



8  
2ef.

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

CALCULO DEL EQUILIBRIO  
LIQUIDO-VAPOR POR MEDIO DEL  
METODO DE CONTRIBUCION DE  
GRUPOS UNIFAC.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N  
ODON DE JESUS ANGELES PALACIOS  
RAUL MANZO CHARDOME



MEXICO. D. F.

1991

FALLA DE ORIGEN



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>1. FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD EN GASES</b>	<b>6</b>
1.1. RELACIONES TERMODINAMICAS Y COEFICIENTES DE FUGACIDAD EN MEZCLAS GASEOSAS.	6
1.2. ECUACION VIRIAL.	12
1.2.1. CONCEPTOS BASICOS DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES.	13
1.2.2. ORIGEN Y FUNDAMENTOS DE LA ECUACION VIRIAL.	19
1.3. METODOS PARA DETERMINAR EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL.	27
1.3.1. METODO GENERALIZADO DE HAYDEN Y O'CONNEL.	31
<b>2. FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EN LIQUIDOS</b>	<b>43</b>
2.1. ANTECEDENTES.	43
2.2. ECUACION DE GIBBS-DUHEM. PROPIEDADES DE EXCESO.	46
2.3. EVALUACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.	53
2.4. EVALUACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD POR CONTRIBUCION DE GRUPOS. EL METODO UNIFAC.	58
2.5. PARAMETROS DE INTERACCION DE GRUPOS.	67
2.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS PARAMETROS UNIFAC.	69
2.7. EJEMPLO DE CALCULO.	72

3. EQUILIBRIO DE FASES.	76
3.1. INTRODUCCION.	76
3.2. CRITERIOS DE EQUILIBRIO.	77
3.3. REGLA DE LAS FASES.	84
3.4. COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS GASEOSAS Y LIQUIDAS. DIAGRAMAS DE FASES EN SISTEMAS MISCIBLES.	86
3.5. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.	94
3.5.1. EL PROBLEMA FUNDAMENTAL.	94
3.5.2. INICIALIZACION DE VARIABLES.	96
3.5.3. ALGORITMOS DE CALCULO.	100
3.6. OTROS TIPOS DE EQUILIBRIO.	104
3.7. PROGRAMA.	109
4. APLICACION Y CONCLUSIONES.	112
4.1. APLICACIONES.	112
4.2. ANALISIS DE RESULTADOS.	130
APENDICE A.	134
APENDICE B.	136
APENDICE C.	151
NOTACION	161
BLIBLIOGRAFIA.	166

## INTRODUCCION

---

Dentro del ámbito de estudio y trabajo de la ingeniería química, encontramos procesos en los que las materias primas se transforman en su naturaleza química y/o, varían su composición y propiedades  $P-V-T$  (Presión, Volumen y Temperatura). El ingeniero químico participa directamente en el diseño y control final de este tipo de procesos, hecho que hace necesario un conocimiento profundo del equilibrio físico y químico entre los materiales involucrados. Corresponde a la termodinámica proporcionar los conceptos teóricos, a partir de los cuales, logramos entender el equilibrio entre los sistemas de interés.

Una gran parte del diseño en la ingeniería química concierne a los procesos de separación. Muchos de estos son del tipo difusional en los cuales hay un contacto entre fases; encontramos dentro de los más comunes la destilación, absorción y extracción. Un diseño adecuado de esta clase de procesos requiere información cuantitativa del equilibrio de fases para mezclas binarias o multicomponentes.

Se ha trabajado en esta área de la termodinámica consiguiendo resultados satisfactorios. Uno de los desarrollos importantes ha sido el de las ecuaciones de estado que expresan una relación entre dos o más propiedades termodinámicas. Debido a la incompleta comprensión de las interacciones que ocurren entre moléculas, particularmente en estados líquido y sólido, han sido utilizados métodos

empíricos y semiempíricos para desarrollar muchas de las ecuaciones de estado  $P-V-T$  de uso general. Dado que la presión, volumen y temperatura pueden ser medidos directamente, los datos necesarios para evaluar las constantes en tales ecuaciones pueden ser obtenidos experimentalmente.

Una ecuación de estado puede ser larga y compleja, incluyendo a veces hasta 15 términos -tal como la ecuación de Martin-Hou- o corta y sencilla, con tan pocos términos como el único que aparece en la ecuación del gas ideal. Considerando que los coeficientes de casi todas las ecuaciones de estado deben ser evaluados ajustando las ecuaciones a diversos datos experimentales  $P-V-T$ , esas ecuaciones nunca pueden ser más exactas que los datos que representan. Las ecuaciones de estado con pocos parámetros serán más fácilmente utilizadas porque requerirán menos información experimental. Las ecuaciones de estado tipo van der Waals (Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson) con dos parámetros han sido expresadas extensamente para representar el equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes de sustancias no polares. Por otro lado, se ha hecho muy poco en lo referente a la descripción del equilibrio líquido-vapor cuando se trata de mezclas que incluyen componentes polares.

Desafortunadamente ocurre con frecuencia que no se encuentran datos experimentales disponibles en la literatura a las condiciones particulares requeridas, sobre todo cuando el sistema en estudio incluye componentes polares.

Este trabajo surge precisamente como un intento de salvar esta eventualidad, desarrollando un programa de computadora para calcular el equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes, incluyendo moléculas polares. Esta propuesta se basa en el uso del método de contribución de grupos *UNIFAC* (Universal Functional-group Activity

*Coefficients*) para calcular el coeficiente de actividad de la fase líquida; así como de la ecuación *VIRIAL*, que, como se demostrará en el capítulo uno, podrá aplicarse a moléculas polares en la determinación del coeficiente de fugacidad en la fase vapor.

El concepto de *contribución de grupos* hace posible considerar a las moléculas individuales como la suma de los grupos funcionales que las forman. Cualquiera que sea el número diferente de moléculas, estas se pueden formar por un número más pequeño de grupos funcionales.

El método *UNIFAC* es resultado del modelo para coeficientes de actividad llamado *UNIQUAC* (*Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients*), el cual representa un intento razonable de generalizar las diferencias en moléculas por medio de su medida y forma mediante la teoría cuasi-química de Guggenheim.

Denis Abrams propuso el modelo *UNIQUAC* en el año de 1974; posteriormente Aage Fredenslund trabajó junto con Russell Jones en el modelo de contribución de grupos el cual parte de *UNIQUAC*. Una de las primeras versiones de *UNIFAC* se ha publicado en 1975.

En este modelo las interacciones entre las moléculas se representan por medio de interacciones entre grupos. Los parámetros necesarios son los correspondientes a los grupos funcionales que fueron obtenidos de datos experimentales de mezclas binarias. Con estos parámetros es posible calcular el equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes siempre y cuando los grupos funcionales de las moléculas estén incluidos en el banco de datos del modelo *UNIFAC*. En este caso el método es predictivo y es posible generar datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas sin contar con datos experimentales.

El programa de computadora (en Turbo Pascal) desarrollado en este trabajo muestra el potencial de UNIFAC en el cálculo de equilibrio líquido-vapor.

En el capítulo uno se presenta el fundamento teórico del cálculo de la fugacidad y el coeficiente de fugacidad en la fase gaseosa mediante el empleo de la ecuación de estado virial. Se exponen brevemente los conceptos básicos de las fuerzas intermoleculares que hacen posible su deducción teórica. Por último se explica, con mayor detalle, el método generalizado de Hayden y O'Connell para el cálculo del segundo coeficiente virial.

El capítulo dos presenta los conceptos que justifican la necesidad de la función termodinámica conocida como coeficiente de actividad, apoyados en las definiciones de *propiedad molar parcial* y *propiedad de exceso*. Se listan algunos de los métodos más conocidos para su cálculo y finaliza exponiendo con detalle el concepto de contribución de grupos UNIFAC. Al final de este capítulo se presenta un ejemplo de cálculo.

El capítulo tres inicia con el desarrollo de las ecuaciones que permitirán el cálculo del equilibrio: la igualdad del potencial químico de cada uno de los componentes en todas las fases. En seguida se dedican unas líneas para mostrar el significado del equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios. En la sección (3.5) empleamos los conceptos reunidos en los capítulos uno, dos y tres para, finalmente resolver el problema del equilibrio líquido-vapor.



Los textos de termodinámica que se llevan en los cursos de licenciatura, desarrollan los temas de los capítulos uno al tres de manera detallada y, en algunos casos, inmejorable. Pero decidimos incluir estos desarrollos en este trabajo, no solamente para construir los marcos teóricos y conceptuales sobre los que nos apoyamos para elaborar el programa de cálculo, sino que, también esperamos que la lectura de los capítulos uno, dos y tres aporte al lector un punto de vista que enriquezca su comprensión del tema. Al lector experimentado, recomendamos la lectura de las secciones siguientes: 1.3.1. donde se muestran los pormenores del método generalizado de Hayden y O'Connell para el cálculo del segundo coeficiente virial; las secciones 2.5 a 2.7 que son destinadas a la explicación del método UNIFAC en el cálculo del coeficiente de actividad; la sección 3.5.2. acerca de la inicialización de variables; la sección 3.5.3. en la que se presentan los algoritmos de cálculo del programa. Por último, recomendamos la revisión del capítulo cuatro. Los resultados gráficos y conclusiones generales de probar el programa en diversos sistemas, se encuentran en este capítulo, donde esperamos haber juzgado objetivamente la potencialidad y limitaciones del programa elaborado junto con los modelos matemáticos empleados en los cálculos.

En el apéndice A se describe el cálculo del volumen característico de los compuestos, empleado en la determinación de la fugacidad estándar. La explicación detallada sobre el funcionamiento de los comandos del programa, se encuentra en el apéndice B. Este puede emplearse como un manual de referencia si se presentaran problemas en la operación. El apéndice C presenta una introducción a los métodos de convergencia empleados en la resolución de ecuaciones no lineales que al mismo tiempo, servirá para mostrar el método empleado en el programa de cálculo elaborado para este trabajo.

## 1. FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD EN GASES

---

Este capítulo presenta un método general para estimar las no idealidades en la fase vapor de mezclas conteniendo cualquier número de componentes. Este método se basa en la ecuación de estado virial, extendida a materiales polares.

### 1.1 RELACIONES TERMODINAMICAS PARA FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD EN MEZCLAS GASEOSAS.

En los cálculos de equilibrio líquido-vapor es necesario describir el comportamiento termodinámico tanto del vapor como del líquido. Uno de los primeros intentos establecidos en la solución de este problema fue sugerido por J.W. Gibbs, quien basó el equilibrio en términos del potencial químico. Se dice que dos fases están en equilibrio termodinámico cuando la temperatura y presión de una de las fases es igual a la temperatura y presión de la otra, además de que el potencial químico de cada componente presente en el sistema es el mismo en ambas fases. Sin embargo, para propósitos de ingeniería el potencial químico no es una cantidad conveniente para realizar cálculos, ya que carece de un significado físico inmediato. G.N Lewis sugirió el uso de otra propiedad equivalente al potencial químico, el cual puede ser obtenido por una simple transformación. El resultado de tal manipulación es lo que se conoce como la fugacidad.

La fugacidad se puede derivar de la definición de la energía de Gibbs. Dicha energía tiene gran importancia en la

termodinámica química ya que establece una relación única con la temperatura y la presión a través de la ecuación fundamental:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1-1)$$

Aplicada a un mol de fluido puro  $i$  a temperatura constante, la ecuación (1-1) se transforma en

$$dG_i = V_i dP \quad (1-2)$$

Haciendo uso de la ecuación de estado de gas ideal,

$$V_i = RT/P \quad (1-3)$$

la expresión (1-2) queda como

$$dG_i = RTdP/P \quad (1-4)$$

o bien,

$$dG_i = RTd(\ln P) \quad (1-5)$$

Tomando en cuenta que esta ecuación sólo es válida para gases ideales, es conveniente sustituir la presión por una nueva función que haga posible su aplicación universal. Así, se puede expresar la energía de Gibbs como

$$dG_i = RTd \ln f_i \quad (1-6)$$

donde  $f_i$  es conocida como la fugacidad del componente  $i$  puro. Físicamente, es adecuado tomar a la fugacidad como la presión termodinámica en el caso de comportamiento ideal. En casos reales, la fugacidad de cada componente se considera como la presión parcial corregida a causa de su conducta no ideal.

La ecuación (1-6) proporciona sólo una definición parcial de la fugacidad, ya que permite calcular los cambios en ésta,

pero no la determinación de sus valores absolutos. Para solucionar este problema, se puede aplicar la ecuación (1-6) a un gas ideal,

$$RT \ln f_i = RT \ln P \quad (1-7)$$

o bien,

$$f_i = cP \quad (\text{Gas ideal}) \quad (1-8)$$

Como ya se había establecido anteriormente, en el caso de condiciones ideales, la fugacidad es igual a la presión del sistema, entonces  $c=1$  en el caso de un comportamiento ideal.

Como el único estado de un gas real que representa un estado de gas ideal es aquel en el que la presión es cero, se tiene que satisfacer la siguiente relación

$$\lim_{P \rightarrow 0} f_i/P = 1 \quad (1-9)$$

Cuando se tienen varios componentes en una mezcla, la ecuación análoga a la (1-9) es

$$\lim_{P \rightarrow 0} \hat{f}_i / y_i P = 1 \quad (1-10)$$

donde  $\hat{f}_i$  es la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla.

Cuando la presión se aproxima a cero, el volumen molar de un gas se aproxima al infinito y, por lo tanto, se concluye que la energía de Gibbs tiende a menos infinito en estas condiciones. La naturaleza acotada de la fugacidad es una razón importante que la hace más útil que la energía de Gibbs para muchas aplicaciones. Además de la ventaja obtenida con la definición de la fugacidad, es necesario establecer una relación entre la fugacidad y los datos experimentales. De aquí se define una nueva función auxiliar llamada *coeficiente de fugacidad*,  $\phi_i$ , que expresa la relación entre la fugacidad y la presión.

Para los casos de un componente puro el coeficiente de fugacidad se define por ecuación

$$\phi_i = f_i/P \quad (1-11)$$

Para un componente en solución se tiene

$$\hat{\phi}_i = \hat{f}_i/y_iP \quad (1-12)$$

Debido a que la fugacidad tiene unidades de presión, los coeficientes de fugacidad son adimensionales. Los valores de  $\phi_i$  y  $\hat{\phi}_i$  se calculan con datos P-V-T. Las ecuaciones necesarias se desarrollan a continuación.

Para poder expresar el coeficiente de fugacidad en términos de datos P-V-T se hace uso de la definición de energía de Gibbs, dada por la ecuación (1-1) aplicada a un componente puro

$$dG_i = -S_i dT + V_i dP$$

Considerando que el sistema se mantiene a temperatura constante, se llega al siguiente resultado

$$\left[ \frac{\partial G_i}{\partial P} \right]_T = V_i \quad (1-13)$$

Si en la ecuación (1-13) se sustituye la definición de energía de Gibbs dada por la expresión (1-6), se llega al resultado siguiente

$$RT \left[ \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right]_T = V_i \quad (1-14)$$

donde se indica la variación de la fugacidad con respecto a la presión. La ecuación (1-14) sólo es válida para componentes puros.

Para obtener una expresión de la fugacidad que se pueda aplicar a una mezcla de sustancias, es necesario saber como varía  $G_i$  con respecto a la composición. Considerando la ecuación (1-13) y efectuando la derivación con respecto al número de moles de  $i$ ,  $N_i$ , manteniendo constantes la temperatura, la presión y los números de moles  $N_j$  de todos los demás compuestos, donde  $j \neq i$ , se tiene

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left( \frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V_i}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (1-15)$$

Por definición el lado derecho de la ecuación es el volumen molar parcia, definido por:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V_i}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (1-15a)$$

Como  $G$  es una función de estado se puede invertir el orden de diferenciación en el lado izquierdo de la ecuación (1-15) y utilizando la definición de cantidad molar parcia dada en (1-15a) se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left( \frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_T \quad (1-15b)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se llega al siguiente resultado:

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, N} = \bar{V}_i \quad (1-15c)$$

donde  $\bar{G}_i$  representa la energía de Gibbs molar parcia del componente  $i$  en la mezcla y  $\bar{V}_i$  el volumen molar parcia del mismo. Si en la ecuación (1-15c) se sustituye la ecuación

análoga a la (1-6)

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (1-16)$$

se obtiene

$$RT \left[ \frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P} \right]_{T,N} = \bar{V}_i \quad (1-17)$$

donde se expresa la variación de la fugacidad del componente  $i$  en solución con respecto a la presión, manteniendo constante la temperatura y número de todos los componentes.

Para poder obtener el coeficiente de fugacidad en términos de cantidades medidas experimentalmente (datos P-V-T), se hace uso de las ecuaciones (1-11), (1-12), (1-14) y (1-17). A continuación se determina la expresión del coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en solución.

De la ecuación (1-12) se tiene

$$\hat{f}_i = P y_i \hat{\phi}_i \quad (1-18)$$

Si la expresión anterior se sustituye en la ecuación (1-17) y se desarrolla la derivada con respecto a la presión, se llega al siguiente resultado

$$\left[ \frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P} \right]_{T,N} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P}$$

Reacomodando la ecuación anterior e integrando desde una presión de cero (donde  $\hat{\phi}_i=1$ ) hasta la presión de trabajo, se llega al resultado general dado por

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (1-19)$$

La expresión para el coeficiente de fugacidad del componente puro se obtiene siguiendo los mismos pasos que en el caso anterior. Procediendo de esta forma se llega a

$$\ln \phi_i = \int_0^P \left( \frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (1-20)$$

Las ecuaciones (1-19) y (1-20) representan la base para el cálculo del equilibrio líquido-vapor, ya que conociendo los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa es posible tener una descripción detallada de los fenómenos físicos que se presentan en el vapor. El siguiente paso consiste en encontrar una expresión que relacione los datos P-V-T, ya que las ecuaciones (1-19) y (1-20) requieren expresar  $\bar{V}_i$  y  $V_i$  en términos de la presión.

## 1.2 ECUACION VIRIAL.

Se han propuesto numerosas ecuaciones de estado, como la ecuación de Soave, Redlich-KWong, Peng-Robinson, entre otras. Todas estas ecuaciones se caracterizan por ser empíricas, es decir, por ser capaces de describir con cierta exactitud datos experimentales aunque no respondan a una descripción teórica de la conducta molecular real. La ecuación de van der Waals no pertenece a esta clase debido que los términos no ideales fueron escogidos para tener en cuenta efectos moleculares específicos. Por otro lado, la ecuación de estado de gas ideal puede ser deducida en base a principios de mecánica estadística si se supone cierta conducta molecular. Lo mismo se puede decir de la ecuación de estado Virial.



El fundamento de la ecuación Virial sólo se puede entender si se tiene un concepto claro de las fuerzas que intervienen en los procesos moleculares. Es por esto que se considera importante introducir al lector en los aspectos básicos que conforman la comprensión de los fenómenos que se manifiestan a nivel microscópico. Entre los más importantes, se tienen las fuerzas que toman parte a nivel molecular.

### 1.2.1. CONCEPTOS BASICOS DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES

La importancia del estudio de las fuerzas intermoleculares radica en el hecho de poder obtener modelos cualitativos, o muchas veces semicuantitativos, que permiten describir el comportamiento termodinámico del sistema en estudio. Este es el caso de la interpretación del equilibrio físico, donde se necesita tener una base para poder interpretar y describir el comportamiento de cada fase.

Las fuerzas que constituyen las interacciones entre moléculas se les puede clasificar de la siguiente manera<sup>1</sup>:

I.-Fuerzas electrostáticas entre partículas cargadas (iones), y entre dipolos, cuadrupolos y multipolos permanentes.

II.-Fuerzas inducidas entre dipolos permanentes (o cuadrupolos) y dipolos inducidos.

III.-Fuerzas de atracción y repulsión entre moléculas no polares.

IV.-Fuerzas químicas debidas a asociaciones y formaciones más complejas entre moléculas. Un ejemplo son los puentes de hidrógeno.

---

<sup>1</sup>J. M. PRAUSNITZ. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.

Para poder establecer una correlación entre las fuerzas intermoleculares y la naturaleza del comportamiento macroscópico de un conjunto de moléculas, es necesario tomar en cuenta que todas las partículas presentes en el sistema tienen una energía potencial como resultado de su posición relativa con respecto a las otras moléculas; por otro lado, también se manifiesta la energía cinética como resultado de sus velocidades relativas. Ahora bien, si se considera un par de moléculas simétricas y esféricas separadas por una distancia  $r$ , las fuerzas de atracción (o repulsión) entre las mismas,  $F$ , se pueden relacionar con la energía potencial intermolecular,  $\Gamma$ , existente entre las mismas, es decir

$$F = - \frac{d \Gamma}{d r} \quad (1-21)$$

De la ecuación (1-21) se puede concluir que, una establecida la fuerza intermolecular bajo consideración, la función de energía potencial queda determinada, y como el comportamiento macroscópico del sistema depende del promedio de estas energías potenciales, se pueden establecer modelos matemáticos que permitan una descripción macroscópica de tales procesos físicos a partir del conocimiento molecular. La convención adoptada comúnmente es que las fuerzas de atracción son negativas y las de repulsión positivas.

Es importante mencionar que la ecuación (1-21), sólo es válida en el caso en el que las moléculas bajo estudio sean simétricas y esféricas; cuando esto no sucede, se deben tomar en consideración parámetros adicionales en la descripción, como son los ángulos de rotación. Una expresión general que tome en cuenta los factores mencionados anteriormente está dada por

$$F(r, \theta, \phi, \dots) = -\Delta \Gamma(r, \theta, \phi, \dots) \quad (1-22)$$

donde  $\Delta$  es el gradiente y  $\theta, \phi, \dots$  son coordenadas adicionales que se necesitan para especificar la posición y orientación

relativas de las moléculas.

A continuación se presenta una breve descripción de las fuerzas que toman parte en un conjunto de moléculas.

Las fuerzas de mayor contribución a la interacción entre moléculas son las eléctricas, las cuales están presentes en soluciones iónicas. Una descripción cualitativa de las mismas se puede expresar en términos de la ley de Coulomb. Sin embargo, la presencia de las fuerzas iónicas es, en parte, responsable de la dificultad en construir una teoría para soluciones iónicas o electrolíticas.

Las fuerzas electrostáticas también pueden estar presentes en aquellas moléculas que no tienen carga eléctrica neta. Estas fuerzas se relacionan con el momento dipolar ( $\mu$ ), el cual involucra dos cargas de la misma magnitud y signo opuesto separadas por una distancia dada. Esta propiedad es muy importante en el cálculo de la contribución a las interacciones entre moléculas polares. Por otro lado, las moléculas asimétricas presentan momentos dipolares de apreciable magnitud debido a la concentración de electrones, no siendo así en las moléculas simétricas (e.j. metano), las cuales no presentan momentos dipolares.

Para una sustancia pura la energía potencial varía con la cuarta potencia del momento dipolar, y es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia que los separa. Así pues, la contribución de las fuerzas polares al total de energía potencial es pequeña para moléculas que tienen momentos dipolares menores a uno; esta contribución se incrementa notablemente para moléculas con grandes valores de  $\mu$ .

$$E_p = C \frac{\mu^4}{r^6}, \text{ donde } C \text{ es una constante.}$$

El fenómeno de polarización y dipolos inducidos se manifiesta cuando un campo eléctrico induce un momento dipolar en la molécula presente en el campo. Esta manifestación tiene que ver con la polarizabilidad, la cual mide la facilidad con la cual un electrón puede ser desplazado de una molécula por medio de la aplicación de un campo eléctrico. En base a lo anterior, una molécula no polar en presencia de una polar origina una fuerza entre el dipolo permanente y el dipolo inducido, la cual siempre es atractiva. En este caso, el potencial depende de la polarizabilidad ( $\alpha$ ) y del momento dipolar de la sustancia elevada a la segunda potencia, así como de  $1/r^6$ . Es importante mencionar que este tipo de potencial es independiente de la temperatura.

$$\Gamma_p = C \cdot \frac{\alpha \mu^2}{r^6}, \text{ donde } C \text{ es una constante.}$$

Cuando se tiene una mezcla de componentes no polares, uno puede pensar, en primera instancia, que no hay fuerzas de interacción entre las moléculas de los mismos, sin embargo, la oscilación de los electrones alrededor del núcleo da como resultado una distorsión en el arreglo de los electrones que genera un momento dipolar temporal. Usando mecánica cuántica, London mostró, bajo ciertas suposiciones y simplificaciones, que la energía potencial entre dos moléculas esféricas y simétricas esta dada por:

$$\Gamma_{ij} = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_0^6} \left[ \frac{I_j I_i}{I_j + I_i} \right] \quad (1-23)$$

donde  $I$  representa el primer potencial de ionización y  $\alpha$  es la polarizabilidad. A esta fuerza se le conoce como fuerza de London, fuerza de van der Waals o de dispersión.

Si las moléculas  $i$  y  $j$  son de la misma especie, de la ecuación (1-23) se tiene

$$\Gamma_{ii} = - \frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{r_0^6} \quad (1-24)$$

Una conclusión importante, obtenida de las ecuaciones (1-23) y (1-24), es que la energía potencial entre dos moléculas es independiente de la temperatura y varía en relación inversa a la sexta potencia de la separación entre ellas.

Considerando que el potencial de ionización no varía apreciablemente para las diversas sustancias cuando se tienen dos moléculas diferentes, éste puede ser expresado aproximadamente mediante la media geométrica de los potenciales (referidos a la misma distancia) entre las moléculas bajo estudio.

$$\Gamma_{12} = \sqrt{\Gamma_{11} \Gamma_{22}} \quad (1-25)$$

La ecuación (1-25) da alguna base teórica en la aplicación de la regla de la media geométrica, la cual se usa frecuentemente en ecuaciones de estado para mezclas de gases, y en la teoría de las soluciones líquidas.

La comparación relativa entre los potenciales debidos al dipolo-dipolo, inducción y dispersión lo muestra London<sup>2</sup> para unos casos representativos. Sus resultados son dados en la forma

$$\Gamma_{12} = - \frac{B}{r^6} \quad (1-26)$$

donde B es calculado separadamente para cada contribución al potencial intermolecular. De sus resultados se puede concluir que las fuerzas de inducción no son importantes, aun para moléculas extremadamente polares. Además, las fuerzas debidas al momento dipolar no contribuyen preponderantemente cuando el momento dipolar es menor a uno. En todos los casos las fuerzas de dispersión son siempre importantes, aun cuando no se presenten moléculas de momento dipolar grande. Todos los

<sup>2</sup> London, F., Trans. Faraday Soc. 33(1937)8

términos considerados hasta ahora son contribuciones a las fuerzas de atracción entre moléculas.

A distancias pequeñas, las fuerzas imperantes entre las moléculas se manifiestan como repulsivas. Por desgracia, las fuerzas de repulsión entre moléculas a distancias pequeñas no se conocen tan bien como las fuerzas de atracción a largas distancias. Sin embargo, consideraciones teóricas sugieren que el potencial de repulsión debe ser una función de la separación intermolecular, por lo que es conveniente representar tal potencial como

$$\Gamma = \frac{A}{r^n} \quad (1-27)$$

donde A es una constante positiva y n es un número que generalmente toma valores entre 8 y 16.

Tomando en cuenta los potenciales de atracción y repulsión, se asume que el potencial total está dado por

$$\Gamma_{\text{Total}} = \Gamma_{\text{Repulsion}} + \Gamma_{\text{Atraccion}} \quad (1-28)$$

o bien,

$$\Gamma_T = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (1-29)$$

donde A, B, n y m son constantes positivas y  $n > m$ . Esta ecuación fue propuesta por Mie<sup>1</sup>, y fue extensamente investigada por Lennard-Jones.

La ecuación (1-28) es la base de una gran variedad de cálculos fisicoquímicos.

<sup>1</sup> Mie, *O. Ann. Physik*, 111(1903)1657.

Por último, existe otro tipo de fuerzas entre las moléculas, las cuales se denominan fuerzas químicas. Estas fuerzas son el resultado la formación de complejos en solución. Un ejemplo claro de este fenómeno es la tendencia de los disolventes polares para formar complejos con hidrocarburos insaturados, pero no así con los saturados. Esto proporciona la base para separaciones comerciales en procesos de la industria del petróleo. Dentro de esta categoría se tienen las interacciones debido a los puentes de hidrógeno.

Una vez que se tiene claro cuales son las fuerzas que participan a nivel molecular, se puede comprender cuál es el fundamento de la ecuación de estado Virial, así como la manera en que se calculan los coeficientes viriales.

### 1.2.2. ORIGEN Y FUNDAMENTOS DE LA ECUACION VIRIAL.

Como se estableció al principio del capítulo, el objetivo principal es el poder describir el comportamiento de la fase vapor en un sistema que esté formado por una mezcla de varios componentes. Para hacer esto, es necesario contar con una ecuación de estado la cual no dependa de consideraciones arbitrarias y que, además, cuente con los fundamentos teóricos necesarios que permitan obtener reglas de mezclado generales que tengan una aplicación universal.

En 1901, Kamerlingh Onnes<sup>4</sup> sugirió la *ecuación de estado virial*, misma que tiene un fundamento teórico bien establecido y está libre de suposiciones arbitrarias. La ecuación virial expresa el factor de compresibilidad ( $Z$ ) como una serie de potencias en el recíproco del volumen molar  $1/v$ :

---

<sup>4</sup> H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* (1901).

$$Z = 1 + B/v + C/v^2 + D/v^3 + \dots \quad (1-30)$$

donde B es el segundo coeficiente virial, C es el tercer coeficiente virial, y así sucesivamente. Todos los coeficientes viriales son independientes de la presión y la densidad y, para componentes puros, son función únicamente de la temperatura<sup>5</sup>. Una ventaja importante de la ecuación Virial radica en el hecho de que hay una relación teórica entre los coeficientes viriales y el potencial intermolecular. En una mezcla gaseosa los coeficientes viriales dependen de una manera exacta de la composición.

El factor de compresibilidad también se puede expresar como una serie de potencias en la presión:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (1-31)$$

donde los coeficientes B', C', D', ... son nuevamente independientes de la presión y de la densidad. La relación entre los diferentes coeficientes viriales está dada por

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (1-32)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (1-33)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (1-34)$$

Cuando la ecuación Virial se trunca hasta el tercer coeficiente, se observa que los datos experimentales son reproducidos, sobre un amplio intervalo de densidades (o presiones), por la ecuación (1-30) más que por la ecuación (1-31). Cuando se trabaja a presiones bajas, el segundo

<sup>5</sup> J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1964



coeficiente virial se puede determinar mediante la siguiente definición

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial z}{\partial \rho} \right]_T \quad (1-35)$$

De la misma manera, el tercer coeficiente virial puede ser evaluado de datos P-V-T, a bajas presiones, mediante la siguiente relación

$$C = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 z}{\partial \rho^2} \right]_T \quad (1-36)$$

Otra forma de correlacionar los datos experimentales y obtener valores de los coeficientes viriales, es reacomodando la ecuación (1-30), es decir

$$v \left[ \frac{Pv}{RT} - 1 \right] = B + \frac{C}{v} + \dots \quad (1-37)$$

donde conociendo los datos P-V-T es posible graficar el lado izquierdo de la ecuación (1-37) en las ordenadas y el recíproco del volumen molar en las abscisas. De la gráfica obtenida se concluye que la ordenada al origen está representada por B, y la pendiente de la curva esta determinada por C (esto es posible si se trabaja a bajas presiones).

La importancia de los coeficientes viriales está dada por su relación directa con las fuerzas intermoleculares. Esto es muy importante dado que la ecuación de gas ideal no considera ningún tipo de fuerzas entre partículas.

Por su parte, una mezcla real se puede comportar como ideal a bajas densidades debido a que la distancia media entre las partículas aumenta a tal grado que el potencial de atracción

llega a ser despreciable. (Vea la ecuación 1-29). Sin embargo, cuando la presión aumenta, la distancia entre las moléculas disminuye haciendo que las fuerzas de atracción sean cada vez mayores entre el conjunto de moléculas. En base a lo anterior, el propósito del segundo coeficiente virial es el de tomar en cuenta la no idealidad de una mezcla gaseosa cuando se presentan interacciones entre un par de moléculas. El tercer coeficiente virial evalúa la no idealidad de la fase vapor cuando se presentan colisiones entre tres moléculas al mismo tiempo. La interpretación de los otros coeficientes viriales es semejante.

En termodinámica estadística se demuestra que los coeficientes viriales están relacionados directamente con las funciones de potencial intermolecular. A manera de ilustración, en seguida se proporcionan las relaciones para calcular el segundo y tercer coeficientes viriales tomando como base un gas compuesto por moléculas simétricas y esféricas como lo son el argón y el metano. La energía potencial se representa como  $\Gamma(r)$ , donde  $r$  es la distancia entre los centros de las moléculas. Estos coeficientes se expresan en términos de  $\Gamma(r)$  y de la temperatura de la siguiente manera

$$B = 2N\pi N_A \int_0^{\infty} \left( 1 - \exp\left[-\frac{\Gamma(r)}{kT}\right] \right) r^2 dr \quad (1-38)$$

Además, se tiene

$$C = \frac{-8\pi^2 N^2 N_A}{3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} f_{12} f_{13} 23r_{12} r_{13} dr_{12} dr_{13} dr_{13} \quad (1-39)$$

donde  $f_{ij} \equiv \exp(-\Gamma_{ij}/kT) - 1$ , y  $N_A$  es el número de Avogadro. Para el caso de coeficientes viriales de mayor orden, también se pueden escribir expresiones análogas a las anteriores. Se debe tener en cuenta que las ecuaciones (1-38)

y (1-39) solo son válidas para el caso de moléculas simples, simétricas y esféricas. Sin embargo, esto no implica que la ecuación Virial no se pueda aplicar a moléculas más complejas, es decir, ésta se puede aplicar para describir el comportamiento de moléculas neutras que pueden ser polares o no polares, aunque los potenciales moleculares necesariamente van a depender de la orientación relativa de las moléculas así como de su posición. Esto va a ocasionar que las expresiones (1-37) y (1-38) sean más complicadas.

Si se conocieran las fuerzas intermoleculares entre cualesquiera combinaciones de moléculas en función de las separaciones moleculares, sería posible efectuar las integraciones requeridas y obtener expresiones para los coeficientes viriales sin recurrir a datos experimentales. Desgraciadamente, estos cálculos sólo se han realizado para un número limitado de moléculas. Para sustancias más complejas los cálculos son difíciles y aun no han sido completados con éxito. Se han probado potenciales de fuerzas intermoleculares simplificados (sin embargo, aun con potenciales de fuerzas simplificados, los cálculos sólo han sido factibles para el segundo, y ocasionalmente el tercer coeficiente virial).

Como ya se ha dicho, una de las ventajas de la ecuación Virial radica en el hecho de que sus coeficientes tienen una dependencia exacta con la composición. Esto permite hacer una extensión a mezclas multicomponentes, comunes en la industria química, además de establecer bases para las reglas de mezclado usadas comúnmente.

Para poder establecer las ecuaciones para mezclas, consideremos lo que ocurre a nivel molecular. Por ejemplo, el segundo coeficiente virial considera la interacción entre un par de moléculas. En un gas puro las interacciones entre un par de moléculas cualquiera siempre es la misma debido a su identidad química, pero en una mezcla se manifiestan varios tipos de interacciones entre un par de moléculas, dependiendo

del número de componentes presentes. En una mezcla binaria que contiene las especies  $i$  y  $j$ , se dan tres tipos de interacciones diferentes entre un par de moléculas, es decir,  $i-i$ ,  $j-j$  e  $i-j$ . Para cada una de estas interacciones existe un segundo coeficiente virial, que depende del potencial intermolecular de las partículas bajo consideración.

De acuerdo con lo anterior, el término  $B_{ii}$  es el segundo coeficiente virial de  $i$  puro (dependiente de  $\Gamma_{ii}$ ) mientras que  $B_{jj}$  es el segundo coeficiente virial del componente  $j$  puro, el cual depende de  $\Gamma_{jj}$ .  $B_{ij}$  es el segundo coeficiente virial que corresponde a la interacción entre  $i-j$  y es una función de  $\Gamma_{ij}$ , la energía potencial entre las moléculas  $i-j$ .

Si las moléculas  $i$  y  $j$  son simétricas y esféricas,  $B_{ij}$  se puede determinar por la ecuación (1-3B), entonces

$$B_{ij} = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \left( 1 - \exp\left[-\frac{\Gamma_{ij}(r)}{kT}\right] \right) r^2 dr \quad (1-4C)$$

De las ecuaciones anteriores, se observa que los coeficientes  $B_{ii}$ ,  $B_{jj}$  y  $B_{ij}$  son funciones sólo de la temperatura y no dependen de la presión (o densidad). Lo que es más importante, los coeficientes viriales,  $\hat{B}_{ij}$ , no son función de la composición.

Para determinar el coeficiente virial de la mezcla es necesario considerar lo siguiente:

En una mezcla binaria

I.-La probabilidad de interacción del tipo  $i-i$  de dos moléculas está representada por la fracción mol de cada una de ellas, es decir,  $y_i^2 B_{ii}$ .

II.-La probabilidad de interacción del tipo  $j-j$  de dos moléculas está representada por la fracción mol de cada una de ellas, es decir,  $y_j^2 B_{jj}$ .

111.-De la misma manera, la probabilidad de interacción del tipo  $(-j)$  de dos moléculas está representada por  $2y_i y_j B_{ij}$ .

De acuerdo con lo anterior, el coeficiente virial de la mezcla está determinado por la suma de cada una de las contribuciones anteriores, es decir,

$$B_{mezcla} = y^2 B_{11} + 2y_i y_j B_{ij} + y^2 B_{jj} \quad (1-41)$$

Para una mezcla que contiene  $n$  componentes, una generalización rigurosa de la ecuación (1-41) está dada por

$$B_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (1-42)$$

Bajo las consideraciones anteriores, se puede demostrar que el tercer coeficiente virial de una mezcla de  $n$  componentes está dado por

$$C_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (1-43)$$

Para propósitos de ingeniería, la ecuación virial es útil cuando se trunca hasta el segundo coeficiente virial y se expresa en función de la presión

$$Z = 1 + BP/RT \quad (1-44)$$

Como se puede observar de la ecuación (1-44),  $Z$  es una función lineal de la presión en condiciones isotérmicas. Esta simplificación no es mala a valores bajos de presión reducida.

Tomando en cuenta que  $\phi$  está dado por

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[ \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dP \quad (1-19)$$

donde  $\bar{V}_i = \partial V / \partial n_i$ , y el volumen se expresa mediante la ecuación Virial:

$$V = NRT/P + NB_m \quad (1-45)$$

donde N es el número total de moles. A partir de la ecuación anterior se tiene

$$\bar{V}_i = RT/P + \partial B_m / \partial n_i \quad (1-46)$$

Además, se puede demostrar que

$$\partial B_m / \partial n_i = 2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_m \quad (1-47)$$

Sustituyendo la ecuación (1-47) en (1-46) y el resultado en (1-19), se llega finalmente al siguiente resultado

$$\ln \hat{\phi}_i = \left( 2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_m \right) / RT \quad (1-48)$$

La expresión anterior sólo es válida a densidades moderadas, y se recomienda utilizarla sólo para densidades menores de 0.5 veces la densidad crítica.

Una regla útil para determinar si el resultado de la ecuación (1-48) es válido, es que cumpla la condición

$$P \leq T/2 \frac{\sum_{i=1}^m y_i P_{ci}}{\sum_{i=1}^m y_i T_{ci}} \quad (1-49)$$

En este trabajo,  $B_2$  se calcula usando las correlaciones de Hayden y O'Connell<sup>d</sup> (1975). La cual se presenta en la sección 1.3.1.

Para una temperatura dada, por debajo de la temperatura de Boyle, la magnitud del segundo coeficiente virial se incrementa con el tamaño de la molécula y la polaridad.

En lo que se refiere al coeficiente de fugacidad, se puede concluir lo siguiente:

A).-Manteniendo T constante, el aumento de la presión ocasiona que el coeficiente de fugacidad se aparte de la unidad, generalmente en el sentido  $\hat{\phi} < 1$ .

B).-Para T y p constantes, el efecto de la composición es fuerte cuando  $y_i$  es pequeño. Si  $y_i$  está cerca de la unidad, el cambio en la composición tiene poco efecto en  $\hat{\phi}$ .

C).-A T, p y y constantes, el efecto de la molécula j en  $\hat{\phi}_i$  es más pronunciado a medida que haya más diferencias químicas entre j e i.

### 1.3. METODOS PARA DETERMINAR EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

Para estimar el valor del segundo coeficiente virial hay numerosas técnicas, la mayoría de ellas basadas en la integración de las expresiones teóricas que se sustentan en la energía intermolecular y la separación entre moléculas. La

<sup>d</sup> Hayden, J. G., O'Connell, J. P., Ind. Chem., Process Des. Dev., 14(1):221.

ecuación (1-40) establece la relación entre el segundo coeficiente virial  $B_{ij}$  y la función de potencial intermolecular  $\phi_{ij}(r)$  para un par de moléculas simétricas y esféricas, donde  $i$  y  $j$  pueden, o no, ser químicamente idénticas. Si la función de energía potencial se conoce, entonces  $B_{ij}$  puede calcularse por la integración indicada en la ecuación (1-40). Este tipo de integrales ha sido resuelto para muchos tipos de funciones de energía potencial, correspondientes a diferentes modelos moleculares. Sin embargo, el uso de las funciones de energía potencial a aplicaciones prácticas de ingeniería está limitado debido a que no se tiene el suficiente conocimiento de estas, aunque se espera que en el futuro se puedan desarrollar ecuaciones que tengan una aplicación práctica en la resolución de problemas industriales.

Entre las funciones de potencial que se han probado para los cálculos de los segundos coeficientes viriales se encuentran: Potencial de gas ideal, potencial de esfera rígida, el potencial de Sutherland, el potencial de Lennard-Jones y el potencial de Kihara, entre otros. La interpretación y cálculos realizados por cada uno de estos autores quedan fuera de los objetivos de este trabajo; si se requiere mayor información, puede consultarse una extensa literatura<sup>7</sup>.

Debido a la limitación para conocer las energías de interacción, es común emplear las correlaciones de estados correspondientes para estimar  $B$ . Un resumen de los métodos de estimación del segundo coeficiente virial es proporcionado por Dymond y Smith<sup>8</sup>. A continuación se expondrán algunas de las correlaciones utilizadas con mayor frecuencia.

---

<sup>7</sup> J. M. Prausnitz., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. Y. 1969.

<sup>8</sup> Dymond J. H., y E. B. Smith. The Virial Coefficient of Gases. Clarendon Press, Oxford, 1969.



Para moléculas no polares, Tsonopoulos<sup>9</sup> ha modificado la expresión propuesta originalmente por Pitzer y Curl<sup>10</sup>

$$\frac{BPC}{RTc} = F^{(0)} + wF^{(1)} \quad (1-50)$$

$$F^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{Tr} - \frac{0.1385}{Tr^2} - \frac{0.0121}{Tr^3} - \frac{0.000607}{Tr^6} \quad (1-51)$$

$$F^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{Tr^2} - \frac{0.0423}{Tr^3} - \frac{0.008}{Tr^6} \quad (1-52)$$

Se recomienda que la ecuación (1-50) sea aplicada a componentes no polares o ligeramente polares.

Se han sugerido diversas modificaciones para componentes altamente polares. Entre las más significativas, se encuentran la de Polak y Lu<sup>11</sup>, la de Halm y Stiel<sup>12</sup> y la propuesta por O'Connell y Prausnitz. Debido a su importancia, esta última será tratada separadamente en la sección 1.3.1.

Polak y Lu<sup>11</sup> sugieren que la función de potencial de Stockmayer se use para componentes polares. Además, estos investigadores han determinado coeficientes viriales con datos experimentales para obtener parámetros de potencial intermolecular. Johnson y Eubank<sup>14</sup> dan un posible número de potenciales intermoleculares que pueden ser usados para gases polares.

<sup>9</sup> Tsonopoulos, C.: AIChE Journal., 20(1974)268

<sup>10</sup> Pitzer K. B., y R. F. Curl., Am. Chem. Soc., 79(1957)2369

<sup>11</sup> Polak, J., y B. C. Y. Lu, Can. J. Chem. Eng., 50(1972)553

<sup>12</sup> Halm, R. L., y L. I. Stiel, AIChE Journal., 17(1971)259

<sup>13</sup> Op. cit.

<sup>14</sup> Johnson, J. R., y P. T. Eubank, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12(1973)156, Intermolecular Force Constant of Highly Polar Gases.

Una extensión a la ecuación (1-50), propuesta por Halm y Stiel, sugiere el uso de un parámetro obtenido de datos de presión de vapor como una medida de la polaridad. Tsonopoulos recomienda que la ecuación (1-50) sea modificada por la adición de un término adicional  $F^{(2)}$ , de la siguiente manera

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)} + wF^{(1)} + F^{(2)} \quad (1-53)$$

donde

$$F^{(2)} = \frac{a}{Tr^6} - \frac{b}{Tr^8} \quad (1-54)$$

Los coeficientes a y b pueden ser estimados con mucha precisión. El parámetro b es cero para materiales que no exhiben puentes de hidrógeno.

Para el caso de cetonas, aldehidos, nitrilos y ésteres, se tiene que

$$a = -2.140 \times 10^{-4} \mu_r - 4.308 \times 10^{-21} \mu_r^6 \quad (1-55)$$

donde

$$\mu_r = 10^5 \mu^2 P_c / T_c^2 \quad (1-56)$$

siendo

$\mu$  el momento dipolar en debyes.

$P_c$  la presión crítica en atmosferas.

$T_c$  la temperatura crítica en Kelvin.

Cuando hay fluidos que presentan puentes de hidrógeno (metanol, agua, etc), a y b son constantes específicas del material.

### 1.3.1. METODO GENERALIZADO DE HAYDEN Y O'CONNELL.

Hayden y O'Connell<sup>15</sup> desarrollaron un método para predecir el segundo coeficiente virial usando solamente propiedades críticas y parámetros moleculares, los cuales generalmente son estimados tomando en cuenta la estructura molecular de la sustancia.

La comparación en las predicciones efectuadas por este método con otros previamente discutidos en este capítulo, indica una mejora en la consistencia con los datos experimentales en lo que se refiere a la predicción del segundo coeficiente virial para sustancias puras, así como para mezclas.

Como se recordará, los valores de los coeficientes  $B_{ij}$  pueden ser obtenidos de datos P-V-T; de fórmulas provenientes de la mecánica estadística que relacionan el potencial de energía intermolecular entre  $i$ - $j$ ; o de relaciones empíricas o semiteóricas. El último método ha sido el de mayor aplicación, sin que ello quiera decir que sea el más exacto. La correlación de Hayden y O'Connell se caracteriza por usar elementos de la mecánica estadística, así como el método de los estados correspondientes con el fin de establecer una metodología de cálculo que se aproxime, en la medida de lo posible, a la predicción del segundo coeficiente virial.

En la sección 1.2.1 se habló de las fuerzas que participan en las interacciones moleculares; también se dió una relación de la dependencia entre la función de potencial y las fuerzas presentes a nivel molecular (Ec. 1-22). Como el segundo coeficiente virial depende de la función de energía potencial, y esta función está constituida por una serie de contribuciones expresadas en términos de la naturaleza física

---

<sup>15</sup> Hayden, J. G., O'Connell, J. P., Ind. Chem., Process Des. Dev., 14(1975)221.

de las fuerzas, es posible obtener algunas conclusiones por medio del análisis de la función de energía potencial.

Expresando el potencial como:

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{int. electricas}} + \Gamma_{\text{int. quimicas}} \quad (1-57)$$

donde el primer término del lado derecho se debe a interacciones clásicas, es decir, de naturaleza eléctrica entre las moléculas. Este potencial, a su vez, se debe a dos contribuciones distintas, una debida a interacciones de naturaleza no polar, y otras de naturaleza polar. Por lo tanto, se tiene

$$\Gamma_{\text{int. electricas}} = \Gamma_{\text{nopolar}} + \Gamma_{\text{polar}} \quad (1-58)$$

De la ecuación (1-38), la contribución al segundo coeficiente virial debido a las fuerzas clásicas está dado por

$$B_{\text{int. electricas}} = B_{\text{nopolar}} + B_{\text{polar}} \quad (1-59)$$

De la ecuación (1-57), el segundo término del lado derecho representa el potencial debido a fuerzas de interacción no clásicas. Como en el caso anterior, este potencial se puede dividir en tres tipos fundamentales:

*Las fuerzas de interacción química, que tienen su origen en fuertes asociaciones químicas.*

*Las fuerzas de interacción que generan enlaces parciales entre las moléculas. Estas pueden ser de dos tipos dependiendo de la energía cinética relativa del par de moléculas bajo consideración. Las fuerzas de enlace se manifiestan cuando la energía cinética es menor al máximo presente en la energía potencial. Las fuerzas de enlace metastable se deben a que el par de moléculas tiene una energía cercana al máximo de energía potencial.*

De acuerdo a lo anterior, se tiene

$$\Gamma_{\text{int. químico}} = \Gamma_{\text{metaestable}} + \Gamma_{\text{ligaduras}} + \Gamma_{\text{químico}} \quad (1-60)$$

y, de la ecuación (1-38) aplicada a cada uno de estos potenciales, se llega a

$$B_{\text{int. químico}} = B_{\text{metaestable}} + B_{\text{ligaduras}} + B_{\text{químico}} \quad (1-61)$$

Resumiendo los supuestos anteriores, se llega a las expresiones propuestas por Hayden-D'Connell

$$B_{ij} = B_{ij}^f + B_{ij}^d \quad (1-62)$$

donde

$$B_{ij}^f = (B_{\text{nopolar}}^f)_{ij} + (B_{\text{polar}}^f)_{ij} \quad (1-63)$$

$$B_{ij}^d = (B_{\text{metaestable}}^d)_{ij} + (B_{\text{ligaduras}}^d)_{ij} + (B_{\text{químico}}^d)_{ij} \quad (1-64)$$

(denota moléculas "libres" (fuerzas físicas débiles), y <sup>d</sup> ligaduras o moléculas dimerizadas (fuerzas químicas).

Todas estas contribuciones al segundo coeficiente virial deben ser tomadas en cuenta cuando se tienen sistemas altamente no ideales, los cuales presentan fuertes interacciones moleculares.

Contribución debido a la formación de ligaduras.

Este término aparece debido a las fuerzas de inducción presentes entre las moléculas que hacen que se formen enlaces parciales entre las mismas.

Para calcular la contribución al segundo coeficiente virial debido a la formación de ligaduras (incluyendo las metaestables) se realizaron cálculos usando el potencial de

Lennard-Jones y Stockmayer. Los valores numéricos obtenidos de estos coeficientes fueron tabulados y correlacionados en función de la temperatura y el momento dipolar reducidos; de aquí se obtiene

$$(B_{\text{metaestable}})_{ij} + (B_{\text{ligadura}})_{ij} = b_{0ij} A_{ij} \exp \left[ \frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*} \right] \quad (1-65)$$

donde

$$b_{0ij} = 1.26184 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{cm}^3/\text{gmol}) \quad (1-66)$$

$$A_{ij} = -0.3 - 0.05 \mu_{ij}^2 \quad (1-67)$$

$$\Delta h_{ij} = 1.99 + 0.2 \mu_{ij}^2 \quad (1-68)$$

$$T_{ij}^* = T / (\epsilon_{ij} / k) \quad (1-69)$$

$$\mu_{ij}^2 = \frac{7243.8 \mu_i \mu_j}{(\epsilon_{ij} / k) \sigma_{ij}} \quad (1-70)$$

donde  $(\epsilon_{ij}/k)$  y  $\sigma_{ij}$  son los parámetros de la función de potencial no polar;  $\mu$  representa el momento dipolar de las sustancia  $i$ , y  $T$  es la temperatura del sistema en grados Kelvin.  $\Delta h_{ij}$  representa la energía asociada a la formación de la ligadura débil por el efecto polar de las moléculas  $i$  y  $j$ .

Contribución debido al efecto no polar.

Se ha demostrado que dos parámetros en las funciones de potencial, o alternativamente, dos parámetros en la teoría de estados correspondientes, no son adecuados en la predicción de las propiedades para sustancias complejas. Sin embargo, se han realizado intentos para tratar de encontrar un tercer parámetro que pueda ser usado en la correlación de las propiedades físicas. El trabajo más significativo en este sentido, fue llevado a cabo por Pitzer (1955, 1957). Todos estos estudios demostraron que sólo es necesario un parámetro

más en la descripción de las propiedades microscópicas de las sustancias no polares. En el caso de las sustancias polares y asociadas, es necesario determinar las fuerzas debidas a interacciones polares y no polares por separado si se quiere tener una predicción adecuada de los coeficientes viriales cruzados.

Un tercer parámetro, como lo es el factor acéntrico, o el factor de compresibilidad crítico, no debe emplearse en estos cálculos, ya que la polaridad de las sustancias tiene influencia en el valor de los mismos.

Considerando los puntos anteriores, es necesario encontrar un tercer parámetro que sea de naturaleza general. En el trabajo desarrollado por Hayden y O'Connell, se propone como parámetro un factor acéntrico efectivo el cual depende del radio de giro de la sustancia; esto hace posible tener una descripción de la no esfericidad debida a las fuerzas no polares, excluyendo el efecto polar.

El radio de giro para moléculas lineales se define como

$$R' = \sqrt{I_A I_B}^{1/2} / m \quad (1-71)$$

mientras que para moléculas no lineales, su definición es

$$R' = \sqrt{2\pi(I_A I_B I_C)^{1/3}} / m \quad (1-72)$$

donde I representa el momento de inercia y m es la masa de la molécula.

Para calcular la contribución no polar, se correlaciona el factor acéntrico efectivo con el radio de giro suponiendo que el segundo coeficiente virial no polar sólo depende de la no esfericidad de la molécula. Este supuesto se basa en que la

presión debida a las fuerzas de repulsión es más marcada por la no esfericidad que la presión debida a las fuerzas de atracción. De algunos datos disponibles de hidrocarburos, y tomando como base expresiones analíticas para los segundos coeficientes viriales no polares, se llega a la expresión

$$(B_{\text{repolar}})_{ij} = b_{0ij} \left[ 0.94 - \frac{1.47}{T_{ij}^*} - \frac{0.85}{T_{ij}^{*2}} + \frac{1.015}{T_{ij}^{*3}} \right] \quad (1-73)$$

donde

$$1/T_{ij}^* = 1/T_{ij} - 1.6W_{ij} \quad (1-74)$$

$$W_{ij} = 0.006020 R_{D_i} + 0.02096 R_{D_i}^2 - 0.001366 R_{D_i}^3 \quad (1-75)$$

y  $T_{ij}^*$  es calculada mediante la ecuación (1-69).

Además, sean  $(c_{ij}/k) = (c_{ij}/k)'$  y  $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}'$  para componentes no polares, los cuales se calculan a partir de las siguientes correlaciones

$$(c_{ij}/k)' = T_c (0.748 + 0.91W_{ij}) \quad (1-76)$$

$$\alpha_{ij}' = (2.44 - W_{ij}) (1.013 T_c / P_c)^{1.2} \quad (1-77)$$

En estos momentos se hace necesario generalizar la expresión (1-76) de manera que pueda aplicarse a sustancias polares asociadas. Para hacer esto es conveniente usar otro parámetro que cuantifique estos efectos de asociación. Una expresión de aplicación general esta dada por

$$(c_{ij}/k)' = T_c \left[ 0.748 + 0.91W_{ij} - \frac{0.4\eta_{ij}}{2 + 20W_{ij}} \right] \quad (1-78)$$

donde  $\eta_{ij}$  es el parámetro de asociación-disociación, y en el caso de que sea cero, se llega a la ecuación (1-76) aplicada a componentes no polares, o polares no asociados.



Contribución debido al efecto polar en sustancias no asociadas.

Como se vio anteriormente, el radio de giro proporciona un tercer parámetro para sustancias no polares. Para sustancias polares con grandes momentos dipolares ( $\mu > 1.45$ ), las propiedades críticas son afectadas por la polaridad. Con el fin de poder compensar estos efectos en los cálculos de  $(c_{ii}/k)$  y  $\sigma_{ii}$ , se toma en cuenta la función de potencial  $n-6$ , con un término adicional que considera el efecto polar

$$\Gamma_{\text{total}} = Cc \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^2} g(\Omega) \quad (1-79)$$

donde

$$C = \frac{n/(n-6)}{n} / \frac{\sigma^{6/(n-6)}}{(n-6)6} \quad (1-80)$$

y  $g(\Omega)$  es un factor que mide la orientación de las moléculas.

Si se determina un promedio de la energía libre,  $\Gamma_{\text{total}}$  se puede aproximar a

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma c' \left[ \left( \frac{\sigma'}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma'}{r} \right)^6 \right] \quad (1-81)$$

donde

$$c = c' / (1 + \zeta)^{n/(n-6)} \quad (1-82)$$

$$\sigma^2 = \sigma'^2 (1 + \zeta)^{3/(n-6)} \quad (1-83)$$

Si usamos una expansión en series, las expresiones anteriores se pueden aproximar a

$$c = c' \left[ 1 - \left( \frac{n}{n-6} \right) \xi \left[ 1 - \left( \frac{n}{n-6} + 1 \right) \xi/2 \right] \right] \quad (1-84)$$

$$\sigma^3 = \sigma'^3 ( 1 + 3\xi/(n-6) ) \quad (1-85)$$

Además,  $\xi$  esta dado por

$$\xi = \frac{\mu^4}{( 5.723 \times 10^{-8} \text{C} (c/k) \cdot \sigma' \cdot \sigma \text{ Tc} )} \quad (1-86)$$

Por lo tanto, reacomodando se llega a las siguientes ecuaciones corregidas, donde se toma en cuenta el efecto polar para sustancias no asociadas

$$(c_{11}/k) = (c_{11}/k)' \left[ 1 - \xi \cdot c_1 \left( 1 - \frac{\xi (1+c_1)}{2} \right) \right] \quad (1-87)$$

$$\sigma_{11} = \sigma_{11}' ( 1 + \xi \cdot c_2 )^{1/3} \quad (1-88)$$

donde

$$c_1 = n/(n-6) \quad (1-89)$$

y

$$c_2 = 3/(n-6) \quad (1-90)$$

Una correlación para  $n$  obtenida a partir del ajuste de datos del segundo coeficiente virial para compuestos parafínicos (Vives, 1971) proporciona

$$n = 16 + 400W' \quad (1-91)$$

De aquí que una buena correlación para  $C$  (Ec. 1-86) sea

$$C = 2.882 - 1.882W' / (0.03 + W')$$

Sustituyendo el valor anterior en la ecuación (1-86), y recordando que para momentos dipolares menores a 1.45 no es necesario tomar en cuenta los efectos polares, se tiene que

$$\text{Si } \mu_i < 1.45, \text{ entonces } \xi = 0 \quad (1-93)$$

para  $\mu_i \geq 1.45$

$$\xi = \frac{1.7941 \times 10^7 \mu_i^4}{\left(2.882 - \frac{1.882W_{i1}}{0.03 + W_{i1}}\right) T_{c1} \sigma_{i1}^6 (c_{i1}/k)^6} \quad (1-94)$$

Por otro lado, si se sustituye la ecuación (1-91) en (1-89) y (1-90) se llega a que

$$c1 = \frac{16 + 400 W_{i1}}{10 + 400 W_{i1}} \quad (1-95)$$

$$c2 = \frac{3}{10 + 400 W_{i1}} \quad (1-96)$$

De acuerdo a los supuestos anteriores, usando datos de algunos compuestos constituidos por halógenos y oxígeno, los cuales no presenten asociaciones, y datos de SO<sub>2</sub>, la expresión final para la contribución polar esta dada por

$$(B_{\text{polar}})_{ij} = -b_{p1} \mu_{i1}^* \left[ 0.74 - \frac{3.0}{T_{i1}^*} + \frac{2.10}{T_{i1}^{*2}} + \frac{2.10}{T_{i1}^{*3}} \right] \quad (1-97)$$

donde

$$\text{Si } \mu_{ij}^* < 0.04 \quad \text{entonces} \quad \mu_{ij}^* = \mu_{i1}^* \quad (1-98)$$

$$\text{Si } 0.04 \leq \mu_{ij}^* < 0.25 \quad \text{entonces} \quad \mu_{ij}^* = 0 \quad (1-99)$$

$$\text{Si } \mu_{ij}^* \geq 0.25 \quad \text{entonces} \quad \mu_{ij}^* = \mu_{ij}^* - 0.25 \quad (1-100)$$

$\text{bo}_{ij}$  es calculado mediante la ecuación (1-66) y  $\mu_{ij}^*$  por (1-70)

#### Contribución polar para sustancias asociadas.

Se ha observado que la aplicación de las ecuaciones anteriores no representa correctamente los datos para sustancias asociadas tales como el agua y alcoholes, ésteres, aminas y mercaptanos, entre otros. Por tal motivo, se correlacionaron datos de segundos coeficientes viriales con el fin de encontrar una expresión que pudiera corregir las predicciones anteriores, tomando en cuenta los efectos debidos a las asociaciones químicas. De aquí se tiene que

$$(\text{Bquímico})_{ij} = \text{bo}_{ij} E_{ij} \left[ 1 - \exp \left\{ \frac{1500 \eta_{ij}}{T} \right\} \right] \quad (1-101)$$

donde  $E_{ij}$  es una función del parámetro de asociación-solvatación  $\eta_{ij}$ , para los ácidos carboxílicos  $\eta_{ij} > 4.5$  y para las demás sustancias  $\eta_{ij} < 4.5$ . Entonces

Para  $\eta_{ij} < 4.5$ , se tiene

$$E_{ij} = \exp \left[ \eta_{ij} \left[ \frac{650}{(a_{ij}/k) + 300} - 4.27 \right] \right] \quad (1-102)$$

Para  $\eta_{ij} \geq 4.5$ , se tiene

$$E_{ij} = \exp \left[ \eta_{ij} \left[ \frac{42800}{(a_{ij}/k) + 22400} - 4.27 \right] \right] \quad (1-103)$$

Resumiendo, las variables necesarias son:

$T$  = Temperatura en K.

$(\epsilon_{ij}/k)$  = Energía característica en la interacción  $i-j$  en K

$\sigma_{ij}$  = Tamaño molecular en A.

$\mu_i$  = Momento dipolar del componente  $i$  en Debye.

$\eta_{ij}$  = Parámetros de asociación ( $i=j$ ); disociación ( $i \neq j$ ).

$W_{ij}$  = Factor acéntrico no polar.

$R_i$  = Radio de giro del componente  $i$  en A.

La expresión dada por la ecuación (1-103) toma en cuenta la dimerización en la fase gaseosa que se presenta en los ácidos carboxílicos.

Como muchas de las expresiones anteriores se fundamentan en consideraciones moleculares, excepto en la adopción de las reglas de mezclado para los parámetros utilizados, es necesario basar el cálculo del segundo coeficiente virial en las reglas de mezclado desarrolladas para estos parámetros. Tomando como punto de partida la comparación exhaustiva entre sistemas formados por dos componentes, polares y no polares, se seleccionaron una serie de reglas de mezclado.

Los parámetros cruzados  $(\epsilon_{ij}/k)$ ,  $\sigma_{ij}$  y  $W_{ij}$  ( $i \neq j$ ) son calculados usando reglas de mezclado, los parámetros de componentes puros se calculan mediante la serie de expresiones dadas anteriormente.

$$W_{ij} = 1/2 (W_{ii} + W_{jj}) \quad (1-104)$$

$$(\epsilon_{ij}/k) = (\epsilon_{ij}/k)' (1 + \xi'c_1') \quad (1-105)$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}' (1 - \xi'c_2') \quad (1-106)$$

donde

$$(\epsilon_{ij}/k)' = 0.7 \left[ (\epsilon_{ii}/k) (\epsilon_{jj}/k) \right]^{1/2} + \frac{0.6}{\left[ 1/(\epsilon_{ii}/k) + 1/(\epsilon_{jj}/k) \right]} \quad (1-107)$$

$$\sigma_{ij}' = (\sigma_{ij})^{1/2} \quad (1-108)$$

Si  $\mu_1 \geq 2$  y  $\mu_2 = 0$

$$\xi' = \frac{\mu_1^2 (\epsilon_{jj}/k)^{2/3} \sigma_{jj}^4}{(\epsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}'^6} \quad (1-109)$$

o si  $\mu_1 \geq 2$  y  $\mu_2 = 0$

$$\xi' = \frac{\mu_2^2 (\epsilon_{ii}/k)^{2/3} \sigma_{ii}^4}{(\epsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}'^6} \quad (1-110)$$

Por último, si  $\mu_1$  y  $\mu_2$  no cumplen las especificaciones anteriores, entonces

$$\xi' = 0.0 \quad (1-111)$$

En la correlación de Hayden-O'Connell se requieren los siguientes parámetros:

Propiedades de componentes puros:

$T_c$  = Temperatura crítica.

$P_c$  = Presión crítica.

$R_d$  = Radio de giro.

$\mu$  = Momento dipolar.

El parámetro de interacción binario es:

$\eta_{ij}$  = Parámetro de asociación solvatación.

## 2. FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EN LIQUIDOS

---

### 2.1. ANTECEDENTES

El coeficiente de fugacidad es una función termodinámica definida para tomar en cuenta las desviaciones de los sistemas gaseosos reales, del comportamiento descrito por el modelo del gas ideal.

Se ha escrito "del gas ideal" y no gases ideales, porque este modelo no toma en cuenta la naturaleza particular de las moléculas que conforman el sistema y gases distintos son idénticos para este modelo. Para describir el comportamiento de gases reales se emplean ecuaciones de estado desarrolladas ya sea con bases teóricas o semiempíricas. Desafortunadamente, el comportamiento de sistemas condensados ya sean líquidos o sólidos, se desconoce en muchas ocasiones, sobre todo para sistemas multicomponentes, con sustancias polares, de modo que en estos casos no se puede utilizar una ecuación de estado. Por esa razón se emplea el concepto de *propiedades de exceso* para evaluar la conducta de la fase líquida, cuando encontramos que la mezcla no se comporta como solución ideal. Se definen entonces, funciones termodinámicas adicionales con el fin tratar a la fase líquida adecuadamente. Estas funciones son la actividad,  $a_i$ , y el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ . La actividad del componente  $i$  en solución se define como:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (2-1)$$

donde  $f_i^\circ$  es la fugacidad de referencia. En este trabajo se utilizará al componente puro como estado de referencia, entonces  $f_i^\circ$  es la fugacidad del componente puro.

El coeficiente de actividad se define como

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ} \quad (2-2)$$

o bien

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i^\circ \quad (2-2a)$$

El coeficiente de actividad es una función termodinámica definida para tomar en cuenta las desviaciones de las mezclas líquidas del comportamiento de solución ideal. Sabemos que para este tipo de soluciones, la regla de Lewis y Randall:

$$\hat{f}_i^{\text{id}} = x_i f_i^\circ \quad (2-3)$$

tampoco distingue la naturaleza de los componentes que los forman como el tamaño, la forma e interacciones polares entre las moléculas.

Si sustituimos el resultado de la regla de Lewis y Randall en la definición del coeficiente de actividad vemos que

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{id}}} \quad (2-4)$$

donde se hace evidente el significado físico del coeficiente de actividad: mientras más alejado de la unidad, mayor será la desviación con respecto al comportamiento de la solución ideal.



Discutamos brevemente el cálculo de la fugacidad de referencia  $f_i^\circ$  para el componente puro. Expresemos la ecuación (1-20) de la forma

$$RT \ln \left( \frac{f_i^\circ}{P} \right)_{i, \text{ puro}} = \int_0^P \left[ v_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2-5)$$

donde se ha empleado la definición del coeficiente de fugacidad y se ha sustituido  $f_i$  por  $f_i^\circ$ , la fugacidad del componente puro. Esta ecuación es general y puede aplicarse en el cálculo de la fugacidad de líquidos o sólidos puros. Es necesario emplear un estado estándar de referencia porque ocurre con frecuencia que alguno de los componentes de un sistema no puede hallarse como fase condensada pura a las condiciones de presión y temperatura de interés, este es el caso de gases disueltos en líquidos, por ejemplo.

Para calcular la fugacidad de un líquido o sólido a una temperatura  $T$  y presión  $P$  dadas, se separa la integral de la ecuación (2-5) en dos partes. La primera parte considera la fugacidad del vapor saturado a  $T$  y  $P_i^\circ$  (la presión de saturación) y, la segunda parte, da la corrección debida a la compresión de la fase condensada a la presión  $P$ . En la saturación, la fugacidad del líquido es igual a la del vapor porque las fases están en equilibrio. La ecuación (2-5) quedaría

$$RT \ln \left( \frac{f_i^\circ}{P} \right) = \int_0^{P_i^\circ} \left[ v_i^v - \frac{RT}{P} \right] dP + \int_{P_i^\circ}^P \left[ v_i^l - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2-5)$$

donde  $v_i^v$  y  $v_i^l$  son el volumen molar del vapor y del líquido respectivamente.

El primer término del lado derecho es la fugacidad del vapor saturado que es la misma que la de la fase condensada,  $v_i^v$  es el volumen del vapor. La ecuación (2-5) quedaría:

$$RT \ln \left( \frac{f_i^o}{P} \right) = RT \ln \left( \frac{f_i^{sat}}{P_i^o} \right) + \int_{P_i^o}^P v_i^l dP - RT \ln \left( \frac{P}{P_i^o} \right)$$

que puede ser compuesta para dar:

$$f_i^o = P_i^o \phi_i^o \exp \int_{P_i^o}^P \frac{v_i^l dP}{RT} \quad (2-6)$$

donde  $\phi_i^o = (f_i^{sat}/P_i^o)$ .

La ecuación (2-6) considera dos correcciones, la primera debida a la desviación del comportamiento ideal del vapor saturado; la segunda toma en cuenta la compresión del líquido o sólido de la presión  $P_i^o$  a la presión mayor  $P$ . En las presiones donde podemos aplicar los desarrollos de este trabajo, podemos considerar a la fase condensada como incompresible, de manera que el factor exponencial de la ecuación (2-6) sería

$$\exp \left[ \frac{v_i^l (P - P_i^o)}{RT} \right]$$

En el apéndice A se presenta el método de cálculo empleado en este trabajo para el volumen molar del líquido  $v_i^l$ .

## 2.2. ECUACION DE GIBBS-DUHEM. PROPIEDADES DE EXCESO

Aunque se han presentado sin ninguna justificación las definiciones de actividad y coeficiente de actividad, se requiere desarrollar un conjunto de conceptos y ecuaciones que proporcionan el fundamento teórico y razón de ser de dichas definiciones. Desarrollaremos inicialmente la ecuación de Gibbs-Duhem, para lo cual emplearemos las propiedades molares

parciales. Posteriormente emplearemos el concepto de propiedades de exceso con el objeto de lograr valores numéricos del coeficiente de actividad. Termina este capítulo con el listado de algunos de los métodos propuestos para la evaluación de coeficiente de actividad.

Las expresiones que definen las propiedades molares parciales y propiedades de exceso son de carácter general, pero aquí nos concretamos a aplicar dichas definiciones a la energía de Gibbs.

### Propiedades molares parciales.

Si son mezclados 5ml de alcohol etílico puro con 5ml de agua pura, el volumen final de la mezcla no es 10ml, experimentalmente se encuentra que es menor, aunque la masa total de la mezcla sí sea igual a la suma de las masas de los componentes puros. Lo ocurrido con el volumen puede observarse también con otras propiedades de estado de la solución como la entalpía, la energía interna, etc. Esto puede explicarse por las interacciones entre las moléculas de los distintos componentes presentes en el sistema. La forma de expresar el cambio de una propiedad total de mezcla,  $M^t$ , en función del número de moles del componente  $i$  a  $T$  y  $P$  constantes, se conoce como *propiedad molar parcial* del componente  $i$ ,  $\bar{M}_i$ :

$$\bar{M}_i = \left( \frac{\partial M^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left( \frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2-8)$$

donde  $M$  es la propiedad total para un mol de mezcla,  $n_i$  son los moles del componente  $i$  en la mezcla y  $n$  son las moles totales de la mezcla, es decir, la suma de los  $n_i$ .  $M$  es cualquier propiedad extensiva de la mezcla como  $V$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$ ,  $U$ ,  $A$ . Entonces, decimos que la propiedad total,  $M^t$ , es igual al promedio ponderado de las propiedades molares parciales de los

Componentes que forman la mezcla:

$$H^t = \sum n_i \bar{H}_i \quad (2-9)$$

o bien,

$$H = \sum x_i \bar{H}_i \quad (2-10)$$

Así, podemos encontrar las expresiones que relacionan las propiedades molares parciales con cada una de las ecuaciones termodinámicas, por ejemplo, en el caso de la energía de Gibbs:

$$G^t = H^t - TS^t$$

diferenciando con respecto a  $n_i$  a  $T$ ,  $P$  y  $n_j$  constantes:

$$\left( \frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left( \frac{\partial H^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - T \left( \frac{\partial S^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

que, según la ecuación (2-8) tenemos

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (2-11)$$

Tomemos la ecuación (2-9). Diferenciándola obtenemos

$$dH^t = \sum n_i d\bar{H}_i + \sum \bar{H}_i dn_i \quad (2-12)$$

Debido a que la presión, temperatura y número de moles de cada especie son las variables que aparecen con más frecuencia en los procesos reales, expresamos  $H^t$  de la forma

$$H^t = f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

para obtener:

$$dH^t = \left( \frac{\partial H^t}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial H^t}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum \left( \frac{\partial H^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

empleando la ecuación (2-8) y la relación  $H^t = nH$  se obtiene

$$dM^A = n \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_{P,n} dT + n \left[ \frac{\partial H}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum \bar{H}_i dn_i \quad (2-13)$$

igualando las ecuaciones (2-12) y (2-13) obtenemos:

$$n \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_{P,n} dT + n \left[ \frac{\partial H}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum n_i d\bar{H}_i = 0 \quad (2-14)$$

dividiendo entre  $n$ ,

$$\left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \left[ \frac{\partial H}{\partial P} \right]_{T,x} dP + \sum x_i d\bar{H}_i = 0 \quad (2-15)$$

La ecuación (2-15) es la expresión general de la ecuación de Gibbs-Duhem, pero su forma más útil la encontramos cuando  $P$  y  $T$  permanecen constantes, es decir:

$$\sum x_i d\bar{H}_i = 0 \quad (2-16)$$

Veamos ahora las expresiones que relacionan el cambio de propiedades durante el proceso de mezclado. Consideremos el componente  $i$  en solución; la propiedad  $M$  de  $i$  puro es  $M_i^o$  y, en solución es  $\bar{H}_i$ . Entonces, el cambio de propiedad del componente  $i$  en la mezcla es

$$\bar{\Delta H}_i = \bar{H}_i - H_i^o \quad (2-17)$$

y para la mezcla:

$$\Delta M = \sum x_i \bar{\Delta H}_i \quad (2-18)$$

$\Delta M$  es el cambio de la propiedad  $M$  en el mezclado al pasar desde los componentes que se encuentran en estado puro a  $T$  y  $P$  hasta la mezcla final a las mismas condiciones de  $T$  y  $P$ .

Para la energía de Gibbs, según las expresiones generales (2-17) y (2-18) tenemos:

$$\Delta G = \sum x_i \bar{\Delta G}_i$$

o bien

$$\Delta G = \Sigma \left[ x_i (\bar{G}_i - G_i^\circ) \right]$$

Dividiendo entre  $RT$  para hacer la última ecuación adimensional:

$$\Delta G/RT = 1/RT \Sigma \left[ x_i (\bar{G}_i - G_i^\circ) \right] \quad (2-19)$$

En la ecuación (1-16) se definió la fugacidad de  $i$  como

$$d\bar{G}_i = RT \, d \ln \hat{f}_i \quad (1-16)$$

integrando desde el estado de  $i$  puro hasta su estado en la mezcla a la misma  $T$  y  $P$ :

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (2-20)$$

aquí, hallamos aplicación a una de la funciones termodinámicas definidas en el inicio de este capítulo, la actividad, sustituyendo la ecuación (2-1) en la (2-20)

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \hat{a}_i \quad (2-21)$$

sustituyendo (2-21) en (2-19):

$$\Delta G/RT = \Sigma \left[ x_i \ln \hat{a}_i \right] \quad (2-22)$$

La ecuación (2-3) expresa la fugacidad parcial ideal del componente  $i$ , entonces la ecuación (2-1) queda:

$$\hat{a}_i^{\text{id}} = \frac{\hat{f}_i^{\text{id}}}{f_i^\circ} = \frac{x_i f_i^\circ}{f_i^\circ}$$

$$\hat{a}_i^{\text{id}} = x_i \quad (2-23)$$

Con este resultado la ecuación (2-22) para soluciones ideales resulta:

$$\Delta G^{\text{id}}/RT = \sum [x_i \ln x_i] \quad (2-24)$$

Es necesario ahora, introducir la definición de propiedad de exceso para lo cual, decimos que una propiedad extensiva de exceso,  $H^E$ , es la diferencia que resulta entre el cambio ocurrido en una solución real y aquel que ocurriría si la solución fuera ideal:

$$H^E = H - H^{\text{id}} \quad (2-25)$$

Empleando el concepto de cambio de propiedad en la mezcla, ecuación (2-18), y en la ecuación anterior se obtiene:

$$\Delta H^E = \Delta H - \Delta H^{\text{id}} \quad (2-26)$$

En vista de que se ha definido como una diferencia entre la propiedad calculada a partir de ecuaciones de soluciones reales y la propiedad calculada en soluciones ideales,  $H^E$  es ya una diferencia, entonces

$$H^E = \Delta H^E = \Delta H - \Delta H^{\text{id}} \quad (2-27)$$

De la ecuación (2-27) obtenemos para  $G$ , aplicada para  $H = G$  obtenemos

$$G^E = \Delta G - \Delta G^{\text{id}} \quad (2-28)$$

sustituyendo  $\Delta G^{\text{id}}$  de la ecuación (2-24) en (2-28) tenemos

$$G^E = \Delta G - RT \sum x_i \ln x_i \quad (2-29)$$

dividiendo entre  $RT$  y empleando la ecuación (2-22) para  $\Delta G$ ,

$$G^E/RT = \sum x_i \ln \hat{a}_i - \sum x_i \ln x_i$$

o bien

$$G^E/RT = \sum x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad (2-30)$$

la cantidad dentro del logaritmo es el coeficiente de actividad definido en la ecuación (2-2) entonces,

$$\boxed{G^E/RT = \sum x_i \ln \gamma_i} \quad (2-31)$$

La forma de la ecuación (2-31) nos recuerda la definición de propiedad molar parcial expresada de la forma que muestra la ecuación (2-10):

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad (2-10)$$

sustituyendo en esta última  $G^E/RT$ :

$$\overline{G^E}/RT = \sum x_i \frac{\overline{G^E}_i}{RT} \quad (2-32)$$

comparando (2-28) y (2-29) vemos que

$$\overline{G^E}_i/RT = \ln \gamma_i \quad (2-33)$$

que según la ecuación (2-8):

$$\boxed{\overline{G^E}_i/RT = \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (nG^E)/RT}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}} \quad (2-34)$$

Como se dijo anteriormente, las propiedades de exceso evalúan la diferencia entre una propiedad extensiva real de una solución y la de la propiedad considerando solución ideal. El coeficiente de actividad, según la ecuación (2-31) cuantifica la variación con respecto al modelo de solución ideal de la energía de Gibbs, propiedad que al tener como variables independientes a la presión y temperatura nos permite evaluar estas variaciones. De la ecuación (2-3), podemos evaluar la fugacidad real del líquido como

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2-35)$$



Se demostrará en el siguiente capítulo que el cálculo de fugacidades de los componentes en las fases que componen un sistema hace posible el cálculo de las condiciones en el equilibrio. Esto justifica haber definido funciones termodinámicas adicionales al inicio del capítulo,  $\hat{a}_i$  y  $\gamma_i$ .

### 2.3. EVALUACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

#### Coefficientes de actividad a partir de datos experimentales.

Nuestro objetivo es hallar una expresión que relacione  $\gamma_i$  con  $x_i$ . De las ecuaciones (2-9) y (2-33), para la energía de Gibbs tenemos:

$$G^E = RT \sum n_i \ln \gamma_i \quad (2-36)$$

para una mezcla binaria, la ecuación (3-33) queda:

$$G^E = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (2-37)$$

Aplicando la ecuación (2-34) para una mezcla binaria, obtenemos:

$$RT \ln \gamma_1 = \left( \frac{\partial n G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (2-38)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left( \frac{\partial n G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (2-39)$$

Si tenemos una expresión matemática para  $G^E$  en función de la composición, al diferenciarla con respecto a  $n_i$ , podemos calcular  $\ln \gamma_i$  según las ecuaciones (2-38) y (2-39). En la tabla (2-1) se muestran algunos modelos propuestos y la forma respectiva de evaluar  $\ln \gamma_i$ . Otros modelos y recomendaciones

para su uso se encuentran en diversos textos<sup>1,2</sup>.

Supongamos que contamos, por ejemplo, con un conjunto de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor a presión constante para un sistema binario y se requiere evaluar los coeficientes de actividad a distintas composiciones, probablemente para construir un diagrama  $x$  vs  $y$ , además del diagrama  $T$  vs  $x$ . En la fase vapor se supondrá comportamiento ideal a la presión dada, de manera que

$$\hat{f}_i^v = y_i^i P \quad (2-40)$$

En el capítulo 3 se demostrará que en el equilibrio

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2-41)$$

combinando las ecuaciones (2-35), (2-40) y (2-41):

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (2-42)$$

donde  $f_i^o$  fue sustituida por  $P_i^{\text{sat}}$ , la presión de saturación de  $i$  puro debido a que la presión es baja. Resolviendo la ecuación (2-42) para  $\gamma_i$ ,

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (2-43)$$

En esta ecuación  $P_i^{\text{sat}}$  puede evaluarse con una ecuación en función de la temperatura, las demás variables son experimentales. Para cada uno de los datos experimentales evaluamos  $\gamma_i$  según (2-43) y también para cada uno de los datos, calculamos  $G^E$  según la ecuación (2-37) expresada de la forma

---

<sup>1</sup> Smith, J. M. y van Ness, H. C. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. McGraw-Hill, México, 1968.

<sup>2</sup> Reid, Praunitz, y Sherwood. The properties of gases liquids. 3rd Ed. McGraw-Hill, U. S. A., 1977.

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (2-44)$$

Empleando alguna de las ecuaciones propuestas para  $G^E$  como las mostradas en la tabla (2-1), ajustamos sus parámetros de manera que las desviaciones entre el valor de  $G^E$  calculado y experimental sean mínimas. Las ecuaciones de  $\ln \gamma_1$  y  $\ln \gamma_2$  se encuentran diferenciando la ecuación de  $G^E$  elegida según las ecuaciones (2-38) y (2-39).

#### Algunas correlaciones para $G^E$ .

En la tabla (2.1) se presentan algunas correlaciones para  $G^E$  utilizadas con mayor frecuencia.

#### *Teoría de las soluciones regulares.*

Basados en los trabajos de van der Waals y van Laar, Hildebrand y Scatchard<sup>3</sup> independientemente, propusieron ecuaciones generalizadas; para un componente k:

$$RT \ln \gamma_k = V_k^L \sum \sum (A_{ik} - 1/2 A_{ij}) \phi_i \phi_j \quad (2-45)$$

donde

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij} \delta_i \delta_j \quad (2-46)$$

$\delta_i$  es el parámetro de solubilidad, definido como

$$\delta_i = \left[ \Delta U_i^L / V_i^L \right]^{1/2} \quad (2-47)$$

donde  $V_i^L$  es el volumen molar del componente i puro a la

<sup>3</sup> Reid, Prausnitz y Sherwood. Ob. cit. pp. 320-331.

Tabla 2.1. Algunas correlaciones para la energía de Gibbs.

Margules  $G^E = x_1 x_2 [ A + B(x_1 - x_2) ]$

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

van Laar  $G^E = \frac{Ax_1 x_2}{x_1(A/B) + x_2}$

$$RT \ln \gamma_1 = A \left[ 1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2} \right]^{-2}$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left[ 1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1} \right]^{-2}$$

Wilson  $G^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$

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

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right]$$

temperatura  $T$ ,  $\Delta U_v$  es la energía requerida para evaporar isotérmicamente el líquido saturado (considerando gas ideal:

$$\Delta U_v = \Delta H_{v_l} - RT \quad (2-48)$$

$\Delta H_{v_l}$  es la entalpia de vaporización del líquido puro ( a la temperatura  $T$ . De la ecuación (2-42),  $\phi_v$  es la fracción de volumen definida como:

$$\phi_i = \frac{x_i^L v_i^L}{\sum x_k^L v_k^L} \quad (2-49)$$

en la ecuación (2-46)  $l_{ij}$  es un parámetro binario, positivo o negativo, pero pequeño con respecto a la unidad. En caso de suponer que  $l_{ij} = 0$ ,  $\gamma_k$  puede calcularse empleando solamente información de los componentes líquidos puros. Si la diferencia entre los parámetros  $\delta_i \gamma_i$  es pequeña, se ha visto que para mezcla no polares, los valores de  $\gamma_k$  pueden ser muy sensibles para  $l_{ij}$  pequeños. Existen trabajos que muestran correlaciones para  $l_{ij}$ <sup>4</sup>, pero debe tomarse en cuenta que es un parámetro esencialmente empírico.

#### *Coefficientes de actividad a dilución infinita.*

Los parámetros de correlaciones para  $G^E$  como las mostradas en la tabla (2-1) pueden calcularse si se cuenta con datos experimentales del coeficiente de actividad a dilución infinita,  $\gamma_i^\infty$ , por ejemplo, para la ecuación de van Laar, ya que a dilución infinita  $x_1 \cong 0$  y  $x_2 \cong 1$  de la tabla (2-1) vemos que

$$RT \ln \gamma_1^\infty = A$$

$$RT \ln \gamma_2^\infty = B$$

También existen correlaciones con las que se pueden calcular los coeficientes de actividad a dilución infinita<sup>5</sup>.

#### *Datos azeotrópicos.*

Aunque se discutirá con mayor detalle en el capítulo 3, baste decir que cuando en una mezcla se da un azeótropo, la composición de una solución líquida es la misma que la del

<sup>4</sup> *ibid.* p. 820.

<sup>5</sup> Treybal, R. E. Liquid Extraction, 2a ed., McGraw Hill, Nueva York, 1968.

vapor en el equilibrio. Por lo tanto, la ecuación (2-43), se transformaría para un sistema binario a bajas presiones:

$$\gamma_1 = \frac{P}{p_1^{\text{sat}}} \quad (2-50)$$

$$\gamma_2 = \frac{P}{p_2^{\text{sat}}}$$

Si se dispone de datos experimentales de azeótropos, la temperatura en ese punto se empleará para evaluar las presiones de saturación y nuevamente los coeficientes calculados podrán emplearse para obtener los parámetros de alguna correlación para  $G^E$ .

#### 2.4. EVALUACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD POR CONTRIBUCION DE GRUPOS.<sup>6</sup> EL METODO UNIFAC.

En el algoritmo desarrollado en este trabajo se ha empleado el método UNIFAC que junto con el método UNIQUAC es un método de contribución de grupos. A la vez que se describa el método se apuntarán las características particulares de cálculo en este trabajo sin que eso signifique pérdida de generalidad.

El concepto de contribución de grupos ha sido empleado satisfactoriamente en el cálculo de densidades de líquidos, capacidades caloríficas y constantes críticas. Básicamente, el hecho que justifica este desarrollo es que mientras hay miles de compuestos químicos de interés en la tecnología química, el número de grupos funcionales que constituyen a dichos compuestos son mucho menores. Entonces, supondremos que podremos correlacionar las propiedades de un número muy grande

<sup>6</sup> Fredenslund, Aage, et. al. Vapor-Liquid equilibria using UNIFAC, a group contribution method. Elsevier S. P. C., USA, 1977. pp. 300.

de fluidos con la suma de las contribuciones de cada uno de los grupos que forman las moléculas. La suposición fundamental de un método de contribución de grupos es la aditividad; la contribución hecha por un grupo es considerada independiente de las contribuciones hechas por otros grupos. Esta suposición es válida solamente cuando la influencia de algún grupo en una molécula no es afectada por la presencia de otros grupos dentro de la molécula. Si esto ocurre, tendrá que hacerse una distinción del grupo específico junto con aquel que influye en su contribución y considerarlos uno solo pero, en el límite, mientras más distinciones se hagan, llegaremos al último grupo que podrá definirse es decir, la molécula misma. En tal caso, la ventaja del método de contribución de grupos desaparecería. Entonces, el número de grupos distintos debe mantenerse "pequeño", pero no tanto, porque pueden no tomarse en cuenta los efectos importantes de la estructura molecular en las propiedades físicas.

El concepto de contribución de grupos encuentra su principal aplicación cuando se trata de predecir el equilibrio de fases de sistemas para los cuales no se dispone de datos experimentales; por medio de contribución de grupos podremos resolver el problema, si contamos con información experimental de sistemas que incluyan los grupos funcionales con los que podamos "construir" aquel sistema de interés. Un "grupo" es cualquier unidad estructural conveniente como  $-CH_2-$ ,  $-COOH$  y  $-OH$ .

El método de contribución de grupos UNIFAC, particularmente, en su estado actual de desarrollo, puede emplearse para calcular el equilibrio de fases en mezclas no electrolíticas en un intervalo de temperatura de 300-425 K y presiones moderadas. Todos los componentes deben ser condensables. Las ecuaciones del método UNIFAC pueden emplearse para calcular el equilibrio líquido-líquido y las entalpías de exceso. Sin embargo, en éste trabajo nos

restringimos al equilibrio líquido-vapor. En el banco de datos correspondiente a los grupos funcionales, se consideran 69 grupos con los cuales se podrá predecir el equilibrio de más del 70% de los datos publicados de equilibrio líquido-vapor a presiones moderadas.

La determinación del coeficiente de actividad por el método de contribución de grupos está basada en las suposiciones siguientes:

- 1.- En la determinación del coeficiente de actividad se supone que éste es resultado de dos contribuciones: una parte llamada combinatorial, debida a diferencias en el tamaño y la forma de las moléculas en la mezcla y una parte llamada residual, debida a interacciones de tipo energético. Así, para la molécula  $i$  de cualquier solución:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2-51)$$

$\ln \gamma_i^C$  parte combinatorial

$\ln \gamma_i^R$  parte residual.

Es necesario hacer la distinción entre dos tipos distintos de contribuciones al coeficiente de actividad, porque el alejamiento del comportamiento de solución ideal de la fase líquida causado por el efecto del tamaño y forma, no puede asociarse con las interacciones energéticas entre los grupos.

- 2.- La contribución debida a la interacción entre grupos, la parte residual, se supondrá igual a la suma de las contribuciones individuales de cada uno de los diferentes grupos presentes en la solución menos la suma de las contribuciones individuales de cada uno de los grupos que constituyen a cada una de las moléculas en soluciones



puras. Esto es:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\substack{k \\ \text{para todos} \\ \text{los grupos}}} v_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2-52)$$

$k=1,2, \dots, N$ . Donde  $N$  es el número total de grupos en la mezcla;  $\Gamma_k$  es el coeficiente de actividad residual del grupo  $k$  en la solución;  $\Gamma_k^{(i)}$  es el coeficiente de actividad residual el grupo  $k$  en una solución de referencia que contiene moléculas del tipo  $i$ ;  $v_k^{(i)}$  es el número de grupos  $k$  en la molécula  $i$ . En esta ecuación, el término  $\ln \Gamma_k^{(i)}$  normalizará la función, de manera que el coeficiente de actividad tenderá a la unidad si  $x_i \rightarrow 1$ .

3.- Las contribuciones individuales de grupo en mezclas o componentes puros, que incluyan grupos de tipo 1,2, ...,  $N$ ; serán funciones propuestas dependientes de las concentraciones de los grupos y de la temperatura:

$$\Gamma_k \text{ y } \Gamma_k^{(i)} = F(x_1, x_2, \dots, x_N, T)$$

Se emplea, por lo tanto, la misma función para evaluar  $\Gamma_k$  y  $\Gamma_k^{(i)}$ . La fracción del grupo  $k$  se define de la siguiente

manera:

$$X_k = \frac{\sum_i v_k^{(i)} x_i}{\sum_i \left( \sum_j v_j^{(i)} \right) x_i} \quad (2-53)$$

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

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

En suma, en el desarrollo de un método de contribución de grupos para el cálculo del coeficiente de actividad, será necesario definir:

1.-Los diferentes grupos funcionales empleados para "armar" las moléculas.

2.-La ecuación empleada para calcular  $\Gamma_k$  y  $\Gamma_k^{(i)}$ .

3.-La ecuación empleada para calcular  $\ln \gamma^C$ , la contribución combinatorial.

*El modelo UNIQUAC.*

Revisemos ahora brevemente el modelo UNIQUAC, antecedente del método UNIFAC que aquí nos ocupa.

En el modelo UNIQUAC, la expresión para el cálculo del coeficiente de actividad se divide en dos partes, la combinatorial y la residual. La parte combinatorial incluye las diferencias geométricas de las moléculas, su tamaño y forma; la parte residual toma en cuenta interacciones energéticas. Entonces, la expresión requerida es de la forma:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2-51)$$

Como se anotó arriba, los supraíndices  $C$  y  $R$  distinguen a la parte combinatorial y residual. La contribución combinatorial está dada por:

$$\ln \gamma_i^L = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad (2-54)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j};$$

fracción de superficie      fracción de volumen

$$z = 10$$

donde  $\theta_i$  y  $\phi_i$  son la fracción de superficie y volumen, respectivamente del componente  $i$  en solución. Las sumatorias sobre  $j$  son para todos los componentes de la solución, es decir,  $j = 1, 2, \dots, N$ .

Las constantes para componentes puros  $r_i$  y  $q_i$  son, respectivamente, medidas del volumen de van der Waals y area superficial molecular. La contribución residual está dada por:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left( \theta_j \tau_{kj} / \sum_k \theta_k \tau_{kj} \right) \right] \quad (2-55)$$

$$\tau_{jk} = \exp \left[ - \frac{u_{jk} - u_{ii}}{RT} \right]; \quad u_{jk} = u_{kj}; \quad \tau_{jk} \neq \tau_{kj}.$$

Los parámetros  $(u_{jk} - u_{ii})$  se obtienen apartir de datos de sistemas binarios. Se requieren dos parámetros por cada par posible de mezcla. La ecuación UNIQUAC puede emplearse para representar el equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor. El lector interesado podrá consultar la referencia donde se describe el método UNIQUAC detalladamente<sup>7</sup>.

7 D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, AIChE Journal, 21(1975)116.

La evaluación del coeficiente de actividad por medio del método UNIQUAC depende de la disponibilidad de parámetros binarios calculados a partir de datos de equilibrio de fases para todas las posibles combinaciones binarias de una mezcla multicomponente.

## EL METODO UNIFAC

El método UNIFAC es resultado de la combinación del método UNIQUAC con el método de solución por contribución de grupos<sup>8,9</sup>. En el método UNIFAC la parte combinatorial se calcula de la misma manera empleada por el método UNIQUAC. Esta parte es evaluada por medio de constantes definidas para cada grupo funcional  $R_k$  y  $Q_k$ . Dichas constantes representan el tamaño de los grupos funcionales y sus áreas superficiales y son obtenidas por medio de datos basados en las estructuras atómica y molecular con las cuales se calculan los volúmenes y áreas superficiales de grupo de van der Waals<sup>10</sup>,  $V_k$  y  $A_k$ .

Los valores  $R_k$  y  $Q_k$  se obtienen normalizando los valores de  $V_k$  y  $A_k$ , respectivamente. Abrams y Prausnitz<sup>11</sup> proponen las siguientes relaciones:

$$R_k = V_k / 15.5 \quad \text{y} \quad Q_k = A_k / 2.5 \times 10^8$$

El coeficiente de actividad combinatorial para el componente  $i$  es formado de la ecuación UNIQUAC, de la ecuación (2-54):

<sup>8</sup> Aage Fredenslund, R. L. Jones and J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, 21(1975)1086.

<sup>9</sup> Aage Fredenslund, J. Gmehling, M. L. Michelsen, P. R. Rasmussen and J. M. Prausnitz, *Eng. Eng. Chem., Process Design and Development*, 16(1977)450.

<sup>10</sup> A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, Wiley, New York, 1968.

<sup>11</sup> D. S. Abrams y J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, 21(1975)116.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2-56)$$

$$z = 10;$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad (2-56a)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad j = 1, 2, \dots, M (\text{Número de componentes}) \quad (2-56b)$$

Fración de área superficial molecular.

Fración de volumen molecular.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{Volumen de van der Waals}) \quad (2-56c)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{Área superficial de van der Waals})$$

$k = 1, 2, \dots, N (\text{número de grupos en la molécula } i)$

De la ecuación (2-56) se ve que  $\gamma_i^C$  no depende de la temperatura, sólo de los parámetros geométricos de los grupos que componen la mezcla y de la composición de la misma.

La parte residual del coeficiente de actividad está definida por la ecuación (2-52):

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2-52)$$

para todos los grupos

De donde el coeficiente de actividad residual para el grupo  $k$  es:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \Theta_m \Psi_{km} \sqrt{\sum_n \Theta_n \Psi_{rn}} \right) \right] \quad (2-57)$$

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

Esta ecuación también se aplica para  $\Gamma_k^{(i)}$  y, como se observa, es similar a aquella empleada en el método UNIQUAC para calcular  $\gamma_i^R$ . Para la ecuación (2-57), el parámetro  $\Theta$  está dado por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_{m,m}}{\sum_n Q_n X_n} ; \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_n \sum_j v_n^{(j)} x_j} \quad \begin{matrix} j=1,2,\dots,M_i \\ n=1,2,\dots,N \end{matrix} \quad (2-57a)$$

Fracción de área  
superficial de grupo

Fracción mol  
del grupo

El parámetro  $\Psi_{mn}$  está dado por

$$\Psi_{nm} = \exp \left[ -\frac{a_{nm}}{T} \right] \quad (2-57b)$$

Esta ecuación contiene al parámetro de interacción de grupo  $a_{nm}$ . Este es una medida de la diferencia en la energía de interacción entre un grupo  $n$  y un grupo  $m$  y entre dos grupos  $m$ :

$$\Psi_{nm} = \exp \left[ -\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right]$$

Notese que  $a_{nm} \neq a_{mn}$ . El parámetro de interacción de grupo se supone independiente de la temperatura. Hay dos parámetros de interacción por cada par de grupos, estos deben evaluarse a partir de datos de equilibrio de fases. No se requieren parámetros ternarios.

Antes de discutir detalladamente los parámetros de interacción de grupos, listemos las ventajas que podemos encontrar en el método UNIFAC:

1. Flexibilidad, porque UNIFAC tiene una base bien establecida para determinar el tamaño y forma de los grupos.
2. Simplicidad, ya que los parámetros UNIFAC son

independientes de la temperatura en el intervalo considerado.

3. Un amplio ámbito de aplicación, ya que actualmente se encuentran disponibles parámetros UNIFAC para un número considerable de diversos grupos funcionales.

Como ya se ha expuesto, éste método es aplicable a sistemas binarios y mezclas multicomponentes no electrolíticas en condiciones no cercanas a la región crítica. Además, todos los compuestos deben ser condensables. El intervalo de temperaturas considerado es, generalmente 30-125°C. Finalmente, el método UNIFAC no se aplica actualmente a mezclas que contengan polímeros.

El programa computacional elaborado para éste trabajo, funcionará para mezclas con un número menor o igual a diez grupos funcionales distintos, pues consideramos poco probable tener mezclas con más.

## 2.5. PARAMETROS DE GRUPOS FUNCIONALES.

En esta parte se describirán los parámetros de interacción de grupos y las constantes  $R_k$  y  $Q_k$  requeridas para el empleo de las ecuaciones UNIFAC.

En la definición de un grupo funcional considerado, se busca aprovechar la relativa independencia que puede existir entre las diferentes partes estructurales de las moléculas. Se llega a la definición de un grupo cuando la contribución de otros átomos no afecta considerablemente al grupo de átomos que finalmente constituirá un grupo funcional. La inclusión de más y más átomos conduciría a definir la molécula misma como un grupo funcional, hecho que terminaría con el carácter general del método. Para evitar las particularizaciones que restan versatilidad al método, la definición de grupos funcionales se da en base a la experiencia, logrando un

balance entre la precisión del cálculo y la utilidad que reporta desde el punto de vista de ingeniería.

En la tabla (2-2) se presentan los grupos funcionales UNIFAC con sus respectivos parámetros de volumen y área superficial  $R_k$  y  $Q_k$ .

La tabla (2-3) presenta los diferentes grupos de interacción, que forman la matriz de parámetros de interacción de grupos; por razones de espacio, no incluimos en ésta los valores numéricos de los parámetros, pero en el programa computacional objeto de éste trabajo, el lector podrá revisar con todo detalle los valores de los parámetros UNIFAC,  $a_{mn}$ . Si revisamos el archivo que contiene los parámetros de los grupos presentados en la tabla (2-3), para algunos valores observaremos el código n.d. (no disponible); significa que no se encontraron datos de equilibrio de fases suficientes para calcular dichos valores. Los grupos principales se encuentran entre comillas en la tabla (2-2) y estos son los mismos que se encuentran en la tabla (2-3); a los subgrupos les corresponden valores  $R_k$  y  $Q_k$  diferentes a cada uno, pero un parámetro de interacción idéntico al grupo principal (entrecomillado en la tabla (2-2) o aquel de la tabla (2-3)). Por ejemplo, en la tabla (2-2) el grupo "CH<sub>2</sub>" incluye a cuatro subgrupos: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH y C, esto significa que estos cuatro subgrupos contarán con el mismo parámetro de interacción, el correspondiente al grupo "CH<sub>2</sub>".

Desafortunadamente no hay manera cuantitativa para determinar los valores n.d. de los parámetros de interacción de grupos. Sin embargo, los parámetros de interacción "parecidos", por ejemplo CNH<sub>2</sub> y CNH, son similares. Si se calculan los coeficientes de actividad para aminas secundarias empleando el parámetro de interacción para CNH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> pero empleando los parámetros  $R_k$  y  $Q_k$  para CNH, el resultado es razonablemente bueno. Esto será válido mientras los valores



n.d. sean a lo sumo uno o dos; la única manera de conseguir los valores n.d. es proporcionando datos de equilibrio de fases. El cálculo de parámetros de interacción debe hacerse urgentemente para algunos disolventes empleados ampliamente en destilación extractiva. Como puede observarse en el archivo de parámetros  $a_{mn}$ , algunos de estos disolventes como piridina, furfural, glicoles y otros, no tienen disponibles muchos de sus parámetros.

## 2.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS PARÁMETROS UNIFAC.

Presentamos a continuación las conclusiones de Thomsen<sup>12</sup> quien ha estudiado el efecto de la temperatura sobre los parámetros UNIFAC.

Los estudios del investigador hicieron evidente que, si bien, los parámetros de interacción de grupos muestran cierta tendencia de cambio al variar la temperatura, los efectos de esta dependencia son lo suficientemente despreciables que no llega a ser justificable la introducción de más parámetros a los que ahora forman parte de las ecuaciones UNIFAC.

El modelo UNIFAC puede desarrollarse para ampliar su ámbito de aplicación y precisión de cálculo, no haciendo los parámetros actuales  $a_{mn}$  dependientes de la temperatura sino, quizá, incluyendo un tercer parámetro cambiando las expresiones matemáticas. En suma, en su estado actual de desarrollo, no se considera el efecto de la temperatura en la variación de los parámetros de las tablas (2-2) y (2-3).

---

12 K. Thomsen, M. Sc. Thesis, Institutet for Kemiteknik, The Technical Univ. of Denmark, 1977.

Tabla 2-2. Parámetros de volumen y area superficial.

Nombre del grupo	$R_k$	$Q_k$	Ejemplo del uso del grupo	
"CH <sub>2</sub> "	CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848	Butano: 2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540	
	CH	0.4469	0.228	i-Butano: 3CH <sub>3</sub> , 1 CH
	C	0.2195	0.000	2,2-Dimetilpropano: 4 CH <sub>3</sub> 1 C
"C=C"	CH <sub>2</sub> =CH	1.3454	1.176	1 Hexeno: 1 CH <sub>3</sub> , 3CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> =CH
	CH=CH	1.1167	0.867	2-Hexeno: 2CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub> , 1CH=CH
	CH=C	0.8886	0.676	2-Metil-2-buteno: 3CH <sub>3</sub> , 1CH=C
	CH <sub>2</sub> =C	1.1173	0.988	2-Metil-1-buteno: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> =C
"ACH"	ACH	0.5313	0.400	Benceno: 6 ACH
	AC	0.3652	0.120	Estireno: 1CH <sub>2</sub> =CH, 5ACH, 1AC
"ACCH <sub>2</sub> "	ACCH <sub>3</sub>	1.2663	0.968	Tolueno: 5ACH, 1ACCH <sub>3</sub>
	ACCH <sub>2</sub>	1.0396	0.660	Etilbenceno: 1CH <sub>3</sub> , 5ACH, 1ACCH <sub>2</sub>
	ACCH	0.8121	0.348	Cumeno: 2CH <sub>3</sub> , 5ACH, 1ACCH
"CCOH"	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1.8788	1.664	1-Propanol: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
	CHOHCH <sub>3</sub>	1.8780	1.660	2-Butanol: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CHOHCH <sub>3</sub>
	CHOHCH <sub>2</sub>	1.6513	1.352	3-Octanol: 2CH <sub>3</sub> , 4CH <sub>2</sub> , 1CHOHCH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	2.1055	1.972	Etanol: 1CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
	CHCH <sub>2</sub> OH	1.6513	1.352	Isobutanol: 2CH <sub>3</sub> , 1CHCH <sub>2</sub> OH
	CH <sub>3</sub> OH	1.4311	1.432	Metanol: 1 CH <sub>3</sub> OH
	H <sub>2</sub> O	0.9200	1.400	Agua: 1H <sub>2</sub> O
	ACOH	0.8952	0.680	Fenol: 5ACH, 1ACOH
"CH <sub>2</sub> CO"	CH <sub>3</sub> CO	1.6724	1.488	Grupo cetona en carbono 2°; 2-Butanona: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>3</sub> CO
	CH <sub>2</sub> CO	1.4457	1.180	Grupo cetona en cualquier car- bono; 3-Pentanona: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> 1CH <sub>2</sub> CO
"COOC"	CHO	0.9980	0.948	Acetaldehído: 1CH <sub>3</sub> , 1CHO
	CH <sub>3</sub> COO	1.9031	1.728	Acetato de butilo: 1CH <sub>3</sub> , 3CH <sub>2</sub> 1CH <sub>3</sub> COO
	CH <sub>2</sub> COO	1.6764	1.420	Propionato de butilo: 2CH <sub>3</sub> , 3CH <sub>2</sub> 1CH <sub>2</sub> COO
"CH <sub>2</sub> O"	CH <sub>3</sub> O	1.1450	1.088	Dimetileter: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>3</sub> O
	CH <sub>2</sub> O	0.9183	0.780	Dietileter: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> O
	CH-O	0.6908	0.468	Diisopropileter: 4CH <sub>3</sub> , 1CH, 1CH-O
	FCH <sub>2</sub> O	0.9183	1.1	Tetrahidrofurano: 3CH <sub>2</sub> , 1FCH <sub>2</sub> O
"CNH <sub>2</sub> "	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1.5959	1.544	Metilamina: 1CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.3692	1.236	n-Propilamina: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	CHNH <sub>2</sub>	1.1417	0.924	Isopropilamina: 2CH <sub>3</sub> , 1CHNH <sub>2</sub>

Tabla 2-2. Continuación.

Nombre del grupo	$R_k$	$Q_k$	Ejemplo del uso del grupo	
"CNH"	CH <sub>3</sub> NH	1.4337	1.244	Dimetilamina: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>3</sub> NH
	CH <sub>2</sub> NH	1.2070	0.936	Diethylamina: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> NH
	CHNH	0.9795	0.624	Diisopropilamina: 4CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CHNH
"CCN"	ACNH <sub>2</sub>	1.0600	0.816	Anilina: 5ACH, 1ACNH <sub>2</sub>
	CH <sub>3</sub> CN	1.8701	1.724	Acetonitrilo: 1CH <sub>3</sub> CN
	CH <sub>2</sub> CN	1.6434	1.416	Propionitrilo: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> CN
"COOH"	COOH	1.3013	1.224	Acido acético: 1CH <sub>3</sub> , 1COOH
	HCODH	1.5280	1.532	Acido fórmico: 1HCODH
	CH <sub>2</sub> Cl	1.4654	1.264	Cloruro de butilo: 1CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> Cl
"CCl"	CHCl	1.2380	0.952	Cloruro de isopropilo: 2CH <sub>3</sub> , 1CHCl
	CCl	1.0060	0.724	Cloruro de <i>ter</i> -butilo: 3CH <sub>3</sub> , 1CCl
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.2564	1.988	Diclorometano: 1CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
"CCl <sub>2</sub> "	CHCl <sub>2</sub>	2.0606	1.684	1,1-Dicloroetano: 1CH <sub>3</sub> , 1CHCl <sub>2</sub>
	CCl <sub>2</sub>	1.8016	1.448	2,2-Dicloropropano: 2CH <sub>3</sub> , 1CCl <sub>2</sub>
	CHCl <sub>3</sub>	2.8700	2.410	Cloroformo: 1CHCl <sub>3</sub>
"CCl <sub>3</sub> "	CCl <sub>3</sub>	2.6401	2.184	1,1,1-Tricloroetano: 1CH <sub>3</sub> , 1CCl <sub>3</sub>
	CCl <sub>4</sub>	3.3900	2.910	Tetracloruro de carbono: 1CCl <sub>4</sub>
	ACC1	1.1562	0.844	Clorobenceno: 5ACH, 1ACC1
"CNO <sub>2</sub> "	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	2.0086	1.868	Nitrometano: 1CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
	CHNO <sub>2</sub>	1.7818	1.560	1-Nitropropano: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CHNO <sub>2</sub>
	CHNO <sub>2</sub>	1.5544	1.243	2-Nitropropano: 2CH <sub>3</sub> , 1CHNO <sub>2</sub>
"(C) <sub>2</sub> N"	ACNO <sub>2</sub>	1.4199	1.104	Nitrobenceno: 5ACH, 1ACNO <sub>2</sub>
	CS <sub>2</sub>	2.057	1.65	Disulfuro de carbono: 1CS <sub>2</sub>
	OH	1.0000	1.200	2-Butanol: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1OH
	CH <sub>3</sub> N	1.187	0.940	Trimetilamina: 3CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>3</sub> N
	CH <sub>2</sub> N	0.9598	0.632	Trietilamina: 3CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> N
	HCOO	1.242	1.188	Formiato de etilo: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1HCOO
	I	1.264	0.992	Yodoetano: 1CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub> , 1I
"piridina"	Br	0.9492	0.832	Bromobenceno: 5ACH, 1AC, 1Br
	Cl <sub>3</sub> SH	1.877	1.676	Metanotiol: 1CH <sub>3</sub> SH
	furfural	3.168	2.484	Furfural: 1 furfural
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2.9993	2.113	Piridina: 1C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	2.8332	1.833	3-Metilpiridina: 1CH <sub>3</sub> , 1C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
"DOH"	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	2.667	1.553	2,3-Dimetilpiridina: 2CH <sub>3</sub> , 1C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N
	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	2.4088	2.248	1,2-Etanodiol: 1(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> SH	1.651	1.368	Etanotiol: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> SH

Tabla 2-3. Grupos de interacción con parámetros  $a_{mn}$ .

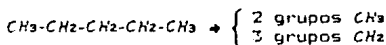
1. CH <sub>2</sub>	16. CCN	31. CCOH
2. C=C	17. COOH	32. furfural
3. ACH	18. CC1	33. piridina
4. ACCH <sub>2</sub>	19. CC1 <sub>2</sub>	34. DOH
5. OH	20. CC1 <sub>3</sub>	
6. CH <sub>3</sub> DH	21. CC1 <sub>4</sub>	
7. H <sub>2</sub> O	22. ACC1	
8. ACOH	23. CNO <sub>2</sub>	
9. CH <sub>2</sub> CO	24. ACNO <sub>2</sub>	
10. CHO	25. CS <sub>2</sub>	
11. COOC	26. (C) <sub>3</sub> N	
12. CH <sub>2</sub> O	27. ACOO	
13. CNH <sub>2</sub>	28. I	
14. CNH	29. Br	
15. ACNH <sub>2</sub>	30. CH <sub>3</sub> SH	

## 2.7. EJEMPLO DE CALCULO.

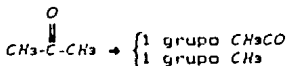
Discutiremos ahora el uso de las tablas (2-2) y (2-3) en el cálculo de coeficiente de actividad para un ejemplo práctico.

Ejemplo: Evaluar el coeficiente de actividad para la acetona en una mezcla acetona(1)-n-pentano(2) a 307 K y  $x_1 = 0.047$ .

De la tabla (2-2), se ve que podemos construir a la molécula pentano de la siguiente forma:



Para la acetona tenemos:



De la tabla (2-2) leemos los parámetros de volumen y área superficial:

grupo	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540
CH <sub>3</sub> CO	1.6724	1.488

De las ecuaciones (2-55c):

$$r_1 = 1 \cdot 0.9011 + 1 \cdot 1.6724 = 2.5735;$$

$$q_1 = 1 \cdot 0.848 + 1 \cdot 1.488 = 2.336$$

$$r_2 = 2 \cdot 0.9011 + 3 \cdot 0.6744 = 3.8254$$

$$q_2 = 2 \cdot 0.848 + 3 \cdot 0.540 = 3.316$$

De las ecuaciones (2-55b) y (2-55a):

$$\phi_1 = \frac{2.5735 \cdot 0.047}{2.5735 \cdot 0.047 + 3.8254 \cdot 0.953} = 0.03211; \quad \phi_2 = 0.96789$$

$$\theta_1 = \frac{2.336 \cdot 0.047}{2.336 \cdot 0.047 + 3.316 \cdot 0.953} = 0.03358; \quad \theta_2 = 0.96642$$

$$l_1 = 5(2.5735 - 2.336) - 1.5735 = -0.3860$$

$$l_2 = 5(3.8254 - 3.316) - 2.8254 = -0.2784$$

Sustituyendo en la ecuación (2-56):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^c = & \ln \frac{0.03211}{0.047} + 5 \cdot 2.336 \ln \frac{0.03358}{0.03211} - 0.3860 \\ & + \frac{0.03211}{0.047} (0.047 \cdot 0.3860 + 0.953 \cdot 0.2784) = -0.0505 \end{aligned}$$

Ahora debemos obtener los parámetros de interacción de la matriz de interacción de grupos, de la tabla (2-3) vemos que los grupos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> pertenecen al tipo "CH<sub>2</sub>" de la tabla (2-2) y el grupo CH<sub>3</sub>CO pertenece al tipo "CH<sub>3</sub>CO". Entonces, del archivo de parámetros de interacción, debemos leer las interacciones de los siguientes grupos:

$$a_{\text{CH}_2, \text{CH}_2 \text{CO}} = 470.4 \text{ K};$$

$$a_{\text{CH}_2 \text{CO}, \text{CH}_2} = 26.76 \text{ K}$$

$$a_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} = a_{\text{CH}_2 \text{CO}, \text{CH}_2 \text{CO}} = 0.0 \text{ K.}$$

De la ecuación (2-53b):

$$\psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_2 \text{CO}} = \exp [-476.4/307] = 0.2119$$

$$\psi_{\text{CH}_2 \text{CO}, \text{CH}_2} = \exp [-26.76/307] = 0.9165$$

$$\psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} = 1;$$

Para acetona pura, de las ecuaciones (2-53):

$$X_{\text{CH}_2}^{(1)} = X_{\text{CH}_2 \text{CO}}^{(1)} = 0.5$$

estas son las fracciones mol de los grupos con los que cuenta

la acetona pura;

$$\theta_{\text{CH}_2}^{(1)} = \frac{0.848}{0.848 + 1.488} = 0.3630;$$

$$\theta_{\text{CH}_2 \text{CO}}^{(1)} = 0.6370$$

De la ecuación (2-57):

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2}^{(1)} = 0.848 \left[ 1 - \ln (0.3630 \cdot 1 + 0.6370 \cdot 0.9165) - \frac{0.3630 \cdot 1}{0.3630 + 0.6370 \cdot 0.9165} - \frac{0.6370 \cdot 0.2119}{0.3630 \cdot 0.2119 + 0.6370} \right]$$

$$= 0.4089$$

De la misma forma, calculamos  $\ln \Gamma_{\text{CH}_2 \text{CO}}^{(1)} = 0.1389$

Para una composición de acetona  $x_1 = 0.047$ , de las ecuaciones de la ecuación (2-53):

$$X_{\text{CH}_3} = \frac{0.047 \cdot 1 + 0.953 \cdot 2}{0.047 \cdot 2 + 0.953 \cdot 5} = 0.4019;$$

$$X_{\text{CH}_2} = 0.5884;$$

$$X_{\text{CH}_2\text{CO}} = 0.0097;$$

$$\Theta_{\text{CH}_3} = 0.5065; \quad \Theta_{\text{CH}_2} = 0.4721; \quad \Theta_{\text{CH}_2\text{CO}} = 0.0214$$

De la ecuación (2-57):

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_{\text{CH}_2\text{CO}} = 1.468 & \left[ 1 - \ln \left( (0.5065 + 0.4721) \cdot 0.2119 + 0.0214 \cdot 1 \right) \right. \\ & - \frac{(0.5065 + 0.4721) \cdot 0.9165}{(0.5065 + 0.4721) + 0.0214 \cdot 3.5185} \\ & \left. - \frac{0.0214 \cdot 1}{(0.5065 + 0.4721) \cdot 0.2119 + 0.0214} \right] \\ & = 2.2067 \end{aligned}$$

De manera similar:  $\ln \Gamma_{\text{CH}_2} = 0.0014$

Entonces, de la ecuación (2-55):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^R &= 1 \cdot (0.0014 - 0.4089) + 1 \cdot (2.2067 - 0.1389) \\ &= 1.6603 \end{aligned}$$

Finalmente, de la ecuación (2-51):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= 1.6603 - 0.0505 = 1.6098 \\ \gamma_1 &= 5.00 \end{aligned}$$

El valor experimental<sup>13</sup> para el coeficiente de actividad de la acetona bajo estas condiciones es de 4.41.

<sup>13</sup> T. C. Lo, H. H. Bleber y Karr, J. Chem. Eng. Data 7:1642-1647, 1962.

### 3. EQUILIBRIO DE FASES

---

#### 3.1. INTRODUCCION.

En los capítulos anteriores se han descrito métodos de cálculo de propiedades para gases y líquidos puros y mezclas de éstos. En este capítulo se justifica haber efectuado dichos desarrollos para el cálculo de lo que constituye una de las aplicaciones prácticas más importantes de la termodinámica: El equilibrio de fases. Se verá cuál es el uso de las funciones termodinámicas definidas para lograr evaluar numéricamente las condiciones finales de mezclas multicomponentes: La presión, la temperatura y composición de las fases involucradas, empleando el coeficiente de fugacidad,  $\hat{\phi}$  para la fase vapor y el coeficiente de actividad  $\gamma_i$  para la fase líquida; funciones que establecen el nexo entre las ecuaciones de equilibrio y la realidad física.

Inicialmente describiremos cuáles son los criterios que demuestran que un sistema alcanzado el equilibrio, es decir, cuándo podemos afirmar que las propiedades de dicho sistema se mantienen constantes a través del tiempo, empleando instrumentos de medición sencibles a variables macroscópicas como la presión, temperatura o composición. Se establecerá en seguida una comparación entre la conducta de los sistemas ideales y los sistemas reales; al hacerlo será posible establecer límites en los cálculos numéricos que oscilarán entre los valores obtenidos por medio de modelos simplificados



o ideales y aquellos reportados por modelos de sistemas reales.

Ya que las ecuaciones empleadas en el cálculo del equilibrio guardan una compleja funcionalidad de la composición implícita en ellas, los cálculos requieren sistemas iterativos. En la sección (3.5) se describen brevemente métodos de convergencia típicos y aquel específicamente empleado en este trabajo. En la sección (3.6) se discutirá el equilibrio líquido-vapor y se proporcionarán los métodos de cálculo para cada una de las opciones contempladas en este trabajo:

1.- PUNTO DE ROCIO.

P CONOCIDA, CALCULAR T.

T CONOCIDA, CALCULAR P.

2.- PUNTO DE BURBUJA.

P CONOCIDA, CALCULAR T.

T CONOCIDA, CALCULAR P.

3.- FLASH T y P CONOCIDAS, CALCULAR (V/F).

4.- FLASH T y (V/F) CONOCIDAS, CALCULAR P.

5.- FLASH P y (V/F) CONOCIDAS, CALCULAR T.

Finalmente, discutimos otros tipos de equilibrio distintos al líquido vapor que aparecen en las operaciones de interés en ingeniería química, aunque con mucho menor frecuencia.

### 3.2. CRITERIOS DE EQUILIBRIO.

Para que un sistema se halle equilibrado mecánica y térmicamente es suficiente comprobar que la presión y la temperatura sean uniformes en todo el sistema. Para sistemas

multicomponentes de dos o más fases es necesario considerar las restricciones impuestas por la termodinámica.

Se ha sugerido que en el estado de equilibrio ciertas propiedades permanecen sin variación ¿Cuáles son estas propiedades o indicadores que acusan el estado de equilibrio de un sistema?. Para un cambio irreversible de estado la desigualdad de Clausius se expresa como:

$$TdS > dQ$$

y para un cambio reversible la termodinámica nos dice que

$$TdS = dQ_{rev}$$

y combinando estas dos relaciones se obtiene

$$TdS \geq dQ \quad (3-1)$$

Si se efectúa un balance de energía en un sistema cerrado, se llega a la expresión de la primera ley de la termodinámica:

$$dU = dQ - dW \quad (3-2)$$

y con la definición de trabajo  $dW = PdV$  :

$$dU = dQ - PdV$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (3-1) se obtiene

$$TdS \geq dU + PdV$$

o bien,

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \quad (3-3)$$

Esta relación es válida para cambios de estado de cualquier sistema cerrado a presión y temperatura uniformes. Se considera la igualdad para procesos alejados

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

infinitesimalmente del equilibrio, es decir, en procesos reversibles. La desigualdad se aplica para procesos alejados del equilibrio e indica la dirección del cambio que conducirá al equilibrio.

Veamos cuales son las transformaciones de la ecuación (3-3) si consideramos las restricciones impuestas por las situaciones prácticas.

En un sistema aislado y a volumen constante,  $dU=0$ ,  $dW= PdV=0$ ,  $dQ=0$ , entonces (3-3) se convierte en

$$dS \geq 0 \text{ (Sistema cerrado)} \quad (3-4)$$

En un sistema de esta naturaleza la entropía sólo puede crecer hasta lograr un máximo en el equilibrio.

Si se somete un sistema a un cambio isotérmico, se puede escribir (3-3) de la forma

$$dU + PdV - d(TS) \leq 0$$

$$d(U - TS) \leq PdV$$

Sabemos que la energía de Helmholtz,  $A$ , se define como  $A=U - TS$ , entonces

$$dA \leq PdV$$

$$dA \leq dW \quad (T \text{ Constante}) \quad (3-5)$$

La ecuación (3-5) expresada de manera  $-dA \geq W$  nos muestra que el trabajo producido en una transformación isotérmica es menor o igual a la disminución de  $A$ , llamada función trabajo, entonces, el trabajo máximo posible en un proceso isotérmico es igual a la disminución de la energía de Helmholtz.

En un proceso a presión y temperatura constantes, podemos escribir  $PdV = d(PV)$  y  $TdS = d(TS)$ , entonces, la ecuación (3-3) se transforma a:

$$dU + d(PV) - d(TS) \leq 0 \quad (3-6)$$

(T y P constantes)

Sabemos que la energía de Gibbs se define como

$$G = H - TS = U + PV - TS,$$

sustituyendo en la ecuación (3-6) obtenemos

$$dG \leq 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \quad (3-7)$$

Esta ecuación indica que todos los procesos irreversibles que se llevan a cabo a presión y temperatura constantes ocurren de manera que la energía de Gibbs disminuye. Entonces, se puede afirmar que en el equilibrio la energía de Gibbs total es mínima.

La gran variedad de condiciones en las cuales las funciones termodinámicas imponen restricciones al equilibrio de fases para sistemas cerrados, se resumen en la tabla (3.1), donde la igualdad se cumple en el equilibrio y la desigualdad se presenta cuando se tiene una serie de condiciones que alejan al sistema del equilibrio.

<u>Ecuación</u>	<u>Restricciones</u>
$dS \geq 0$	Sistema aislado.
$dU \leq 0$	S y V constantes.
$dH \leq 0$	S y P constantes.
$dA \leq 0$	T y V constantes.
$dG \leq 0$	T y P constantes.

De todas las restricciones impuestas en los casos anteriores, el resultado obtenido en la ecuación (3-7) es el que reporta mayor utilidad práctica porque son la temperatura y la presión las variables usualmente controladas en los procesos de interés en ingeniería química. Este criterio de equilibrio sugiere el método empleado para determinar los estados de equilibrio. Es decir, debemos diseñar un método que nos permita encontrar el valor de aquellas propiedades que asignen a la energía de Gibbs del sistema un valor mínimo a la presión y temperatura dadas. Entonces, debemos comprobar que en el equilibrio

$$dG = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

Aquellas variables con las que se cuenta para lograrlo son el número de moles de los componentes en todas las fases.

Tomemos como punto de partida un sistema cerrado con dos fases (I y II). Cada una de estas puede considerarse a la vez como un sistema abierto capaz de intercambiar masa con los alrededores que están constituidos por la otra fase. Entonces, cada una de las fases se caracteriza por sus propiedades de estado particulares, este es el caso para la energía de Gibbs, por lo que, para el sistema total se tiene:

$$G^t = G^I + G^{II}$$

o bien,

$$dG^t = dG^I + dG^{II} \quad (3-8)$$

Hacemos uso de la definición  $dG = -SdT + PdV$ , pero esta sólo puede aplicarse a sistemas cerrados. Para ampliar la aplicación de esta definición, decimos que en un sistema abierto la energía de Gibbs está dada por

$$dG^t = -SdT + VdP + \sum \left[ \frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, \dots} dn_i \quad (3-9)$$

se define al último término del lado derecho de esta ecuación como el potencial químico  $\mu_i$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \mu_k} \quad (3-10)$$

Entonces, (3-9) queda

$$dG^t = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (3-11)$$

Ya que en el sistema de dos fases que se está tratando, se consideró a cada una de las fases como un sistema abierto, se puede aplicar la ecuación (3-11) a cada fase:

$$dG^I = -S^I dT + V^I dP + \sum \mu_i^I dn_i^I$$

$$dG^{II} = -S^{II} dT + V^{II} dP + \sum \mu_i^{II} dn_i^{II}$$

para condiciones a presión y temperatura constantes estas ecuaciones quedan

$$dG^I = \sum \mu_i^I dn_i^I$$

( T y P constantes)

$$dG^{II} = \sum \mu_i^{II} dn_i^{II}$$

El Cambio de G para todo el sistema es, según la ecuación (3-8),

$$dG^t = \sum \mu_i^I dn_i^I + \sum \mu_i^{II} dn_i^{II}$$

Como el sistema formado por las dos fases es un sistema cerrado, se tiene que  $dn_i^I = -dn_i^{II}$ , entonces

$$dG^I = \sum (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i^I \quad (3-12)$$

El resultado proporcionado por la ecuación (3-7), nos dice que en el equilibrio  $dG^I = 0$ , y la ecuación (3-12) es, para las condiciones de equilibrio,

$$\sum (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i^I = 0 \quad (3-12a)$$

Las diferenciales  $dn_i^I$  son cantidades independientes definidas por un experimentador o un proceso en particular, arbitrariamente, por lo tanto, la única forma de hacer cumplir la ecuación (3-12a) es que

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$

Si, de manera general, llevamos este resultado a sistemas de dos fases considerando la relación de los potenciales químicos por parejas, tenemos que para un sistema de  $n$  fases,  $N$  componentes:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots = \mu_i^n \quad (3-13)$$

En la ecuación (1-6) se definió la fugacidad de una sustancia pura como

$$dG = RT \, d \ln f_i \quad (3-14)$$

Para un componente en solución definimos la fugacidad parcial del componente  $i$  como

$$d\bar{G}_i = RT \, d \ln \hat{f}_i \quad (3-15)$$

donde

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

Combinando la ecuación anterior con la ecuación (3-10) se obtiene:

$$d\mu_i = RT \, d \ln \hat{f}_i$$

integrando

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i + k_i$$

donde  $k_i$  depende de la temperatura, ya que la ecuaciones (3-14) y (3-15) fueron definidas considerando la temperatura constante y, como ésta es la misma para todas las fases, al sustituir la última ecuación en la (3-13) obtenemos

$$f_i^I = f_i^{II} = f_i^{III} = \dots = f_i^n \quad (3-16)$$

La ecuación (3-16) nos permite concluir que, en el equilibrio, las fugacidades del componente  $i$  en todas las fases serán iguales. Al mismo tiempo observamos, por lo expuesto en el capítulo I, que las variables involucradas en la evaluación de las fugacidades parciales son la presión, temperatura y composición; mismas que hacen a las fugacidades ser las funciones termodinámicas buscadas desde el inicio de este capítulo. Con esto respondemos a la pregunta sobre cuáles eran las propiedades que acusan el estado de equilibrio de un sistema: Aquellas condiciones de presión, temperatura y composición del sistema que logren hacer iguales las fugacidades parciales de cada componente en todas las fases serán las condiciones de equilibrio.

### 3.3. LA REGLA DE LAS FASES.

La regla de las fases fue deducida por J. Willard Gibbs en 1875 y representa una gran aportación a las ciencias físicas.



Su importancia reside en que nos permite determinar la consistencia matemática y, por consiguiente, física de las propiedades que describen el equilibrio de un sistema, en otras palabras, nos permite calcular los grados de libertad,  $F$  de un sistema.

La regla de las fases para sistemas no reactivos se obtiene de la diferencia del número de variables necesarias para caracterizar el estado intensivo del sistema y del número de ecuaciones independientes que relacionan a estas variables. Para determinar el estado intensivo de un sistema, se requieren la presión, la temperatura y  $(C-1)$  fracciones mol para cada fase  $\pi$  de  $C$  componentes, ya que la última se obtiene por diferencia en vista de que la  $\sum X_i = 1$ . Entonces tenemos  $\pi(C-1) + 2$  variables intensivas. Por otro lado, dada la ecuación (3-16), vemos que se requerirán  $(\pi - 1)$  ecuaciones que cumplan la igualdad de fugacidades entre pares de fases, una para cada componente, es decir,  $C(\pi - 1)$  ecuaciones. Por lo tanto, el número de grados de libertad lo obtenemos

$$F = \text{No. de Variables} - \text{No. de Ecuaciones}$$

o bien,

$$F = 2 + \pi(C - 1) - C(\pi - 1) \quad (3-17)$$

de donde se obtiene

$$F = C - \pi + 2 \quad (3-18)$$

Para sistemas donde se presentan reacciones químicas se añaden un conjunto de nuevas variables definidas como la conversión,  $X$ , además, se debe de considerar el número de reacciones independientes en competencia,  $\mathcal{R}$ , que están relacionadas por las energías parciales de Gibbs para cada una de estas reacciones como sigue

Una forma práctica de establecer si una solución es o no ideal se expresa en términos de la regla de Lewis y Randall (véase capítulo 2) en la cual se consideran como soluciones ideales aquellas que conforman una clase de mezclas cuyas propiedades puedan ser establecidas conociendo las propiedades de sus componentes puros y la composición de la mezcla, es decir:

$$\hat{f}_i^v = y_i f_i \quad (3-21)$$

$$\hat{f}_i^l = y_i f_i^o \quad (3-22)$$

donde las ecuaciones (3-21) y (3-22) representan la ley de Lewis-Randall.

Para la fase vapor se sabe que  $f_i$  está dada por:

$$f_i = \phi_i P_T$$

pero para un gas ideal  $\phi_i = 1$ , por lo tanto,  $f_i = P_T$  de aquí que

$$\hat{f}_i^v = y_i P_T$$

$$\bar{P}_i = y_i P_T \quad (3-23)$$

donde  $\bar{P}_i$  es la presión parcial del componente  $i$  en la mezcla. Al resultado de la ecuación (3-23) se le conoce como la ley de Dalton.

Para una mezcla líquida  $f_i^o$  está dada, según se vio en la ecuación (2-6) del capítulo anterior, por:

$$f_i^o = P_i^o \phi_i^o \exp \left[ \frac{v_i^l}{RT} (P - P_i^o) \right] \quad (3-24)$$

Considerando un comportamiento ideal, es decir,  $\phi_i^o = 1$  y despreciando el término exponencial, lo cual es correcto en la mayoría de los casos, se llega a que  $f_i^o = P_i^o$ . Sustituyendo el resultado anterior en la ecuación (3-22), se llega a

$$\bar{P}_i = x_i P_i^o \quad (3-25)$$

donde la ecuación (3-25) es conocida como la ley de Raoult.

Resumiendo, una mezcla gaseosa es ideal cuando cumple la ecuación (3-23), a su vez, una mezcla líquida presenta comportamiento ideal cuando se cumple la ley de Raoult, ecuación (3-25).

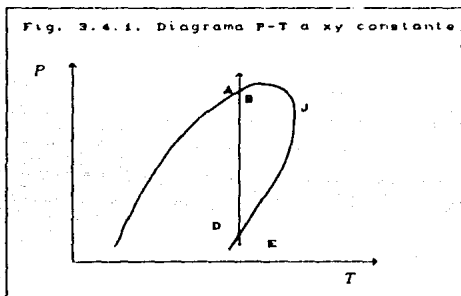
Se conoce un número limitado de soluciones que cumplen con la ley de Raoult (p. ej., el sistema benceno-tolueno), esto la hace poco útil, inclusive para sistemas a bajas presiones. Sin embargo, el comportamiento de la fase líquida se puede clasificar en base a la desviación que se presenta con respecto a la ley de Raoult. Para entender cuál es la base de comparación, es necesario introducir los diagramas de fases para sistemas miscibles. Todos los diagramas de fases se representan para sistemas constituidos por dos componentes, esto tiene una justificación práctica, pues sistemas con un número mayor hace imposible su representación en dos dimensiones.

Por otro lado, tampoco es útil tratar de representar todos los datos de equilibrio en un sólo diagrama, ya que el resultado sería un diagrama tridimensional difícil de interpretar. Con objeto de hacer útiles y prácticos los diagramas de fases, se mantiene constante algún parámetro. Dependiendo cuál de éstos se mantenga constante es el tipo de gráfico que se vá a obtener. Los diagramas de uso común son:

- I.- Presión-Temperatura a composición constante.
- II.- Temperatura-xy a presión constante.
- III.- Presión- xy a temperatura constante.

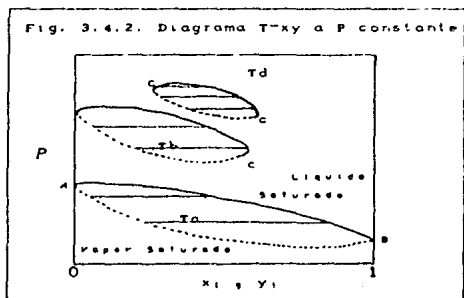
IV.-  $y-x$  a temperatura o presión constante.

Fijando la composición del vapor o del líquido puede representarse el comportamiento del punto de rocío o del punto de burbuja, respectivamente (fig. 3.4.1). Para mostrar la utilidad de este diagrama, suponga que se desea hacer una compresión isotérmica, entonces, siguiendo la línea  $EDBA$ , se observa que a una presión baja (punto  $E$ ) se parte de un vapor sobrecalentado, al seguir aumentando la presión se llega al punto de rocío (punto  $D$ ), es decir, el punto en donde se forma la primera gota de líquido. Continuando con el aumento de la presión, se llega al punto de burbuja (punto  $B$ ), en este punto



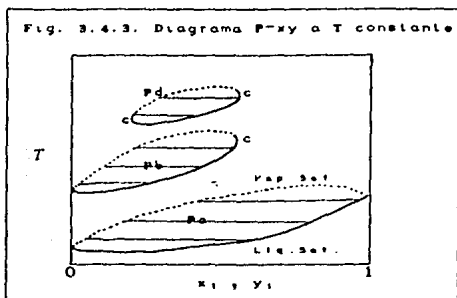
se observa la última gota de vapor. Finalmente, en el punto  $A$ , se tiene un líquido subenfriado. El equilibrio líquido vapor de la mezcla está representado por la línea de puntos de burbuja  $HBJ$  y la línea de puntos de rocío  $KDJ$ . Podrían trazarse varias gráficas de este tipo a diferentes composiciones, esto haría que se tuvieran una serie de líneas entrecruzadas que representarían la composición del líquido y del vapor que coexisten en equilibrio. Sin embargo, si se desea tener información sobre la variación de la composición con la presión o la temperatura, normalmente se utilizan otros tipos de diagramas.

Es común en la práctica trabajar ya sea a presión o temperatura constante, esto proporciona dos tipos de diagramas útiles. El primero de ellos es diagrama de fases de presión-composición a temperatura constante. En la figura (3.4.2) se muestra el diagrama descrito a tres temperaturas diferentes. Las líneas horizontales son líneas de unión que determinan la composición de las fases en equilibrio.  $T_a$  representa una temperatura por debajo de la temperatura crítica de los dos componentes.  $T_b$  se encuentra entre las dos temperaturas críticas de los componentes puros y  $T_d$  se localiza por encima de estas dos temperaturas. Las curvas para estas dos últimas temperaturas ( $T_b$  y  $T_d$ ) no se extienden en todo el diagrama. Para  $T_b$  la curva para en un punto crítico de la mezcla y para  $T_d$  termina en dos de estos puntos. Cada uno es un punto de tangencia donde una línea horizontal toca la curva, esto se debe a que las líneas que relacionan fases en equilibrio son horizontales y las líneas que relacionan fases idénticas (punto crítico) debe ser, por tanto, la última línea que corta el diagrama.



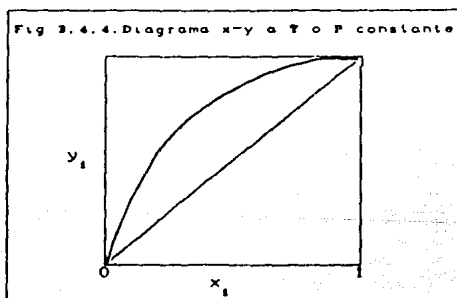
Cuando se tiene un diagrama a presión constante, se obtienen curvas con la misma interpretación que en el caso de la figura (3.4.2), con la única diferencia de que en este caso se grafican valores de temperatura con la composición (figura 3.4.3)."

De los diagramas (3.4.2) y (3.4.3) podemos construir un cuarto diagrama donde se representa  $y$  en función de  $x$  a temperatura o a presión constante (figura 3.4.4) donde la diagonal representa la recta cuando  $x = y$ .

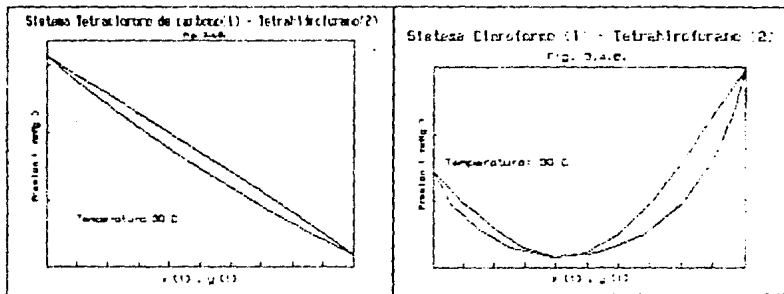


En base a lo explicado anteriormente, se puede retomar la clasificación de las fases como ideal o no, de acuerdo a la ley de Raoult.

Se dice que un sistema presenta desviaciones negativas cuando la curva  $P$ - $x$  o de puntos de burbuja (en un diagrama  $P$ - $x$  y  $T$  constante) se encuentra por debajo de la relación

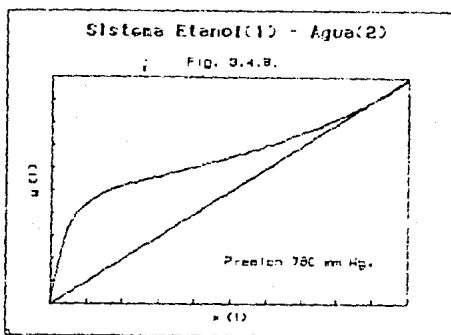


línea  $P-x$  proporcionada por la ley de Raoult. Esto se debe principalmente a que las fuerzas de interacción entre los componentes que constituyen la mezcla es más fuerte que si ellos mismos se encontraran puros. Un ejemplo de este sistema es el formado por tetracloruro de carbono(1)-tetrahidrofurano(2) a 30 °C (figura 3.4.5).



Cuando las desviaciones llegan a ser lo suficientemente grandes respecto a la diferencia entre las presiones de vapor de los dos componentes puros, la curva  $P-x$  muestra un mínimo. Por otro lado, la curva de puntos de rocío presenta un mínimo en ese punto, entonces, las curvas de punto de rocío y burbuja son tangentes, es decir,  $x = y$ . En este punto, un líquido que se lleva a ebullición, produce un vapor con la misma composición que en el líquido. A este punto se le da el nombre de *azeótropo*, una característica particular de un azeótropo es que no es posible efectuar la separación de los componentes de esta solución de temperatura de ebullición constante por medio de destilación. Un ejemplo de azeotropismo debido a desviaciones negativas se encuentra en el sistema cloroformo-tetrahidrofurano (figura 3.4.6).

En un diagrama  $x-y$  un azeótropo está representado por el punto que corta con la diagonal. Un ejemplo para este caso lo representa el sistema etanol-agua para el cual a presión de 1 atm aparece 89.4% en mol de etanol a 78.2 °C.



### 3.5. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

En los capítulos anteriores y lo dicho en lo que va de éste, se han reunido los conceptos teóricos finalmente requeridos para la evaluación del equilibrio, concretamente, el equilibrio Líquido-Vapor. En esta sección discutiremos cómo han sido empleados dichos conceptos, los algoritmos correspondientes a cada tipo de cálculo.

#### 3.5.1. EL PROBLEMA FUNDAMENTAL.

En la ecuación (3-16) se expresa el criterio fundamental de equilibrio que se empleara en la solución de los problemas de equilibrio, ya que como se recordará, ésta relaciona la temperatura, presión y composición del sistema bajo estudio. Entonces, para un sistema compuesto de dos fases, la ecuación (3-16) queda



$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (3-26)$$

De la ecuación (1-12) se obtiene  $f_i^v$ , y de la ecuación (2-2)  $f_i^l$  para obtener

$$P \ y_i \ \hat{\phi}_i = f_i^o \ x_i \ \gamma_i \quad (3-27)$$

La ecuación (3-27) proporciona  $c$  relaciones fundamentales de equilibrio para los  $c$  componentes del sistema. De esta ecuación se puede despejar la relación  $y_i/x_i$ , a la cual se le dará el nombre de relación de equilibrio,  $K_i$ , obteniéndose el siguiente resultado

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^o \ \gamma_i}{P \ \hat{\phi}} \quad (3-28)$$

De acuerdo a la regla de las fases de Gibbs (ec. 3-18), si el sistema está constituido por  $c$  componentes y dos fases, los grados de libertad son

$$F = C$$

donde  $C$  es el número de variables que se tiene que especificar, es decir, fijando  $c-1$  composiciones y la temperatura o presión, el sistema queda completamente especificado. Según el tipo de variables establecidas será el problema a resolver.

En La ecuación (3-27), y por lo establecido en los capítulos anteriores, se tiene que

$$\hat{\phi}_i = \phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{c-1})$$

$$\gamma_i = \gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{c-1})$$

$$f_i^o = f_i(T, P)$$

Los tipos de problemas que se presentan comúnmente en el equilibrio Líquido-Vapor son:

I.- Temperatura de rocío: Hallar  $T$  y la composición del Líquido dadas  $P$  y la composición del Vapor.

II.- Presión de rocío: Hallar  $P$  y la composición del Líquido dadas  $T$  y composición del Vapor.

III.- Temperatura de burbuja: Hallar  $T$  y la composición del Vapor dadas  $P$  y la composición del Líquido.

IV.- Presión de burbuja: Hallar  $P$  y la composición del Vapor dadas  $T$  y la composición del Líquido.

V.- Flash dadas  $T$ ,  $P$  y Composición del sistema: Hallar la relación de vaporización (RVP) y las composiciones del Vapor y Líquido.

VI.- Flash dadas  $T$ , RVP y Composición del sistema: Hallar  $P$  y las composiciones del Vapor y Líquido.

VII.- Flash dadas  $P$ , RVP y Composición del sistema: Hallar  $T$  y las composiciones del Vapor y Líquido.

### 3.5.2. INICIALIZACION DE VARIABLES.

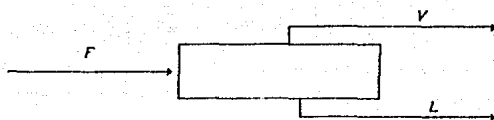
Como se verá más adelante, será necesario estimar sobre una base las variables que sean incógnitas para poder iniciar los cálculos en cada uno de los problemas anteriores, ya que su solución requiere de cálculos iterativos<sup>1</sup>. Según el caso será necesario inicializar la temperatura, presión, relación de vaporización y la composición de alguna de las fases.

Para empezar, obtengamos las expresiones de  $X_i$  y  $Y_i$  en función de variables intensivas empleando las simplificaciones para gases y soluciones ideales. En un proceso donde se involucre la separación de fases en equilibrio con  $L$  moles del líquido,  $V$  moles de vapor apartir de una corriente de alimentación  $F$  como se ve en la figura (3.5.2.1); el balance

---

<sup>1</sup>Vea el apéndice C donde se explican los métodos de convergencia comunes.

de materia total es



$$F = L + V \quad (3-29)$$

y, para el componente  $i$

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad (3-30)$$

Definiendo la relación de Vaporización como en la ecuación

$$RVP = \frac{V}{F} \quad (3-31)$$

De la ecuación (3-29) y (3-31) vemos que

$$\frac{L}{F} = 1 - \frac{V}{F} = 1 - RVP$$

dividiendo (3-30) entre  $F$  y utilizando la definición dada por (3-31), se obtiene

$$z_i = (1 - RVP)x_i + RVP y_i \quad (3-32)$$

Como una primera aproximación se utiliza la ley de Raoult como ecuación de equilibrio. Esta ecuación se obtiene con las siguientes simplificaciones:

- a).- Gas ideal, por tanto  $\hat{\phi}_i = 1$ .
- b).- Solución ideal, por tanto  $\gamma_i = 1$ .
- c).- Aproximación de baja presión, por tanto  $f_i^o = P_i^o$

Con estas aproximaciones las ecuaciones (3-27) y (3-28) quedan

$$P y_i = P_i^{\circ} x_i$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{\circ}}{P}$$

Eliminando  $y_i$  de la ecuación (3-32) empleando la ley de Raoult

$$y_i = \frac{P_i^{\circ} x_i}{P} \quad (3-33)$$

y resolviendo para  $x_i$ , se obtiene

$$x_i = \frac{Z_i}{(1 - RVP(P_i^{\circ}/P - 1))} \quad (3-34)$$

Combinando las ecuaciones (3-33) y (3-34) se obtiene la siguiente relación para la composición del vapor

$$y_i = Z_i P_i^{\circ} / P$$

Estas ecuaciones expresan  $x_i$  y  $y_i$  en términos de variables intensivas aplicado a sistemas ideales, de esta base partimos para inicializar las composiciones tanto del líquido como del vapor. Según el tipo de cálculo tanto  $RVP$  como  $z_i$  toman los siguientes valores:

CASO:	RVP:	$z_i$ :
ROCIO	1	$y_i$
BURBUJA	0	$x_i$
FLASH	RVP	$z_i$

Temperatura desconocida. Si se trata de obtener la temperatura, debemos conocer la presión del sistema,  $P$  y la composición de la mezcla alimentada,  $z_i$ . De una expresión de la presión de vapor en función de la temperatura, despejamos  $T$ , por ejemplo para el caso de la ecuación de Antoine<sup>2</sup> tendríamos:

<sup>2</sup> En este trabajo también se emplea la relación en función de propiedades críticas:

$$P_i^{\circ} = P_c \text{Exp} (5.3727 (1 + v_i) (1 - T_c/T))$$

$$T_i = \frac{B_i}{A_i - L_i P_i^0} - C_i \quad (3-35)$$

Para efectos de inicialización, en la ecuación (3-35) se hace  $P_i^0 = P$ , es decir, se obtiene la temperatura en la que el componente  $i$  exhibe una presión de vapor igual a la del sistema. Finalmente, ponderando la contribución de cada componente a la temperatura, según la proporción en la que este presente en la mezcla, se tiene

$$T = \sum z_i T_i \quad (3-36)$$

Para inicializar la temperatura de burbaja  $z_i = x_i$ , de igual manera, para un punto de rocío  $z_i = y_i$ , y para cualquier tipo de flash,  $z_i$  representa la composición de la corriente alimentada.

*Presión desconocida.* En este caso, la inicialización para los diferentes tipos de problemas es diferente, considérese como primer caso la presión de rocío.

Definiendo la constante  $K_i$  (Constante de equilibrio) de la forma

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3-37)$$

Resolviendo para  $x_i$  y efectuando la sumatoria en ambos lados, obtenemos

$$\sum x_i = 1 = \sum \frac{y_i}{K_i} \quad (3-38)$$

Sustituyendo la ley de Raoult en la ecuación (3-38) y despejando la presión total  $P$  se obtiene la siguiente ecuación

$$P = \sum \frac{y_i}{P_i^0} \quad (3-39)$$

donde, la presión calculada se emplea para inicializar la presión del sistema.

En el caso de la presión de burbuja, se procede de la misma manera que en el caso anterior y se llega a que

$$P = \sum x_i P_i^0 \quad (3-40)$$

Relación de Vaporización (RVP) desconocida. Con las ecuaciones (3-39) y (3-40) calculamos respectivamente,  $P_r$  y  $P_b$ :

$$P_r = \sum \frac{z_i}{P_i^0} \quad (3-39A)$$

$$P_b = \sum z_i P_i^0 \quad (3-40A)$$

es decir, una estimación de la presión de rocío,  $P_r$ , y una estimación de la presión de burbuja,  $P_b$ , a la temperatura del sistema. Utilizando la regla de la palanca inicializamos RVP:

$$RVP = \frac{P_b - P}{P_r - P_b} \quad (3-41)$$

donde  $P$  es la presión del sistema.

El procedimiento *VALSUP*, en el programa de cálculo, inicializa las incógnitas del problema a resolver, siguiendo el procedimiento descrito en esta sección.

### 3.5.3. ALGORITMOS DE CÁLCULO.

En esta sección listamos el procedimiento de cálculo de cada uno de los problemas propuestos, y se incluyen los diagramas de flujo respectivos.

En todos los casos se utilizará el método de Newton-Raphson con la evaluación numérica de la derivada, ver Apéndice C. En todos los casos se necesita definir la función que se desea hacer cero, la cual llamaremos función error. Cuando esta función se anula se deben satisfacer las relaciones de equilibrio líquido-vapor dadas por la ecuación (3-28).

Antes de señalar la forma de proceder, es necesario agrupar tres secuencias de cálculos que se repiten continuamente en los algoritmos empleados.

1.- Inicializar las variables desconocidas.

<u>TIPO DE CALCULO:</u>	<u>VARIABLE A INICIALIZAR:</u>
PRESION DE ROCIO	$P$ y $x_1$
TEMPERATURA DE ROCIO	$T$ y $x_1$
PRESION DE BURBUJA	$P$ y $y_1$
TEMPERATURA DE BURBUJA	$T$ y $y_1$
FLASH A $T$ y $P$	$KVP$ , $x_1$ y $y_1$
FLASH A $P$ y $RVP$	$T$ , $x_1$ y $y_1$
FLASH A $T$ Y $RVP$	$P$ , $x_1$ y $y_1$

2.- En todos los casos es indispensable calcular la funciones termodinámicas. El algoritmo que se debe seguir es el siguiente:

- I.- Con  $y_1$ ,  $P$  y  $T$  calcular  $\hat{\phi}_1$ .
- II.- Con  $x_1$  y  $T$  calcular  $\gamma_1$ .
- III.- Con  $P$  y  $T$  calcular  $f_1^0$ .
- IV.- Calcular  $K_1 = (\gamma_1 f_1^0 / P \hat{\phi}_1)$

El conjunto de pasos anteriores se designa como VAF.

3.- Se debe determinar la función error que se va a emplear según sea el caso<sup>3</sup>.

A.- Para los cálculos de *Temperatura de Rocío y Burbuja*, el *Flash a P y RVP*, el *Flash a T y RVP* (exceptuando los casos donde  $RVP = 0$ ,  $RVP = 1$  ó el número de componentes es 2) y el *Flash a T y P*, la función error está dada por

<sup>3</sup> El uso de las diferentes derivadas y funciones error se determinó tomando en cuenta la velocidad de convergencia en cada caso.

$$\psi = \ln \left[ \frac{\sum x_i^0}{\sum y_i^0} \right] \quad (3-42)$$

donde  $x_i^0$  y  $y_i^0$  son las composiciones calculadas en el proceso iterativo y por consiguiente no se encuentran normalizadas.

Para los casos: Temperatura de Rocío y Burbuja, Flash P y RVP, en donde se desea calcular la temperatura del sistema en equilibrio, la derivada empleada es

$$\frac{d\psi}{dT} = \frac{\psi_{inc} - \psi}{T_{inc} - T_n} \quad (3-43)$$

donde  $T_{inc} = 1.001 \cdot T_n$  y  $\psi_{inc}$  es la nueva función error evaluada en  $T_{inc}$  y P. Finalmente, usando el método de Newton-Raphson, la Temperatura nueva esta dada por

$$T_{n+1} = T_n - \frac{\psi}{\frac{d\psi}{dT}} \quad (3-44)$$

Para el caso: Flash a T y RVP en el caso en el cual  $RVP \neq 0$ ,  $RVP \neq 1$  o el número de componentes igual a 2, en donde se desea calcular la presión del sistema en equilibrio, la derivada es

$$\frac{d\psi}{d \ln P} = \frac{\psi_{inc} - \psi}{\ln P_{inc} - \ln P_n} \quad (3-45)$$

donde  $P_{inc} = 1.0001 \cdot P_n$  y  $\psi_{inc}$  es la función evaluada a T y  $P_{inc}$ . De Newton-Raphson, la presión está dada por

$$\ln P_{n+1} = \ln P_n - \frac{\psi}{\frac{d\psi}{d \ln P}} \quad (3-46)$$

Para el caso: Flash a T y P donde la incógnita es la relación de vaporización RVP. La derivada necesaria se

<sup>0</sup> Ver Apéndice C.



obtiene analíticamente y está dada por

$$\frac{d\Psi}{dRVP} = \sum \frac{(y_i^* - x_i^*)(y_i - x_i)}{z_i} \quad (3-47)$$

De Newton-Raphson, la relación de vaporización está dada por

$$RVP_{n+1} = RVP_n - \frac{\Psi}{d\Psi}$$

B.- Para los cálculos de *Presión de Rocío y Burbuja*, y el *Flash a T y RVP* cuando  $RVP=0$ ,  $RVP=1$  o el número de componentes es igual a dos, la función error empleada es

$$\Psi = \sum x_i^* - \sum y_i^* \quad (3-48)$$

Para el caso: Presión de Burbuja, la derivada numérica empleada es

$$d\Psi = \frac{\Psi_{inc} - \Psi}{(1/P_{inc}) - (1/P_n)} \quad (3-49)$$

donde  $P_{inc} = 1.0001 \cdot P_n$  y  $\Psi_{inc}$  es la función evaluada a  $T$  y  $P_{inc}$ . De Newton-Raphson, la presión está dada por

$$\frac{1}{P_{n+1}} = \frac{1}{P_n} - \frac{\Psi}{d\Psi} \quad (3-50)$$

Para los casos: Presión de Rocío y Flash a T y RVP en los casos donde  $RVP=0$ ,  $RVP=1$  ó el número de componentes es igual a dos. En este caso se hace uso de las ecuaciones (3-45) y (3-46).

En los casos anteriores  $x_i^*$  y  $y_i^*$  representan las fracciones mol calculadas en cada iteración,  $x$  y  $y$  son las fracciones mol normalizadas calculadas mediante las ecuaciones

$$y_i = \frac{y_i^*}{\sum y_i^*} \quad (3-46)$$

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum x_i^*}$$

(3-47)

De acuerdo a lo anterior los pasos a seguir son:

- I.- Evaluar  $\Psi$
- II.- Evaluar  $d\Psi$
- III.- Calcular la nueva  $T$ ,  $P$ , ó  $RVP$  nueva

La secuencia anterior recibe el nombre de *INICALFLASH*.

La secuencia de pasos que se debe seguir en todos los problemas de equilibrio mencionados al principio de esta sección son:

- I.- *INICIALIZACION*.
- II.- Secuencia *YAF*.
- III.- Secuencia *INICALFLASH*.
- IV.- Si  $\Psi \leq 1 \times 10^{-4}$ , ir al paso VI.
- V.- Regresar al paso II.
- VI.- Salida de resultados.

Los diagramas de flujo se muestran en las figuras (3.5.3.1), (3.5.3.2).

### 3.6. OTROS TIPOS DE EQUILIBRIO.

Además del caso que aquí nos ocupa, existen otros tipos de equilibrio de posible interés. En esta parte se discute brevemente las diferentes posibilidades.

*Equilibrio Gas-Gas.* Ya que casi todos los sistemas gaseosos son miscibles entre su aplicación en el ramo industrial es muy limitada, y sólo se aplica a presiones

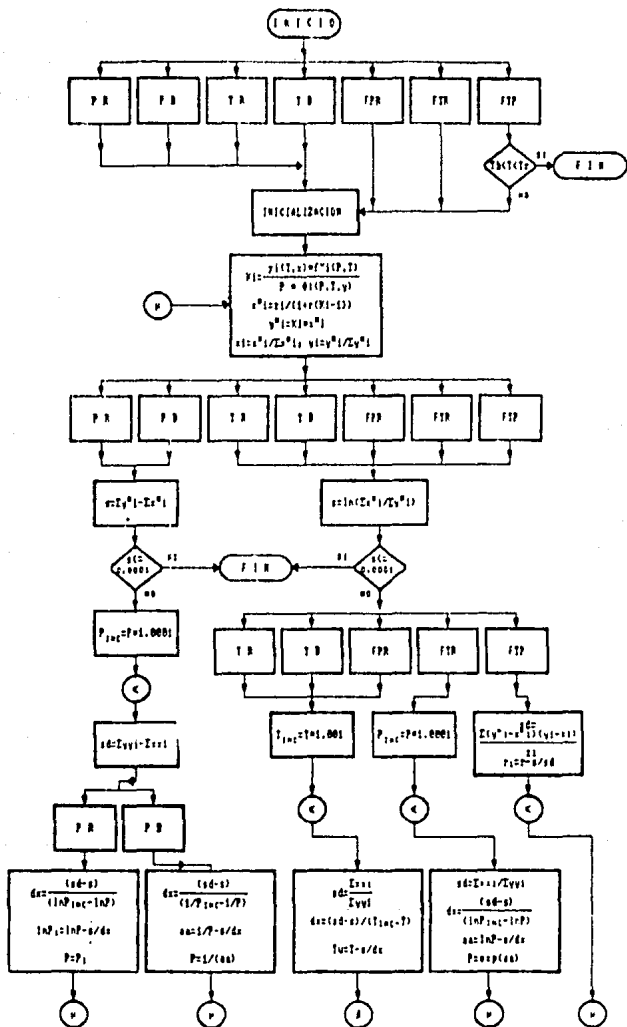


Fig. 3.5.3.1.

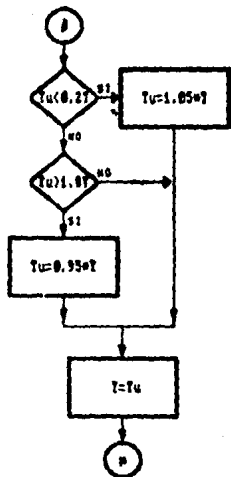
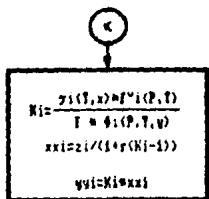
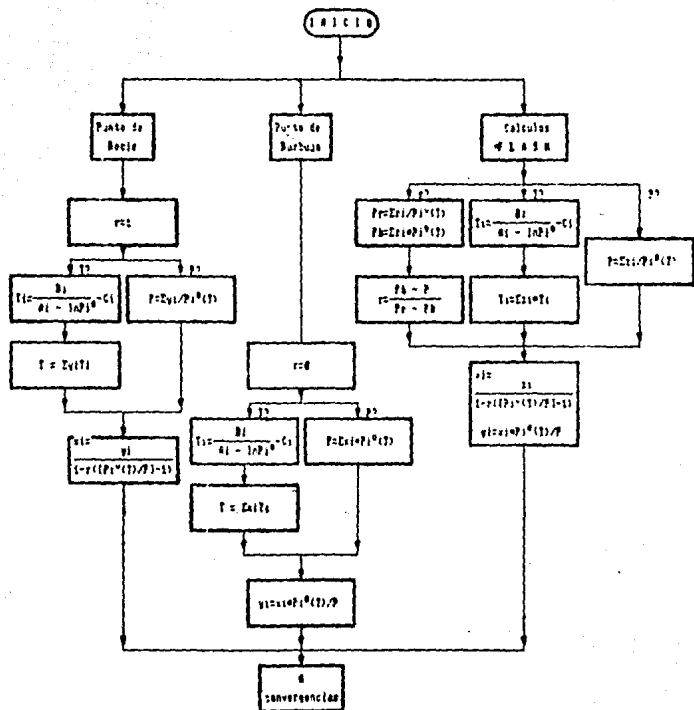


Fig. 9.9.9.1. Continuación.

Fig. 3.3.3.2.



Inicialización de variables

elevadas donde el gas adquiere densidades del tipo del líquido.

*Equilibrio Gas-Sólido.* Este tipo de equilibrio se presenta cuando hay un intercambio de masa entre un sólido y un gas, ejemplos de operaciones a nivel industrial donde es necesario establecer las condiciones de equilibrio del sistema son las siguientes:

*Sublimación.* Esta operación la encontramos cuando es necesario evaporar una sustancia sólida sin pasar por el líquido.

*Secado.* Si un sólido humedecido con un líquido volátil se expone a un gas relativamente seco, habrá una difusión del líquido a la fase gaseosa. También suele llamarse a esta operación desorción.

*Adsorción.* Si la difusión tiene lugar de la fase gaseosa a la fase líquida encontramos ejemplos de este tipo. Este es el caso de una mezcla de vapor de agua y aire que se pone en contacto con sílica gel activada, el vapor de agua se difunde en el sólido: se adsorbe.

*Equilibrio Líquido-Líquido.* Las operaciones que involucran equilibrios de este tipo se conocen con el nombre de extracción líquida que consisten en transferir algunos de los componentes de una fase líquida a otra donde los otros componentes no son significativamente solubles.

Se puede representar el comportamiento del equilibrio Líquido-Líquido igualando las fugacidades de las fases presentes, es decir,

$$f_i^a = f_i^b \quad (3-51)$$

donde los supraíndices a y b se refieren a cada una de las fases líquidas constitutivas del sistema. Aplicando la ecuación (2-2) a ambas fases líquidas, la ecuación (3-51) se expresa como

$$(x_i y_i)^a = (x_i y_i)^b \quad (3-52)$$

El método UNIFAC descrito en el capítulo II es aplicable a la resolución del conjunto de ecuaciones dadas por (3-52).

**Equilibrio Líquido-Sólido.** Ejemplos típicos de este caso los encontramos en la cristalización fraccionada y la lixiviación. En la cristalización fraccionada todos los componentes están presentes en las dos fases en equilibrio; la lixiviación consiste en difundir selectivamente uno de los componentes de la fase sólida a la fase líquida.

**Equilibrio Sólido-Sólido.** Ya que las velocidades de difusión entre las fases sólidas son extremadamente lentas, no existe aplicación práctica industrial en este caso.

### 3.7. PROGRAMA<sup>1</sup>.

El programa de cálculo fue desarrollado en Turbo Pascal, tiene como característica fundamental el ser un paquete versátil que da facilidades de interacción con el usuario sin que este necesite tener conocimientos previos de computadoras y lenguajes de programación. El único requisito es el saber para qué fue diseñado el paquete y tener una noción clara de todas las posibilidades que el mismo ofrece.

Este paquete consta de un conjunto de rutinas las cuales fueron elaboradas para llevar a cabo los cálculos

---

<sup>1</sup> Remítase al Apéndice B para mayor información.

correspondientes al equilibrio físico en sistemas que involucran componentes polares y no polares. Para describir el comportamiento de la fase vapor fue empleada la ecuación de estado Virial, junto con las correlaciones de Hayden y O'Connell en el cálculo del segundo coeficiente Virial. Para la fase líquida ha sido empleado el método de Contribución de Grupos UNIFAC, en la determinación del coeficiente de actividad. Las opciones de cálculo que ofrece este trabajo son:

PRESION DE ROCIO Y PRESION DE BURBUJA.  
TEMPERATURA DE ROCIO Y TEMPERATURA DE BURBUJA  
FLASH DADAS LA TEMPERATURA Y PRESION  
FLASH DADAS LA PRESION Y LA RELACION DE VAPORIZACION  
FLASH DADAS LA TEMPERATURA Y LA RELACION DE VAPORIZACION.  
GENERACION DE DATOS DE EQUILIBRIO PARA SISTEMAS BINARIOS.

Los listados del programa fueron compilados con la versión 5.5 del compilador Borlan para Turbo Pascal generando la siguiente estructura de archivos ejecutable: En el archivo INICIO.EXE se llevan acabo las rutinas de cálculo listadas anteriormente y tiene la tarea relacionada con el control de proceso de ejecución y presentación de este trabajo. OAP.EXE es el archivo encargado de manejar los bancos de datos relacionados con los parámetros UNIFAC. RMC.EXE le corresponde administrar las propiedades físicas de las moléculas y sus parámetros de interacción. Todos los archivos con extensión BKO contienen los bancos de datos. Con el fin de garantizar el modo de lectura exclusiva y debido a que no tiene utilidad alguna para el usuario, uno de los archivos es oculto; entonces, para obtener la copia de respaldo del programa será necesario emplear el comando externo de MS-DOS, DISKCOPY.

Se recomienda no modificar por ningún motivo el presente programa ya que la estructura interna de los programas ejecutables hacen uso de los archivos de control creados por



el archivo BAT. Las modificaciones al los programas ejecutables o al archivo BAT pueden ocasionar una distorsión al programa total de cálculos al grado de ejecutar una función interna de control que tiene como finalidad la eliminación total del mismo programa. Por ningún motivo se debe efectuar algún cambio a los programas proporcionados en este trabajo sin autorización de sus autores y las correspondientes autoridades de la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, específicamente el Dr. Enrique Bazua Rueda. Los listados de los programas se encuentran disponibles con los autores o bien solicitandolos en la Jefatura de la División de Estudios de Posgrado a cargo del Dr Enrique Bazua.

## 4. APLICACION Y CONCLUSIONES

---

En esta parte pretendemos mostrar la precisión de los cálculos cuando se emplea *UNIFAC* en la predicción del equilibrio líquido-vapor, tanto para sistemas binarios como multicomponentes. Se muestran las comparaciones entre los valores experimentales y los valores predichos para sistemas cuyos componentes se encuentran definidos en el banco de datos. La comparación entre los valores predichos y experimentales para sistemas binarios se muestran en forma gráfica.

### 4.1. APLICACIONES.

Seleccionamos un conjunto de componentes cuyas combinaciones pueden ser representativas de la gran diversidad de materiales que pueden encontrarse en problemas concretos. Encontramos grupos no polares junto con grupos fuertemente polares, de manera que podemos corroborar la eficiencia del método y hacer evidentes sus limitaciones. Los datos experimentales empleados mostraron pruebas de consistencia termodinámica, comprobada por los autores de la información. Incluimos aquellos sistemas para los cuales fue posible hallar información experimental de las combinaciones de los siguientes compuestos:

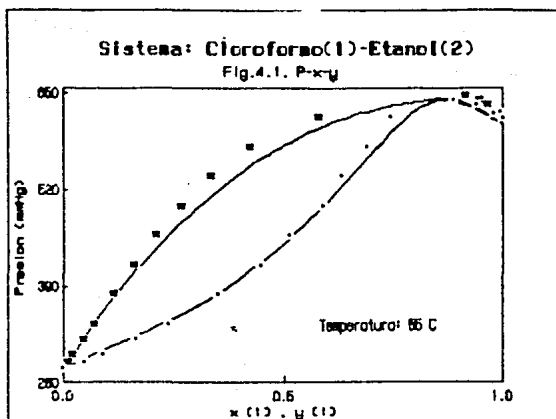
Etanol  
Cloroforao  
Acetona  
Hexano

Presentamos inicialmente un conjunto de sistemas binarios en los que se compara gráficamente la curva teórica con los valores experimentales, representados con asteriscos o con puntos, mostradas las figuras 4.1. a 4.13. Todos los datos experimentales se obtuvieron de: Gmehling, J., Onken, U., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt am Main, 1977. Pero, anotamos al pie de cada gráfica la referencia particular del conjunto de datos experimentales ya que existen diferentes conjuntos de datos para las mismas condiciones de equilibrio.

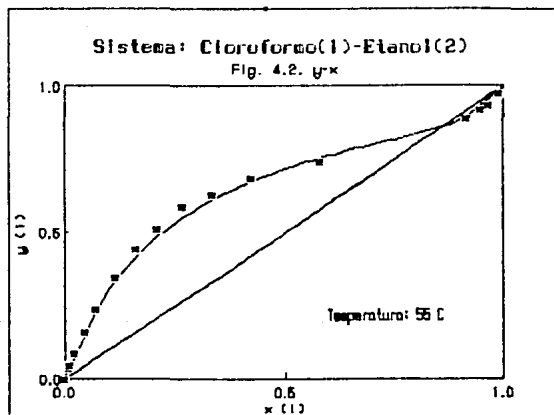
En las tablas 4.1 a 4.7 se muestran las diferencias entre los valores experimentales y teóricos, para algunos sistemas ternarios. En las tablas 4.8 y 4.9 incluimos un sistema cuaternario.

Con el fin de mostrar la salida impresa de datos generada por el programa, incluimos algunos sistemas adicionales en las tablas 4.11 a 4.13.

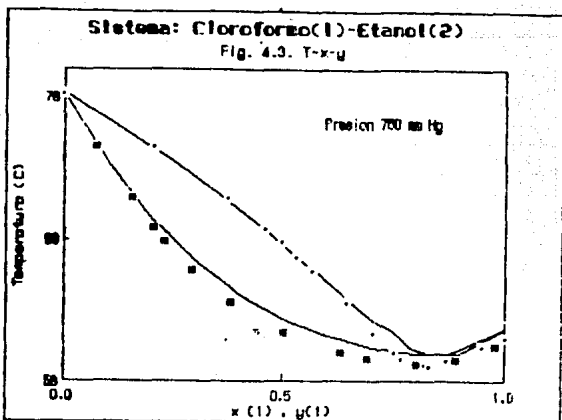
Como punto final, se hace referencia a la serie de conclusiones que se pueden obtener del análisis de las gráficas mostradas y de las tablas de resultados para sistemas ternarios y cuaternarios. El usuario, a medida que adquiera experiencia en el uso del procesador *ELV*, podrá obtener conclusiones valiosas capaces de aportar conocimientos que puedan contribuir a un futuro desarrollo de modelos más eficientes en la resolución del problema del equilibrio Líquido-Vapor.



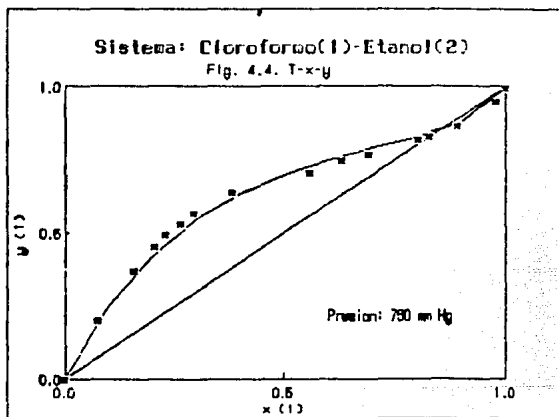
Mala E., Fpied V., Pick J., Vilim O., Chem. Listy 47,1422 (1953).



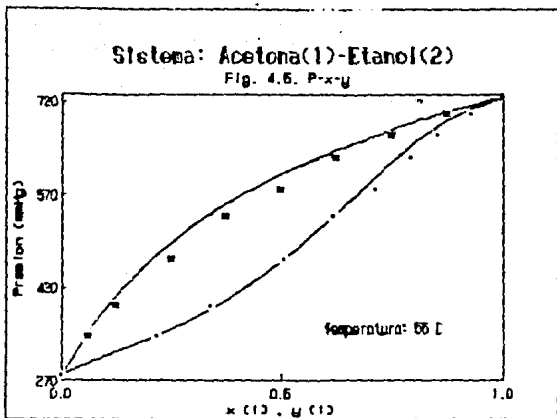
Mala E., Fpied V., Pick J., Vilim O., Chem. Listy 47,1422 (1953).



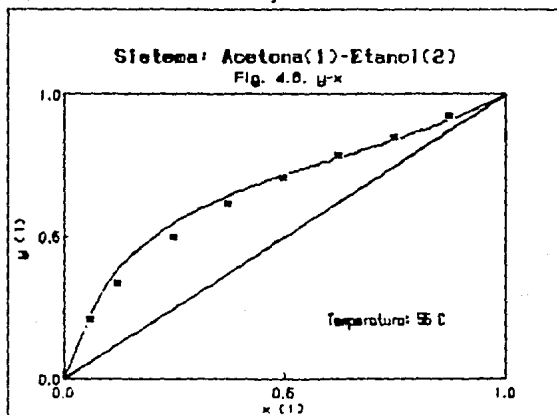
Morochevsky A. G., Ravinovich R. Sh., Zh. Prikl. Khim. 32,458 (1959).



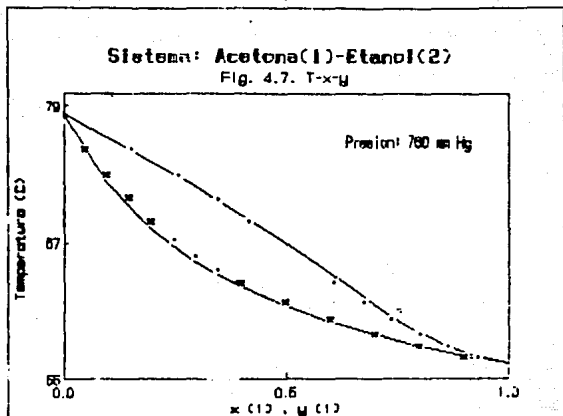
Morochevsky A. G., Ravinovich R. Sh., Zh. Prikl. Khim. 32,458 (1959).



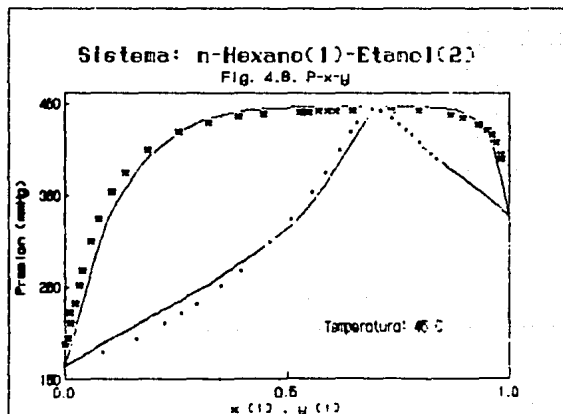
Verichenko I. O., Susarev M. P., ZH. Prikl. Khim. 39,1583  
1966.



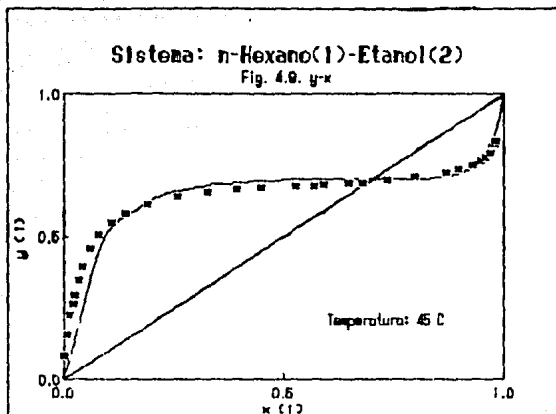
Verichenko I. O., Susarev M. P., ZH. Prikl. Khim. 39,1583  
1966.



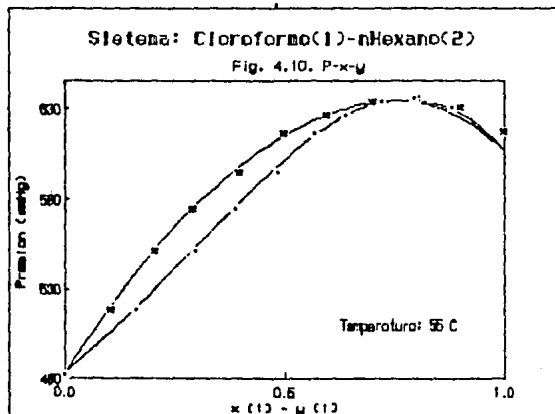
Amer N. H., Thesis Stanford 1952.



O'Shea S. J., Stiles R. H. J. Chem. Thermodyn. 19,691 (1987).

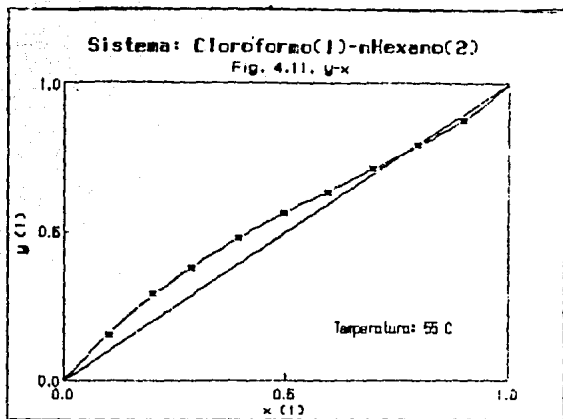


O'Shea S. J., Stokes R. H. J. Chem. Thermodyn. 18,691 (1986).

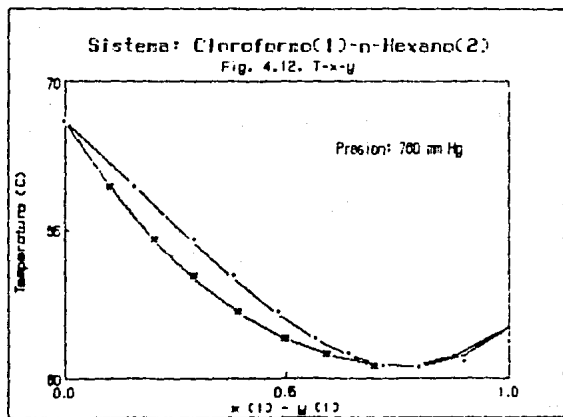


Kudryavtseva L. S., Susarev M. P., Zh. Prikl. Khim. 36,1231 (1968).

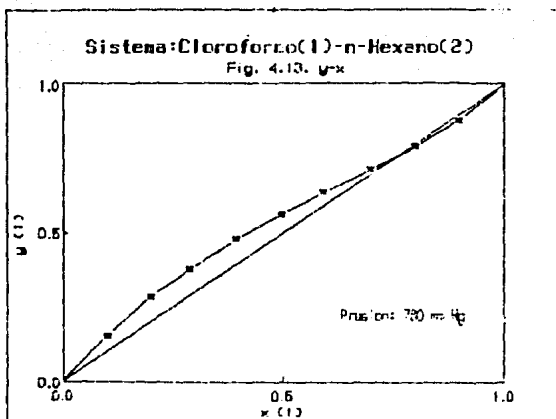




Kudryavtseva L. S., Susarev M. P., Zh. Prikl. Khim. 36,1231 (1963).



Kudryavtseva L. S., Susarev M. P., Zh. Prikl. Khim. 36,1231 (1963).



Kudryavtseva L. S., Susarev M. P., Zh. Prikl. Khim. 36.1231 (1963).

Tabla 4.1

Sistema Cloroformo(1)-Acetona(2)-Etanol(3). P=760 mm Hg.

T (°C):		y1:		y2:	
Exp	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV
61.40	62.03	0.6900	0.6871	0.0700	0.0789
62.55	62.88	0.6400	0.6237	0.0850	0.0941
67.60	67.33	0.3450	0.3420	0.1700	0.1775
62.05	62.69	0.7300	0.7168	0.1400	0.1542
66.50	65.64	0.2700	0.3000	0.2801	0.3111
63.00	63.43	0.6100	0.6000	0.2550	0.2701
64.30	63.80	0.3350	0.3320	0.3600	0.3676
63.20	63.54	0.4650	0.4717	0.4050	0.4017
63.50	63.06	0.2000	0.1915	0.4950	0.5096
61.40	61.90	0.2000	0.2295	0.6300	0.6617

Tabla 4.2

Sistema Etanol(1)-Cloroformo(2)-Hexano(3). T= 55°C

P (mm Hg):		y1:		y2:	
Exp.	ELV	Exp.	ELV	Exp	ELV
673.90	669.99	0.1340	0.1207	0.7470	0.7528
688.50	670.70	0.2010	0.1966	0.6420	0.6373
670.60	661.48	0.2250	0.2278	0.5900	0.5757
653.80	645.09	0.2550	0.2635	0.5250	0.5073
636.90	621.75	0.2910	0.3058	0.4400	0.4231
602.00	590.21	0.3510	0.3585	0.3350	0.3177
567.70	549.59	0.3960	0.4266	0.1800	0.1812
663.40	669.02	0.3180	0.3157	0.1220	0.1304
681.10	685.60	0.2990	0.2953	0.1100	0.1161
679.00	684.94	0.2860	0.2875	0.1090	0.1119

Tabla 4.3

Sistema Etanol(1)-Cloroformo(2)-Hexano(3). P= 760 mm Hg.

T (°C):		y1:		y2	
Exp	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV
58.62	58.77	0.1390	0.1241	0.7430	0.7514
58.04	58.03	0.1660	0.1334	0.7280	0.6530
57.68	57.69	0.1870	0.1797	0.5840	0.5809
57.78	57.64	0.1650	0.1592	0.4840	0.4857
57.83	57.67	0.1760	0.1796	0.4000	0.4015
57.51	57.31	0.2480	0.2456	0.3170	0.3133
61.49	62.03	0.3510	0.3866	0.3250	0.3008
58.31	57.93	0.2930	0.2899	0.2490	0.2339
63.71	64.28	0.4060	0.4742	0.1730	0.1714
58.14	57.78	0.3070	0.3031	0.1090	0.1140

Tabla 4.4

Sistema Acetona(1)-Etanol(2)-Hexano(3). T= 55°C

P (mm Hg):		x1:		x2:	
Exp.	ELV	Exp.	ELV	Exp	ELV
831.90	741.10	0.2500	0.4491	0.1250	0.5069
883.80	696.01	0.5000	0.6563	0.1250	0.3234
839.60	648.85	0.7510	0.7790	0.1250	0.2188
818.90	681.15	0.2500	0.1949	0.2500	0.7402
813.80	657.88	0.6750	0.7157	0.2510	0.2750
792.40	685.76	0.2500	0.3180	0.3750	0.2200
743.80	668.97	0.1240	0.1327	0.5010	0.7844
748.70	623.22	0.3750	0.3785	0.5020	0.6020
691.70	589.64	0.2409	0.2311	0.6280	0.7408
636.20	567.99	0.1240	0.1144	0.7530	0.8354

Tabla 4.5

Sistema Acetona(1)-Etanol(2)-Hexano(3). P= 760 mm Hg.

T (°C):		x1:		x2:	
Exp	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV
54.33	54.98	0.1220	0.2375	0.1220	0.6781
51.12	56.15	0.3740	0.6952	0.1250	0.2783
52.03	59.51	0.7520	0.7863	0.1250	0.2076
52.78	56.68	0.2490	0.3518	0.2510	0.6016
53.03	59.42	0.6250	0.7230	0.2530	0.2687
57.37	57.68	0.2480	0.3036	0.3790	0.6509
55.60	58.35	0.1240	0.1329	0.5050	0.7838
55.58	60.54	0.3740	0.4030	0.5060	0.5796
58.08	62.19	0.2480	0.2321	0.6320	0.7419
60.46	62.84	0.1230	0.1184	0.7600	0.8339

Tabla 4.6

Sistema Acetona(1)-Etanol(2)-Hexano(3). T=55 C

P (mm Hg)		y1:		y2:	
Exp.	ELV	Exp.	ELV	Exp	ELV
831.90	*	0.2500	*	0.1250	*
883.80	"	0.5000	"	0.1250	"
839.60	"	0.7510	"	0.1250	"
818.90	"	0.2500	"	0.2500	"
813.80	"	0.6250	"	0.2510	"
792.40	"	0.2500	"	0.3750	"
743.80	"	0.1240	"	0.5010	"
748.70	"	0.3750	"	0.5020	"
691.70	"	0.2409	"	0.6280	"
636.20	"	0.1240	"	0.7530	"

Tabla 4.7

Sistema Acetona(1)-Etanol(2)-Hexano(3). P= 760 mm Hg.

T (°C):		y1:		y2	
Exp	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV
54.33	"	0.1220	"	0.1220	"
51.12	"	0.3740	"	0.1250	"
52.03	"	0.7520	"	0.1250	"
52.78	"	0.2490	"	0.2510	"
53.03	"	0.6250	"	0.2530	"
57.37	"	0.2480	"	0.3790	"
55.60	"	0.1240	"	0.5050	"
55.58	"	0.3740	"	0.5060	"
58.08	"	0.2480	"	0.6320	"
60.46	"	0.1230	"	0.7600	"

Tabla 4.8

Sistema Etanol(1)-Cloroformo(2)-Acetona(3)-Hexano(4). T= 55°C.

P(mm Hg):		x1		x2		x3	
Exp.	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV
817	705	0.1	0.1997	0.1	0.1265	0.4	0.6472
777	636	0.1	0.1006	0.1	0.1265	0.7	0.7831
772	674	0.1	0.1592	0.2	0.1115	0.4	0.5760
725	679	0.1	0.1521	0.3	0.2389	0.3	0.4336
682	670	0.1	0.1364	0.4	0.4537	0.3	0.3625
666	667	0.1	0.1416	0.5	0.5511	0.2	0.2452
652	657	0.1	0.1127	0.7	0.7155	0.1	0.0999
720	720	0.3	0.5686	0.2	0.1889	0.1	0.1145
673	787	0.4	0.5058	0.3	0.2916	0.1	0.0870
671	651	0.6	0.7165	0.1	0.0904	0.1	0.1110

Tabla 4.9

Sistema Etanol(1)-Cloroformo(2)-Acetona(3)-Hexano(4). T = 55°C.

P(mm Hg):		y1		y2		y3	
Exp.	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV	Exp.	ELV
817	*	0.1	*	0.1	*	0.4	*
777	*	0.1	*	0.1	*	0.7	*
772	*	0.1	*	0.2	*	0.4	*
725	*	0.1	*	0.3	*	0.3	*
682	*	0.1	*	0.4	*	0.3	*
666	*	0.1	*	0.5	*	0.2	*
652	*	0.1	*	0.7	*	0.1	*
720	*	0.3	*	0.2	*	0.1	*
673	*	0.4	*	0.3	*	0.1	*
671	*	0.6	*	0.1	*	0.1	*

Para analizar en forma sistemática el conjunto de tablas (4.1 a 4.9), establecemos las bases para calcular las diferencias entre los valores teóricos y experimentales. La serie de ecuaciones para mostrar tales diferencias se muestran a continuación:

I.- Sistemas a Presión Constante.

$$\Delta T = \frac{1}{n} \sum^l | T(\text{ELV}) - T(\text{Exp}) | K \quad (4-1)$$

II.- Sistemas a Temperatura Constante.

$$\Delta P = \frac{1}{n} \sum^l | P(\text{ELV}) - P(\text{Exp}) | \text{ mm Hg} \quad (4-2)$$

La diferencia en fracción mol para los casos I y II se expresa como:

$$\Delta y = \frac{1}{m \cdot n} \sum^l \sum^k | y_k(\text{ELV}) - y_k(\text{Exp}) | \quad (4-3)$$

donde  $i=1,2,\dots,n$ ;  $k=1,2,\dots,m$ .  $n$  es el número de datos experimentales y  $m$  el número de componentes.

Aplicando las ecuaciones (4.1) a (4.3) en los datos de las tablas (4.1) a (4.9) se genera la siguiente tabla considerando la siguiente numeración:

- 1.- Etanol.
- 2.- Acetona.
- 3.- Cloroformo.
- 4.- n-Hexano.

Tabla 4.10

SISTEMA:	P o T	$\Delta P$ o $\Delta T$	$\Delta y$ o $\Delta x$
(3)-(2)-(1)	760 mm Hg	0.049 K	$\Delta y = 0.0139$
(1)-(3)-(4)	55 °C	10.7 mm Hg	$\Delta y = 0.0100$
(1)-(3)-(4)	760 mm Hg	0.246 K	$\Delta y = 0.0135$
(2)-(1)-(4)	55 °C	124 mm Hg	$\Delta y = 0.1610$
(2)-(1)-(4)	760 mm Hg	4.10 K	$\Delta x = 0.1821$
(2)-(1)-(4)	55 °C	*	$\Delta y = *$
(2)-(1)-(4)	760 mm Hg	*	$\Delta y = *$
(1)-(3)-(2)-(4)	55 °C	44.96 mm Hg	$\Delta x = 0.0470$
(1)-(3)-(2)-(4)	55 °C	*	$\Delta y = *$

A continuación se muestra una serie de tablas que indican la presentación impresa del procesador ELV.



Tabla 4.11

RESULTADOS GENERADOS

Tipo de cálculo: Punto de burbuja

Presión(atm)=1.000000      Temperatura(°F) =325.923964      Rel.Vap=0.000000

Componente	Comp. del líquido	Comp. del vapor	Comp. del Sistema	Cfte. de actividad	Cfte. de fugacidad
1	0.731000	0.622195	0.731000	1.017720	0.931289
2	0.035000	0.191363	0.035000	10.563750	0.987650
3	0.111000	0.087861	0.111000	1.018707	0.936412
4	0.123000	0.098581	0.123000	1.357015	0.924581
Suma	1.000000	1.000000	1.000000		

Número	Nombre
1	n-Hexano
2	Etolol
3	Metilciclopentano
4	Benceno

Iteraciones=2  
Tiempo de proceso=24.770 s

Procesador ELV: BMC/QAP

Tabla 4.12

RESULTADOS GENERADOS

Tipo de calculo: Flash a T y P

Presión(lb/in<sup>2</sup>)=42.000000      Temperatura(\*F )=226.364000      Rel.Vap=0.529126

Componente	Comp. del liquido	Comp. del vapor	Comp. del Sistema	Cfte. de actividad	Cfte. de fugacidad
1	0.187191	0.211399	0.200000	0.917208	0.919731
2	0.435758	0.368179	0.400000	1.038799	0.895927
3	0.377052	0.420422	0.400000	1.266344	0.905394
Suma	1.000000	1.000000	1.000000		

Número	Nombre
1	Cloroformo
2	2-Butanona
3	Terbutanol

Iteraciones=3  
Tiempo de proceso=54.540 s

Procesador ELV: RMC/OAP

Tabla 4.13

Datos de equilibrio Líquido-Vapor

Sistema: Etanol-Agua  
 Condición: Presión(atm): 8.000000

Etanol

T (°K)	x (mol)	y (mol)
444.954053	0.000000	0.000000
425.174022	0.100000	0.412041
420.762212	0.200000	0.500197
418.623152	0.300000	0.549291
417.096321	0.400000	0.592220
415.863526	0.500000	0.637123
414.876918	0.600000	0.686901
414.160233	0.700000	0.743531
413.773987	0.800000	0.809721
413.839782	0.900000	0.890866
414.649369	1.000000	1.000000

Tiempo de proceso=106.770 s

#### 4.2. ANALISIS DE RESULTADOS.

Al llegar al término de la elaboración de este trabajo hemos encontrado la utilidad de transmitir algunas de las experiencias logradas para contribuir con ideas que permitan el avance en la resolución de problemas de equilibrio de fases.

Como puede leerse desde la introducción de este trabajo, la ausencia de datos de equilibrio líquido vapor, justifican la investigación y desarrollo de modelos capaces de vencer dicha eventualidad. Esta es la razón por la que es necesario continuar la investigación en el terreno, que permita describir con mayor precisión el comportamiento de fases condensadas, con el menor número de parámetros y lograr su aplicación confiable al diseño de equipo. Conforme a los sistemas seleccionados para ejemplificar la aplicación del modelo UNIFAC en la descripción de problemas de equilibrio se puede decir lo siguiente:

I.- El modelo describe con gran precisión el equilibrio de fases para sistemas binarios que pueden contener mezclas de componentes polares y no polares.

II.- La manera en la que son definidos los compuestos en términos de sus grupos particulares influye apreciablemente en los resultados que se pueden obtener, por ejemplo, los alcoholes, metanol y etanol, los cuales pueden ser definidos de dos maneras distintas, es decir, el metanol como:  $\text{CH}_3\text{-OH}$  o, un grupo  $\text{CH}_3\text{-}$  y un  $\text{OH-}$ , y para el etanol, como grupo  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  o un grupo  $\text{CH}_3\text{-}$ , un  $\text{CH}_2\text{-}$  y, un  $\text{OH-}$ , se observando que el resultado esta en función de la definición que se adopte. Aunque no se profundizó en este fenómeno, se puede decir que la definición de los alcoholes es mejor cuando se emplea el grupo  $\text{OH-}$  en lugar de la molécula completa como grupo independiente.

III.- En la tabla (4.1-4.9) se muestran datos experimentales comparados con los calculados por *ELV*. En el caso de encontrarse reportados  $y_1$ ,  $y_2$ , y/o  $y_3$  significa que se aplicó la opción de Punto de Burbuja y, en el caso de  $x_1$ ,  $x_2$  y/o  $x_3$  se aplicó el cálculo de Punto de Rocío. En la tabla (4.10) se resumen los resultados obtenidos para los sistemas ternarios y cuaternarios, de ella se puede concluir que el sistema conteniendo acetona-etanol-hexano, no fue predicho correctamente además de no converger en algunos casos. Esto se debió a la presencia de dos componentes fuertemente polares que presentan inmiscibilidad con hexano a bajas concentraciones por los que la predicción del punto de burbuja fue incorrecta.

El modelo *UNIFAC* mostró problemas de convergencia debido a que predice inmiscibilidad líquido-líquido cuando este no existía, según los datos experimentales. Advertimos este hecho porque el programa no encuentra solución cuando se pide el cálculo del punto de burbuja (vease las tablas 4.6, 4.7, 4.9 y 4.10) pero, para la mismas condiciones, sí encuentra solución cuando se trata del cálculo del punto de rocío (vease la tabla 4.8). En otros casos se logró la convergencia pero con pobres predicciones (vease la tabla 4.10). Estos sucesos hacen pensar que la definición de algunos de los parámetros de interacción de grupos tienen un grado de aplicación limitado, por lo tanto, se presenta la posibilidad de investigación en este campo.

IV.- En términos generales, se observa una buena relación entre los valores experimentales y los predichos por *ELV* para sistemas binarios (Vea gráficas 4.1-4.13) y en algunos casos, podemos decir que es excelente. Este resultado es muy valioso ya que permite el uso de *UNIFAC* para generar datos de equilibrio de mezclas binarias para las cuales no se tiene información experimental en las condiciones requeridas.

V.- Las funciones error planteadas en los cálculos iterativos para los problemas de temperatura de rocío, flash a P y RVP y flash a T y P nunca mostraron problemas en la convergencia; sin embargo, las funciones error planteadas para los cálculos de presión en sus diversas modalidades, presentaron anomalías en la convergencia para algunos sistemas particulares a ciertas condiciones. Por ejemplo, en el cálculo del punto de burbuja para el sistema Etanol(1)-Tolueno(2) a una temperatura de 65°C y  $x_1 = 0.4$  empleando dos funciones error diferentes, arrojaron diferentes resultados. La primera función error planteada fue:

$$\Psi = \ln \sum x_i^{\circ} / \sum y_i^{\circ} \quad (4-4)$$

con una derivada expresada en términos de  $d\Gamma/d(\ln P)$ . El resultado obtenido en los cálculos fue  $P = 42802.4$  mm Hg el cual no corresponde al valor real.

Cuando se empleó la función error:

$$\Psi = \sum y_i^{\circ} - \sum x_i^{\circ} \quad (4-5)$$

con una derivada expresada como  $d\Gamma/d(1/P)$ , se obtuvo el resultado  $P = 473.32$  mm Hg que representa el valor correcto. Sin embargo, esta función no muestra la convergencia adecuada para el sistema cloroformo-Tetrahidrofurano.

Para la mayoría de los sistemas probados en este trabajo, las dos funciones error, con sus respectivas derivadas, generan datos idénticos, pero se descarta la posibilidad de que una sea mejor que la otra en cierto tipo de cálculos. Para flexibilizar los métodos de cálculo, el problema de la presión de punto de burbuja se puede resolver de dos maneras distintas en el programa ELV:

1.- Usando la opción del cálculo de *Punto de Burbuja* que utiliza la función error (4-4).

2.- Usando la opción de cálculo de *Flash a T y RVP*, con  $RVP=0$ , utilizando la función error dada por la ecuación (4-5).

Los resultados anteriores indican que la complejidad de los sistemas polares genera curvas complejas en el caso de la determinación de la presión, por lo tanto, se abre un vasto campo de investigación para proponer las funciones error adecuadas que se adapten a cualquier tipo de sistema, considerando que puede desarrollarse un algoritmo capaz de seleccionar la función error adecuada (inteligencia artificial).

Como punto final, se recalca que algunas de las funciones error utilizadas en este trabajo no habían sido probadas en ningún tratado anterior referente a la resolución del equilibrio líquido-vapor.

VI.- El programa ELV fue construido en forma modular, característica que lo hace flexible en cuanto a la utilización de sus partes independientemente de las otras. Esto será muy útil cuando las necesidades no se concreten al cálculo del equilibrio líquido-vapor, sino que incluyan el diseño de equipo como torres de destilación, torres de absorción y equipos de extracción, etc.

APENDICE A. DETERMINACION DE LA DENSIDAD SATURADA PARA LIQUIDOS.

---

En base al análisis de las correlaciones proporcionadas por Yen-Woods (1966), Racket (modificada por Spencer y Donner) (1972) y Gunn y Yamada (1971), se llega al siguiente modelo:

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^{(0)} \left\{ 1 - w * V_R^{(\delta)} \right\} \quad (A-1)$$

donde

$$V_R^{(0)} = 1 + a*(1 - T_R)^{1/3} + b*(1 - T_R)^{2/3} + c*(1 - T_R) + d*(1 - T_R)^{4/3}$$

con un rango de validez de  $0.25 < T_R < 0.95$  (A-2)

Para  $V_R^{(\delta)}$  se tiene la siguiente expresión:

$$V_R^{(\delta)} = \frac{(e + f*T_R + g*T_R^2 + h*T_R^3)}{(T_R - 1.00001)} \quad (A-3)$$

con un rango de validez de  $0.25 < T_R < 1.0$ .

En las ecuaciones (A-2) y (A-3)  $T_R$  representa la temperatura reducida.



El modelo (vea ecuación A-1) es lineal en el factor acéntrico además, toma en cuenta la función esférica de la molécula,  $V_R^{(0)}$ , y la función  $V_R^{(1)}$ . Hay un sólo parámetro ajustable  $V^*$ , llamado el volumen característico, que es requerido por cada compuesto puro. Los términos  $V_R^{(0)}$  y  $V_R^{(1)}$  dependen sólo de la temperatura reducida y son expresados por una función que no contiene discontinuidades matemáticas.

Los parámetros para las ecuaciones (A-2) y (A-3) son:

$$\begin{aligned}
 a &= -1.528160 \\
 b &= 1.439070 \\
 c &= -0.814460 \\
 d &= 0.190454 \\
 e &= -0.296123 \\
 f &= 0.386914 \\
 g &= -0.0427258 \\
 h &= -0.0480645
 \end{aligned}$$

Si no se encuentra disponible el valor de  $V^*$ , se puede usar una correlación para calcularlo:

$$V^* = (RT_c/PC) * ( a + b * W + c * W^2 ) \quad (A-4)$$

donde las constantes a, b y c dependen del tipo de líquido los cuales pueden ser: parafinas, olefinas y deolefinas, cicloparafinas, aromáticos, todo tipo de hidrocarburo, compuestos sulfonados, fluorocarbonos y gases condensables<sup>1</sup>. En el paquete de cálculo se incluyen los volúmenes característicos de todas las sustancias que forman el banco de datos.

---

<sup>1</sup> Para mayor información remítase al artículo "A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and Their Mixtures" de Rindon W. Hankinson y George H. Thomson AICHE Journal (Vol. 25, No. 4).

## APENDICE B

---

Esta parte constituye el manual de uso del programa elaborado para este trabajo.

### B.1. RECOMENDACIONES DE USO. HARDWARE.

El conjunto de programas que forman la serie ELV esta compuesta por dos versiones: una, implementada con elementos de alta calidad en presentación a colores y una segunda versión en blanco y negro. Aunque sí existen importantes diferencias entre las dos versiones, las secciones encargadas del procesamiento numérico y manejo de archivos son idénticas; así mismo, las características de los bancos de datos son iguales.

ELV, en cualquier versión, puede ejecutarse en todo tipo de computadoras, sin embargo, es recomendable el uso de un coprocesador matemático en caso de que se resuelvan sistemas "complicados" o con un número mayor de cinco componentes, ya que se obtendrán, con éste dispositivo, resultados mucho más rápidamente. Por otro lado, si no se cuenta con monitor a colores, recomendamos el uso de la versión en blanco y negro, aunque se lograrán buenos resultados si al menos el monitor es de alta resolución. En todo caso, será necesario contar con la targeta CGA (*Color Graphic Adapter*), pues el despliegue en pantalla de los menus, no se logra sin ésta. Por último, ya

que el usuario puede modificar la información en los bancos de datos, recomendamos trabajar siempre con una copia de respaldo. Por esta razón, para evitar el mal uso y asegurar que el programa será empleado por usuarios que hayan leído el presente manual, el programa solicitará ingresar la siguiente clave de acceso:

ELV1.0

El usuario cuenta con tres oportunidades para ingresar la clave, si falla, el programa será modificado de manera que no podrá correrse más y tendrá que renovarse la copia de respaldo.

#### INSTALACION DE ELV.

La versión a color ha sido diseñada para poder instalarse en cualquier unidad de disco (A>, B> o C>). Esta operación se lleva a cabo tecleando:

##### INSTALA

desde la unidad A>. Con ello, será solicitada la unidad desde la que habrán de correrse las rutinas. También se solicitará la unidad donde se efectuarán las operaciones de lectura y escritura en los bancos de datos. Si la unidad de trabajo seleccionada es C>, el programa creará un subdirectorío donde quedarán contenidos los archivos ejecutables. La trayectoria de este subdirectorío es

C:\CAL\_ELV

Si para los bancos de datos se ha elegido la unidad C>, estos serán instalados en un subdirectorío dependiente del anterior:

C:\CAL\_ELV\DATOS

En todo caso, desde donde hallan de ejecutarse las rutinas, se generarán archivos de control con extensión .DRV. El contenido de estos archivos puede conocerse empleando el

comando `type` del sistema operativo. El archivo `CONFIG1.DRV` contiene la trayectoria de los archivos con extensión `EXE` y `CONFIG2.DRV`, controlará el acceso a los bancos de datos.

Una vez instalada, la versión `ELV` a colores ofrece la posibilidad de cambiar la trayectoria de operaciones en los bancos de datos, de esta manera podrán manejarse bancos de datos en distintas unidades de disco sin modificar la instalación del programa. Si se requiere instalar los archivos ejecutables en algún otro subdirectorío, deberá modificarse el archivo `config1.DRV` situado donde se encuentran los mismos. Para hacerlo se usa el comando `Copy` con `CONFIG1.DRV`, oprimir `ENTER` y digitar `c:\trayectoria1\trayectoria2\etc..` Finalizando se presiona `^Z` y el archivo queda modificado. Como nota importante, los archivos `EXE` se deben situar primero en la trayectoria de interés al igual que los archivos `DRV`.

Después de teclear la clave de acceso, será desplegada la presentación del programa. En seguida aparecerán las opciones del menú principal:

- |                            |
|----------------------------|
| 1.BANCO DE MOLECULAS       |
| 2.BANCO U N I F A C        |
| 3.EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR |
| 4.CONFIGURACION            |
| 5.FIN DE PROCESO           |

En el caso de la versión en blanco y negro, no aparece la opción 4 de configuración. Con la opción 4 se puede modificarse la trayectoria de lectura-escritura en los bancos de datos.

Veamos con detalle cada una de las opciones.

## 1. BANCO DE MOLECULAS.

La función de esta parte del programa consiste en facilitar al usuario el conocimiento sobre cuáles componentes son los que constituyen el banco de datos, cuáles son las propiedades físicas más importantes de los mismos, la de manipulación de los bancos de datos que contienen estas propiedades y por último, la creación de un nuevo banco de datos que incluya aquellos componentes que sean de interés a la persona que está utilizando el programa.

El menú que compone esta sección es el siguiente.

Manejo del banco de moléculas
1.- Visualización de componentes existentes
2.- Revisión detallada de propiedades
3.- Actualización del banco de datos
4.- Regresar al menú principal

A continuación se analizan cada uno de los puntos contenidos en el menú anterior.

### 1.1. Visualización de componentes existentes.

Esta parte del programa está diseñada para que el usuario pueda conocer de cuantos componentes constituyen actualmente el banco de datos. En el momento de seleccionar la opción aparecerá un mensaje en el que se indica el número de los mismos, después, se pasa a preguntar el número inicial desde el que se efectuará la revisión además del número en el cual tal búsqueda concluye. Si la selección se efectuó correctamente, aparecerá una lista en la que se indica el número del componente en el banco de datos así como su nombre químico, si la selección fue incorrecta, el sistema vuelve a preguntar por los límites de despliegue. Esta parte, como todas las subsecuentes, cuentan con una serie de ayudas que sirven de guía al usuario, tanto en el momento en el que incurre en algún error, como en el momento en que se requiera

alguna explicación detallada de alguna variable o forma de proceder del procesador.

### 1.2. Revisión detallada de propiedades.

La selección de esta opción permite conocer algunas de las propiedades físico-químicas de las cuales hace uso el programa. Entre estas propiedades se distinguen el peso molecular, la temperatura crítica, presión crítica, radio de giro, factor acéntrico, momento dipolar, volumen característico (ver apéndice A), las constantes de Antoine y O'Connell, así como los parámetros de asociación-disociación que cuantifican el grado en el que interactúan las moléculas en solución.

Para poder ver estas propiedades es necesario dar el número correspondiente de la molécula que se quiere revisar en el banco de datos, si no se sabe, consulte la sección anterior. En lo referente a los parámetros de asociación-disociación es necesario proporcionar un par de compuestos, estos también se identifican con un número de acuerdo al banco de datos.

### 1.3. Actualización del banco de datos.

Dado que en esta sección se pueden modificar los bancos de datos de las sustancias que maneja el programa, decidimos no dar acceso a la misma a menos que se proporcione una clave preestablecida, ya que una modificación no planeada de los banco de datos podría acarrear problemas en el desarrollo del programa. La clave que se tiene que proporcionar para poder tener acceso es: *PRESIONAR LA TECLA QUE TIENE MARCADO EL NUMERO SIETE*. Una vez estando en esta parte del programa, se puede visualizar el siguiente menú:

OPCIONES:
1.- Adicionar componentes.
2.- Correguir propiedades.
3.- Crear banco de datos.

### 1.3.1. Adicionar componentes.

Como su nombre lo indica, sirve para añadir nuevos componentes al banco de datos. En este punto es muy importante indicar que si el usuario añade un(os) componente(s) al banco de moléculas, es necesario hacer la(s) misma(s) inclusión(es) en el banco de datos de UNIFAC, ya que de otro modo se presentará INCONSISTENCIA entre ambos bancos de datos, esto originará que el programa no pueda ser ejecutado correctamente.

Una vez que se selecciona esta opción, aparecerá una indicación que señala el nombre y las unidades de las propiedades que se tienen que proporcionar al banco de moléculas, posteriormente, aparecerá un formato donde el usuario proporcionara los valores de los mismos. Finalizando esta operación, el siguiente paso consistirá en alimentar los parámetros de asociación-disociación. Al adicionar un nuevo componente al banco de sustancias puras, es necesario proporcionar el número de interacciones de la sustancia recién añadida con las demás existentes. La mayoría de las interacciones son cero o desconocidas. Con el fin de economizar tiempo y memoria, se preguntan sólo aquellas interacciones diferentes a cero; por otro lado, el programa está diseñado para manejar 50 interacciones diferentes (Se estableció este número en base a la experiencia, ya que ninguno de los componentes manejados en el banco de datos presentó más de 50 valores diferentes a cero; además esta restricción economiza memoria del *Buffer*, pues como se recordará, en Turbo Pascal se deben declarar previamente las variables), en caso de sobre pasar este valor, se pide al usuario que corrija las restantes en la sección de corrección de propiedades en el apartado "CORRECCION DE PARAMETROS POLARES" ya que el programa sólo pregunta aquellas interacciones (menor a 50) indicadas por el usuario, las restantes, es decir, de el componente adicionado con los

componentes incluidos en el banco, son inicializadas a cero.

Una vez indicado el número de interacciones diferentes a cero, el programa pregunta el número del componente con el cual la interacción de la sustancia recién añadida es diferente de cero. Por último, se presenta una pantalla en la que indica el par formado y se pregunta su interacción correspondiente.

El proceso descrito anteriormente, se efectúa cada vez que se adiciona un nuevo componente.

### 1.3.2. Corregir propiedades.

Esta opción está constituida por el siguiente menú:

OPCIONES:
1.- Corrección de propiedades.
2.- Corrección de parámetros polares.

#### 1.3.2.1. Corrección de propiedades

Como primer punto, se debe indicar el número de la molécula que desea corregir, después aparece una indicación de las variables que se pueden corregir y las unidades en las que se deben proporcionar. A continuación, se presenta un formato donde se indican los valores actuales de las propiedades y, en la parte inferior izquierda un mensaje que pregunta el valor a modificar, aquí el usuario puede teclear el nombre del parámetro tanto en minúsculas como mayúsculas, si el nombre tecleado no se encuentra presente se vuelve a preguntar, en caso contrario apareciera otro mensaje donde se pide el nuevo valor. Inmediatamente efectuada la corrección se puede visualizar el nuevo valor en el formato original.

#### 1.3.2.2. Corrección de parámetros polares.

Como en el caso anterior, se debe proporcionar un par de moléculas, identificadas por su número en el banco a las cuales se desea modificar los parámetros de



asociación-disociación. Una vez que se selecciona correctamente el par, el programa da lugar a una ventana en la cual, en su parte superior, indica los parámetros actuales y, en la parte inferior, pregunta los nuevos.

### 1.3.3. Crear banco de datos.

Esta sección está diseñada principalmente para que el usuario cree su propio banco de datos que se adapte a sus necesidades de cálculo. Sin embargo, si no se tiene el suficiente cuidado, se puede destruir el banco de datos que actualmente existe en el programa, para evitar un incidente de esta naturaleza se recomienda cambiar de disco cuando se esté creando el banco de datos, posteriormente, este nuevo banco se puede incorporar al programa o, una vez cargado el sistema de cálculos, se puede cambiar de disco introduciendo el nuevo banco de datos. En caso de no querer el banco existente en el disco actual, la operación puede ser realizada en el mismo. El mensaje desplegado en esta opción es:

SU BANCO DE DATOS NO ESTA VACIO,  
SI PROCEDE PERDERA LA INFORMACION  
CONTINUA: NO SI

En el momento de crear un nuevo banco de datos, se deberá proceder de idéntica manera con los bancos UNIFAC, ya que de no hacerlo, el programa presentará problemas al momento de efectuar los cálculos.

### 1.4. Regresar al menú principal.

Retorna al usuario el control sobre el menú principal del programa.

## 2. BANCO U N I F A C .

### 2.1. Banco de moléculas definidas.

2.1.1. Adición de moléculas. En esta parte el usuario puede aumentar el número de moléculas definidas en el banco de

datos. Sólo podrá adicionarse un número menor o igual a cinco moléculas a la vez para evitar que, por alguna falla, se pierda tiempo; al terminar de definir las moléculas el programa las lleva al banco de datos correspondiente.

2.1.2. Revisión de moléculas. Esta opción ofrece dos modalidades:

2.1.2.1. Revisión de las moléculas existentes en el banco, donde aparece el listado del número, nombre y fórmula de cada una.

2.1.2.2. Revisión detallada de la definición de las moléculas, donde aparece la definición con grupos UNIFAC de las moléculas que indique el usuario.

2.1.3. Corrección de moléculas. Antes de corregir, se preguntará si la definición de la molécula mostrada habrá de corregirse. Si es así, se solicitarán los datos de ésta como si se definiera por primera vez.

2.1.4. Creación de un nuevo banco. Al hacer uso de esta función, el programa destruirá el archivo DEF.B'D con moléculas definidas o lo creará si no existe ninguno. Esta es una operación delicada porque puede perderse de un momento a otro la información presente en este banco. Es por eso que antes de proceder a crear un nuevo banco, se advertirá al usuario del riesgo que corre. Es recomendable trabajar con una copia de respaldo para evitar la grave pérdida de información.

2.2. Archivos de parámetros UNIFAC.

En esta parte se presenta todo lo relacionado con los bancos de parámetros UNIFAC.

2.2.1. Creación de archivos.

2.2.1.1. Creación del banco de parámetros de área y volumen. En este banco, UNIFAC1.B'D, están los parámetros  $R_1$  y

$Q_k$  como los de la tabla 2.2 del capítulo 2. El usuario puede inicializar el banco con unos cuantos grupos y adicionar más posteriormente, podrá contarse con un banco de hasta 80 grupos distintos. El programa solicitará para cada grupo la fórmula condensada; los parámetros R y Q; y finalmente, solicitará el número de interacción, este número es aquel con que se identifica en la matriz de interacción de grupos. Por ejemplo, supongamos que definiremos un banco con los siguientes grupos:

- 1.-CH<sub>3</sub>
- 2.-CH<sub>2</sub>
- 3.-CH<sub>2</sub>=CH
- 4.-CH=CH
- 5.-ACH

En la tabla 2.2, vemos que los grupos anteriores están, a su vez, agrupados de la siguiente manera:

"CH <sub>2</sub> " (1)	{	1.-CH <sub>3</sub>
		2.-CH <sub>2</sub>
"C=C" (2)	{	3.-CH <sub>2</sub> =CH
		4.-CH=CH
"ACH" (2)	{	5.-ACH

Si la matriz de interacción de grupos estuviera constituida por los grupos entre comillas, los números de interacción de los grupos 1 al 5 quedarían de la siguiente forma:

Grupo	Número de interacción
1.-CH <sub>3</sub>	..... 1
2.-CH <sub>2</sub>	..... 1
3.-CH <sub>2</sub> =CH	..... 2
4.-CH=CH	..... 2
5.-ACH	..... 3

2.2.1.2. Creación del banco de parámetros de interacción. Este comando genera el banco UNIFAC2.BFO, donde se encuentra la matriz de interacción de grupos  $a_{mn}$ . Esta es una matriz cuadrada que constará del número de elementos

indicado por el usuario. Tomemos el ejemplo del punto anterior como ilustración. Para este caso, la matriz de interacción de grupos será de la forma:

	(1)	(2)	(3)
	CH <sub>2</sub>	C=C	ACH
CH <sub>2</sub>	0.0	-35.66	61.13
C=C	86.02	0.0	73.45
ACH	-11.12	38.81	0.0

Donde el número de elementos es tres. El banco de datos que finalmente resultó de este trabajo consta de 34 elementos y se puede tener una matriz de 45x45. La manera de alimentar la matriz *ana* es por columnas y, como el número de estas puede ser "grande", bastará con INICIALIZAR el banco alimentando la primera columna; el usuario podrá continuar con las otras en posteriores sesiones empleando el comando REANUDANDO SESION. Se introdujo esta forma de trabajo, porque el número de parámetros que se requieren para construir esta matriz es igual a los elementos al cuadrado, para una matriz de sólo diez elementos, habrá que alimentar 100 parámetros; de esta forma el usuario construirá la matriz dando 10 valores.

Como las interacciones de los grupos con sígo mismos es cero, el programa considera estas interacciones automáticamente.

## 2.2.2. Revisión de los parámetros UNIFAC.

2.2.2.1. Revisión de parámetros de área y volumen. Al entrar a esta opción se listan los grupos definidos con sus parámetros respectivos.

2.2.2.2. Revisión de parámetros de interacción. El

usuario podrá con este comando revisar cada una de las columnas que forman la matriz de interacción de grupos.

### 2.2.3. Modificación de parámetros UNIFAC.

2.2.3.1. Modificación de parámetros de área y volumen.  
Se ofrecen aquí dos opciones:

2.2.3.1.1. Modificación o corrección de los datos de un grupo existente.

2.2.3.1.2. Adición de grupos al banco. Esto será posible si el número de grupos no es mayor de 80.

#### 2.2.3.2. Modificación de parámetros de interacción.

2.2.3.2.1. Modificación o corrección de los datos de alguna o algunas interacciones de grupos ya existentes.

2.2.3.2.2. Adición de parámetros de interacción de grupos. Esto podrá hacerse, mientras no haya más de 45 grupos de interacción en el banco.

### 3. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

En esta parte del programa se llevan a cabo los cálculos de equilibrio líquido-vapor con los compuestos que previamente deben encontrarse en los bancos de datos. Es necesario que haya una correspondencia estricta entre el banco de moléculas que contiene sus propiedades físicas, descrito en la parte 1, y entre el banco de moléculas definidas con grupos UNIFAC, detallado en la parte 2. Ambos bancos son independientes únicamente en el orden en que se crean ya que es indistinto, pero no lo son en cuanto que las moléculas que contengan deben corresponderse estrictamente.

Al entrar en la opción 3 del *menu* principal, el usuario definirá el sistema de unidades con el que suministrará las variables requeridas según el tipo de cálculo a realizar. El mismo sistema de unidades será empleado al reportar los

resultados generados. Independientemente de la elección del usuario, el programa trabaja con el sistema internacional de unidades, transforma el sistema definido por el usuario, realiza los cálculos y regresa al sistema elegido para dar salida a los datos. Podrá elegirse entre las siguientes unidades:

PRESION	TEMPERATURA	FRACCION
bar	°K	mol
atm		
lb/in <sup>2</sup>		
kg/m <sup>2</sup>	°C	peso
lb/ft <sup>2</sup>		
ton/ft <sup>2</sup>		
mm Hg	°F	%peso
in Hg		
mm H <sub>2</sub> O		
in H <sub>2</sub> O	°R	%mol

Definido lo anterior, el programa pasa al *menu* de TIPOS DE CALCULO, en el que se observarán las siguientes opciones:

TIPOS DE CALCULO
1.-PUNTOS DE ROCIO
2.-PUNTOS DE BUBUJA
3.-FLASH A T y P
4.-FLASH A P y R
5.-FLASH A T y R
6.-GENERAR DATOS L-V

El programa efectuará cálculos con sistemas de hasta 10 componentes, identificándolos por su número en el banco de datos, que podrá consultarse empleando la tecla F1 al momento de indicar los componentes al programa. Las propiedades físicas de cada uno de los componentes seleccionados aparecerá en pantalla, entonces, se debe comprobar que la información presentada está actualizada y que no hubo error al seleccionar

al componente. Si es necesaria alguna corrección, deberá procederse como se describe en la opción 1 del menú principal.

En los casos de puntos de rocío y burbuja será solicitada ya sea la presión o temperatura y la composición de la fase vapor y líquida respectivamente. En los cálculos flash, el programa requiere de la composición de la "corriente de alimentación", es decir de todo el sistema, además de la variable requerida según el tipo de cálculo.

La opción número 6 genera una tabla de equilibrio líquido-vapor únicamente para sistemas binarios, para el que reporta las composiciones del líquido y del vapor del componente que se coloque en primer lugar al momento de definir el sistema binario, las composiciones del segundo componente podrán obtenerse por deferencia. La tabla se genera considerando el punto de burbuja del sistema para incrementos de 0.1 en la composición líquida del primero de los componentes, de manera que si el usuario requiere puntos intermedios, podrá obtenerlos ejecutando el punto de burbuja para el mismo sistema .

Cuando se han definido los componentes de la mezcla, puede aparecer (según la velocidad del procesador en que se corra el programa) un mensaje que indica que se están leyendo los parámetros de los componentes en los bancos de datos. Si alguna de las interacciones entre algunos de los grupos UNIFAC que constituyen al sistema, no se encontrara disponible, aparecerán en pantalla los grupos que se encuentren en este caso. El programa preguntará al usuario si dispone de los datos faltantes; si es así, anótense los grupos mostrados y, en la opción 2 del menú principal, revisense las interacciones entre estos grupos. Se hallará que alguna o algunas tendrán el código n.d., es aquí donde deberá suministrarse el valor desconocido. Si no se dispone el dato solicitado, el programa podrá continuar pero debe tomarse en cuenta que los resultados

arrojados fueron obtenidos con un faltante de parámetros UNIFAC.

ELV hace posible la impresión de los resultados si el usuario así lo solicita; la impresora debe estar lista cuando se requiera, de lo contrario el control del programa se perderá y con ello la información generada en los cálculos.

Es necesario indicar al programa cuál ecuación será empleada para evaluar la fugacidad estandar. Se tienen dos alternativas: la ecuación de Antoine y las correlaciones de O'Connell.

Al estar realizando los cálculos el programa mostrará en la pantalla la variable sobre la que se realiza la iteración, con lo que se busca enterar al usuario sobre el desarrollo de los cálculos. En caso de que el número de iteraciones sea mayor de 15, se preguntará si Continúa o Interrumpe el proceso; si se decide continuar, habrá interrupciones cada 15 iteraciones, si no se logra convergencia.

Al finalizar el proceso iterativo, pudo ocurrir que el intervalo de aplicación de alguna de las ecuaciones empleadas en los cálculos fuera rebasado, en este caso, se advertirá al usuario tal situación. Inmediatamente después, se mostrarán los resultados generados: el tipo de cálculo efectuado, los nombres de los componentes, las composiciones del líquido, del vapor y la composición del sistema, es decir, la que suministró el usuario. Finalmente aparecen los coeficientes de actividad y fugacidad evaluados a las condiciones del equilibrio.

Cuando se ha tomado nota de los resultados, se preguntará si habrá de continuarse realizando cálculos o regresa al menú principal. Si continua realizando cálculos, no habrá que volver a definir la mezcla, pero si podrá cambiarse el tipo de cálculo, las composiciones y condiciones de presión y temperatura.



## APENDICE C.

---

### METODOS DE CONVERGENCIA.

Este capítulo proporciona la base matemática del procedimiento de solución de un sistema de ecuaciones no lineales, que constan de un conjunto de variables dependientes e independientes. Siendo que la descripción del equilibrio líquido-Vapor se fundamenta en ecuaciones termodinámicas que expresan la funcionalidad de las diferentes variables de interés, es fundamental escoger un método de convergencia que garantice una solución factible en un lapso de tiempo adecuado, porque debido a la funcionalidad tan compleja de las variables (Temperatura, presión y composición), muchas veces se pueden obtener conjuntos de soluciones que no representan el estado real del sistema, sino un punto ficticio del mismo, factible sólo matemáticamente. Este tipo de problemas hace necesario seleccionar una función que se adecue a las necesidades de cálculo, así como un punto inicial de partida que dé como resultado el menor número de operaciones. Por otro lado, si la función seleccionada es compleja, puede entorpecer la rapidez con la que se llevan a cabo los cálculos, por tal motivo, la función seleccionada debe de tomar en consideración estos puntos, ya que el tiempo de cómputo es sumamente caro.

En base a las consideraciones anteriores, se describirán brevemente los métodos y funciones error que pueden usarse en los cálculos del equilibrio líquido-vapor.

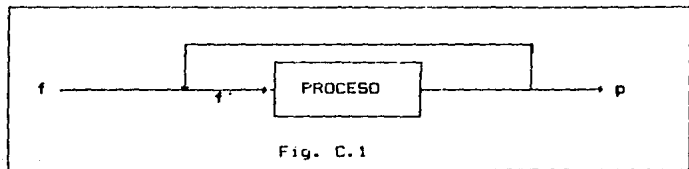
El problema fundamental se formula de la siguiente manera: Sea  $F(x)$  una función de la variable independiente  $x$ . Se desea encontrar el valor de  $x$  tal que haga cero la función  $F(x)$ , o sea

$$F(x) = 0$$

es una ecuación, en general no lineal, que tiene como incógnita  $x$ .

Entre los métodos iterativos más sencillos se encuentra el de sustitución directa, el cual, generalmente, se aplica a problemas de balances de materia. Un ejemplo clásico se muestra en la figura C.1, en donde se desea conocer el valor de  $f'$ .

El método de cálculo consiste en suponer que  $f=f'$ , seguida se realizan las operaciones pertinentes donde obtiene una nueva  $f'$ . El criterio de convergencia se cuando  $f'$  se mantiene prácticamente constante. (Vea C.2);



En forma matemática este problema se formula de la siguiente manera. La función  $F(x)$  se escribe como

$$F(x) = x - f(x)$$

igualando a cero la ecuación anterior y despejando  $x$  se obtiene

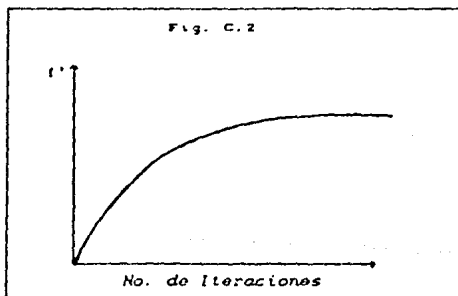
$$x = f(x)$$

El procedimiento de cálculo es el siguiente: se supone un valor para  $x$ , se calcula  $f(x)$  con lo cual se obtiene un valor de  $x$ , el procedimiento se repite hasta que los valores de  $x$  obtenidos en las iteraciones subsecuentes ya no cambie apreciablemente.

Este método no es recomendable para casos complejos, ya que el sistema puede diverger.

Otro de los métodos iterativos conocidos es el de la secante. En este método se supone que la función  $F(x)$  se puede representar por un comportamiento lineal, vease la figura (C.3). Si se supone un comportamiento lineal de la función, se obtiene la siguiente relación.

$$\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} = \frac{f(x) - f(x_1)}{x - x_1} \quad (C-1)$$



Como la raíz se encuentra en el punto donde  $F(x)=0$ , de la ecuación (C-1) se puede despejar el valor de  $x$  obteniendo la siguiente ecuación

$$X_{k+1} = X_1 - (X_2 - X_1) \frac{f(x_1)}{f(x_2) - f(x_1)} \quad (C-2)$$

Este valor de  $x$  corresponde a  $X_3$  en la figura C.3. Este valor es una nueva aproximación a la solución de la ecuación  $F(x)=0$ , representada por el punto S en la figura C.3. Para la siguiente iteración se escogerán nuevamente dos puntos, uno de ellos corresponde a  $X_3$  y el otro a  $X_1$  o a  $X_2$  dependiendo de la estrategia que se siga para encontrar la solución. A este punto se le conoce como punto pivote.

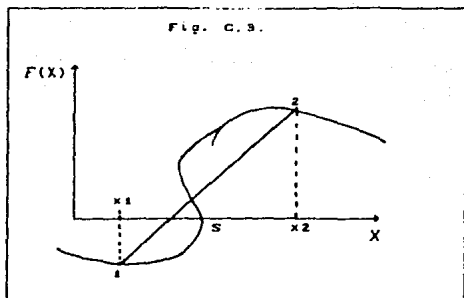
Se ha observado que si el punto pivote es fijo, se tiene una convergencia del orden 1.5 (medida de la velocidad de convergencia). Si el punto pivote es variable se tiene un orden de 1.8. En este caso la ecuación (C-2) se puede escribir de la siguiente manera

$$X_{k+1} = X_{k-1} - (X_k - X_{k-1}) \frac{f(x_k)}{f(x_k) - f(x_{k-1})} \quad (C-3)$$

Si en la ecuación (C-3) se toma el límite cuando  $X_k$  tienda a  $X_{k-1}$ , se llega el resultado conocido como el método de *Newton-Raphson*.

$$X_{k+1} = X_k - \frac{F(x_k)}{F'(x_k)} \quad (C-4)$$

donde el orden de convergencia es 2.



Un método más elaborado que garantiza mejores resultados en las convergencias para casos complejos, es el de Ritsch-Wöng, donde

$$X_{k+1} = X_k - \frac{F(x_k)}{F'(x_k) - \frac{F(x_k)F''(x_k)}{2F'(x_k)}} \quad (C-5)$$

Por otro lado, si se quiere localizar racionalmente donde se encuentran las raíces de la función que se está analizando, o sea los puntos donde la función se hace cero, buscando con ello la optimización de la rapidez de convergencia, es necesario plantear una función error que sea lineal en su comportamiento. Esto se puede hacer identificando el término que tenga mayor influencia en el comportamiento de la ecuación que se quiere resolver. Considérese como ejemplo la función representada por

$$F(X) = \ln(X + 1) + X + (3X + 1)^2 = 0 \quad (C-6)$$

Si el término de mayor peso en la ecuación (C-6) fuera el cuadrático, sería conveniente plantear la función error como

$$\Psi = \left[ \ln(X + 1) + X + (3X + 1)^2 \right]^{1/2} = 0 \quad (C-7)$$

con lo cual se lograra linealizar la función.

Por otro lado, si el término de mayor influencia estuviera representado por  $\ln(X + 1)$ , la función error se debería plantear como

$$\Psi = \text{Exp} \left[ \ln(X + 1) + X + (3X + 2) \right] = 0 \quad (\text{C-8})$$

En resumidas cuentas, se debe seleccionar una función error que presente las siguientes características:

1.- Acotar las variables independientes con las que se este trabajando, esto facilita notablemente los cálculos.

Se puede considerar el siguiente ejemplo a manera de ilustración. Como se sabe, en un flash isotérmico se quiere conocer la relación de vaporización

$$r = V/L \quad (\text{C-9})$$

De la ecuación (C-9) se deduce que  $0 < r < \infty$ , dado que los límites son muy amplios, esto dificulta notablemente el rastreo de la raíz, por lo tanto, es conveniente tratar de acotar la variable en cuestión. Si se cuantifica la relación de vaporización como la relación de la cantidad evaporada a lo que se alimenta, se tiene que

$$r = V/F \quad (\text{C-10})$$

o bien,

$$1 - r = \frac{F - V}{F} = L/F \quad (\text{C-11})$$

En este caso el rango en el cual  $r$  es válida es

$$0 < r < 1$$

lo cual acota la variable que se quiere calcular, simplifica notablemente la búsqueda de la raíz.

II.- La función escogida no debe de introducir raíces espurias (raíces que no tiene ningún significado desde el punto de vista del problema que se pretende resolver).

Continuando con el ejemplo del flash isotérmico, se puede plantear una función error dada por

$$\Psi_1(r) = \sum X_i^r - 1 \quad (C-12)$$

o bien,

$$\Psi_1(r) = \sum \frac{Z_i}{K_i r - (1-r)} - 1 \quad (C-13)$$

Si se supone que  $r=0$ , entonces  $\Psi_1(r) = \sum Z_i - 1 = 0$ , por lo tanto, esta función error genera una raíz espuria la cual físicamente puede no tener una significado real.

Si propusiéramos la función error

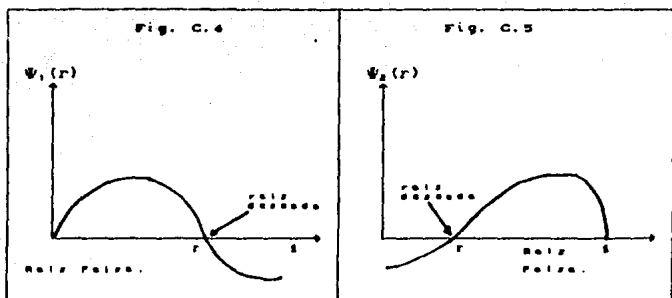
$$\Psi_2(r) = \sum Y_i^r - 1 \quad (C-14)$$

o bien,

$$\Psi_2(r) = \sum \frac{Z_i K_i}{K_i r - (1-r)} - 1 \quad (C-15)$$

Si se supone  $r=1$ , entonces  $\Psi_2(r) = \sum Z_i - 1 = 0$ , lo cual representa otra raíz espuria.

En base a lo anterior, las funciones error  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  no son convenientes para realizar los cálculos de convergencia en un flash isotérmico (Vea figs. C.4 y C.5).



III.- Se debe seleccionar una función error que no presente máximos, mínimos o puntos de inflexión.

En el caso de las funciones planteadas por las ecuaciones (C-12) y (C-14) se puede comprobar que se introducen máximos y mínimos. (Vea figs. C.4 y C.5).

IV.- La función seleccionada debe de ser, en la medida de lo posible, lineal.

Hay dos funciones que han tenido amplia aplicación en los cálculos del equilibrio físico.

$$\psi = \sum Y_i^* - \sum X_i^* \quad (C-16)$$

$$\psi = \ln \frac{\sum X_i^*}{\sum Y_i^*} \quad (C-17)$$

donde (C-17) es una función mucho más lineal en la temperatura.



$Y_i^*$  y  $X_i^*$  representan las fracciones del vapor y del líquido calculadas mediante (vease sección 3.5)

$$X_i^* = \frac{Z_i}{K_i r + (1-r)} \quad (C-18)$$

$$Y_i^* = \frac{Z_i K_i}{K_i r + (1-r)} \quad (C-19)$$

Debido a la importancia de la ecuación (C-17) se establecen sus bases a continuación.

De la termodinámica se sabe que

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (C-20)$$

Si la ecuación (C-20) se aplica simultáneamente tanto a la fase vapor como a la fase líquida y ambas ecuaciones se restan, se llega a que

$$\mu_i^v - \mu_i^l = (\bar{H}_i^v - \bar{H}_i^l) - T (\bar{S}_i^v - \bar{S}_i^l) \quad (C-21)$$

donde  $\mu_i^v - \mu_i^l$  dependen casi en forma lineal de la temperatura.

La relación entre el potencial químico  $\mu_i$  y la fugacidad está dada por la ecuación:

$$\mu_i^v = RT \ln \hat{f}_i^v \quad (C-22)$$

$$\mu_i^l = RT \ln \hat{f}_i^l \quad (C-23)$$

Si se resta la ecuación (C-22) de la (C-23) y se acomodan los términos, se llega a

$$\left[ \frac{\mu_i^v - \mu_i^l}{RT} \right] = \ln \left[ \frac{\hat{f}_i^v}{\hat{f}_i^l} \right] \quad (C-24)$$

Como en el equilibrio se debe cumplir (vea sección 3.2) que  $\mu_i^v = \mu_i^l$ , se plantea una función que cuantifique las desviaciones con respecto al equilibrio. La función se define como

$$\psi = \frac{\mu_i^v - \mu_i^l}{RT} = \ln \left[ \frac{\hat{f}_i^v}{\hat{f}_i^l} \right] = \ln \left[ \frac{y_i \phi_i P}{x_i \gamma_i F_i^*} \right] \quad (C-25)$$

reacomodando la ecuación (C-25), se tiene

$$\psi = \ln \left[ \frac{y_i}{x_i K_i} \right] \quad (C-26)$$

pero, sabiendo que  $x_i$  y  $y_i$  se pueden expresar como

$$y_i = \frac{Y_i^*}{\sum Y_i^*} \quad (C-27)$$

$$x_i = \frac{X_i^*}{\sum X_i^*} \quad (C-28)$$

la ecuación (C-26) se expresa como

$$\psi = \ln \frac{\sum X_i^*}{\sum Y_i^*} \quad (C-29)$$

## NOTACION.

---

### Capítulo I:

- $G_i$  : Energía de Gibbs del componente  $i$ .  
 $\bar{G}_i$  : Energía de Gibbs molar parcial.  
 $S_i$  : Entropía del componente  $i$ .  
 $V_i$  : Volumen del componente  $i$ .  
 $\bar{V}_i$  : Volumen molar parcial del componente  $i$ .  
 $P$  : Presión del sistema.  
 $P_{c,i}$  : Presión crítica de  $i$ .  
 $T$  : Temperatura absoluta del sistema.  
 $T_{c,i}$  : Temperatura crítica de  $i$ .  
 $T_{r,i}$  : Temperatura reducida de  $i$ .  
 $T_{r,i,j}$  : Temperatura reducida combinada de  $(j)$ .  
 $f_i$  : Fugacidad del componente  $i$  puro.  
 $f_i$  : Fugacidad del componente  $i$  en la mezcla.  
 $\phi_i$  : Coeficiente de fugacidad de  $i$  puro.  
 $\phi_i$  : Coeficiente de fugacidad  $i$  en la mezcla.  
 $\rho$  : Densidad del gas.  
 $\Gamma$  : Energía potencial entre moléculas  
 $F$  : Fuerza de atracción y repulsión entre moléculas.  
 $r$  : Distancia entre moléculas.  
 $\alpha_i$  : Polarizabilidad del componente  $i$ .  
 $I_i$  : Primer potencial de ionización de la molécula  $i$ .  
 $Z$  : Factor de compresibilidad.  
 $n_i$  : Número de moles del componente  $i$ .  
 $N$  : Número total del moles.  
 $y_i$  : Fracción mol del componente  $i$  en el vapor.  
 $w$  : Factor acéntrico.  
 $w_j$  : factor acéntrico no polar.  
 $R_{0,i}$  : Radio de giro de la molécula  $i$ .

- $\mu$  : Momento dipolar.  
 $\mu^r$  : Momento dipolar reducido.  
 $\mu_{ij}^r$  : Momento dipolar reducido de la moléculas  $ij$ .  
 $\eta_{ij}$  : Parámetro de asociación-solvatación.  
 $B_i$  : Segundo coeficiente virial del componente  $i$ .  
 $B_m$  : Segundo coeficiente virial de mezcla.  
 $C_i$  : Tercer coeficiente virial del componente  $i$ .  
 $m$  : Masa de la molécula.  
 $\sigma$  : Tamaño de la molécula.  
 $(\epsilon_{ij}/k)$ : Energía característica en la interacción  
 $F^{(0)}, F^{(1)}, F^{(2)}$ : Funciones de Tsonopoulos para el cálculo  
 del segundo coeficiente virial.  
 $A_{ij}, b_{o,ij}$  : parámetros empleados en las correlciones de  
 Hayden-O'Connell para el cálculo de segundo  
 coeficiente virial.  
 $\Delta h_{ij}$  : Energía asociada a la formación de ligadura débil por  
 el efecto polar de las moléculas  $ij$ .  
 $E_{ij}$  : Parámetro que cuantifica las asociaciones químicas.  
 $n$  : Potencia a la cual se eleva la energía potencial  
 total.  
 $R$  : Constante Universal de los gases.  
 $N_A$  : Número de Avogadro.  
 $k$  : Constante de Boltzman.

## Capítulo II:

- $M^t$  : Propiedad total de la mezcla.  
 $\bar{M}_i$  : Propiedad molar parcial del componente  $i$ .  
 $\Delta \bar{M}_i$  : Cambio de la propiedad del componente  $i$  en la mezcla.  
 $G^t$  : Energía de Gibbs total.  
 $G^o$  : Energía de Gibbs en el estado de referencia.  
 $\Delta G^{id}$  : Cambio de energía de Gibbs ideal.  
 $\bar{\Delta G}_i$  : Cambio de energía de Gibbs molar parcial.  
 $S^t$  : Entropía total de la mezcla.  
 $H^t$  : Entalpía total de la mezcla.  
 $f_i^o$  : Fugacidad de referencia del componente  $i$ .  
 $f_i^{sat}$  : Fugacidad del componente  $i$  en la saturación.

- $\hat{f}_i^l$  : Fugacidad del componente  $i$  en la mezcla líquida.
- $\hat{f}_i^v$  : Fugacidad del componente  $i$  en la mezcla vapor.
- $v_i^l$  : Volumen molar del líquido.
- $v_i^v$  : Volumen molar del vapor.
- $P_i^{sat}$  : Presión de vapor del componente  $i$ .
- $\hat{a}_i^{id}$  : Actividad del componente  $i$  en la mezcla en condiciones ideales.
- $\hat{a}_i$  : Actividad del componente  $i$  en la mezcla.
- $\gamma_i$  : Coeficiente de actividad.
- $\gamma_i^\infty$  : Coeficiente de actividad del componente  $i$  a dilución infinita.
- $\gamma_i^c$  : Coeficiente de actividad combinatorial.
- $\gamma_i^R$  : Coeficiente de actividad residual.
- $\Phi_i^o$  : Coeficiente fugacidad del componente  $i$  en la saturación.
- $\Gamma_k$  : Coeficiente de actividad para el grupo  $k$  en la solución.
- $\Gamma_k^{(l)}$  : Coeficiente de actividad para el grupo  $k$  en una solución de referencia que contiene moléculas de tipo  $i$ .
- $\nu_k^{(l)}$  : Número de grupos  $k$  en la molécula  $i$ .
- $q_i$  : Área superficial de van der Waals.
- $r_i$  : Volumen de van der Waals.
- $\phi_i$  : Fracción del volumen.
- $\phi_k$  : Fracción de volumen del grupo  $k$  en la mezcla.
- $\theta_k$  : Fracción de área del grupo  $k$  en la mezcla.
- $V_k$  : Volumen de van der Waals del grupo  $k$ .
- $A_k$  : Área de van der Waals del grupo  $k$ .
- $R_k, Q_k$  : Parámetros de volumen y área superficial empleados por UNIQUAC y UNIFAC.
- $\psi_{mn}$  : Parámetro energético empleado por UNIFAC.
- $\omega_{mn}$  : Parámetro de interacción de grupos usado por UNIFAC.

- $\Delta U$  : Energía requerida para evaporar isotérmicamente el líquido saturado  $\dot{c}$  considerado gas ideal.
- $\delta_i$  : Parámetro de solubilidad.
- $x_i$  : Fracción mol del líquido.
- $X_k$  : Fracción mol del grupo  $k$  en la mezcla.

### Capítulo III

- $W$  : Trabajo.
- $U$  : Energía interna.
- $H$  : Entalpía.
- $S$  : Entropía.
- $A$  : Energía de Helmholtz.
- $G$  : Energía de Gibbs.
- $\mu_i^I$  : Potencial químico de  $i$  en la fase I.
- $f_i^I$  : Fugacidad de  $i$  en la fase I.
- $F$  : Grados de libertad del sistema.
- $\Pi$  : Número de fases.
- $C$  : Número de componentes.
- $\mathcal{X}$  : Conversión química.
- $\mathcal{R}$  : Reacciones químicas en competencia.
- $\nu_i$  : Coeficiente estequiométrico.
- RVP : Relación de vaporización.
- $Z_i$  : Composición de alimentación.
- $x_i^o$  : Composición calculada del líquido.
- $y_i^o$  : Composición calculada del vapor.
- $k_i$  : Relación de equilibrio del componente  $i$ .
- $F$  : Alimentación.
- $V$  : Cantidad de vapor.
- $L$  : Cantidad de líquido.
- $A_i, B_i, C_i$  : Constantes de la ecuación de Antoine.
- $P_r$  : Presión de rocío.
- $P_b$  : Presión de burbuja.
- $\Psi$  : Función error.

### Capítulo IV:

- $T(\text{ELV})$ : Temperatura calculada por el programa ELV.
- $T(\text{EXP})$ : Temperatura experimental.

$\Delta T$  : Diferencia de temperatura entre el valor teórico y experimental

P(ELV): Presión calculada por el programa ELV.

P(EXP): Presión experimental.

$\Delta P$  : Diferencia de presión entre el valor teórico y experimental.

#### Apéndice A:

$v_s$  : Volumen de saturación en el líquido.

$v^*$  : Volumen característico del líquido.

$v_R^{(0)}, v_R^{(1)}$  : Parámetros que dependen de la temperatura reducida en el cálculo del volumen de saturación.

## BIBLIOGRAFIA.

---

1. Abrams, D. S., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, 21, 116 (1975).
2. Balzhiser, R. E., Samuels, M. R., Eliassen, J. D. "Termodinámica para ingenieros." Printice-Hall. México. 1980.
3. Bondi, A., "van der Waals Volumes and Radii." *Phys. Chem. J.*, 68, 4411 (1964).
4. Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelsen, M. L., Rasmussen, P. and Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 116, 450 (1977).
5. Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P. "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, 1977.
6. Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M. *AIChE J.* 21, 1086 (1975).
7. Hanksinscn, R. W. and Thomson, G. H. *AIChE J.*, 25, 653 (1979).
8. Hayden, J. G. and O'Connell, P., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 14, 209 (1975).
9. Hines, A. L., Maddox, R. N. "Transferencia de masa". Printtice-Hall. México. 1987.
10. Macedo, E. A., Gmehling, J., Weidlich, U., Rasmussen, P., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22, 676 (1983).
11. Perry, R. H., Green, D, "Chemical Engineers Handbook". 50th Ed., McGraw Hill. 1984.
12. Prausnitz, J. M. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria." Printtice-Hall, Inc. U. S. A., 1969.



13. Prausnitz, J. M., Reid, C. R. and Sherwood. "The Properties of Gases and Liquids." 2ed Ed. McGraw Hill, U. S. A. 1974.
14. Prausnitz, J. M. et. al. "Computer Calculations of Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria". Printice-Hall, Inc. U. S. A. 1980.
15. Skojold-Jorgensen, s. Kolbe, B., Rasmussen, P., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 18, 714 (1979).
16. Smith, J. M. van Ness H. C. "Introducción a la termodinámica química para ingenieros". Printice-Hall. 1980.
17. Treybal, R. E. "Operaciones de Transferencia de Masa". McGraw Hill. México, 1980.