en la fase vapor, por tanto se requiere de dos criterios separados, es sin embargo cierto que cuando una se satisface la otra también. Otra ventaja -- del cálculo isotérmico es que no requiere de técnicas de interpolación o búsqueda del cálculo repetitivo dado que éste converge por si solo.

El diagrama de flujo que se ilustra a continuación muestra la técnica general de solución para el módulo que ha de calcular el --- punto de burbuja a temperatura constante.

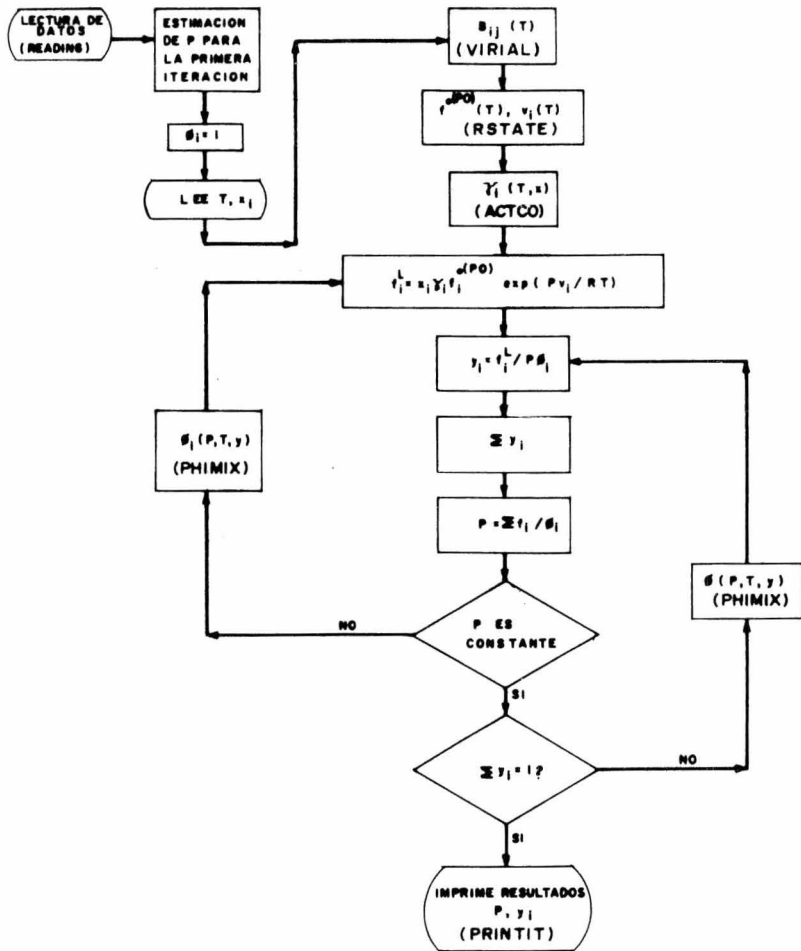


DIAGRAMA DE PROCESO PARA EL MODULO DE PRESION DE BURBUJA

Los datos se leen en la subrutina READING y se hace una suposición inicial de la presión además los coeficientes de fugacidad se igualan inicialmente a 1.0. Los resultados no se ven afectados por el valor inicial supuesto para la presión además de que la velocidad de convergencia de éste módulo no se afecta de manera significativa. Sin embargo una estimación nula para la presión o alguna presión muy alta no sería admisible pues es evidente que conduce a errores de tipo aritmético en el cálculo. En éste módulo se ha elegido arbitrariamente la suposición de la presión y se ha hecho igual a una atmósfera.

Se leen posteriormente las variables conocidas que son T y x. se llama a las subrutinas VIRIAL, RSTATE y alguna de las subrutinas ACTCO para calcular aquellas propiedades que no dependen de la presión o de la composición en la fase vapor, los coeficientes viriales, fugacidades de referencia, volúmenes molares de líquido y coeficientes de actividad en la fase líquida. Se calculan valores intermedios para la fugacidad a partir de la ec. (2). Dado que la presión aparece solamente en el efecto poynting que es casi siempre pequeño, los cambios en la presión durante el desarrollo del cálculo tiene efectos relativamente pequeños sobre las fugacidades.

El cálculo de la fugacidad inicia el circuito en que ambos, la presión y la composición en la fase vapor se encuentran simultáneamente. La segunda etapa de éste circuito es el cálculo de y_i usando la ec. (8) y de ésta última se calcula SUMY. Se hace una nueva estimación de la presión usando la relación:

$$P = \sum_{i=1}^N \frac{f_i}{\varphi_i} \quad \dots (11)$$

ahora la nueva presión se compara con el valor de la presión calculada en la iteración anterior y si ésta ha variado, se calculan los coefi

cientas de fugacidad φ_i como una función de la nueva presión y de la composición en la fase vapor usando para ello la subrutina PHIMIX. Se reinicia el cálculo del circuito con el cálculo de las fugacidades -- con la ec. (2).

Cuando la presión no cambia significativamente entre dos ite_ raciones sucesivas, se hace la verificación estequiométrica de:

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1.0.$$

Si SUMY no es igual a 1.0, se llama nuevamente a la subrutina PHIMIX para calcular los nuevos valores de φ_i . Dado que se ha alcanzado un valor estable para la presión el cálculo de las fugacidades se hace - entonces innecesario y por tanto el circuito se inicia otra vez en el punto en donde se recalcula la composición de la fase vapor. Final--- mente cuando SUMY es igual a 1.0 solo es necesario llamar a la subruti_ na IMPRE para imprimir los resultados del equilibrio dado que las ecua_ ciones están completamente satisfechas.

Dada la simplicidad de un cálculo isotérmico, el módulo BUBLP requiere de menos tiempo de computadora que los dos anteriores.

SUBROUTINA DEWP.

DEWP es el módulo principal para el cálculo de la presión de rocío. Las variables desconocidas son la presión total del sistema y la composición en la fase líquida, las variables conocidas en éste -- caso son la temperatura y la composición en la fase vapor. El procedi_ miento de cálculo empleado aquí es un poco similar al del módulo --- DEWT. Mientras que un cálculo isotérmico debería ser menos complejo - que uno isobárico, existen ciertas peculiaridades en el presente méto_

do de cálculo en el cual desafortunadamente no hay simplificación por lo tanto se usa un método iterativo doble. El diagrama de proceso consta de un loop iterativo externo para la presión, dentro del cual hay un loop interno para el cálculo de las composiciones líquidas y los coeficientes de actividad. A una presión dada, los valores de equilibrio se calculan para la fracción mol en la fase líquida con los coeficientes de actividad; el valor resultante en la variable SUMX se usa como criterio para el ajuste sucesivo de la presión hasta que se satisface la relación estequiométrica para $SUMX = 1$.

Existe un problema serio no encontrado en los otros casos y surge bajo ciertas condiciones en el módulo DEW P. Es completamente posible especificar un conjunto de y_i con T como datos de entrada para los cuales no existe una solución de equilibrio para las ecuaciones. Esto es, la suma de las fracciones mol líquidas no es igual a la unidad a cualquier presión especificada. Esta situación ocurre usualmente en el caso de una mezcla que contiene dos ó más componentes de volatilidades muy cercanas entre sí, en donde la presión verdadera de equilibrio corresponde a una presión moderadamente alta que resulta aparentemente de las pequeñas desviaciones de las ecuaciones de corrección para una verdadera representación del estado termodinámico del sistema.

Las fuentes de error son: 1) El uso de las correlaciones -- para los coeficientes viriales y 2) la forma analítica de la ecuación de Wilson que se ha sugerido para los coeficientes de actividad en el caso de los componentes no condensables. En el primer caso, la determinación de una gran concentración en la fase líquida de un componente

relativamente no volátil de una pequeña concentración en la fase vapor que es extremadamente sensible a los valores tomados por los coeficientes viriales combinados. En el segundo caso, las grandes desviaciones respecto a la idealidad en la fase líquida pueden estar inadecuadamente tomados en cuenta para los componentes altamente volátiles. El resultado es que las fracciones mol en la fase líquida pueden estar incorrectamente bajas y la presión no puede ser ajustada para incrementar la suma de las fracciones mol a la unidad. De aquí resulta que la variable SUMX eventualmente pasa a través de un valor máximo con un incremento de presión debido al rápido decrecimiento de γ_i para los componentes menos volátiles. Se hace una comprobación en este módulo para determinar esta situación con el fin de dar por terminado el proceso de cálculo con las mejores estimaciones posibles en las condiciones de equilibrio.

Este problema ocurre solo para una minoría de los sistemas encontrados en el uso de este módulo. En la mayoría de las situaciones la convergencia en la solución del equilibrio es rápida y precisa. Sin embargo es menester tomar en cuenta los problemas que puede tener el uso de dicho módulo en el caso de sistemas que contienen componentes de temperaturas críticas ligeramente diferentes y así volatilidades muy diferentes cuando la presión de equilibrio esperada es moderadamente alta. De otra manera no hay más dificultades que se deban mencionar.

La secuencia de cálculo del módulo DEWP se muestra en el diagrama de flujo que se expone a continuación en donde se usa el módulo READING para leer los datos necesarios, se supone inicialmente

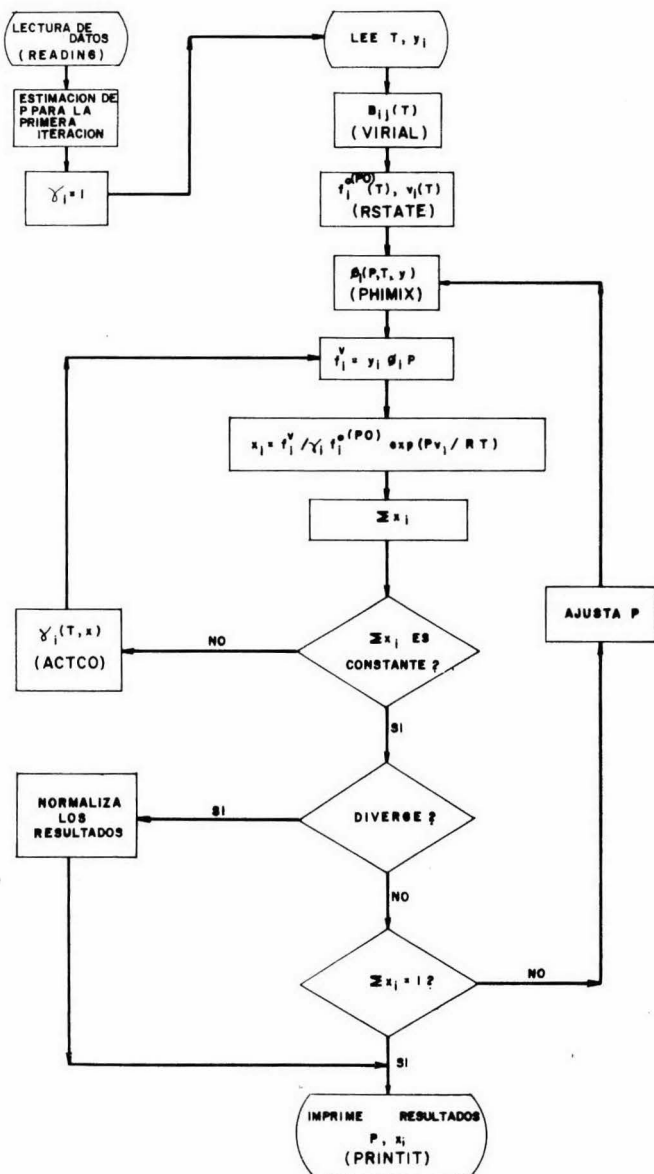


DIAGRAMA DE PROCESO PARA EL MODULO DE PRESION DE ROCIO

una presión y los coeficientes de actividad en la fase líquida se hacen iguales a la unidad (caso ideal). Igual que antes, la suposición de la presión es un poco arbitraria y baja pero no cero y no tiene ningún efecto en los resultados finales o en la velocidad de la convergencia.

Las variables conocidas son T y todas las y_i . Las subrutinas que no usan alguna de las variables desconocidas P ó x_i se llaman a ejecución tales como VIRIAL que calcula los coeficientes viriales B_{ij} a la temperatura T y RSTATE que calcula las condiciones en el estado estándar o de referencia.

El módulo ahora entra en un loop iterativo. Hay un loop más externo que ejecuta los cálculos dependientes de la presión, dentro del cual se encuentra el loop interno que recalcula las composiciones en la fase líquida. El loop externo inicia llamando a ejecución al módulo PHIMIX para calcular los coeficientes de fugacidad en la fase vapor. Entonces en base a las propiedades de la fase vapor y el valor de presión, se calcula la fugacidad para cada componente mediante la ecuación (3). A partir de las fugacidades, se calculan las fracciones mol en la fase líquida usando la ecuación (9). En esta parte del cálculo los coeficientes de actividad γ_i se han hecho iguales a la unidad en la primera iteración; en cálculos posteriores el valor de γ_i usado será aquel resultante de la iteración anterior. Finalmente se calcula la variable SUMX usando la ecuación (10) como la suma de todas las fracciones mol en la fase líquida.

El loop interno empieza llamando al módulo ACTCO y continua

el cálculo con los coeficientes de actividad en la fase líquida . Los nuevos valores para γ_i se usan un poco mayores de acuerdo con una -- tolerancia pequeña, el módulo llama a ejecución otra vez a ACTCO y -- continua el proceso iterativo hasta que SUMX es constante aunque no -- necesariamente igual a la unidad.

Una vez que el valor de SUMX no ha variado, correspondiente al equilibrio en la fase líquida para el valor alcanzado para la ---- presión P, éste se compara con la unidad, se ajusta la presión. Se -- hace una nueva estimación de la presión utilizando el método de inter polación de Newton aplicado sobre los valores sucesivos de SUMX. Este procedimiento se repite hasta que se encuentra la presión para la -- cual, el correspondiente valor estable de SUMX es igual a la unidad. Cuando se ha logrado la convergencia se llama al módulo IMPRE para -- imprimir los resultados.

CAPITULO IV.

PRESENTACION DE RESULTADOS.

En éste capítulo se presentan algunos sistemas de dos fases en donde una fase líquida se encuentra en equilibrio termodinámico -- con su fase vapor, con el propósito de justificar las ecuaciones desarrolladas en el capítulo II así como los resultados de computadora - obtenidos haciendo uso de los programas descritos en el capítulo III. Por otra parte se anexa una posible aplicación potencial de éste trabajo en la solución de problemas de Ingeniería Química en procesos de separación, particularmente en destilación en donde cada plato de la columna es considerado como un flash isotérmico.

El procesamiento de los ejemplos que aquí se presentan se ha hecho en el sistema de cómputo de CDC - 6400 de la UNIDAD DE INFORMATICA de PETROLEOS MEXICANOS.

SISTEMAS EN EQUILIBRIO ESTUDIADOS.

Para poder probar la no-idealidad del modelo termodinámico que se ha descrito en éste trabajo debida ésta fundamentalmente a la interacción entre las moléculas causada ésta por la polaridad de las mismas se eligieron moléculas que presentaran características de polaridad bien definidas tales como el metanol, etanol y el agua, siendo ésta la que presenta un comportamiento más irregular de todas ellas.

En el cálculo de los coeficientes de actividad se utilizaron dos ecuaciones diferentes:

- 1) Un ajuste logarítmico de las curvas de Deal-Deer y Pierotti estudiadas en el capítulo II para describir la variación de los paráme

tros de Wilson por grupos respecto a la temperatura, cuya forma es la siguiente:

$$a_{ij} = c_0_{ij} + c_1_{ij} \log_{10}(T) + c_2_{ij} (\log_{10}(T))^2$$

en donde la temperatura esta en grados centigrados y las constantes c_0 , c_1 , y c_2 se obtuvieron mediante un análisis de regresión.

2) Se usó la ecuación potencial desarrollada por el INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO cuya trascendencia es aún mayor dado que en ella se ha partido de un modelo más teórico cuya interpretación potencial aún está pendiente. La forma de éste modelo es la siguiente:

$$a_{ij} = \text{EXP}(\text{alfa}_{ij}/kT^2 + \text{beta}_{ij}/kT + \text{gama}_{ij})$$

en donde la temperatura T está dada en grados Kelvin y alfa_{ij} , beta_{ij} y gama_{ij} provienen de datos experimentales, k es la constante de Boltzmann = 8.6167×10^{-5}

Es importante hacer notar que las dos ecuaciones dan resultados compatibles entre si aún cuando las dos ecuaciones son de naturaleza y procedencia muy diferentes.

A continuación se muestran los resultados de los diferentes módulos de cálculo que son BUBLP, DEWP, BUBLT y DEWT y se presentan por pares en donde se encuentra primero el cálculo usando la ecuación ajustada y enseguida el mismo problema empleando la ecuación potencial con el propósito de facilitar la comparación entre los parámetros de Wilson así como las iteraciones y en la siguiente hoja se presentan -

los resultados finales del cálculo así como las constantes de equilibrio para cada componente presente en la mezcla.

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

RURL P

PRESION	SUMY	COMP.	X	Y	F	FREFER	GAMMA	VLIQ	B	PHI
1.000000	1.126860	1	.3965	.6074	.8074	1.7360	1.1713	43.23	-991.35	1.0000
		2	.6035	.3194	.3194	.4732	1.1178	18.58	-561.73	1.0000
1.126860	1.035394	1	.3965	.7454	.8074	1.7360	1.1713	43.23	-991.35	.9614
		2	.6035	.2900	.3195	.4732	1.1178	18.58	-561.73	.9777
1.166744	1.001301	1	.3965	.7210	.8074	1.7360	1.1713	43.23	-991.35	.9600
		2	.6035	.2803	.3195	.4732	1.1178	18.58	-561.73	.9769
1.168262	1.000049	1	.3965	.7201	.8074	1.7360	1.1713	43.23	-991.35	.9600
		2	.6035	.2799	.3195	.4732	1.1178	18.58	-561.73	.9769
1.168319	1.000002	1	.3965	.7201	.8074	1.7360	1.1713	43.23	-991.35	.9600
		2	.6035	.2799	.3195	.4732	1.1178	18.58	-561.73	.9769

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEER-PIEROTTI

-CH2-		-OH
-CH2-	1.00000	.32820
-OH	.02914	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.16832 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=23931.87 CC./G.-MOL

SEG UNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -876.9 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIO.
METANOL	.3965	.7201	.8076	1.1713	.9600	1.7922	43.23
AGUA	.6035	.2799	.3195	1.1178	.9769	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.816101

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .463421

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - E. POTENCIAL •

RURAL P

PRESION	SUMY	COMP.	X	Y	F	FREFFER	GAMMA	VLIO	B	PHI
1.000000	1.129091	1	.3965	.4069	.8089	1.7360	1.1735	43.23	-991.35	1.0000
		2	.6035	.3202	.3202	.4732	1.1203	18.58	-561.73	1.0000
1.129091	1.035468	1	.3965	.7454	.8091	1.7360	1.1735	43.23	-991.35	.9613
		2	.6035	.2901	.3202	.4732	1.1203	18.58	-561.73	.9776
1.169138	1.001306	1	.3965	.7209	.8091	1.7360	1.1735	43.23	-991.35	.9600
		2	.6035	.2804	.3202	.4732	1.1203	18.58	-561.73	.9768
1.170465	1.000050	1	.3965	.7200	.8091	1.7360	1.1735	43.23	-991.35	.9599
		2	.6035	.2800	.3202	.4732	1.1203	18.58	-561.73	.9768
1.170723	1.000002	1	.3965	.7200	.8091	1.7360	1.1735	43.23	-991.35	.9599
		2	.6035	.2800	.3202	.4732	1.1203	18.58	-561.73	.9768

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

	-OH	-CH2-
-OH	1.00000	.32158
-CH2-	.02535	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA * GRUPOS - E. POTENCIAL *

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.17073 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=23880.83 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -876.9 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.3965	.7200	.8091	1.1735	.9599	1.7922	43.23
AGUA	.6035	.2800	.3202	1.1203	.9768	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.815900

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .463953

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - AJUSTE •

DE W P

PRESTON	SJMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREFER	GAMMA	VLIO	B	PHI
1.000000	1.017453	5	1	.2538	.6122	.5912	1.7360	1.3399	43.23	-991.35	.9657
			2	.7642	.3878	.3802	.4732	1.0506	18.58	-561.73	.9803
.992363	1.000308	2	1	.2524	.6122	.5811	1.7360	1.3223	43.23	-991.35	.9663
			2	.7475	.3878	.3736	.4732	1.0555	18.58	-561.73	.9807
.982056	1.000003	1	1	.2530	.6122	.5810	1.7360	1.3210	43.23	-991.35	.9663
			2	.7470	.3878	.3735	.4732	1.0558	18.58	-561.73	.9807

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEEP-PIEROTTI

	-CH2-	-OH
-CH2-	1.00000	.32820
-OH	.02914	1.00000

•ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - AJUSTE •

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = .98206 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=28697.46 CC./G.-MOL

SEG UNDO COEFICIFNTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -831.6 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.2530	.6122	.5810	1.3210	.9663	1.7922	43.23
AGUA	.7470	.3878	.3735	1.0558	.9807	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 2.420118

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .519115

*ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA * GRUPOS - F. POTENCIAL *

NEW P

PRESION	SOMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	REFER	GAMMA	VLIO	H	PHI
1.000000	1.015216	5	1	.2530	.6122	.5912	1.7360	1.3442	43.23	-991.35	.9657
			2	.7629	.3878	.3902	.4732	1.0523	18.58	-561.73	.9806
.984334	1.000297	2	1	.2521	.6122	.5923	1.7360	1.3284	43.23	-991.35	.9662
			2	.7482	.3878	.3743	.4732	1.0566	18.58	-561.73	.9806
.984046	1.000002	1	1	.2523	.6122	.5821	1.7360	1.3272	43.23	-991.35	.9662
			2	.7477	.3878	.3742	.4732	1.0569	18.58	-561.73	.9806

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

	-OH	-CH ₂ -
-OH	1.00000	.32158
-CH ₂ -	.02535	1.00000

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - F. POTENCIAL •

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = .98405 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=28637.63 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -831.6 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.2523	.6122	.5821	1.3272	.9662	1.7922	43.23
AGUA	.7477	.3878	.3742	1.0569	.9806	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO ($K = Y/X$)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 2.426725

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .518638

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

409L T

TEMP.	SUMY	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREFER	GAMMA	VLIO	g	PHI
359,2400	1,408169	-2	1	.3965	1,0043	.9724	2,0946	1,1591	43,67	-933,19	.9683
			2	.6035	.4039	.3963	.5884	1,1152	18,65	-542,86	.9811
352,0552	1,095978	2	1	.3965	.7907	.7630	1,6395	1,1720	43,11	-1009,40	.9650
			2	.6035	.3053	.2992	.4429	1,1185	18,56	-567,47	.9799
343,8463	1,012210	2	1	.3965	.7328	.7064	1,5167	1,1729	42,94	-1034,22	.9639
			2	.6035	.2794	.2736	.4047	1,1196	18,64	-575,28	.9795
349,5244	1,000448	2	1	.3965	.7247	.6984	1,4994	1,1730	42,92	-1037,90	.9637
			2	.6035	.2757	.2701	.3994	1,1198	18,53	-574,43	.9794
349,5121	1,000002	1	1	.3965	.7244	.6981	1,4987	1,1730	42,92	-1038,04	.9637
			2	.6035	.2756	.2699	.3992	1,1198	18,53	-574,48	.9794

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEER-PIEROTTI

-CH2-		-OH	
-CH2-	1,00000	.32303	
-OH	.02615	1,00000	

•ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - AJUSTE •

TEMPERATURA = 342,512 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1,00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=27731,88 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -915,7 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIO.
METANOL	.3965	.7244	.6981	1,1730	.9637	1,5409	42,92
AGUA	.6035	.2756	.2699	1,1198	.9794	.4025	18,53

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1,826970

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .456693

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA * GRUPOS - F. POTENCIAL *

408. T

TEMP.	SUMY	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREFER	GAMMA	VLTO	B	PHI
359.2400	1.411252	2	1	.3965	1.0064	.9744	2.0946	1.1715	43.67	-933.19	.9689
			2	.6035	.4049	.3973	.5884	1.1180	18.45	-542.86	.9811
352.0552	1.048042	2	1	.3965	.7921	.7643	1.6395	1.1741	43.11	-1009.40	.9650
			2	.6035	.3060	.2998	.4429	1.1210	18.56	-567.47	.9799
369.8054	1.012518	2	1	.3965	.7330	.7065	1.5145	1.1749	42.94	-1034.69	.9639
			2	.6035	.2795	.2738	.4040	1.1220	18.54	-575.43	.9795
349.4764	1.000464	2	1	.3965	.7247	.6984	1.4968	1.1750	42.92	-1038.45	.9637
			2	.6035	.2758	.2701	.3986	1.1221	18.53	-576.60	.9794
344.4636	1.000002	1	1	.3965	.7244	.6981	1.4962	1.1750	42.91	-1038.59	.9637
			2	.6035	.2756	.2700	.3984	1.1221	18.53	-576.65	.9794

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

	-OH	-CH2-
-OH	1.00000	.31709
-CH2-	.02271	1.00000

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS = F. POTENCIAL •

TEMPERATURA = 349.464 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=27727.42 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -917.1 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PWI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIO.
METANOL	.3965	.7244	.5981	1.1750	.9637	1.5381	42.91
AGUA	.6035	.2756	.2700	1.1221	.9794	.4017	18.53

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.826906

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .456726

•ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - AJUSTE •

DEW T

TEMP.	SUMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREEFR	GAMMA	VLIQ	A	PHI
359.2400	.834854	8	1	.2536	.6122	.5927	2.0946	1.1142	43.57	-933.19	.9482
			2	.5853	.3878	.3805	.5884	1.1043	18.65	-542.36	.9813
352.0552	1.077058	7	1	.2545	.6122	.5907	1.6395	1.4135	43.11	-1009.40	.9649
			2	.8325	.3478	.3801	.4429	1.0301	18.56	-567.47	.9800
356.5753	.924686	5	1	.2536	.6122	.5915	1.7891	1.3016	43.30	-921.89	.9661
			2	.7311	.3878	.3802	.4901	1.0506	18.59	-558.70	.9805
354.1983	.994740	2	1	.2539	.6122	.5913	1.7661	1.3157	43.27	-985.95	.9659
			2	.7448	.3878	.3802	.4828	1.0567	18.59	-560.01	.9804
354.1445	1.000021	2	1	.2538	.6122	.5913	1.7640	1.3191	43.27	-986.31	.9659
			2	.7463	.3878	.3802	.4821	1.0561	18.59	-560.12	.9804
354.1651	1.000000	1	1	.2537	.6122	.5913	1.7640	1.3192	43.27	-986.31	.9659
			2	.7463	.3878	.3802	.4821	1.0560	18.59	-560.12	.9804

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE REAL-DEFR-PIEROTTI

	-C-2-	-O4
-CH2-	1.00000	.32877
-OH	.02947	1.00000

•ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - AJUSTÉ •

TEMPERATURA = 354.165 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=28208.81 CC./G.-MOL

SEG UNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -827.9 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.2537	.6122	.5913	1.3192	.9659	1.8220	43.27
AGUA	.7463	.3878	.3802	1.0560	.9804	.4868	18.59

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 2.412797

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .519651

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - E. POTENCIAL •

DE T

TEMP.	SUM	CAPS	COMP.	X	Y	F	EFFER	GAMMA	VLIO	R	PHI
359.2460	.437249	8	1	.2531	.4122	.5927	2.0946	1.1152	43.67	-933.12	.9682
			2	.5441	.3478	.3805	.5884	1.1065	18.65	-542.86	.9813
352.0552	1.000000	7	1	.2536	.4122	.5907	1.6395	1.4197	43.11	-1009.40	.9649
			2	.4313	.3478	.3801	.4429	1.0315	18.56	-567.47	.9800
354.5173	.944962	5	1	.2529	.4122	.5914	1.7856	1.3090	43.30	-982.51	.9661
			2	.7320	.3878	.3802	.4889	1.0517	18.59	-554.90	.9805
354.1445	.999794	2	1	.2532	.4122	.5913	1.7528	1.3231	43.27	-986.53	.9659
			2	.7456	.3478	.3802	.4817	1.0578	18.59	-560.19	.9804
354.1119	1.000000	2	1	.2530	.4122	.5913	1.7608	1.3255	43.26	-986.88	.9659
			2	.7470	.3878	.3802	.4811	1.0572	18.59	-560.30	.9804
354.1125	1.000000	1	1	.2530	.4122	.5913	1.7609	1.3256	43.26	-986.88	.9659
			2	.7470	.3878	.3802	.4811	1.0572	18.59	-560.30	.9804

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

-OH	-C-2-		
-OH	1.00000	.32203	
-C-2-	.02562	1.00000	

100

•ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - AGUA • GRUPOS - F. POTENCIAL •

TEMPERATURA = 354.112 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=28204.05 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -829.3 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.2530	.6122	.5913	1.3256	.9659	1.9186	43.26
AGUA	.7470	.3878	.3802	1.0572	.4804	.4858	18.59

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 2.420164

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .519114

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

PHI P

PRESION	SJMY	COMP.	X	Y	F	FFEFFR	GAMMA	VLIQ	R	PHI
1.000000	1.012584	1	.3965	.5475	.5475	1.0684	1.2896	62.71	-1146.11	1.0000
		2	.6035	.4651	.4651	.4732	1.6276	18.58	-561.73	1.0000
1.012584	1.030961	1	.3965	.5628	.5475	1.0684	1.2896	62.71	-1146.11	.9506
		2	.6035	.4681	.4651	.4732	1.6276	18.58	-561.73	.9813
1.043935	1.001004	1	.3965	.5467	.5475	1.0684	1.2896	62.71	-1146.11	.9594
		2	.6035	.4543	.4651	.4732	1.6276	18.58	-561.73	.9807
1.044986	1.000034	1	.3965	.5461	.5475	1.0684	1.2896	62.71	-1146.11	.9593
		2	.6035	.4539	.4651	.4732	1.6276	18.58	-561.73	.9807
1.045022	1.000001	1	.3965	.5461	.5475	1.0684	1.2896	62.71	-1146.11	.9593
		2	.6035	.4539	.4651	.4732	1.6276	18.58	-561.73	.9807

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEER-PIEROTTI

	-OH	-CH2-
-OH	1.00000	.02914
-CH2-	.32820	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.04502 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=26882.96 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -851.7 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.3965	.5461	.5475	1.2896	.9593	1.0912	62.71
AGUA	.6035	.4539	.4651	1.6276	.9807	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.377380

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .752061

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA • GRUPOS - E. POTENCIAL •

PÁG. 2

POSICION	SUMY	COMP.	X	Y	F	PREFER	GAMMA	VLIG	H	P=1
1.000000	.911159	1	.3965	.5441	.5441	1.0684	1.2417	52.71	-1146.11	1.0000
		2	.6035	.3571	.3671	.4732	1.2844	18.58	-561.73	1.0000
.911159	1.028724	1	.3965	.6191	.5440	1.0684	1.2417	52.71	-1146.11	.9644
		2	.6035	.4097	.3670	.4732	1.2844	18.58	-561.73	.9433
.937331	1.000873	1	.3965	.5025	.5440	1.0684	1.2417	52.71	-1146.11	.9634
		2	.6035	.3984	.3670	.4732	1.2844	18.58	-561.73	.9428
.938149	1.000027	1	.3965	.6020	.5440	1.0684	1.2417	52.71	-1146.11	.9634
		2	.6035	.3981	.3670	.4732	1.2844	18.58	-561.73	.9428
.938174	1.000001	1	.3965	.6019	.5440	1.0684	1.2417	52.71	-1146.11	.9634
		2	.6035	.3981	.3670	.4732	1.2844	18.58	-561.73	.9428

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

	-OH	-CH2-
-OH	1.00000	.32158
-CH2-	.02535	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - E. POTENCIAL *

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = .93818 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=30013.78 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -994.9 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.3965	.6019	.5440	1.2817	.9634	1.0912	62.71
AGUA	.6035	.3981	.3670	1.2844	.9828	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X) _

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.518126

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .659591

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

DE W P

PRESION	SUMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREFER	GAMMA	VLIO	B	PHI	
1.000000	.930042	10	1	.5132	.6122	.5883	1.0684	1.0706	62.71	-1145.11	.9809	
				.4159	.3878	.3807	.4732	1.9247	18.58	-551.73	.9817	
1.075174	.995937	5	1	.5225	.6122	.5306	1.0684	1.1267	62.71	-1145.11	.9580	
				.4733	.3878	.4088	.4732	1.8238	18.58	-551.73	.9804	
1.079811	1.000042	1	1	.5236	.6122	.6332	1.0684	1.1292	62.71	-1146.11	.9578	
				.4765	.3878	.4105	.4732	1.8193	18.58	-551.73	.9803	
1.079719	1.000001	1	1	.5232	.6122	.6331	1.0684	1.1301	62.71	-1145.11	.9578	
				.4768	.3878	.4105	.4732	1.8177	18.58	-551.73	.9803	

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEER-PIEROTTI

	-OH	-CH2-
-OH	1.00000	.02914
-CH2-	.32820	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.07972 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=25947.15 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -901.1 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.5232	.6122	.6331	1.1301	.9578	1.0912	62.71
AGUA	.4768	.3878	.4105	1.8177	.9803	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO ($K = Y/X$)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.170189

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .413274

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - E. POTENCIAL *

DE W P

PRESION	SUMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREFER	GAMMA	VLIQ	B	PHI
1.000000	1.055523	11	1	.4101	.6122	.5883	1.0684	1.3354	62.71	-1146.11	.9609
				.6454	.3878	.3607	.4732	1.2457	18.58	-561.73	.9817
.947394	1.000878	5	1	.4150	.6122	.5585	1.0684	1.2572	62.71	-1146.11	.9630
				.5859	.3878	.3610	.4732	1.3014	18.59	-561.73	.9827
.946553	1.000011	1	1	.4151	.6122	.5580	1.0684	1.2557	62.71	-1146.11	.9630
				.5849	.3878	.3607	.4732	1.3025	18.58	-561.73	.9827
.946542	1.000000	1	1	.4154	.6122	.5580	1.0684	1.2549	62.71	-1146.11	.9630
				.5846	.3878	.3607	.4732	1.3030	18.58	-561.73	.9827

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

	-OH	-CH2-
-OH	1.00000	.32158
-CH2-	.02535	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - E. POTENCIAL *

TEMPERATURA = 353.700 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = .94654 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=29733.47 CC./G.-MOL

SEG UNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -901.1 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.4154	.6122	.5580	1.2549	.9630	1.0912	62.71
AGUA	.5846	.3878	.3607	1.3030	.9827	.4778	18.58

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.473856

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .663328

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA NYANOL AGUA • GRUPOS - AJUSTE •

FIGURA 1

TEMP.	SUMY	LAPS	COMP.	X	Y	F	PREFER	GAMMA	VLIO	A	PHI
341.2000	1.376531	2	1	.3965	.7472	.7209	1.4106	1.2462	62.34	-1057.04	.9649
			2	.6035	.6294	.6185	.6744	1.4146	14.68	-574.36	.9827
353.9760	1.054477	2	1	.3965	.5755	.5532	1.0796	1.2895	62.74	-1142.68	.9412
			2	.6035	.6790	.6702	.4785	1.6271	18.59	-560.77	.9814
352.7544	1.066553	2	1	.3965	.5499	.5282	1.0305	1.2900	62.64	-1157.96	.9606
			2	.6035	.6568	.6482	.4555	1.6232	18.57	-545.02	.9814
352.5845	1.000143	2	1	.3965	.5464	.5248	1.0238	1.2901	62.62	-1160.10	.9605
			2	.6035	.6537	.6453	.4525	1.6295	18.57	-545.52	.9813
352.5807	1.000000	1	1	.3965	.5463	.5247	1.0236	1.2901	62.62	-1160.15	.9605
			2	.6035	.6537	.6452	.4524	1.6295	18.57	-545.63	.9813

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEER-PIEROTTI

-OH	-CH2-	
-OH	1.00000	.32682
-CH2-	.32682	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS = AJUSTE *

TEMPERATURA = 352.581 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=28032.81 CC./G.-MOL

SEG UNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -871.0 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.3965	.5463	.5247	1.2901	.9605	1.0444	62.62
AGUA	.5035	.4537	.4452	1.6295	.9813	.4566	18.57

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.377900

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .751720

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA

ESTADO ESTABLE POR GRUPOS - F. POTENCIAL •

TABLA 1

TEMP.	SENY	LAPS	COMP.	X	Y	F	FOFFER	FORMA	VLIN	R	P-I
351,2600	1,240471	2	1	.3965	.7428	.7166	1,4106	1,2785	52,34	-1057,04	.9647
			2	.6035	.4941	.4895	.5364	1,2774	18,68	-556,36	.9828
353,9750	1,957011	2	1	.3965	.5720	.5494	1,0796	1,2816	62,74	-1142,54	.9611
			2	.6035	.3760	.3711	.4745	1,2842	18,59	-560,77	.9817
355,2174	1,985595	2	1	.3965	.5984	.5760	1,1315	1,2811	62,84	-1127,39	.9618
			2	.6035	.3967	.3895	.5027	1,2831	18,60	-556,45	.9819
355,3375	1,999343	2	1	.3965	.6015	.5786	1,1366	1,2810	62,85	-1125,93	.9618
			2	.6035	.3946	.3914	.5051	1,2830	18,60	-556,08	.9819
355,3351	1,999990	1	1	.3965	.6015	.5785	1,1365	1,2810	62,85	-1125,96	.9618
			2	.6035	.3955	.3913	.5051	1,2830	18,60	-556,09	.9819

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

-OM	-OM-
-OP	.02662 1,00000
-OP-	.02662 1,00000

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS = E. POTENCIAL *

TEMPERATURA = 355.335 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=24248.77 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -980.6 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.3945	.6015	.5785	1.2810	.9618	1.1626	62.85
AGUA	.6035	.3985	.3913	1.2430	.9819	.5102	18.60

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.516976

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .660346

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA - GRUPOS - AJUSTE -

NEW T

TEMP.	SUM	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREFER	GAMMA	VLIQ	H	PLI
341.2000	.730338	1A	1	.4687	.6122	.5906	1.4106	.8914	62.74	-1057.04	.9647
			2	.2616	.3478	.3812	.6744	2.2950	14.64	-576.34	.9829
353.9760	.920341	3	1	.5138	.6122	.5884	1.0796	1.0583	62.74	-1142.48	.9611
			2	.4065	.3478	.3407	.4785	1.9551	14.59	-560.77	.9818
359.9474	1.032133	7	1	.5257	.6122	.5874	.9611	1.1599	62.49	-1181.00	.9596
			2	.5064	.3478	.3805	.4234	1.7738	14.55	-571.34	.9813
361.8174	.997748	3	1	.5215	.6122	.5877	.9940	1.1311	62.56	-1169.33	.9599
			2	.4762	.3478	.3806	.4787	1.8207	14.56	-568.31	.9814
361.7608	.999935	2	1	.5226	.6122	.5876	.9918	1.1313	62.56	-1170.56	.9599
			2	.4774	.3478	.3806	.4775	1.8205	14.56	-568.51	.9814
361.7591	1.000000	1	1	.5226	.6122	.5874	.9918	1.1314	62.56	-1170.58	.9599
			2	.4774	.3478	.3806	.4775	1.8205	14.56	-568.51	.9814

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE OPAI-JEEN-PIEVERTI

	-01-	-0-2-
-01-	1.00000	.02775
-0-2-	.32580	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

TEMPERATURA = 351.759 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=27914.79 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -912.3 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.5226	.6122	.5876	1.1314	.9599	1.0111	62.56
AGUA	.4774	.3878	.3206	1.8205	.9814	.4416	18.56

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.171526

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .812259

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA • GRUPOS - E. POTENCIAL •

PAG. 1

TEMP.	SUMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	FFFFF	GAMMA	VLIO	H	PHI
351.2000	.467651	10	1	.4122	.6122	.5906	1.4106	.4947	62.34	-1057.04	.9647
			2	.3885	.3878	.3812	.6344	1.5454	18.68	-534.34	.4824
353.9750	1.044195	10	1	.4116	.6122	.5884	1.0796	1.3212	62.74	-1142.48	.9611
			2	.6326	.3878	.3807	.4785	1.2571	18.59	-540.77	.4814
355.3255	.991444	3	1	.4147	.6122	.5888	1.1361	1.2471	62.85	-1124.04	.9618
			2	.5768	.3878	.3808	.5049	1.3059	18.60	-554.12	.9820
355.1070	.999670	2	1	.4166	.6122	.5887	1.1268	1.2515	62.83	-1128.74	.9617
			2	.5831	.3878	.3808	.5005	1.3040	18.60	-556.87	.9820
355.0982	1.000004	1	1	.4165	.6122	.5887	1.1264	1.2523	62.83	-1128.85	.9617
			2	.5835	.3878	.3808	.5004	1.3034	18.60	-556.90	.9820

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.V.P.

-OH	-CH2-	
-OH	1.00000	.92309
-CH2-	.02627	1.00000

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA ETANOL AGUA • GRUPOS = F, POTENCIAL •

TEMPERATURA = 355.098 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=28220.43 CC./G.-MOL

SEG UNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -888.9 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
ETANOL	.4165	.6122	.5887	1.2523	.9617	1.1520	62.83
AGUA	.5835	.3878	.3808	1.3034	.9820	.5054	18.60

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO ($K = Y/X$)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.470011

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .664559

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA - GRUPOS - AJUSTE -

HUEL D

PRESION	SUMV	COMP.	X	Y	F	FREFR	GAMMA	VLIQ	R	PHI
1.000000	.957114	1	.3000	.4072	.4072	1.2135	1.1159	42.50	-1106.97	1.0150
		2	.5000	.4995	.4995	.7202	1.3840	61.91	-1278.92	1.0700
		3	.2000	.0504	.0504	.3127	.8055	14.47	-597.64	1.0000
.957114	1.041203	1	.3000	.4421	.4072	1.2135	1.1159	42.50	-1106.97	.9523
		2	.5000	.5454	.4994	.7202	1.3840	61.91	-1278.92	.9567
		3	.2000	.0537	.0504	.3127	.8055	14.47	-597.64	.9810
.996554	1.001779	1	.3000	.4253	.4072	1.2135	1.1159	42.50	-1106.97	.9666
		2	.5000	.5240	.4995	.7202	1.3840	61.91	-1278.92	.9549
		3	.2000	.0516	.0504	.3127	.8055	14.47	-597.64	.9802
.996327	1.000080	1	.3000	.4246	.4072	1.2135	1.1159	42.50	-1106.97	.9607
		2	.5000	.5240	.4995	.7202	1.3840	61.91	-1278.92	.9568
		3	.2000	.0515	.0504	.3127	.8055	14.47	-597.64	.9802
.996407	1.000004	1	.3000	.4246	.4072	1.2135	1.1159	42.50	-1106.97	.9607
		2	.5000	.5239	.4995	.7202	1.3840	61.91	-1278.92	.9568
		3	.2000	.0515	.0504	.3127	.8055	14.47	-597.64	.9802

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE REAL-DEER-PIEROTTI

	-C-2-	-O-
-CH2-	1.00000	.31591
-OH	.02204	1.00000

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

TEMPERATURA = 343.704 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = .99841 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=27027.42 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -116R.1 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.3000	.4245	.4072	1.1169	.9607	1.2411	42.50
ETANOL	.5000	.5239	.4995	1.3840	.9548	.7294	61.91
AGUA	.2000	.0515	.0504	.8055	.9802	.3149	18.47

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 1.415199

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 1.047840

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 3 .257600

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA * GRUPOS - EC. POT.*

RURL P

PRESION	SUMY	COMP.	X	Y	F	FREFFR	GAMMA	VLIO	B	PHI
1.000000	.958552	1	.3000	.4074	.4074	1.2135	1.1172	42.50	-1106.97	1.0000
		2	.5000	.5008	.5008	.7202	1.3876	61.91	-1278.92	1.0000
		3	.2000	.0504	.0504	.3127	.8056	18.47	-597.64	1.0000
.958552	1.0041278	1	.3000	.4418	.4073	1.2135	1.1172	42.50	-1106.97	.9623
		2	.5000	.5461	.5007	.7202	1.3876	61.91	-1278.92	.9566
		3	.2000	.0536	.0504	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9810
.998117	1.001785	1	.3000	.4248	.4073	1.2135	1.1172	42.50	-1106.97	.9607
		2	.5000	.5254	.5008	.7202	1.3876	61.91	-1278.92	.9548
		3	.2000	.0515	.0504	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9802
.999498	1.000080	1	.3000	.4241	.4074	1.2135	1.1172	42.50	-1106.97	.9607
		2	.5000	.5246	.5008	.7202	1.3876	61.91	-1278.92	.9548
		3	.2000	.0515	.0504	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9802
.999979	1.000004	1	.3000	.4240	.4074	1.2135	1.1172	42.50	-1106.97	.9607
		2	.5000	.5245	.5008	.7202	1.3876	61.91	-1278.92	.9548
		3	.2000	.0514	.0504	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9802

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

	-OH	-CH ₂ -
-OH	1.00000	.31115
-C-2-	.01948	1.00000

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA + GRUPOS = EC. POT.*

TEMPERATURA = 342.704 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = .99998 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=24952.76 CC./G.-MOL

SFUNDIDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -1144.3 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.3000	.4240	.4074	1.1172	.9607	1.2411	42.50
ETANOL	.5000	.5245	.5008	1.3876	.9548	.7294	61.91
AGUA	.2000	.0514	.0504	.8056	.9802	.3149	14.47

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	1	1.413463
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	2	1.044030
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	3	.257232

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

DEW P

PRESTION	SUMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	PREFER	GAMMA	VLIO	B	PHI
1.000000	1.001218	4	1	.3001	.4240	.4073	1.2135	1.1164	42.50	-1106.97	.9607
			2	.5011	.5245	.5008	.7202	1.3845	61.91	-1278.92	.9548
			3	.2000	.0514	.0504	.3127	.8050	18.47	-597.64	.9802
.998754	1.000050	1	1	.2996	.4240	.4068	1.2135	1.1172	42.50	-1106.97	.9607
			2	.5008	.5245	.5002	.7202	1.3838	61.91	-1278.92	.9548
			3	.1996	.0514	.0503	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9802
.998731	1.000000	1	1	.2996	.4240	.4068	1.2135	1.1173	42.50	-1106.97	.9607
			2	.5008	.5245	.5002	.7202	1.3836	61.91	-1278.92	.9548
			3	.1996	.0514	.0503	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9802

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEER-PIEROTTI

	-CH2-	-OH
-CH2-	1.00000	.31581
-OH	.02204	1.00000

•ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA * GRUPOS - AJUSTE •

TEMPERATURA = 343,704 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = .99873 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=27018,29 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -1168,1 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.2996	.4240	.4068	1.1173	.9607	1.2411	42,50
ETANOL	.5008	.5245	.5002	1.3-36	.9548	.7294	51,91
AGUA	.1996	.0514	.0503	.8056	.9802	.3149	15,47

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	1	1.415267
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	2	1.047271
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	3	.257535

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANO - ETANO - AGUA * DRIPS - FC. POT.*

DE W P

PRESSION	SUMX	LAPS	COMP.	X	Y	F	FREFP	GAMMA	VLIO	B	PHI
1.000000	.999794	4	1	.3000	.4240	.4073	1.2135	1.1170	42.50	-1104.97	.9407
			2	.4999	.5245	.5008	.7202	1.3878	41.41	-1278.92	.9544
			3	.1998	.0514	.0504	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9802
1.000206	.999991	1	1	.3000	.4240	.4074	1.2135	1.1173	42.50	-1104.97	.9407
			2	.5001	.5245	.5009	.7202	1.3878	41.41	-1278.92	.9547
			3	.1999	.0514	.0504	.3127	.8056	18.47	-597.64	.9801

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL T.M.P.

-OH -C-2-
-OH 1.00000 .31115
-CH2- .01945 1.00000

•ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA • GRUPOS - EC. POT. •

TEMPERATURA = 343.704 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00021 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=26976.59 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -1168.1 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.3000	.4240	.4074	1.1173	.9607	1.2411	42.50
ETANOL	.5001	.5245	.5509	1.3575	.7547	.7296	51.91
AGUA	.1999	.0514	.0504	.8056	.9801	.3149	18.47

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	1	1.413171
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	2	1.044813
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	3	.257170

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA * GRUPOS - AJUSTE *

BURL T

TEMP.	SUMY	LAPS	COMP.	X	Y	F	PREFER	GAMMA	VLIQ	Q	PHI
341.2000	1.979559	2	1	.3000	.7727	.7489	2.2347	1.1154	43.63	-913.55	.9691
			2	.5000	1.0018	.9662	1.4106	1.3670	63.34	-1057.04	.9644
			3	.2000	.1040	.1022	.6344	.8051	18.68	-536.34	.9829
343.6760	1.460549	2	1	.3000	.6084	.5877	1.7525	1.1160	43.25	-988.35	.9659
			2	.5000	.7736	.7432	1.0796	1.3739	62.74	-1142.68	.9608
			3	.2000	.0785	.0771	.4785	.8053	18.59	-560.77	.9818
346.0168	1.090363	2	1	.3000	.4409	.4433	1.3213	1.1157	42.57	-1078.92	.9619
			2	.5000	.5727	.5477	.7910	1.3817	62.09	-1246.65	.9562
			3	.2000	.0567	.0556	.3451	.8055	18.49	-589.11	.9805
344.0740	1.012740	2	1	.3000	.4297	.4128	1.2303	1.1159	42.53	-1102.43	.9609
			2	.5000	.5308	.5069	.7312	1.3836	61.94	-1273.69	.9550
			3	.2000	.0523	.0512	.3177	.8055	18.47	-596.27	.9802
343.7551	1.009442	2	1	.3000	.4247	.4080	1.2158	1.1159	42.51	-1106.34	.9607
			2	.5000	.5242	.5005	.7217	1.3839	61.91	-1278.19	.9549
			3	.2000	.0516	.0505	.3134	.8055	18.47	-597.45	.9802
343.7437	1.000002	1	1	.3000	.4245	.4074	1.2153	1.1159	42.51	-1106.48	.9607
			2	.5000	.5239	.5003	.7214	1.3839	61.91	-1278.36	.9548
			3	.2000	.0515	.0505	.3133	.8055	18.47	-597.44	.9802

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEER-PIEROTTI

-CH2-		-OH
-CH2-	1.00000	.31584
-OH	.02206	1.00000

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA • GRUPOS - AJUSTE •

TEMPERATURA = 347.744 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=26986.13 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -1167.6 CC./G.-MOL

CONVENCIÓN SIMÉTRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LÍQ.
METANOL	.3000	.4245	.4078	1.1169	.9807	1.2430	42.51
ETANOL	.5000	.5239	.5003	1.3839	.9549	.7305	51.91
AGUA	.2000	.0515	.0505	.8055	.9802	.3154	18.47

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	1	1.415089
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	2	1.047496
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	3	.257435

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA • GRUPOS - FC, P.T. •

RUEL T

TEMP.	SUMY	LAPS	COMP.	X	Y	F	PREFER	GAMMA	VLIO	B	PHI
341.2000	1.442490	2	1	.3000	.7731	.7492	2.2347	1.1159	43.43	-913.55	.9491
			2	.5000	1.0058	.9700	1.4106	1.3723	53.34	-1057.04	.9444
			3	.2000	.1040	.1022	.6344	.4053	14.65	-536.34	.9429
343.9750	1.443752	2	1	.3000	.6647	.5474	1.7525	1.1145	43.25	-944.35	.9459
			2	.5000	.7765	.7461	1.3796	1.3791	52.74	-1142.64	.9408
			3	.2000	.0786	.0771	.4785	.4054	14.59	-540.77	.9418
345.4427	1.445018	2	1	.3000	.4405	.4429	1.3197	1.1171	42.44	-1075.33	.9419
			2	.5000	.5737	.5454	.7499	1.3458	42.05	-1247.12	.9442
			3	.2000	.0567	.0554	.3446	.4056	14.49	-549.23	.9405
344.0362	1.4412829	2	1	.3000	.4292	.4124	1.2245	1.1172	42.53	-1102.89	.9408
			2	.5000	.5315	.5075	.7300	1.3473	41.94	-1274.22	.9450
			3	.2000	.0522	.0511	.3172	.4054	14.47	-549.41	.9402
343.7150	1.440446	2	1	.3000	.4242	.4075	1.2141	1.1172	42.50	-1104.42	.9407
			2	.5000	.5244	.5010	.7206	1.3474	41.91	-1274.75	.9444
			3	.2000	.0515	.0505	.3129	.4054	14.47	-549.34	.9402
343.7045	1.4400002	1	1	.3000	.4240	.4074	1.2135	1.1172	42.50	-1104.94	.9407
			2	.5000	.5245	.5004	.7202	1.3474	41.91	-1274.91	.9448
			3	.2000	.0514	.0504	.3127	.4054	14.47	-549.54	.9402

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.M.P.

	-OH	-CH2-
-OH	1.00000	.31115
-CH2-	.01945	1.00000

216

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA • GRUPOS - EC. POT. •

TEMPERATURA = 343.704 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=26982.21 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -1168.3 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIQ.
METANOL	.3000	.4240	.4674	1.1172	.9607	1.2412	42.50
ETANOL	.5000	.5245	.5008	1.3876	.9548	.7294	61.91
AGUA	.2000	.0514	.0504	.8056	.9802	.3149	13.47

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	1	1.413464
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	2	1.049033
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	3	.257233

*ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANO - ETANO - AGUA - GRUPOS - AJUSTE *

NEW T

TEMP.	SUM	LAPS	COMP.	X	Y	F	F*F*F*F	GAMMA	VLIO	R	PHI
361.2000	.539598	33	1	.1581	.4240	.4109	2.2747	1.1611	43.83	-913.55	.9691
			2	.3661	.5245	.5058	1.4106	.9773	63.34	-1057.04	.9644
			3	.0753	.0514	.0505	.6344	1.0555	18.68	-536.34	.9828
361.4740	.716237	14	1	.2008	.4240	.4095	1.7426	1.1622	43.28	-928.35	.9659
			2	.4061	.5245	.5039	1.0796	1.1464	62.74	-1142.44	.9608
			3	.1093	.0514	.0505	.4785	.9638	14.59	-560.77	.9818

LA SUMA DE X(I) NO CONVERGE A 1.0 Y EL NUMERO DE ITERACIONES ES 50

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS

USANDO AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES DE DEAL-DEEP-PIEOTTI

-CH2-		-OH
-CH2-	1.00000	.30673
-OH	.01697	1.00000

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA • GRUPOS - AJUSTE •

TEMPERATURA = 335.403 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPORES=26274.15 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -1266.0 CC./G.-MOL

CONVENCION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPORES	VOL. DE LIO.
METANOL	.4367	.4240	.4855	1.0090	.9564	.4345	42.02
ETANOL	.6419	.5245	.4982	1.4611	.9498	.5341	61.34
AGUA	.3443	.0514	.6503	.6437	.9790	.2281	18.39

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	1	.970984
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	2	.817106
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE	3	.149284

PARÁMETROS DE WILSON DEL SISTEMA METÁNICO - ESTADO = 2.000 * GRADOS = EC. POT. 0

TEMP.	SOME	LAPS	COMP.	X	Y	F	ERRER	RA-MA	VLIO	R	PHI
351.2000	.524704	33	1	.1582	.4240	.4109	2.2347	1.1504	43.83	-913.55	.9691
			2	.3653	.5245	.5054	1.4106	.7244	61.36	-1057.04	.9644
			3	.0753	.0514	.0505	.6344	1.0570	18.64	-534.34	.9828
343.9750	.715130	14	1	.2008	.4240	.4045	1.7426	1.1519	43.25	-984.35	.9659
			2	.4050	.5245	.5039	1.0796	1.1459	62.76	-1142.56	.9608
			3	.1093	.0514	.0505	.4785	.9645	18.59	-560.77	.9818

LA SUMA DE X(I) NO CONVERGE A 1.0 Y EL NUMERO DE ITERACIONES ES 50

MATRIZ DE PARAMETROS DE WILSON POR GRUPOS
USANDO LA ECUACION POTENCIAL DESARROLLADA POR EL I.V.P.

	-OM	-CH2-
-OM	1.00000	.30382
-CH2-	.01579	1.00000

ANALISIS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METANOL - ETANOL - AGUA • GRUPOS • EC. POT. •

TEMPERATURA = 336.294 GRADOS KELVIN

PRESION TOTAL = 1.00000 ATMOSFERAS

VOLUMEN MOLAR DEL VAPOR=26263.48 CC./G.-MOL

SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE LA MEZCLA = -1267.5 CC./G.-MOL

COMPOSICION SIMETRICA	X	Y	FUGACIDAD	GAMMA	PHI	PRESION DE VAPOR	VOL. DE LIO.
METANOL	.4393	.4240	.4055	1.0071	.9563	.9305	47.01
ETANOL	.5440	.5215	.5042	1.4430	.9498	.5315	61.33
AGUA	.3471	.0514	.0503	.6416	.9789	.2270	18.39

VALOR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K = Y/X)

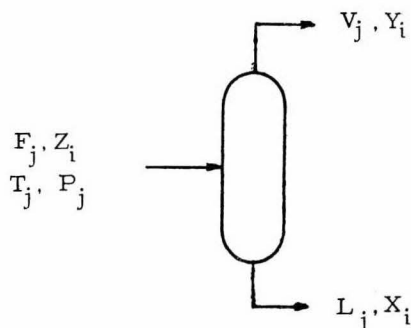
CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 1 .965136

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 2 .414389

CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA EL COMPONENTE 3 .148076

MTA DEMET SCOPF 3.0.2 052 343 08-MAY-75
 14.49.20,CPD1 L1 FORM 740
 14.49.20,IP 10004234 WORDS - FILE INPUT . DC 60
 14.49.25,CPD1 4.1100,P40, GONZALEZ P
 14.49.26,GA070.1011, MULTICOMPONENT VAPOR-LIQUID
 14.49.26,EGUILLERIA
 14.49.27,FTN L=0.
 14.49.53. 14.834 CP SECONDS COMPILATION TIME
 14.49.54,L50.
 14.49.11. 17.400 RT SECONDS LOAD TIME
 14.49.19. EXIT
 14.49.19. 4.421 CP SECONDS EXECUTION TIME
 14.49.19,OP 8000774 WORDS - FILE OUTPUT . DC 40
 14.49.19,45 10758 WORDS (17420 MAX USED)
 14.49.19,CPA 22.037 SEC. 22.037 ADJ.
 14.49.19,IO 7.774 SEC. 7.774 ADJ.
 14.49.19,CM 599.101 KWS. 34.565 ADJ.
 14.49.19,SS 44.377
 14.49.19,OP 47.421 SEC. DATE 75/04/30
 14.49.19,EJ END OF JOB. AJ

En esta parte se expone ahora la aplicación de las constantes de equilibrio en una columna de destilación en donde, como ya se dijo antes, se lleva a cabo un flash isotérmico en cada plato:



en donde los datos son:

alimentación : F_j moles/hr. en el plato j .

composición : $z_{i,j}$ fracción mol del componente i en el plato j .

temperatura : T_j en el plato j .

presión : P_j en el plato j .

se tiene para el balance total:

$$F = L + V \quad . . . (1)$$

haciendo un balance por componente:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad . . . (2)$$

por otra parte se tiene la siguiente relación estequiométrica:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1.0 \quad . . . (3)$$

se puede definir una función de error como:

$$f(L) = 1.0 - \sum_{i=1}^N x_i \quad \dots (4)$$

entonces en la convergencia se cumple que:

$$f(L) = 0.0 \quad \dots (5)$$

para una mol de alimentación (F = 1) en la ecuación (2)

$$z_i = Lx_i + Vy_i \quad \dots (6)$$

pero de la ecuación (1) se tiene:

$$1 = L + V \quad \dots (7)$$

substituyendo la ec. (7) en la ec(6):

$$z_i = Lx_i + (1 - L)y_i \quad \dots (8)$$

o bien:

$$z_i = x_i \left[L + \frac{(1-L)y_i}{x_i} \right] \quad \dots (9)$$

pero:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \dots (10)$$

substituyendo la ec. (10) en la ec. (9):

$$z_i = x_i(L + (1 - L)K_i) \quad \dots (11)$$

de donde se puede conocer la composición en la fase líquida:

$$x_i = \frac{z_i}{L + (1 - L)K_i} \quad \dots (12)$$

substituyendo la ec. (12) en la ec. (4):

$$f(L) = 1.0 - \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{L + (1 - L)K_i} \quad \dots (13)$$

utilizando el metodo de Newton para resolver la ecuación (13):

$$L_{n+1} = L_n - \frac{f(L_n)}{f'(L_n)} \quad \dots (14)$$

derivando la ecuación (13) respecto a la variable L se tiene:

$$f'(L) = - \sum_{i=1}^N z_i \left[- \frac{(1 - K_i)}{(L + (1 - L)K_i)^2} \right] \quad \dots (15)$$

o bien :

$$f'(L) = \sum_{i=1}^N \frac{(1 - K_i)}{z_i} \left[\frac{z_i}{L + (1 - L)K_i} \right] \quad \dots (16)$$

el valor de L se encuentra substituyendo las ecuaciones (13) y (16) en la ecuación (14) suponiendo inicialmente un valor para L.

Se logra la convergencia de la ecuación (14) cuando:

$$\lim L_{n+1} = L_n \quad \dots (17)$$

es decir:

$$L_{n+1} - L_n \quad \dots (17a)$$

en donde ϵ es la tolerancia admisible en el cálculo. De otra manera se obtiene un nuevo valor para L_{n+1} partiendo del valor conocido hasta el momento para L_n hasta satisfacer los postulados (17) o (17a).

Conociendo el valor de L se utiliza la ecuación (12) para obtener las composiciones en la fase líquida y para la fase vapor se tiene:

$$y_i = \frac{z_i - Lx_i}{(1 - L)} \quad \dots (18)$$

CAPITULO V.

C O N C L U S I O N .

En general puede decirse que los métodos de predicción del equilibrio líquido-vapor presentados en éste trabajo son lo suficiente precisos para ser utilizados en el diseño de procesos de separación - en donde el intervalo de presión sea bajo o moderado hasta del orden de 10 atmósferas, sin embargo la limitación más fuerte de la ecuación de Wilson por moléculas radica fundamentalmente en el hecho de que -- sus parámetros experimentales son muy específicos para cada par binario de moléculas que intervienen en la mezcla multicomponente por lo tanto, es necesario disponer de una buena cantidad de información experimental de pares binarios para poder combinarlos de acuerdo con los componentes específicos de cada sistema, además, dichos parámetros -- solamente son válidos dentro de un intervalo muy estrecho de temperatura lo cual reduce todavía más su posible utilización.

La ecuación de Wilson por grupos presenta más ventajas, siendo las más importantes, la flexibilidad de su aplicación dada por la facilidad de integrar un número increíblemente grande de moléculas partiendo para ello solamente de los grupos funcionales que las integran con lo cual no se requiere de datos experimentales por par binario de moléculas sino únicamente por par de grupos, hecho que trae -- consigo una posibilidad mayor de combinaciones en la formación de -- moléculas. Por otra parte, en éste trabajo se proponen dos funciones -- suficientemente precisas para hacer real cualquier interpolación, claro

está, con el correspondiente riesgo que trae consigo la extrapolación de los parámetros de Wilson por grupos en función de la temperatura, de manera que su aplicación queda limitada tan sólo al conocimiento de los datos experimentales para los grupos que intervengan en las -- moléculas presentes en una mezcla multicomponente, por otra parte hay que hacer notar que se dispone de una gran cantidad de ellos citados ya en literatura abierta especializada en termodinámica.

Para hacer eficiente el diseño de procesos de separación, es necesario disponer de un buen conocimiento sobre el problema del - equilibrio líquido-vapor debido a que el número de mezclas que se --- pueden presentar en los procesos químicos, en la industria del petróleo, etc. es increíblemente grande, por lo tanto, no es fácil encon-- trar datos experimentales de equilibrio físico para la mayoría de ellos. Esta dificultad radica básicamente en el hecho de que requieren mucho trabajo de experimentación y de personal especializado lo cual resulta muy costoso.

Por ésta razón resulta económicamente necesario considerar las técnicas para calcular el equilibrio físico para mezclas multicomponentes. Tales técnicas deben requerir de una cantidad mínima de información experimental y sobre todo deben estar fundamentadas bajo -- una base teórica para hacer real cualquier interpolación ó extrapolación respecto a la temperatura, presión y composición.

El equilibrio depende de la naturaleza de los componentes - presentes, de su composición, de la temperatura y de la presión del - sistema. En ésto interviene un buen número de variables, por ello es

necesario disponer de una herramienta eficiente que reduzca los datos experimentales requeridos a un número pequeño de funciones teóricas y parámetros que sirvan después como piedra angular para obtener la información deseada, tal herramienta es proporcionada primero por un -- análisis termodinámico y una síntesis después. Inicialmente los datos disponibles en una cantidad limitada son analizados para obtener los parámetros y después éstos parámetros se utilizan en un modelo termodinámico capaz de sintetizar el comportamiento completo de líquidos y vapores multicomponentes.

En un futuro no muy lejano, la población del mundo crecerá de tal manera que, la diferencia entre naciones ricas o pobres, se -- habrá de medir solamente por la capacidad de aprovechamiento de sus - recursos naturales y por ésto, la habilidad para resolver las necesidades vitales del hombre dependerá de su saber científico, pues sólo la ciencia es para el hombre la liberación definitiva, y que el razonar filosófico, a la manera aristotélica del mundo griego, fue un mero puente que la naturaleza tendió para pasar del instinto a la inteli-- gencia.

B I B L I O G R A F I A

- 1) Black, C., Deer, E.L., y Papadopoulos, M.N.
Industrial Engineering Chemistry, 55, 40.
Edición internacional, 1963.
- 2) Blackford, I., y York, R.
Journal of Chemical Engineering Data, 10, 313.
Edición, 1965.
- 3) Butler, J.A.V., Ramchandani, C.N., y Thompson, D.W.
Journal of Chemical Society, 280, 952.
Londres, 1935.
- 4) Chalela, C.A., Steinhauser, H.H., y Houghen, J.O.
Journal of Chemical Engineering Data, 2, 66.
Edición, 1957.
- 5) Cornell, L.W., y Montanna, R.E.
Industrial Engineering Chemistry, 25, 133.
Edición internacional, 1933.
- 6) Cox, H.L., Gretcher, L.H.
Journal of American Chemical Society, 48, 451.
Edición, 1926.
- 7) Deal, C.H., y Deer, E.L.
Industrial Engineering Chemistry, 60, 29.
Edición, 1968.
- 8) Deal, C.H., Deer, E.L., y Papadopoulos, M.N.
Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 1, 17.
Edición, 1962.

- 9) Deal, E.L., y Deer, C.H.
Analytical Solution of Groups, 37.
Shell Development Company, 1969.
- 10) Ferguson, J.B.
Industrial Physical Chemistry, 36, 1123.
Edición, 1932.
- 11) Franks, F.
Nature, 210, 87.
Londres, 1962.
- 12) Grabner, R.W., y Clump, C.W.
Journal of Chemical Engineering Data, 10, 13.
Edición, 1965.
- 13) Hoot, H.F., Azarnoosh, A., y McKetta, J.J.
Petrol. Refin., 36, 256.
Edición, 1957.
- 14) Horsley, L.H.
Azeotropic Data.
Ed. American Chemical Society, 1952.
- 15) Jones, H.K.D.Q., y Lu, B.C.Y.
Journal of Chemical Engineering Data, 11, 489.
Edición, 1966.
- 16) Kudchadker, A.P., y McKetta, J.J.
Petrol. Refin., 40, 231.
Edición, 1961.
- 17) McAuliff, C.
Nature, 200, 1093.
Londres, 1963.

- 18) Maron, S.H., Lando, J.B.
Fundamentals of Physical Chemistry,
Edición, 1974.
- 19) Nedler, J.A., y Meod, R.
Computer Journal, 7, 308.
Edición, 1965.
- 20) Orye, R.V., y Prausnitz, J.M.
Industrial Engineering Chemistry, 5, 18.
Edición, 1965.
- 21) Papadopoulos, M.N., y Deer, E.L.
Journal of the American Chemical Society, 81, 2285.
Edición, 1959.
- 22) Pierotti, G.J., Deal, C.H., y Deer, E.L.
Industrial Engineering Chemistry, 51, 95.
Edición, 1959.
- 23) Prausnitz, J.M., Eckert, C.A., Orye, R.V., y O'Connell, J.F.
Computer Calculations for Multicomponent Vapor-
Liquid Equilibria.
Prentice Hall, Inc. , 1969.
- 24) Prausnitz, J.M.
Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.
Prentice-Hall, Inc., 1969.
- 25) Frengle, H.W., Worley, L.F., y Macek, C.E.
Journal of Chemical Engineering Data, 6, 395.
Edición, 1961.

- 26) Redlich, O., Deer, E.L., y Pierotti, G.J.
Journal of The American Chemical Society, 81, 2285.
Edición, 1959.
- 27) Redlich, O., y Kister, A.T.
Industrial Engineering Chemistry, 40, 341.
Edición, 1948.
- 28) Savini, G.G., Winterhalter, D.R., y van Ness, H.C.
Journal of Chemical Engineering Data, 10, 171.
Edición, 1965.
- 29) Seidell, A.
Solubilities of Organic Compounds, Vol. II.
Van Norstand, New York, 1941.
- 30) Sheller, W.A.
Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 1, 20.
Edición, 1962.
- 31) Smith, C.P., y Engel, E.W.
Journal of The American Chemical Society, 51, 2660.
Edición, 1929.
- 32) Smith, J., y Van Ness, H.
Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.
McGraw-Hill, Kōgakusha, 1958.
- 33) Van Winckle, J.
Journal of Chemical Engineering Data, 11, 7.
Edición, 1966.
- 34) Wilson, G.M., y Deal, C.H.
Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 1, 20.
Edición, 1962.