

1278
326

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA ACRILONITRILLO-AGUA- ACETONITRILLO-ACIDO CIANHIDRICO CON LA ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
MARIO ALFREDO GOMEZ MANZANO

MEXICO, D. F.

1992

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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

LISTA DE SIMBOLOS	1
INTRODUCCION	4
I ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA Y REGLAS DE MEZCLADO	7
1.1 Ecuación de Estado	7
1.2 Ecuación de Estado de van der Waals	9
1.3 Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave	13
1.4 Ecuación de Estado de Peng-Robinson	16
1.5 Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave-Mathias	17
1.6 Ecuación de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera	19
1.7 Reglas de Mezclado	20
1.8 Regla Modificada de Berthelot	23
1.9 Regla de Stryjek-Vera-Margules	24
1.10 Regla de Stryjek-Vera-Van Laar	25
1.11 Regla de Sandoval-Vera	26
II EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO	28
2.1 Naturaleza del Equilibrio	28
2.2 Descripción del Equilibrio Líquido-Vapor	29
2.3 Termodinámica del Equilibrio de fases	32
2.4 Coeficiente de Fugacidad a partir de datos P-v-T	34
2.5 Cálculo del Coeficiente de Fugacidad con la ecuación de estado PRSV	36
2.6 Relación de Equilibrio	38
2.7 Algoritmo del Cálculo del Punto de Burbuja y Rocío	39
2.8 Cálculo de Evaporación Instantánea	41

III OBTENCION DE PARAMETROS	44
3.1 Determinación del Parametro de Mathias	45
3.2 Obtención de los Parámetros de Interacción Binaria	49
3.3 Estimación de los Parámetros de Interacción Binaria para el sistema Acetonitrilo-Acido Cianhídrico	70
IV SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION	73
4.1 Método y Secuencia	73
4.2 Simulación de Procesos	73
4.3 Simulación de los Equipos de Separación	74
4.4 Columna DA-106	76
4.5 Columna DA-107	83
CONCLUSIONES	105
APENDICE A	108
APENDICE B	112
BIBLIOGRAFIA	123

LISTA DE SIMBOLOS

Mayúsculas

- A Parámetro de atracción de la ecuación de estado (adimensional)
- \bar{A} Parámetro para el cálculo de propiedades, ec. (A-17)
- B Parámetro de repulsión de la ecuación de estado
- B Segundo coeficiente virial
- F Alimentación
- H Entalpía
- K Constante de equilibrio
- L Número de moles en la fase líquida
- N Número de moles totales
- P Presión
- P_c Presión crítica
- R Constante universal de los gases
- S Entropía
- S Error ponderado ec. (3.6)
- T Temperatura
- T_c Temperatura crítica
- V Volumen. En la sección 2.8 indica el número total de moles en el vapor
- Z Factor de compresibilidad

Minúsculas

- a Parámetro de atracción de la ecuación de estado

- b Parámetro de repulsión de la ecuación de estado
- $f(Z)$ Función del factor de compresibilidad, ec. (A-3) y (A-11)
- f Función
- f Fugacidad
- k_{ij} Parámetro de interacción binaria para el par i-j
- m Función del factor acéntrico
- n Número de componentes
- p Parámetro de polaridad de Mathias, ec. (1.20)
- q Parámetro de polaridad de Mathias ec.(1.24)
- v Volumen específico
- x Fracción mol de la fase líquida
- y Fracción mol de la fase vapor
- z Composición en fracción mol

Letras Griegas

- α Parámetro definido para la dependencia del término de atracción de la ecuación de estado con la temperatura
- β Fracción vaporizada sección 2.8
- ϵ Factor definido en la ec. (1.22)
- ω Factor acéntrico de Pitzer
- η Factor definido en ec. (1.23)
- σ Expresión general para las reglas de mezclado
- ϕ Coeficiente de fugacidad

Subíndices

i Índice para el componente i

j Índice para el componente diferente de i

Superíndices

i, II Indicador de fases

L Fase líquida

v Fase vapor

INTRODUCCION

En la producción del acrilonitrilo se obtiene, a la salida del reactor de síntesis, una mezcla de acrilonitrilo-agua-ácido cianhídrico-acetonitrilo; siendo todos ellos compuestos que forman mezclas altamente no ideales. Para el análisis del proceso de separación de dicha mezcla es necesario contar con un modelo que prediga el equilibrio líquido-vapor.

Los métodos que más se utilizan en la predicción de equilibrios de fases son: a) los que emplean algún modelo de coeficientes de actividad para la fase líquida y una correlación o ecuación de estado para la fase vapor y b) aquellos en que se usa una ecuación de estado para ambas fases fluidas.

Los modelos de coeficientes de actividad se aplican para un gran número de compuestos (incluyendo polares), pero sólo hasta presiones moderadas debido a que no toman en cuenta la dependencia del coeficiente de actividad con la presión. Además de que tienen la desventaja de necesitar un estado de referencia para el cálculo de fugacidades en la fase líquida y si un componente es supercrítico en la fase líquida a la temperatura del sistema, el estado de referencia es hipotético.

Las ventajas que tienen las ecuaciones de estado en el cálculo de propiedades termodinámicas sobre otros métodos son: a) se utiliza un sólo procedimiento para el cálculo de propiedades de las fases

líquido y vapor, ya sea para componentes puros o mezclas, b) no se necesita un estado de referencia para calcular fugacidades en la fase líquida o vapor, c) para calcular entalpías y entropías se requiere sólo conocer las capacidades caloríficas a presión constante de los componentes puros como gases ideales (C_p^*), d) la ecuación de estado contiene implícitamente (con la ayuda del C_p^*) la información del C_p para gases reales o líquidos y calores de mezclado.

Se han propuesto cientos de ecuaciones de estado de diversos enfoques, con expresiones matemáticas simples o complejas; teniendo, todas estas ecuaciones, en mayor o menor medida limitaciones en cuanto al tipo de propiedades o sustancias que pueden representar o el intervalo de presión y temperatura en el que son aplicables.

En particular, las ecuaciones de estado cúbicas en el volumen se han utilizado extensamente y con gran éxito para determinar propiedades termodinámicas, tanto de compuestos puros como de mezclas a través de las denominadas reglas de mezclado, de sustancias no polares. Debido a su simplicidad y a las ventajas que por ello presentan se ha buscado, en los últimos años adaptar estas ecuaciones con el fin de incluir componentes polares y desarrollar reglas de mezclado con la capacidad para correlacionar datos de sistemas binarios y de predecir las condiciones de equilibrio de sistemas multicomponentes no cercanos a la idealidad.

El objetivo de este trabajo es el de aplicar la ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson, con extensión de Stryjek-Vera para compuestos polares, con diferentes reglas de mezclado; para determinar así, que regla correlaciona mejor los datos binarios de las parejas que forman los compuestos agua, acrilonitrilo, acetonitrilo y ácido cianhídrico entre ellos, y aplicar dicha regla en la simulación de equipos de separación.

CAPITULO I

ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA Y REGLAS DE MEZCLADO

1.1 Ecuación de Estado.

Las propiedades termodinámicas, como la energía interna y la entalpía con las que se calculan el calor y el trabajo requeridos por los procesos industriales, se pueden obtener directamente mediante datos volumétricos. Para sentar las bases de esos cálculos, se necesita describir el comportamiento presión-volumen-temperatura (PvT) de las sustancias puras por medio de un modelo matemático al que se denomina ecuación de estado (EdE), el que se puede expresar por la ecuación funcional

$$f(P, \nu, T) = 0 \quad (1.1)$$

Esto significa que una EdE permite encontrar una de las tres cantidades P, ν o T como función de las otras dos. Debido a la compresión incompleta de las interacciones que ocurren entre moléculas, particularmente en los estados líquido y sólido, se han utilizado métodos empíricos para desarrollar muchas de las EdE de uso general.

A la fecha se han propuesto cientos de EdE; algunas son largas y

Complicadas, otras son cortas y sencillas; pero las ecuaciones polinomiales, que son cúbicas respecto al volumen molar, constituyen un término medio entre la generalidad y simplicidad adecuado para muchos propósitos. De hecho, las ecuaciones cúbicas son las más simples y capaces de representar el comportamiento tanto de líquidos como de vapores.

La función descrita por la ecuación (1.1) contiene parámetros característicos de cada sustancia y formalmente se puede expresar por la ecuación funcional

$$f(P, v, T, a, b) = 0 \quad (1.1a)$$

donde a y b son los parámetros característicos de cada sustancia pura.

Siguiendo el formalismo de van der Waals, la extensión a mezclas se logra poniendo los parámetros a y b en función de la composición

$$a = a(x_1, x_2, \dots) \quad (1.1b)$$

$$b = b(x_1, x_2, \dots) \quad (1.1c)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i en la mezcla. Con esto se logra que la ecuación funcional (1.1) pueda aplicarse a mezclas, y se expresa por:

$$f(P, v, T, x_1, x_2, \dots, x_i) = 0 \quad (1.1d)$$

Se examinarán a continuación algunas de las EdE cúbicas más usadas; primero para compuestos puros y más adelante su extensión a mezclas.

1.2. Ecuación de Estado de van der Waals.

La primera ecuación cúbica de estado general fué propuesta por J.D. van der Waals (VM) en 1873; dicha ecuación difiere de la ley de los gases ideales en que toma en consideración tanto el volumen ocupado por las propias moléculas como las fuerzas de atracción entre ellas.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.2)$$

donde

P = presión absoluta

T = temperatura absoluta

v = volumen molar

R = constante universal de los gases

Aquí "a" y "b" son constantes positivas. Cuando son iguales a cero se obtiene la ecuación del gas ideal.

El término "b" se incluyó para tener en cuenta la naturaleza

y el tamaño finito de las moléculas del gas o volumen molecular. En el término $'a/v^2'$ se consideran las fuerzas de atracción que existe entre las moléculas.

Para determinar las constantes $'a'$ y $'b'$ de la ecuación (1.2) sin recurrir a datos PVT específicos de cada sustancia se sigue el siguiente procedimiento. Los datos experimentales $P-v$ de todas las sustancias reales, en su temperatura crítica indican que la isoterma $P-v$ pasa por un punto de inflexión horizontal en la presión crítica de la sustancia, según se muestra en la figura (1.1). Esto significa que la primera y segunda derivadas de P con respecto a $'v'$ a temperatura constante se anulan en el punto crítico, es decir:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_T = \left[\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right]_T = 0 \quad (1.3)$$

Sustituyendo la ecuación de van der Waals, en estas relaciones, se encuentra que a y b están relacionadas con la presión y temperatura críticas de la sustancia, mediante las siguientes ecuaciones:

$$a(T_c) = 3P_c v_c^2 = \frac{27R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (1.4)$$

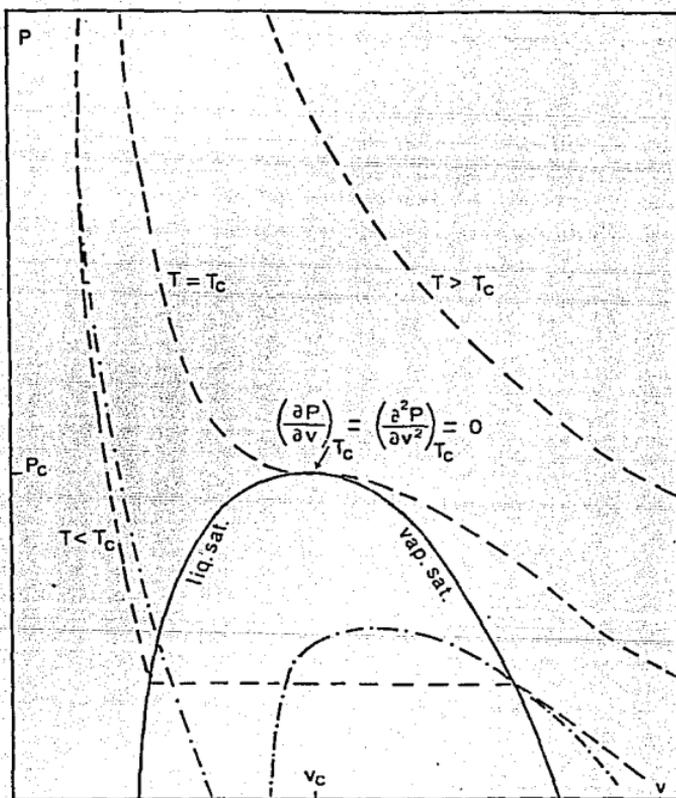


Figura 1.1 Gráfica Presión-Volumen
 (—: envolvente experimental de la zona
 de dos fases, - - -: isothermas experimentales
 - · - : ec. de van der Waals).

$$b(T_c) = \frac{v_c}{3} = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1.5)$$

y

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = 0.375 \quad (1.6)$$

donde

P_c = presión crítica

T_c = temperatura crítica

v_c = volumen crítico

Z_c = Factor de compresibilidad crítico

El éxito de la ecuación (1.2) consistió en conectar en forma continua los estados líquido y vapor de las sustancias, así como el hecho de que una expresión sencilla proporcionara una descripción cualitativa aceptable del comportamiento PVT; además es una base de las teorías de estados correspondientes.

El resultado numérico para $Z_c = 0.375$ (que se encuentra muy por arriba de los valores experimentales, entre 0.24 y 0.30), trajo como consecuencia que el desarrollo posterior de EdE, basados en la forma de van der Waals, intentaran disminuir el valor predicho de Z_c para acercarlo a valores más próximos a los reales. Por otro lado el parámetro "a" se modificó para hacerlo dependiente de la temperatura y así lograr una mejor representación de la presión de

vapor.

1.3. Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave.

De las diversas modificaciones que ha sufrido la ecuación (1.2), destaca la propuesta por Redlich-Kwong (RK) en 1949, la que dió origen a otras dos ecuaciones cúbicas que actualmente gozan de buena aceptación debido a que, aparte de su simplicidad y que son capaces de predecir cuantitativamente datos PvT , propiedades termodinámicas y equilibrio de fases para compuestos no polares.

La ecuación de Redlich-Kwong (RK) se expresa como:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a(T, \omega)}{\sqrt{T} v(v+b)} \quad (1.7)$$

La inclusión de la expresión $v(v+b)$ en lugar de v^2 en el denominador del segundo término del lado derecho logra que el factor de compresibilidad crítico se reduzca de 0.375 a 0.333. La inclusión del término \sqrt{T} mejora la predicción de la presión de vapor, aunque no lo suficiente para los requerimientos de ingeniería.

La ecuación de Redlich-Kwong la modificó G. Soave (22) en 1972 reemplazando la dependencia de la temperatura, en el término a/\sqrt{T} por la función $a(T, \omega)$ que involucra tanto a la temperatura como al factor acéntrico de Pitzer.

$$P = \frac{RT}{(\nu - b)} - \frac{a(T, \omega)}{\nu(\nu + b)} \quad (1.7a)$$

donde

P = presión absoluta

T = temperatura absoluta

ν = volumen molar

R = constante universal de los gases

a y b = parámetros específicos para el compuesto en cuestión

ω = factor acéntrico de Pitzer, o de caracterización molecular; el cual se define como:

$$\omega = - \text{Log}_{10} \frac{P^0}{P_c} \Big|_{T_r=0.7} - 1 \quad (1.8)$$

donde P^0 es la presión de vapor a $T_r = 0.7$.

Los parámetros a y b tienen el mismo significado que en la ecuación de VM. La función $a(T, \omega)$ permite a la EdE reproducir las presiones de vapor experimentales de hidrocarburos. Soave obtiene la siguiente expresión para el parámetro a :

$$a(T, \omega) = 0.42748 \left[\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right] \alpha \quad (1.9)$$

donde

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (1.10)$$

$$m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 \quad (1.11)$$

Tr se define como la temperatura reducida ($Tr = T / T_c$).

Los coeficientes de la ecuación (1.11) fueron modificados por Grabosky y Daubert (5) en 1978, con objeto de mejorar la predicción de las presiones de vapor de los hidrocarburos y sustancias no polares. La nueva expresión para " m " es:

$$m = 0.48508 + 1.5517 \omega - 0.15613 \omega^2 \quad (1.12)$$

Grabosky y Daubert proponen una expresión diferente para " α " cuando el componente en cuestión es el hidrógeno

$$\alpha = \left[1.096 \exp(-0.15114 Tr) \right]^2 \quad (1.13)$$

El parámetro b es constante y se obtiene a partir de datos del punto crítico mediante la siguiente ecuación:

$$b = 0.08664 \left[\frac{RT_c}{P_c} \right] \quad (1.14)$$

A la modificación hecha por Soave a la ecuación RK se le conoce como la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave (RKS).

Para las ecuaciones de RK y RKS el valor del factor de compresibilidad crítico es único, como en todas las ecuaciones de

dos parámetros, y tiene un valor universal de $Z_c = 0.3333$. Se observa una mejor predicción de que con respecto a la obtenida con la ecuación de van der Waals, además, de que proporciona buenas estimaciones para las densidades y entalpías de gases, así como el equilibrio líquido-vapor, de mezclas multicomponentes de compuestos no polares.

El uso de la ecuación RKS para componentes puros requiere pues, del conocimiento de tres constantes T_c , P_c y ω a partir de las cuales se pueden determinar los parámetros a y b .

1.4. Ecuación de Estado de Peng-Robinson.

D.Y. Peng y D.B. Robinson (15) (PR) exponen en 1976 que la ecuación de RKS predice valores pocos satisfactorios para la densidad de líquidos; por lo que proponen una nueva modificación a la ecuación de RK.

La ecuación de PR, como función explícita de la presión, tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T, \omega)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (1.15)$$

Peng y Robinson utilizan la misma expresión de $a(T, \omega)$ que Soave y nuevamente los parámetros a y b se obtienen a partir de los datos de T_c , P_c y ω . Para esta ecuación el factor de compresibilidad

crítico es de $Z_c = 0.307$, el cual se aproxima más a los valores reales de sustancias no polares.

Los parámetros a y b se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$a(T, \omega) = 0.45724 \left[\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right] \alpha \quad (1.16)$$

$$b = 0.07780 \left[\frac{RT_c}{P_c} \right] \quad (1.17)$$

donde .

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (1.18)$$

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.2699\omega^2 \quad (1.19)$$

Peng y Robinson realizan un ajuste de la presión de vapor en un rango de temperaturas que va desde el punto de ebullición normal al punto crítico. La ecuación (1.15) proporciona datos más confiables para las densidades de líquidos y mejora la predicción de la presión de vapor y la entalpía de los compuestos puros.

1.5 Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave-Mathias.

Como se ha hecho mención, las EdE presentadas son útiles en la obtención de propiedades termodinámicas de hidrocarburos y compuestos no polares; sin embargo, estas ecuaciones conducen a

grandes errores cuando se trata de obtener las presiones de vapor de compuestos polares.

La comparación con datos experimentales de sustancias polares muestra que la ecuación de RKS sobre predice la presión de vapor a temperaturas reducidas entre 0.7 y 1.0 y obtiene presiones de vapor muy bajas a temperaturas reducidas menores a 0.7. Para que la ecuación (1.7) pudiera ser aplicable a compuestos polares, Mathias(10) plantea en 1983 una modificación al cálculo del parámetro "a", cambiando la expresión de α dada por la ecuación (1.10) por una nueva expresión que incluye un parámetro adicional que caracteriza a las sustancias puras. Para temperaturas abajo de la temperatura crítica la nueva expresión es:

$$\alpha = \left[1 + m (1 - T_r^{0.5}) - p (1 - T_r) (0.7 - T_r) \right]^2 \quad (1.20)$$

donde:

p = es el parámetro polar de Mathias de la sustancia en cuestión

m = corresponde a la ecuación (1.12)

El parámetro polar, "p", es una constante de naturaleza empírica que se obtiene de la regresión de datos experimentales de presión de vapor - temperatura. En el capítulo III se presenta la metodología para obtener este coeficiente.

La ecuación de RKS-MATHIAS (RKSM) es aplicable a compuestos polares y proporciona buenas predicciones de datos de equilibrio de compuestos puros. Para temperaturas arriba de la temperatura crítica la expresión para α propuesta por Mathias es:

$$\alpha = \left[\exp \left[\eta \left(1 - (T/T_c)^c \right) \right] \right]^2 \quad (1.21)$$

siendo

$$c = 1 + m_1/z + 0.3p \quad (1.22)$$

$$\eta = (c - 1)/c \quad (1.23)$$

1.6 Ecuación de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera.

La dependencia del término "a" de la ecuación de PR con la temperatura y el factor acéntrico, fueron modificados por R. Stryjek y J.H. Vera (25) en 1986 para dar origen a la EdE de PR-Stryjek-Vera (PRSV). La ecuación (1.15) presenta desviaciones en el cálculo de las presiones de vapor a bajas temperaturas reducidas para compuestos con valores grandes de factor acéntrico; por lo que se sugiere una modificación al término "m" de la ecuación (1.17):

$$m = m_0 + q (1 + T_r^{0.5}) (0.7 - T_r) \quad (1.24)$$

con

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (1.25)$$

donde:

q es un parámetro característico de cada compuesto.

Al igual que " p " en la ecuación (1.21), el parámetro " q " se obtiene de la regresión lineal de datos experimentales de presión de vapor-temperatura. La introducción de un nuevo parámetro ajustable abajo de la temperatura reducida de 0.7, permite el uso de la EdE en la region de baja temperatura reducida; así como el obtener las presiones de vapor tanto de compuestos no polares como polares con un error del 1% abajo de 1.5 kPa

Por lo que la expresión para α es:

$$\alpha = \left[1 + m_0(1 - T_r^{0.5}) + q (0.7 - T_r)(1 - T_r) \right]^2 \quad (1.25a)$$

1.7 Reglas de Mezclado.

En la resolución de problemas de ingeniería química es común la necesidad de estimar las propiedades de infinidad de mezclas. Para

que la EdE para componentes puros se puede aplicar a mezclas, es necesario calcular el valor de los parámetros que aparecen en la ecuación por medio de relaciones específicas denominadas *Reglas de Mezclado*.

Las reglas de mezclado tienen el propósito de representar, por medio de una expresión matemática, la propiedad de una mezcla en términos de la composición, las propiedades de los compuestos puros y los parámetros asociados a las diferencias existentes entre las moléculas que la constituyen. Dependiendo de la propiedad, la composición puede estar expresada en fracción mol, volumen o peso.

Todas las reglas de mezclado que han sido utilizadas para la obtención de los parámetros de las EdE cúbicas, son casos particulares de la expresión cuadrática siguiente:

$$Q_m = \sum_i \sum_j x_i x_j Q_{ij} \quad (1.26)$$

donde " Q_m " es el valor del parámetro de la mezcla y la cantidad " Q_{ij} " caracteriza las interacciones existentes entre las especies i y j , cumpliendo la relación de simetría $Q_{ij} = Q_{ji}$. En el caso de $i=j$ se recupera el valor del parámetro del componente puro $Q_{ii} = Q_i$. Es deseable que el parámetro Q_{ij} se pueda calcular a partir de los parámetros de los compuestos puros.

La selección de esta expresión cuadrática, tiene como fundamento

el hecho de que, teóricamente se ha demostrado que el segundo coeficiente virial (''B'') para una mezcla se encuentra dado por:

$$B_m = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (1.27)$$

La relación entre B y los términos a y b es :

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (1.28)$$

Al aplicar el tipo de regla de mezclado representado por la ecuación (1.26) a los términos '' a '' y '' b '' de una EdE cúbica, se tiene:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1.29)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (1.30)$$

Para determinar el valor de '' b_{ij} '' se toma la media aritmética:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (1.31)$$

Reduciendose la expresión cuadrática correspondiente a una

expresión lineal:

$$b = \sum x_i b_i \quad (1.32)$$

Esta regla de mezclado para el parámetro b (1.32) ha sido utilizada en la mayoría de las aplicaciones. A continuación se presentarán las reglas de mezclado utilizadas en este trabajo para a .

1.8 Regla Modificada de Berthelot.

La primera expresión reportada para el término a_{ij} fue propuesta por Berthelot; consiste en la media geométrica

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \quad (1.33)$$

Cuando esta regla se usa en combinación con una de las EdE que reproducen adecuadamente la presión de vapor de los compuestos puros, es posible obtener descripciones aceptables del equilibrio líquido-vapor en sistemas con moléculas químicamente similares.

Zudkevitch y Joffe en 1970 (31) introdujeron la utilización del factor $(1 - k_{ij})$ para mejorar la media geométrica de la ecuación (1.33). Esta regla establece que el término a_{ij} es independiente de la composición y de esta manera mejora la correlación de datos de equilibrio líquido-vapor para mezclas de hidrocarburos y componentes no polares.

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (1.34)$$

Por los requerimientos de simetría se tiene que $k_{ij} = k_{ji}$. Para un componente puro $k_{ij} = 0$.

El parámetro de interacción binaria " k_{ij} ", cuya naturaleza es totalmente empírica, se obtiene a partir del ajuste (regresión) de datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias.

1.9 Regla de Stryjek-Vera-Margules.

R. Stryjek y J. H. Vera(25) encuentran que el parámetro a_{ij} de mezclas binarias de compuestos polares no ideales se puede calcular por medio de la ecuación (1.34), pero requiere de dos constantes empíricas para cada pareja $(-j)$. Una para representar el comportamiento de la mezcla en un extremo de composición ($X_i \rightarrow 1$), y otra para el otro extremo de composición ($X_j \rightarrow 1$). Lo anterior implica que a_{ij} debe ser función de la composición.

Respondiendo a estos lineamientos, la ecuación (1.34) se generaliza de la siguiente manera:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \sigma_{ij}) \quad (1.35)$$

donde σ_{ij} es función de la composición.

Stryjek y Vera presentan en 1986 una regla cuya función de composición (σ_{ij}) guarda cierta similitud con el modelo de coeficiente de actividad utilizado en la ecuación de Margules. La expresión para el término σ_{ij} es

$$\sigma_{ij} = (x_i k_{ij} + x_j k_{ji}) \quad (1.36)$$

donde los valores de k_{ij} y k_{ji} son característicos de los componentes i, j y de las condiciones del sistema. La ecuación (1.36) sigue la relación de simetría

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

Para un componente puro se tiene que

$$k_{ij} = 0 \quad \text{y} \quad \sigma_{ij} = 0$$

Para mezclas no ideales los valores de k_{ij} y k_{ji} son diferentes. Para mezclas de compuestos no polares los valores de k_{ij} y k_{ji} son muy parecidos y si se hacen iguales se recupera la ecuación (1.34) para una mezcla binaria, pero no para mezclas multicomponentes.

1.10 Regla de Stryjek-Vera-Van Laar.

Usando una analogía similar a la utilizada para la regla de

Margules, Stryjek y Vera (25) proponen otra regla del tipo Van Laar para calcular a_{ij} a partir de la ecuación (1.35), en donde σ_{ij} tiene la expresión siguiente:

$$\sigma_{ij} = \left[\frac{k_{ij} k_{ji}}{k_{ij} x_i + k_{ji} x_j} \right] \quad (1.37)$$

Para sistemas binarios con $k_{ij} = k_{ji}$ se recupera la ecuación (1.34), pero no para mezclas multicomponentes.

1.11 Regla de Sandoval-Vera.

Sandoval y Vera (1989) (20) establecen que que la regla propuesta por Stryjek y Vera, ecuación 1.36, proporciona resultados aceptables para sistemas binarios, mientras que para sistemas multicomponentes conduce a resultados muy pobres; ya que muestra una mala dependencia de la composición que se traduce en valores inapropiados para los coeficientes de fugacidad y este efecto se acentúa a medida que uno de los componentes se diluye. La expresión para σ_{ij} que proponen Sandoval y Vera es la siguiente:

$$\sigma_{ij} = \left[\bar{k}_{ij} + \Delta k_{ij} (x_i - x_j) \right] \quad (1.38)$$

definiendo

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \quad (1.39)$$

$$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij} \quad (1.40)$$

En el caso de sistemas binarios tanto la regla de mezclado de Strykej-Vera-Maargules (1.36) y la de Sandoval-Vera (1.38) son idénticas; en el caso de sistemas multicomponentes las ecuaciones son distintas.

Las tres reglas de dos parámetros presentadas anteriormente se reducen a la regla clásica de un solo parámetro cuando $k_{ij} = k_{ji}$ para mezclas binarias.

La regla de mezclado de Sandoval-Vera también se reduce a la regla clásica de un parámetro (ecuación (1.34)) cuando $k_{ij} = k_{ji}$ para mezclas multicomponentes, no así las otras reglas como se indicó anteriormente. Este hecho puede ser una de las razones por las que la ecuación (1.38) se ha encontrado superior a las ecuaciones (1.36) y (1.37). En esta tesis se adopta la regla de mezclado de Sandoval-Vera para representar las mezclas multicomponentes.

CAPITULO II

EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO

2.1 Naturaleza del Equilibrio.

El equilibrio es una condición aparentemente estática en la que no ocurren cambios con el tiempo en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo; esto implica un balance de todos los potenciales que podrían causar un cambio. En ingeniería, esta hipótesis de equilibrio se justifica cuando permite obtener resultados de precisión aceptable.

Si un sistema que está completamente aislado contiene cantidades fijas de compuestos químicos y consiste en las fases líquido y vapor en contacto íntimo, con el tiempo no va a presentar ninguna tendencia al cambio. La temperatura, la presión y la composición de las fases alcanza sus valores finales, que en adelante permanecerán constantes: el sistema está en equilibrio. Sin embargo, a nivel microscópico, las condiciones no son estáticas; las moléculas que se encuentran en una fase en un momento dado no son las mismas en esa fase un instante después. Moléculas cercanas a la interfase, con velocidades suficientemente altas, vencen las fuerzas superficiales y pasan a la otra fase; no obstante, el flujo promedio de las moléculas es el mismo en ambas direcciones y no hay una transferencia de materia neta entre las fases.

2.2 Descripción del Equilibrio Líquido-Vapor.

El equilibrio líquido-vapor (ELV) se refiere a sistemas donde una fase líquida está en equilibrio con su vapor. En esta presentación cualitativa, el estudio se va a limitar a sistemas constituidos por dos compuestos químicos, puesto que los sistemas de mayor número de componentes no pueden representarse gráficamente en forma sencilla.

La representación gráfica completa de una mezcla binaria requiere un diagrama tridimensional como el de la figura 2.1. La curva señalada p_A es la curva de presión de vapor del compuesto A, cae completamente en el plano de composición $x = 1.0$ donde x representa la fracción mol del componente A. La curva se extiende desde su punto crítico C_A hasta su punto triple T_A . De manera parecida, la curva p_B es la presión de vapor del compuesto B puro, y se encuentra en el plano $x = 0.0$. Las regiones del líquido y del vapor entre $x = 0$ y 1.0 están separadas por una superficie doble que se extiende desde p_A hasta p_B .

Muchas de las aplicaciones prácticas se realizan ya sea a temperatura constante o a presión constante y se pueden estudiar adecuadamente por diagramas, tales como los mostrados en la figura 2.2. Los puntos C, D, E y F representan la conducta de los componentes puros; las líneas horizontales entre las líneas de equilibrio vapor y líquido conectan composiciones en equilibrio con valores dados de temperatura y presión.

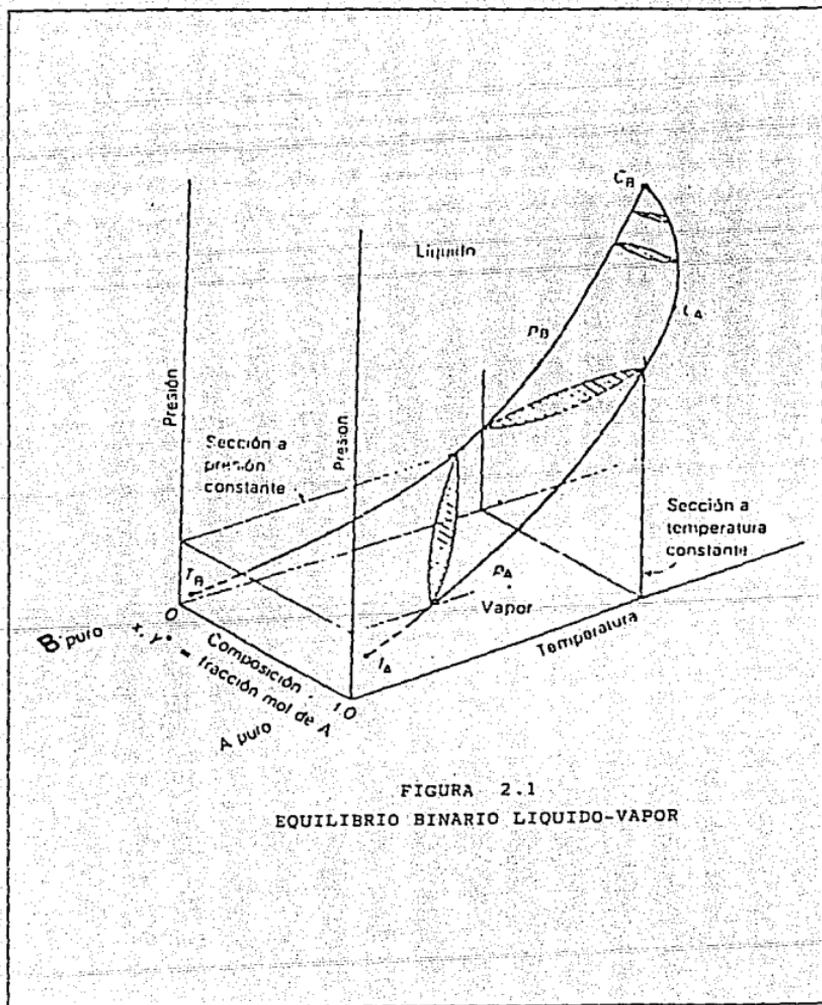


FIGURA 2.1
EQUILIBRIO BINARIO LIQUIDO-VAPOR

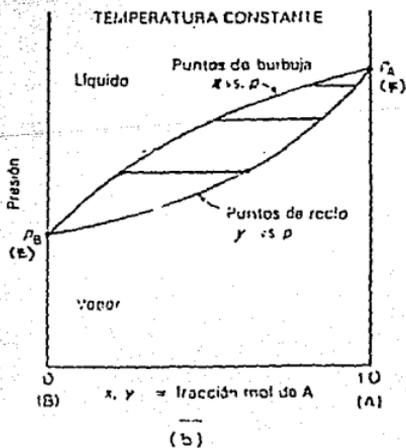
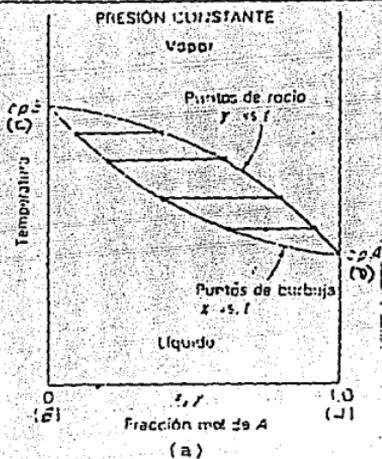


FIGURA 2.2

EQUILIBRIOS a) PRESIÓN CONSTANTE b) TEMPERATURA CONSTANTE

Las composiciones vapor-líquido en el equilibrio también se pueden mostrar sobre un diagrama de composición (x vs. y) como el de la figura 2.3, donde la línea segmentada representa la recta $x = y$.

2.3 Termodinámica del Equilibrio de fases.

El tratamiento termodinámico del equilibrio de fases de mezclas multicomponentes, introducido por J. W. Gibbs, está basado en el concepto de potencial químico. Dos o más fases están en equilibrio termodinámico cuando la temperatura y la presión de una fase son iguales a la temperatura y presión de las otras fases y cuando el potencial químico (o la energía molar parcial de Gibbs) de cada componente de la mezcla, es el mismo en cada fase presente en el sistema. Para propósitos de ingeniería química, el potencial químico es poco útil, debido a su poca relación con la realidad física. G. N. Lewis demostró que se puede trabajar con sistemas no ideales modificando las ecuaciones simples deducidas para sistemas ideales. Para tal objeto introdujo una nueva variable denominada *fugacidad*, la cual, tiene unidades de presión. Bazúa ;2¿ menciona que " la fugacidad tiene las mismas características de utilidad como criterio de equilibrio que el potencial químico, pero tiene un sentido práctico más importante puesto que es una cantidad absoluta que no depende de valores de referencia arbitrarios ".

Fisicamente es conveniente pensar en la fugacidad como una presión termodinámica, para una mezcla de gases ideales, la

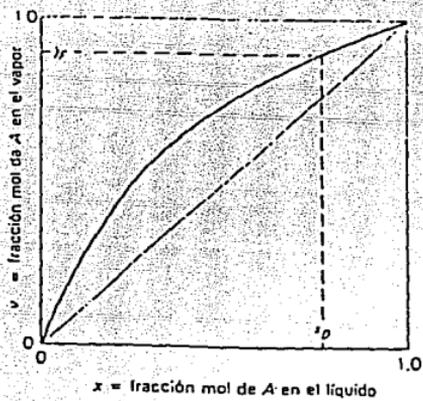


FIGURA 2.3
DIAGRAMA X vs Y

fugacidad de cada componente es igual a la presión parcial. Para una mezcla de gases reales, la fugacidad se puede considerar como una presión parcial corregida por el comportamiento no ideal.

Para una fase determinada (superíndice I) en equilibrio con otra fase (superíndice II), a la misma temperatura, la ecuación de equilibrio termodinámico para cada componente i se expresa en términos de la fugacidad f_i como:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2.1)$$

siendo

f_i^I la fugacidad del componente i en la fase I

f_i^{II} la fugacidad del componente i en la fase II

n el número de componentes presentes en ambas fases.

2.4 Coeficiente de Fugacidad a partir de datos P-v-T.

La fugacidad f_i de un componente i en una fase (líquida o vapor) se encuentra relacionada con su fracción mol en dicha fase y la presión total por el coeficiente de fugacidad:

$$\phi_i = \frac{f_i}{w_i P} \quad (2.2)$$

donde

ϕ_i es el coeficiente de fugacidad
 f_i la fugacidad de i en una fase
 w_i es la fracción mol de i en la fase
 P es la presión total del sistema

Un componente de una mezcla presenta un comportamiento no ideal como resultado de las interacciones moleculares; sólo cuando estas interacciones son muy débiles o poco frecuentes se considera como ideal. El coeficiente de fugacidad ϕ_i es una medida de la no idealidad y la diferencia con la unidad es una medida de las interacciones de la molécula i con sus vecinos. El coeficiente de fugacidad es dependiente de la temperatura, la presión total y la composición.

En la fase vapor el coeficiente de fugacidad se puede determinar dependiendo de las condiciones que prevalezcan en el sistema, de la siguiente forma:

a) A presiones bajas, las fases vapor se suelen considerar como gases ideales, $\phi_i = 1$.

b) Para mezclas de compuestos químicamente similares a presiones moderadas, ϕ_i se puede aproximar por el coeficiente de fugacidad del componente puro calculado por el teorema de estados correspondientes a T y P .

c) Para mezclas de compuestos polares a presiones moderadas, ϕ_i

se calcula por medio de la ecuación virial.

d) Para mezclas de compuestos no polares y también para compuestos polares a presiones altas, los coeficientes de fugacidad (y por tanto las fugacidades) se evalúan a partir de datos experimentales PVT o utilizando una EdE explícita en presión:

$$P = P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (2.3)$$

donde V es el volumen total teniendo n_1 moles de 1, n_2 moles de 2, etc.

El coeficiente de fugacidad se calcula a partir de una EdE usando la relación termodinámica (Beattie 1949):

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (2.4)$$

donde Z es el factor de compresibilidad de la mezcla,

$$Z = \frac{PV}{(n_1 + n_2 + \dots + n_m)RT} = \frac{PV}{RT} \quad (2.5)$$

2.5 Cálculo del Coeficiente de Fugacidad con la ecuación de estado

PRSV.

El cálculo del coeficiente de fugacidad de un componente i en la mezcla, a partir de la ecuación PRSV, se determina sustituyendo en la ecuación (1.15) (α de i se calcula con la ecuación (1.25a)) con las reglas de mezclado de la sección (1.9), (1.10), (1.11), en la ecuación (2.4). Se Definen las siguientes cantidades adimensionales:

$$A = \frac{a P}{(RT)^2} \quad (2.6)$$

$$B = \frac{b P}{RT} \quad (2.7)$$

Para el compuesto i en una mezcla se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2} B} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{\bar{a}_i}{a} \right] \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) B}{Z + (1 - \sqrt{2}) B} \right] \quad (2.8)$$

donde

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - 2 \sum_j x_j \sqrt{a_i a_j} \Delta k_{ij} + \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (x_i \Delta k_{ij} + x_j \Delta k_{ji}) \quad (2.9)$$

b se calcula por medio de la ecuación (1.32)

La ecuación (2.8) es válida para las fases gaseosa y líquida, a presiones bajas y altas y para mezclas de cualquier número de componentes.

El factor de compresibilidad Z se obtiene al resolver la ecuación de estado (1.15) sustituyendo datos de T y P y calculando v . En el apéndice A se presenta el cálculo de propiedades termodinámicas a partir de la ecuación de PRSV.

2.6 Relación de Equilibrio.

Al calcular la fugacidad del componente i a partir de la ecuación (2.2), para cada fase, líquido y vapor, y sustituir el valor en la relación de equilibrio termodinámico expresada por la ecuación (2.1), se tiene:

$$f_i^v = y_i \phi_i^v P \quad (2.10)$$

$$f_i^l = x_i \phi_i^l P \quad (2.11)$$

$$f_i^v = y_i \phi_i^v P = x_i \phi_i^l P = f_i^l \quad (2.12)$$

Al reagrupar términos en la expresión anterior, se obtiene:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} = K_i \quad (2.13)$$

donde el K_i es el coeficiente de reparto del componente i entre las fases (en este caso líquida y vapor), siendo y_i la fracción mol de i en la fase vapor y x_i la fracción mol del componente i en la fase líquida. Esta constante es por tanto función de la temperatura, presión y composición de ambas fases.

Para el caso particular del componente i puro, el criterio de equilibrio expresado por la ecuación (2.12), se puede escribir:

$$\phi_i^v = \phi_i^l \quad (2.14)$$

La aplicación de una EdE cúbica a una isoterma subcrítica T , a una P específica, permite calcular un volumen tanto para el líquido como para el vapor. Dado que la EdE implica una expresión para $\ln \phi$, se pueden calcular los valores de $\ln \phi^v$ y $\ln \phi^l$ correspondientes; si esos valores satisfacen la ecuación (2.14), entonces $P = P_{\text{sat}}$, y por medio de un diagrama P - V obtener los estados líquido y vapor saturados, a la temperatura T .

2.7 Algoritmo del Cálculo del Punto de Burbuja y Rocío.

Los problemas de ELV que presentan un interés particular en ingeniería química son los cálculos de punto de rocío y punto de

burbuja, los cuales se clasifican en cuatro tipos:

Presión de Burbuja (PBURBU): Calcular y_i y P dados x_i y T

Presión de Rocío (PROCIO) : Calcular x_i y P dados y_i y T

Temperatura de Burbuja (TBURBU): Calcular y_i y T dados x_i y P

Temperatura de Rocío (TROCIO): Calcular x_i y T dados y_i y P

Por tanto, se especifican ya sea T o P, además de la composición de la fase líquida o bien de la fase vapor, fijando 1 + (N-1) o sea N exactamente el número requerido por la regla de las fases para el ELV. Todos estos cálculos requieren esquemas iterativos, dada la compleja funcionalidad de las ecuaciones.

La ecuación (2.13) se puede escribir de nuevo como

$$y_i = K_i x_i \quad (2.15)$$

Dado que para la fase vapor $\sum y_i = 1$, es posible escribir como resultado de la ecuación (2.15)

$$1 = \sum K_i x_i \quad (2.16)$$

Entonces, para el cálculo del punto de burbuja, donde se conocen los x_i , el problema es encontrar el conjunto de valores K_i que satisfagan la ecuación (2.16).

La ecuación (2.15), también se puede escribirse $x_i = y_i / K_i$, y, como $\sum x_i = 1$ para la fase líquida, se tiene que

$$\sum \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (2.17)$$

Por tanto, para cálculos del punto de rocío, donde se conocen los y_i , el problema está en encontrar los valores de K_i que satisfagan la ecuación (2.17).

Dada la complicada forma funcional de los valores K_i , generalmente estos cálculos requieren procedimientos iterativos apropiados para la solución tanto del punto de burbuja como el de rocío.

2.8 Cálculo de Evaporación Instantánea.

Otro problema de equilibrio líquido-vapor es el de la evaporación instantánea (flash). El origen del nombre se debe al cambio que ocurre cuando un líquido a presión pasa por una válvula hasta una presión lo suficientemente baja para que algo del líquido se vaporice súbitamente, produciendo una corriente difásica de vapor y líquido en equilibrio.

Para una alimentación F , de composición global conocida $\{z_i\}$, dadas T y P , el problema es calcular la cantidad del sistema que es vapor, V , y la cantidad que es líquida L , así como las

composiciones de ambas fases y_i y x_i . Para cada componente el balance de materia corresponde a la siguiente expresión:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad (2.18)$$

mientras que el balance de equilibrio se calcula por medio de la ecuación (2.15). La combinación de estas ecuaciones y la introducción de $\beta = V/F$, la fracción vaporizada, las condiciones flash son:

$$f(\beta) = \sum y_i - \sum x_i = 0 \quad (2.19)$$

Por lo que la ecuación para el flash es:

$$f(\beta) = \sum \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)} = 0 \quad (2.20)$$

y el correspondiente algoritmo de Newton-Raphson

$$\beta = \beta + \frac{\sum \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)}}{\sum \left[\frac{(K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)} \right]^2 z_i} \quad (2.21)$$

β se encuentra por aproximaciones sucesivas y con este valor se

determina la composición de cada fase, según la ecuación (2.22).

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (2.22)$$

y una vez obtenidas las X_i , se procede a encontrar las Y_i con la ecuación (2.15).

CAPITULO III

OBTENCION DE PARAMETROS

El uso de de la ecuación PRSV para el cálculo de propiedades termodinámicas de mezclas; requiere de la evaluación, tanto de los parámetros de Mathias (q ecuación 1.24) para cada uno de los compuestos a tratar, así como de las constantes de interacción binarias ($k_{i,j}$) para la regla de mezclado.

El parámetro de Mathias se obtiene de la regresión de datos experimentales de presión de vapor-temperatura. La versatilidad de las EdE en la predicción de equilibrios líquido-vapor de sistemas multicomponentes depende, como ya fue señalado, de las reglas de mezclado utilizadas para " a " y " b "; las reglas de mezclado contienen parámetros ($k_{i,j}$) que al igual que el parámetro polar es una constante empírica que se determina a partir del ajuste de datos experimentales de ELV de mezclas binarias y así es posible utilizar estos parámetros, sin ninguna información adicional, para predecir el comportamiento de mezclas multicomponentes.

En este capítulo se presenta, en forma general, el método empleado para el ajuste de los datos experimentales y la determinación de los parámetros mencionados.

El método de ajuste o regresión de los datos consiste en tratar

correctamente el comportamiento estadístico de los errores asociados con el trabajo experimental, para así obtener los mejores parámetros empíricos estimados, los que minimizan la función error, la que, es una medida de la desviación que hay entre los datos y los valores calculados por la ecuación.

En este trabajo se utilizó el método denominado "Principio de Máxima Probabilidad" o de "Máxima Verosimilitud", este método propone que los parámetros empíricos a ajustar deben seleccionarse de tal forma que las observaciones experimentales tomadas en forma global, se puedan describir de la mejor manera posible, por lo que asume que en todas estas mediciones está presente el error aleatorio. Este método, descrito en el libro de Prausnitz et al. (16), fué desarrollado originalmente para la estimación de los parámetros ajustables de los modelos de coeficientes de actividad; siendo modificado por García Negrete (6) para que fuese posible estimar los parámetros con EdE. Se realizaron ciertas modificaciones al programa original de computadora para poder realizar los cálculos con la ecuación PRSV y las reglas de mezclado con dos parámetros de la sección 1.9.

3.1 Determinación del Parámetro de Mathias.

Para determinar el parámetro de Mathias de un componente dado es necesario contar con datos de presión de vapor del componente puro a distintas temperaturas. Estos datos de equilibrio pueden ser, ya sea experimentales, o bien, generados a través de una ecuación

que reproduzca dichos datos experimentales satisfactoriamente. En este análisis, se optó por la segunda alternativa empleándose las ecuaciones de Wagner, Harlacher y Antoine; que a continuación se presentan:

Ecuación de Wagner.

$$\ln (P_v/P_c) = (1 - x)^{-1} \left[(VPA)x + (VPB)x^{1.5} + (VPC)x^3 + (VPD)x^6 \right] \quad (3.1)$$

con

$$x = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (3.2)$$

Ecuación de Harlacher.

$$\ln P_v = VPA - (VPB/T) + (VPC)\ln T + (VPD)(P_v)/T^2 \quad (3.3)$$

Ecuación de Antoine.

$$\ln P_v = VPA - VPB / (VPC + T) \quad (3.4)$$

donde

P_v es la presión de vapor en bars

T es la temperatura en Kelvin

P_c es la presión crítica del compuesto

T_c es la temperatura crítica del compuesto

VPA , VPB , VPC y VPD son constantes, para cada una de las

ecuaciones de la presión de vapor, que dependen del compuesto

Para utilizar la ecuación PRSV se requiere de: temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico de cada compuesto a estudiar. Las propiedades de componentes puros, como lo son las propiedades críticas, así como las constantes del Cp como para las ecuaciones utilizadas para generar los datos de presión de vapor se tomaron del apéndice del libro Reid et al. (17).

Como una medida de comparación, los valores de parámetro polar de los cuatro compuestos se obtuvieron tanto para la ecuación RKS-M (sección 1.5), cuyos valores se presentan en la tabla I, así como por medio de la ecuación PRSV (sección 1.6), enfoque que se emplea en esta tesis y que se muestran en la tabla II. Se tabula también en cada tabla el intervalo de temperaturas, el error ponderado para el ajuste "s", definida en la siguiente ecuación:

$$s = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(P_i^o - P_i^e)^2}{\sigma_{P_i}^2} \right] \right\}^{1/2} \quad (3.5)$$

donde P_i es la presión de vapor de i , mientras que los superíndices "o" y "e" denotan valor estimado y experimental.

TABLA I

Parámetro Polar con RKS-M

COMPUESTO	PARAMETRO POLAR	Tmin. K	Tmax. K	S	N
H ₂ O	0.127545+/-0.006169	281.5	611.6	0.4202	52
HCN	0.518491+/-0.017098	284.5	490.7	1.4851	39
C ₂ H ₂ N	0.271940+/-0.019924	305.4	518.2	2.3694	40
C ₂ H ₂ N ₂	0.290646+/-0.005047	260.4	978.3	2.0200	29

TABLA II

Parámetro Polar con PRSV

COMPUESTO	PARAMETRO POLAR	Tmin. K	Tmax. K	S	N
H ₂ O	-0.064887+/-0.00085	281.5	611.6	0.2529	52
HCN	-0.418642+/-0.01400	284.6	490.7	1.2900	39
C ₂ H ₂ N	-0.196652+/-0.01179	305.4	518.2	2.1898	40
C ₂ H ₂ N ₂	-0.162309+/-0.00448	260.4	978.2	1.8779	29

Se observa un mejor ajuste de los valores de parámetro polar con la ecuación de PRSV, no obstante que presenta una variación relativamente grande para el valor del error ponderado (ϵ). En las gráficas 3.1 a 3.4, se muestran la desviación porcentual relativa de la presión de vapor calculada como una función de la temperatura, para cada uno de los compuestos en estudio. El error en la presión de vapor no excede el uno por ciento en el caso del agua y es menor al cinco por ciento para los compuestos restantes.

3.2 Obtención de los Parámetros de Interacción Binarios (k_{ij}).

Las reglas de mezclado utilizadas contienen parámetros que dependen solamente de la interacción entre pares de moléculas, lo que permite que su evaluación requiera exclusivamente de datos de ELV de mezclas binarias. Para el caso de una mezcla de cuatro componentes, como la que forman los compuestos a estudiar acrilonitrilo, acetonitrilo, ácido cianhídrico y agua, se tiene, la necesidad de evaluar las constantes de interacción binarias correspondientes a las parejas siguientes:

Acido Cianhídrico-Acrilonitrilo	(23)
Acrilonitrilo-Acetonitrilo	(23,30)
Acrilonitrilo-Agua	(12,17,30)
Acetonitrilo-Agua	(3,14,26,29)
Acido Cianhídrico-Agua	(13)
Acetonitrilo-Acido Cianhídrico	

ACRILONITRILO

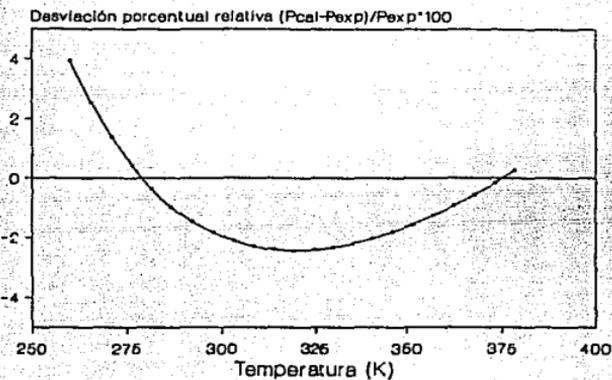


FIGURA 3.1

ACETONITRILO

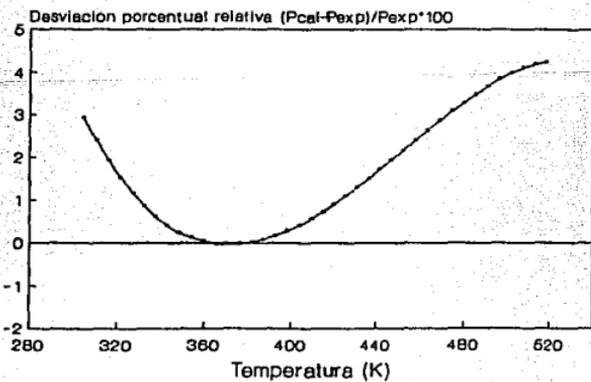


FIGURA 3.2

ACIDO CIANHIDRICO

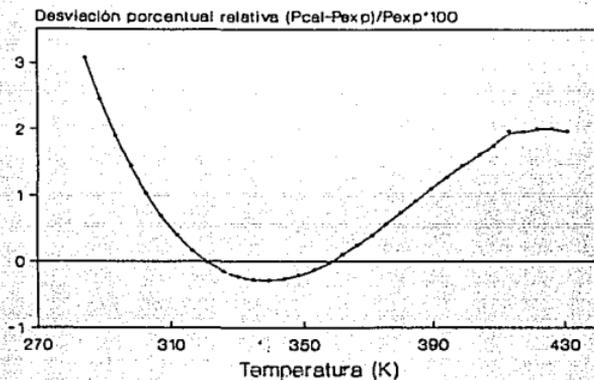


FIGURA 3.3

AGUA

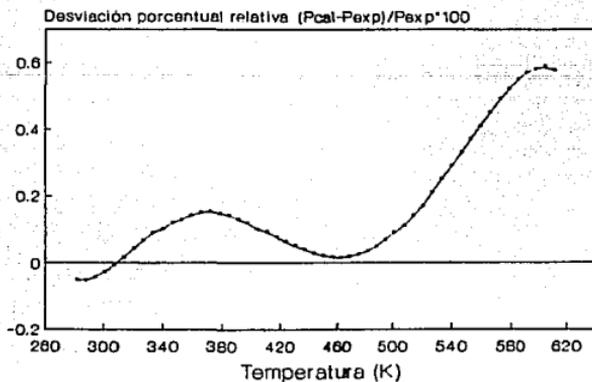


FIGURA 3.4

Los números entre paréntesis corresponden a las referencias de los datos experimentales de equilibrio ELV que se utilizaron para la obtención de los parámetros. De las seis parejas formadas solo fue posible encontrar reportados en la literatura datos de ELV para cinco de ellas; para la pareja restante (acetonitrilo-ácido cianhídrico) se tuvo la necesidad de desarrollar un método para obtener los coeficientes de interacción binarios; el que se expondrá en la siguiente sección.

En las tablas III a VII se presentan los datos experimentales líquido-vapor de los sistemas binarios que incluyen datos tanto isotérmicos como isobáricos, utilizados en el ajuste de las k_{ij} , en todas las tablas $X(1)$ es la fracción mol del componente uno en el líquido, en tanto, que $Y(1)$ es la fracción del componente uno en el vapor.

Se puede observar, a partir de dichos datos, que los sistemas acrilonitrilo(1)-agua(2) y acetonitrilo(1)-agua(2) presentan desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult y tienen un punto de ebullición constante (azeotropo); mientras que las mezclas binarias ácido cianhídrico(1)-acrilonitrilo(2), ácido cianhídrico(1)-agua(2) y acrilonitrilo(1)-acetonitrilo(2) forman soluciones de comportamiento cercano a la idealidad.

En todos los casos se utilizó la ecuación PRSV con los parámetros polares obtenidos en la sección anterior.

TABLA III

Sistema : Acido Cianhídrico (1) - Acrilonitrilo (2)

Presion : 600 mmHg.

Sokolov N. M.

(1969)

Temperatura (°C)	x(1)	y(1)
66.50	0.0530	0.1520
62.00	0.1070	0.2790
58.10	0.1650	0.4130
53.00	0.2270	0.5100
48.40	0.3060	0.6490
43.30	0.3880	0.7320
36.40	0.5600	0.8760
34.30	0.6210	0.9070
28.50	0.7520	0.9560

TABLA IV

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Agua (2)

Presion : 760 mmHg.

Volpicelli G. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	y(1)
98.50	0.0005	0.0320
97.60	0.0008	0.0480
97.00	0.0013	0.0750
96.50	0.0015	0.1030
95.60	0.0020	0.1240
94.00	0.0030	0.1750
93.00	0.0040	0.2080
90.60	0.0050	0.2750
88.50	0.0080	0.3040
85.10	0.0100	0.4020
80.70	0.0150	0.5240
78.90	0.0180	0.5300
72.20	0.9350	0.8510
73.30	0.9590	0.8930
73.50	0.9720	0.9240
74.50	0.9850	0.9560

Presion : 760 mmHg.

Nigro L.S. (1978)

Temperatura(°C)	X(1)	y(1)
98.50	0.0100	0.4020
80.70	0.0150	0.5240
72.20	0.9350	0.8510
73.50	0.9720	0.9240

Presion : 760 mmHg.

Taramasso M. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	y(1)
98.70	0.0005	0.0225
98.40	0.0005	0.0350
98.00	0.0006	0.0351

TABLA IV cont.

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Agua (2)

Presion : 760 mmHg.

Taramasso H. (1967)

Temperatura ^o C)	X(1)	y(1)
98.00	0.0007	0.0380
97.70	0.0008	0.0445
97.00	0.0012	0.0825
97.20	0.0013	0.0630
96.70	0.0014	0.0860
96.30	0.0015	0.0980
96.50	0.0015	0.1090
96.10	0.0017	0.1000
96.00	0.0018	0.1150
96.00	0.0018	0.1170
96.00	0.0019	0.1112
96.00	0.0019	0.1155
95.30	0.0020	0.1200
95.00	0.0024	0.1490
95.20	0.0025	0.1375
94.30	0.0030	0.1780
93.50	0.0034	0.1960
93.00	0.0036	0.1955
92.80	0.0036	0.2200
93.00	0.0040	0.2085
94.00	0.0041	0.1765
93.20	0.0041	0.1920
92.00	0.0042	0.2410
92.90	0.0043	0.2120
91.00	0.0048	0.2788
90.30	0.0049	0.2880
89.50	0.0058	0.2995
88.60	0.0063	0.2990
91.20	0.0074	0.2655
88.90	0.0080	0.3040
88.40	0.0084	0.2985
80.80	0.0183	0.5155
71.70	0.9060	0.8030
72.30	0.9320	0.8340
72.50	0.9372	0.8265
73.60	0.9557	0.8742
73.40	0.9640	0.9060
73.20	0.9685	0.9150
73.60	0.9690	0.9240
74.00	0.9765	0.9424

TABLA IV cont.

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Agua (2)

Prestion : 760 mmHg.

Taramasso M. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
73.80	0.9790	0.9350
75.00	0.9835	0.9423
74.70	0.9840	0.9560
76.00	0.9940	0.9850

TABLA V

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Acetonitrilo (2)

Prestion : 200 mmHg

Sokolov N. H. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
43.40	0.0360	0.0460
42.50	0.1020	0.1260
42.30	0.1960	0.2320
41.40	0.3050	0.3450
41.00	0.3970	0.4370
40.80	0.4920	0.5290
40.30	0.6080	0.6390
40.20	0.7210	0.7450
39.90	0.8920	0.9010
39.70	0.9680	0.9710

Prestion : 400 mmHg

Sokolov N. H. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
62.20	0.0210	0.0270
60.90	0.1280	0.1550
60.50	0.2200	0.2570
60.20	0.3340	0.3720

TABLA V cont.

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Acetonitrilo (2)

Presion : 400 mmHg

Sokolov N. M. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
59.80	0.4360	0.4700
58.90	0.5530	0.5820
58.70	0.6800	0.7020
58.50	0.8190	0.8320
58.40	0.9480	0.9520

Presion : 600 mmHg

Sokolov N. M. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
73.70	0.0470	0.0590
73.50	0.1040	0.1260
72.20	0.1960	0.2290
71.60	0.2980	0.3330
71.30	0.4060	0.4400
71.20	0.5300	0.5580
70.90	0.6410	0.6650
70.60	0.7920	0.8060
70.30	0.9130	0.9200

Presion : 760 mmHg

Volpecilli G. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
80.80	0.0170	0.0220
80.50	0.0310	0.0380
80.30	0.0540	0.0630
79.50	0.1430	0.1600
79.40	0.1770	0.2000
79.40	0.1950	0.2140
79.00	0.2380	0.2680
78.80	0.3180	0.3500
78.50	0.3600	0.3920
78.50	0.3560	0.3920
78.10	0.4450	0.4840
77.90	0.4830	0.5120
77.50	0.5450	0.5780
77.20	0.6030	0.6320

TABLA V cont.

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Acetonitrilo (2)

Presion : 760 mmHg

Volpencil G. (1967)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
77.00	0.6610	0.6880
76.80	0.7100	0.7350
76.50	0.7350	0.7640
76.50	0.8250	0.8450
76.40	0.8650	0.8730
76.40	0.9200	0.9250

TABLA VI

Sistema : Acetonitrilo (1) - Agua (2)

Presion : 150 mmHg.

Othmer D.F. (1947)

Temperatura(°C)	X(1)	y(1)
58.70	0.0030	0.0640
44.80	0.0520	0.5070
36.70	0.1680	0.7320
34.50	0.5130	0.8100
34.10	0.7720	0.8350
34.60	0.9000	0.8600
36.00	0.9550	0.9100

Presion : 300 mmHg

Othmer D.F. (1947)

Temperatura(°C)	X(1)	Y(1)
73.50	0.0080	0.1070
64.70	0.0300	0.4200
54.00	0.1180	0.6860
51.70	0.3110	0.7320
51.40	0.5200	0.7460
51.10	0.7000	0.7720
51.20	0.8600	0.8080
51.60	0.9140	0.8350
52.30	0.9800	0.9140

TABLA VI cont.

Sistema : Acetonitrilo (1) - Agua(2)

Presion : 300 mmHg

Othmer D.F. (1947)

Temperatura(°C)

X(1)

Y(1)

53.90

0.9900

0.9500

Presion : 760 mmHg

Blackford D.S. (1965)

Temperatura(°C)

X(1)

Y(1)

86.50

0.0290

0.2630

81.10

0.0930

0.5050

80.00

0.1420

0.5590

78.60

0.2540

0.6170

77.40

0.4020

0.6550

76.70

0.5070

0.6640

76.60

0.5270

0.6730

76.00

0.7180

0.7280

76.60

0.8390

0.7800

76.80

0.8560

0.7610

80.40

0.9860

0.9450

Temperatura : 30 °C

Vierk A.L. (1950)

Presion (mmHg)

X(1)

Y(1)

80.00

0.0300

0.6300

101.00

0.0700

0.7200

115.00

0.1700

0.7700

119.00

0.4400

0.7970

120.00

0.6500

0.8000

119.40

0.8700

0.8300

119.00

0.9200

0.8700

Temperatura : 60 °C

Sugl H. (1978)

Presion (mmHg)

X(1)

Y(1)

254.00

0.0300

0.4209

322.90

0.0654

0.5410

TABLA VII cont.

Sistema : Acetonitrilo (1) - Agua(2)

Temperatura : 60 °C

Sugl H. (1978)

Presion (mmHg)	X(1)	Y(1)
367.20	0.1127	0.5989
392.00	0.1844	0.6355
401.30	0.2530	0.6550
410.90	0.4147	0.6732
414.10	0.4843	0.6792
418.20	0.5940	0.6922
420.20	0.6720	0.7111
421.70	0.7280	0.7280
421.10	0.7489	0.7354
419.50	0.8004	0.7563
412.00	0.8786	0.8099
394.00	0.9471	0.8939

TABLA VII

Sistema : Acido Cianhídrico (1) - Agua (2)

Presion : 760 mmHg.

Opykhina M. A. (1936)

Temperatura(°C)	X(1)	y(1)
96.90	0.0030	0.1210
92.70	0.0060	0.2240
89.20	0.0090	0.2930
80.90	0.0170	0.4480
71.30	0.0280	0.6700
53.90	0.0590	0.8650
41.80	0.1180	0.9370
34.50	0.1650	0.9210
33.20	0.1780	0.9540
36.30	0.2750	0.9480
33.60	0.3920	0.9540
31.50	0.6820	0.9620
30.10	0.6410	0.9700
29.50	0.7930	0.9660
28.00	0.8770	0.9750

TABLA VII cont.		
Sistema : Acido Cianhídrico (1) - Agua (2)		
Presión : 760 mmHg.		Opykhina H. A. (1936)
Temperatura(°C)	x(1)	y(1)
28.30	0.8990	0.9720
27.30	0.9380	0.9700
26.60	0.9750	0.9890

Como se mencionó anteriormente, el valor de la(s) k_{ij} (s) no tiene(n) bases teóricas; es decir son coeficientes totalmente empíricos cuyo papel es el de superar deficiencias en la EdE para que represente mejor al equilibrio líquido-vapor.

Con el propósito de observar las diferencias cuantitativas que hay en el ajuste entre las diferentes reglas de mezclado que han sido discutidas anteriormente; así como el de determinar cual de esas reglas correlaciona mejor los datos de equilibrio, se presentan, de la tabla VIII a la X los resultados obtenidos para la(s) k_{ij} de las diferentes parejas. El error ponderado para el ajuste del equilibrio ELV se define por la siguiente función:

$$S = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(P_i^0 - F_i^*)^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{(T_i^0 - T_i^*)^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{(Y_i^0 - Y_i^*)^2}{\sigma_{Y_{si}}^2} + \frac{(X_i^0 - X_i^*)^2}{\sigma_{X_{si}}^2} \right\} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

donde los superíndices " e " y " o " denotan al valor experimental y la estimación del valor "verdadero", correspondiente a cada punto medido; σ^2 es la varianza estimada para cada una de las variables medidas y N es el número de datos experimentales (P, T ,x, y).

En la tabla VIII, se encuentran los valores de los coeficientes de interacción binaria obtenidos para la regla propuesta por Zudkevitch et al (31);ecuación (1.34).Como se puede observar, no todas las parejas convergen para dicha expresión como es caso del par binario formado por el acrilonitrilo(1) - agua(2), por otra

TABLA VIII		
$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$		
Sistema	Parametro de interacción	S
HCN(1) - C3H3N(2)	$k_{12} = -0.04254 +/- -0.00753$	23.642
C3H3N(1) - H2O(2)	NO HAY AJUSTE	_____
C3H3N(1)-C2H3N(2)	$k_{12} = 0.00981 +/- -0.00171$	12.329
C2H3N(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.17490 +/- -0.00589$	49.335
HCN(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.18637 +/- -0.00399$	37.669

TABLA IX

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[1 - \frac{(k_{ij} + k_{ji})}{2} - \frac{(k_{ij} - k_{ji})}{2} (x_i - x_j) \right]$$

Sistema	Parametro de interaccion	S
HCN(1) - C3H3N(2)	$k_{12} = -0.06739+/-0.01044$ $k_{21} = -0.01080+/-0.01200$	15.916
C3H3N(1) - H2O(2)	$k_{12} = 0.04450+/-0.01105$ $k_{21} = -0.19196+/-0.01709$	12.773
C3H3N(1)-C2H3N(2)	$k_{12} = 0.02730+/-0.00305$ $k_{21} = -0.00694+/-0.00304$	9.072
C2H3N(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.07253+/-0.00573$ $k_{21} = -0.22324+/-0.00360$	17.683
HCN(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.14666+/-0.00790$ $k_{21} = -0.21073+/-0.00592$	22.837

parte los valores de la función error de las mezclas restantes en comparación con las obtenidas por las reglas de dos parámetros son mayores. Por lo que se concluye que la regla de un parámetro no correlaciona en forma apropiada los datos de ELV para los sistemas binarios estudiados.

En la tabla IX se presentan los resultados obtenidos para la regla de dos parámetros del tipo Margules sugerida por Sandoval y Vera (ecuación 1.38). A partir de dicha tabla se observa, una mejor correlación de los datos binarios tanto isotérmicos como isobáricos de las cinco parejas.

TABLA X		
$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_{ij} k_{ij} + x_{ji} k_{ji}} \right]$		
Sistema	Parametro de interacción	S
HCN(1) - C3H3N(2)	$k_{12} = -0.02173+/-0.00408$ $k_{21} = -0.12720+/-0.05532$	13.472
C3H3N(1) - H2O(2)	$k_{12} = 0.33452+/-0.14146$ $k_{21} = 0.01073+/-0.00570$	15.412
C3H3N(1)-C2H3N(2)	NO HAY AJUSTE	_____
C2H3N(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.24021+/-0.00716$ $k_{21} = -0.11101+/-0.00297$	19.717
HCN(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.21624+/-0.00778$ $k_{21} = -0.15375+/-0.00498$	22.609

En la tabla X se muestran los valores de las k_{ij} y k_{ji} de la regla propuesta por Stryjek y Vera del tipo Van Laar (ecuación 1.37); y que a pesar de que en algunos casos llega dar mejores resultados de "S" no presenta ajuste para el sistema compuesto por acrilonitrilo(1)-acetoneitrilo(2).

Del análisis de los resultados anteriores se infiere que la regla de dos parámetros de Sandoval-Vera es la que mejor describe el ELV de los sistemas binarios estudiados. En la figura 3.5 y 3.6 se grafican las diferencias entre los valores experimentales y los calculados de los datos P-T-x-y de la mezcla binaria ácido

cianhídrico(1)-agua(2) contra la composición en la fase líquida del HCN, a fin de determinar la magnitud del error experimental y si existe error sistemático o falta de ajuste del modelo; si el modelo es el apropiado y no hay error sistemático, las gráficas deben mostrar a los residuos distribuidos de manera aleatoria en torno a un valor promedio de cero.

En la figura 3.7 se han trazado las de los datos experimentales; y de los datos que genera la ecuación PRSV con la regla de mezclado de Sandoval y Vera, de temperatura contra composición del líquido y el vapor del sistema HCN(1)-H₂O(2). En ellas se ve claramente que el modelo proporciona un buen ajuste del ELV para dicho sistema.

Una vez determinados los valores de los parámetros k_{ij} , estos se pueden utilizar para la predicción de las condiciones de equilibrio en sistemas multicomponentes. Volpicelli G. (30) reporta observaciones experimentales para el ELV de la mezcla ternaria compuesta por acilonitrilo(1)-acetonitrilo(2)-agua(3); la predicción del ELV es apropiada como se muestra en la tabla XI, en las que se reportan algunos de los datos.

En el apéndice B se encuentran los resultados obtenidos de la regresión de los datos experimentales de las cinco mezclas binarias con la regla de Sandoval-Vera.

SISTEMA HCN(1)-H₂O(2)

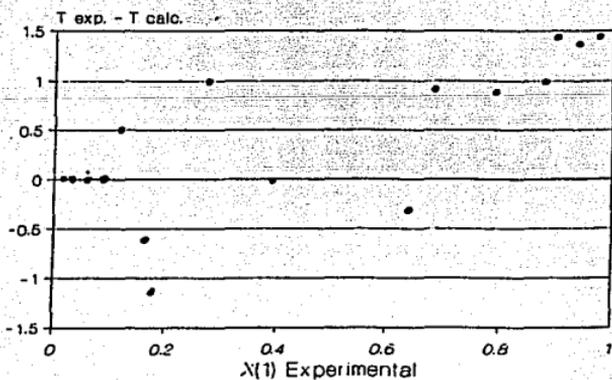
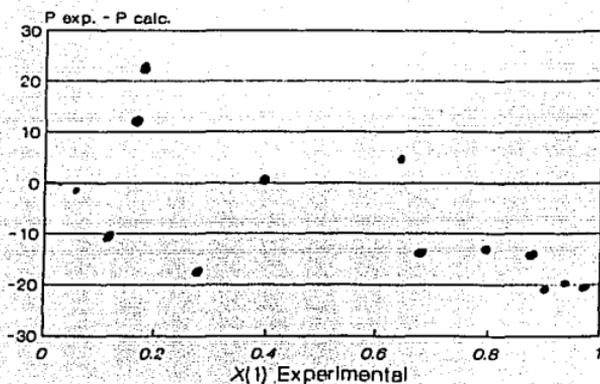


FIGURA 3.5

SISTEMA HCN(1)-H₂O(2)

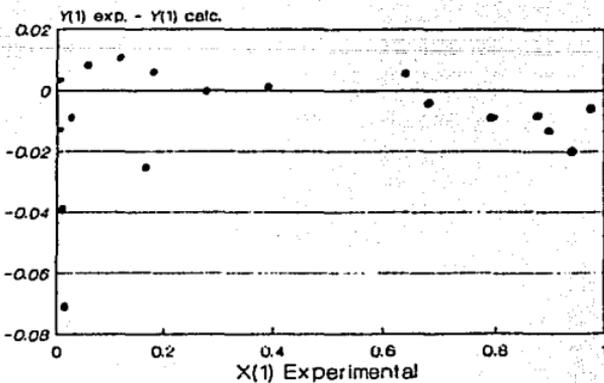
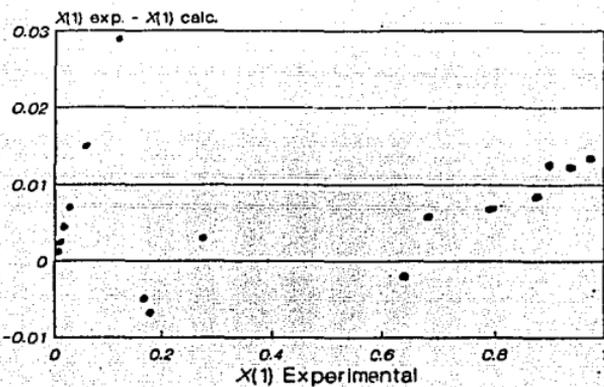
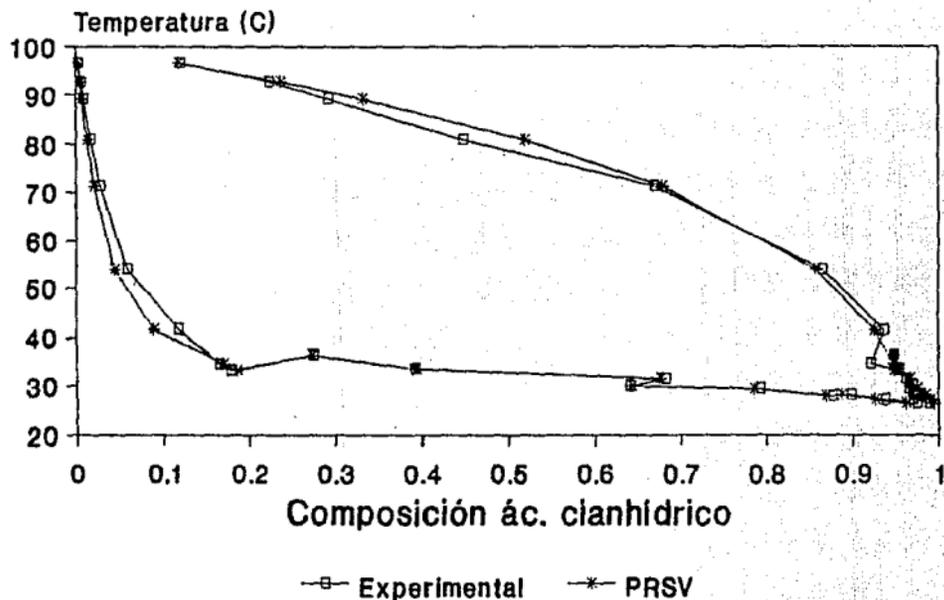


FIGURA 3.6

SISTEMA HCN(1)-H₂O(2)

DIAGRAMA DE TEMPERATURA vs. COMPOSICION



PRESION 1 atm

FIGURA 3.7

TABLA XI

Sistema: Acilonitrilo(1)-Acetonitrilo(2)-Agua(3)

Volpicelli G. (1967)

DATOS EXPERIMENTALES						PRSV		
P = 1 atm.								
T(K)	x(1)	x(2)	x(3)	y(1)	y(2)	T(K)	y(1)	y(2)
350.25	0.065	0.842	0.093	0.076	0.742	350.73	0.0823	0.7867
350.05	0.300	0.070	0.900	0.380	0.262	348.98	0.3429	0.2781
349.15	0.080	0.422	0.490	0.154	0.530	350.04	0.1233	0.5204
349.15	0.100	0.300	0.600	0.235	0.442	349.52	0.2133	0.4176
347.15	0.180	0.412	0.398	0.253	0.423	348.40	0.2857	0.4081
347.15	0.329	0.471	0.200	0.353	0.402	347.78	0.3882	0.3899
345.65	0.400	0.300	0.300	0.452	0.242	345.84	0.4757	0.2274
344.55	0.630	0.180	0.210	0.582	0.111	344.01	0.5995	0.1084
347.25	0.827	0.132	0.041	0.814	0.098	347.59	0.7551	0.1233
345.45	0.765	0.143	0.092	0.696	0.080	345.57	0.6775	0.1151

3.3 Estimación de los Parámetros de Interacción Binarios para el Sistema Acetonitrilo-Acido Cianhídrico.

Como no se dispone de los valores experimentales del equilibrio líquido-vapor para el sistema binario acetonitrilo-ácido cianhídrico y para evitar asignar valores nulos de los parámetros de interacción correspondientes a dicho sistema, se procedió a trazar una gráfica utilizando los valores de los coeficientes de interacción binarios k_{ij} obtenidos en los ajustes de los datos experimentales con la regla de Sandoval y Vera, de las mezclas binarias que forman el ácido cianhídrico (1) con el H_2O , C_2H_5N y C_4H_5N , y los sistemas que forma el acetonitrilo (1) con H_2O y C_2H_5N contra la relación de los volúmenes críticos ($V_{c(2)}/V_{c(1)}$) de las sustancias. Lo anterior está basado en la correlación propuesta por Plocker, Knapp y Prausnitz [16], donde el parámetro de interacción k_{ij} se hace función de la relación de volúmenes críticos, para la familia de hidrocarburos.

Para una relación de volúmenes críticos entre 1 y 3, la correlación es prácticamente lineal. En la figura 3.8 se muestra las parejas utilizadas para generar la correlación y los resultados de los parámetros buscados para la pareja ácido cianhídrico(1)-acetonitrilo(2).

$$k_{12} = -0.05390$$

$$k_{21} = -0.08940$$

TABLA XII

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[1 - \frac{(k_{ij} + k_{ji})}{2} - \frac{(k_{ij} - k_{ji})}{2} (x_i - x_j) \right]$$

Sistema	Parametro de interaccion	S
HCN(1) - C3H3N(2)	$k_{12} = -0.06739+/-0.01044$ $k_{21} = -0.01080+/-0.01200$	15.916
C3H3N(1) - H2O(2)	$k_{12} = 0.04450+/-0.01105$ $k_{21} = -0.19196+/-0.01709$	12.773
C3H3N(1) - C2H3N(2)	$k_{12} = 0.02730+/-0.00305$ $k_{21} = -0.00694+/-0.00304$	9.072
C2H3N(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.07253+/-0.00573$ $k_{21} = -0.22324+/-0.00360$	17.683
HCN(1) - H2O(2)	$k_{12} = -0.14666+/-0.00790$ $k_{21} = -0.21073+/-0.00592$	22.837
HCN(1) - C2H3N(2)	$k_{12} = -0.05390$ $k_{21} = -0.08940$	—

CAPITULO IV

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION

4.1 Método y Secuencia

En el capítulo III se determinó que la regla de mezclado de dos parámetros de Sandoval y Vera, con la ecuación PRSV, es la que mejor correlacionó los datos experimentales ELV de las mezclas binarias estudiadas. Utilizando este modelo, se procedió a efectuar la simulación de algunos equipos de separación líquido-vapor. En este capítulo se presenta el tipo de simulador empleado y los resultados obtenidos en cada caso.

4.2 Simulación de Procesos.

No es objetivo de este trabajo describir los fundamentos y características de un simulador de equipos y procesos, por lo que se recomienda al lector interesado en el tema consultar el trabajo realizado por Guadarrama y Morones(7). Aquí sólo se presentan las definiciones de interés.

La simulación de un proceso químico es la actividad mediante la cual se busca representar el comportamiento de dicho proceso utilizando modelos matemáticos, bajo ciertas condiciones y alcances definidos. La simulación se divide en dos tipos: La simulación en estado estacionario y La simulación dinámica. La

primera trata el comportamiento de un proceso a régimen permanente, mientras que la segunda se aplica al comportamiento de un proceso en el arranque, paro o condiciones de emergencia.

La simulación de equipos en estado estacionario presenta cuatro ramificaciones que son: La simulación simple, la simulación de procesos con corrientes de recirculación, la simulación controlada y optimización.

El simulador utilizado en este estudio fué el HYSIM (propiedad del Departamento de Ingeniería Química de la División de Estudios de Posgrado Facultad de Química), el que maneja la técnica de simulación simultánea modular; siendo sus principales ventajas:

a) Cuenta con dos niveles de cómputo en los que se absorben todos los ciclos iterativos que pudiera presentar cualquier problema de simulación, lo que reduce considerablemente el tiempo de cómputo.

b) El Jacobiano aproximado a nivel proceso es mucho más pequeño, por lo que la capacidad de memoria requerida es menor.

4.3 Descripción de la Sección de Purificación del Proceso de Obtención del Acrilonitrilo.

Se procedió a efectuar la simulación simple, en estado estacionario, de las torres de destilación DA-106 y DA-107 que

conforman la sección de purificación del proceso de obtención del acrilonitrilo con que cuenta Petróleos Mexicanos en sus instalaciones de Tula, Hidalgo, la cual es una adaptación hecha por la compañía japonesa Nigata Engineering Co., del proceso desarrollado por Standard Oil Company of Ohio. Para una descripción más detallada de dicho proceso se recomienda consultar la tesis de Hidalgo y Ortega (9). A continuación se describe brevemente dicha sección:

La corriente que proviene de la columna de recuperación (sección de recuperación) contiene una mezcla de acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua. Esta corriente se alimenta a una columna llamada de cabezas (DA-106), de la que se obtienen tres corrientes, a saber:

a) Por el domo se extrae una corriente compuesta principalmente por ácido cianhídrico y una pequeña cantidad de agua, la que se envía al incinerador de la sección de tratamiento de desperdicios, una vez que ha sido condensada.

b) Lateralmente se extrae una mezcla de acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua, la que se alimenta a la columna de apagado de la sección de recuperación.

c) En el fondo se obtiene una corriente rica en acrilonitrilo con una pequeñísima cantidad de agua que se suministra a la columna de producto final (DA-107).

De la columna DA-107 se obtiene nuevamente tres corrientes: Por el domo se tiene una corriente compuesta por acrilonitrilo y agua, que se envia a la corriente de alimentación de la columna de recuperación. De la parte inferior se obtiene una corriente de acrilonitrilo que alimenta a la columna de apagado en la sección de recuperación; mientras que se extrae lateralmente la corriente media compuesta por acrilonitrilo producto que se envia a un tanque de almacenamiento (ver figura 4.1).

Se realizó la simulación de ambas columnas utilizando los parámetros de interacción binarios reportados en la tabla XII del capítulo III y se consideró una eficiencia del 100% en las etapas, ya que no se contaba con los datos de diseño de dichos equipos. Los datos suministrados al HYSIM tanto de las corrientes de alimentación como de las torres estan basados en los datos del proceso de Tula.

A continuación, se describirá cada una de las torres, así como los resultados obtenidos con el simulador.

4.4 Columna DA-106.

La función de esta columna; también denominada como la columna de cabezas, es la de separar el ácido cianhídrico del acrilonitrilo y el agua. Consta de sesenta y dos etapas, un condensador y un rehervidor, en la figura 4.2 se muestra el esquema que corresponde a dicha torre.

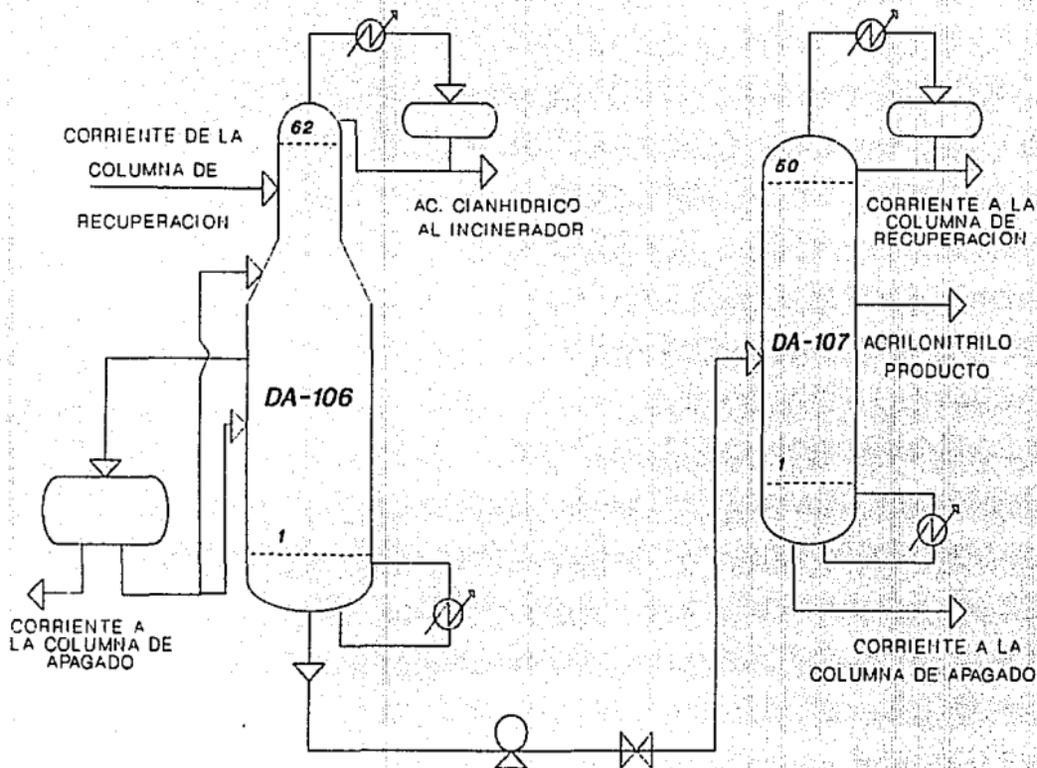


FIGURA 4.1

SECCION DE PURIFICACION DEL PROCESO DE OBTENCION DEL ACRILONITRILLO

El archivo de datos de esta columna está contenido en la tabla XIII. Como se puede observar el número de platos es de sesenta y cuatro; es decir, el condensador y el rehervidor cuentan como una etapa cada uno; el condensador (EA-118) se encuentra a una presión de 129.759 Kpa a una temperatura de 29°C en tanto que el rehervidor (EA-116) está a 168.991 Kpa y 90°C.

Las alimentaciones (corrientes 15, 26 y 27) se introducen por los platos 21, 36 y 39 respectivamente, mientras que se tiene una extracción lateral en el plato 38 con un flujo de líquido de 37838 Kg/hr, el producto del domo es líquido con un flujo de 940 Kg/hr; la relación de reflujo es de 3.795. Las corrientes de los productos son: 23 para la corriente del domo, 25 para la extracción lateral de la etapa 38 y 29 para la corriente de los fondos.

ESTA TESIS DE BEBE
COMO SE LA POLARIZAN

FIGURA 4.2
COLUMNA DE CABEZAS

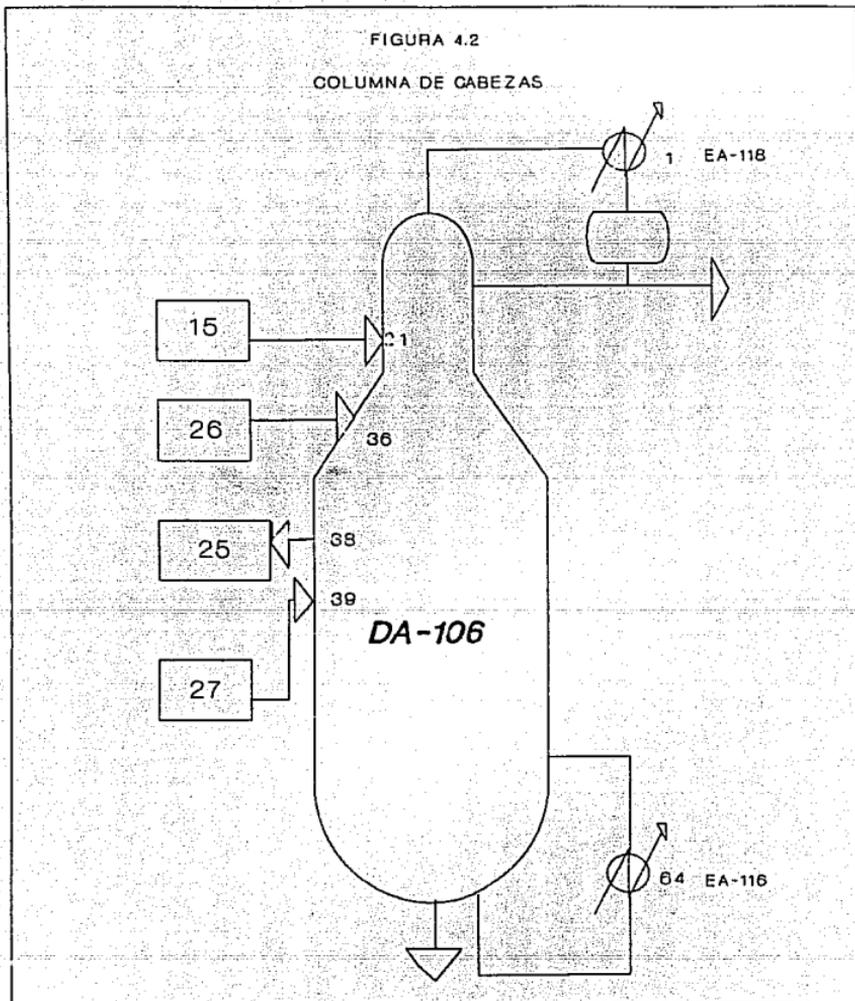


TABLA XIII
Especificaciones de la Columna DA-100

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNAM -Facultad de Quimica

Date: 9/10/06 Version: C1.15 Case Name: A:\DA-100.SIM
 Time: 11:02:47 Prop. Fkg: PRESV Column Name: DA-100

++++ Column Input +++++

Number of Stages	64		
Stage 1 Pressure	129.759	Kpa	
Stage 64 Pressure	168.931	Kpa	
Stage 1 Temperature	29.000	C	
Stage 64 Temperature	30.000	C	
Feed stream 15 enters on stage	11		
Feed stream 16 enters on stage	30		
Feed stream 17 enters on stage	39		
Side Liquid draw from stage 1 to stream 23	Estimated Flow	940.0000	
Side Liquid draw from stage 38 to stream 25	Estimated Flow	37838.0000	
Side Exchanger on stage 1 is energy stream	EA-118		
Side Exchanger on stage 64 is energy stream	EA-116		
Overhead vapour product goes to stream	NO		
Bottom liquid product goes to stream	IP		
Damping Factor is	0.50000		

Specifications

- 1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 0.0000E+00 Kg/h
- 2: Flow of the stage 1 Side Liquid is to be 940.000 Kg/h
- 3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 3.795
- 4: Flow of the stage 38 Side Liquid is to be 37838.00 Kg/h

Las condiciones de las corrientes de alimentación, denominadas 15, 26 y 27 se muestran en la tabla XIV; en donde la corriente 15 se introduce a la torre a 210.6 Kpa y 60°C, mientras que las corrientes 26 y 27 están a la misma presión que la 15 pero a una temperatura de 40°C. También se tabulan los flujos, las entalpías y composiciones de cada una de ellas.

TABLA XIV
Corrientes de Alimentación de la Columna DA-106

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNAM - Facultad de Química
 Date 01/06/06 Version C1.15 Case Name A:DA-106.SIM
 Time 11:10:35 Prop Pkg PRSV Column Name DA-106

+++ Computed Results +++

Reflux Ratio 3.79500

Feed Conditions

Feed Stream Name	15	26	27
Enterz on stage	21	36	39
Liquid Fraction	1.0000	1.0000	1.0000
Temperature - C	60.00	40.00	40.00
Pressure - kpa	210.00	210.50	210.50
Flowrate - kgmole/h	202.96	454.46	372.54
Enthalpy - J/h	-3585468.7	-9930797.4	-8141157.7
Acrylonitril - Mole Frac	0.6537	0.7634	0.7634
H2O - Mole Frac	0.1742	0.2203	0.2204
HCN - Mole Frac	0.1721	0.0163	0.0162

Las condiciones de los productos que proporciona el simulador se encuentran reportados en la tabla XV; en esta tabla, se observa que el producto del domo es una corriente líquida que sólo contiene ácido cianhídrico a 129.76 Kpa y 32.06°C, en el plato 38 se tiene como producto una mezcla ternaria a 152.8 Kpa y 79.88°C mientras que por el fondo se obtiene un líquido formado por acrilonitrilo a 168.99 Kpa y 95.35°C.

TABLA XV
Productos Columna DA-106

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNAM -Facultad de Química

Date 9/10/06 Version C1.15 Case Name AIDA-106.SIM
Time 11:11:23 Prop Pkg PRSV Column Name DA-106

++++ Products +++++

Leaving from stage Product Phase	1 Vapour	1 Liquid	38 Liquid
Temperature - C	32.06	32.06	79.88
Pressure - kpa	129.76	129.76	152.80
Acrylonitril - Mole Frac	0.000000	0.000000	0.732285
H2O - Mole Frac	0.000000	0.000000	0.251968
HClN - Mole Frac	1.000000	1.000000	0.015726
Total Flow - Kgmole/h	0.00	34.78	863.51

Leaving from stage Product Phase	64 Liquid
Temperature - C	95.35
Pressure - kpa	168.99
Acrylonitril - Mole Frac	1.000000
H2O - Mole Frac	0.000000
HClN - Mole Frac	0.000000
Total Flow - Kgmole/h	131.67

En la tabla XVI se presenta el perfil de presión, temperatura, flujos de vapor y líquido; así como se indican las etapas tanto de las alimentaciones como de las extracciones. En la tabla XVII se muestra el perfil de propiedades tanto del vapor como de la fase líquida y finalmente se presenta el perfil de composiciones de las sustancias para ambas fases en la tabla XVIII.

En las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 se trazan las graficas de los perfiles de temperatura, flujo de las dos fases, composición del líquido y la del vapor.

En la tabla XIX se comparan los resultados obtenidos del simulador con los datos de la planta de acrilonitrilo de Tula, se observa que hay una aproximación relativa entre los resultados del HYSIM y los correspondientes al proceso; esto quizá se deba a que se consideraron todas las etapas como ideales, por otro lado es posible considerar que la ecuación de estado PRSV y la regla de mezclado de Sandoval y Vera producen resultados satisfactorios.

4.5 Columna DA-107

También llamada como la columna de producto, tiene como función eliminar el agua del acrilonitrilo para obtener a esté como producto. Esta columna de destilación binaria posee cincuenta etapas, además de un condensador y un rehervidor, cuyo esquema se presenta en la figura 4.7

TABLA XVI
Perfil de Temperatura, Presión y Flujo Columna DA-100

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to HANM - Facultad de Química

Date: 21/06/06 Version: C1.15 Case Name: DA100-SIM
 Time: 11:13:25 Prop. Pkg: PRSV Column Name: DA-100

**** Stage Variables ****

Stg. No.	Temp. (°C)	Temp. (°F)	Flow Rate (kmol/h)	Flow Rate (lbmol/h)	Flow Rate (kmol/h) (trans)	Flow Rate (lbmol/h)
1	172.0	321.1	132.0		34.8 L	4.357
2	170.4	322.2	132.0	166.6		
3	171.0	322.3	132.0	166.6		
4	171.6	322.5	132.0	166.6		
5	172.2	322.6	132.0	166.6		
6	172.3	322.7	132.0	166.6		
7	173.5	322.9	132.0	166.6		
8	174.1	323.0	132.0	166.6		
9	174.7	323.1	132.0	166.6		
10	175.4	323.5	132.0	166.6		
11	176.0	323.4	132.0	166.6		
12	176.6	323.5	132.0	166.6		
13	177.7	323.7	132.0	166.6		
14	177.7	323.6	131.9	166.6		
15	177.5	323.2	131.2	166.7		
16	177.1	322.6	127.6	166.7		
17	172.7	309.3	120.5	162.6		
18	140.3	46.6	114.6	155.3		
19	141.0	56.1	111.6	149.3		
20	141.6	61.7	110.5	146.4		
21	142.2	67.6	105.3	145.3	203.0	
22	142.3	68.6	104.4	152.1		
23	142.5	68.9	105.5	157.2		
24	144.1	68.3	105.5	157.3		
25	144.7	68.6	105.5	157.3		
26	145.1	67.8	105.5	157.4		
27	145.3	67.4	105.5	157.4		
28	145.8	68.0	105.5	157.3		
29	147.1	69.9	105.4	157.3		
30	147.1	69.4	105.3	157.1		
31	148.4	71.2	105.2	157.1		
32	149.1	72.7	105.2	157.0		
33	149.7	74.3	105.2	157.0		
34	150.3	75.9	105.4	157.1		
35	150.3	77.3	105.6	157.3		
36	151.6	76.9	106.4	157.6	454.5	
37	152.2	77.2	106.7	143.6		665.3 L
38	152.5	78.9	4.3	244.3		
39	153.4	81.2	448.3	245.2	372.5	
40	154.0	82.9	446.6	216.6		
41	154.7	86.1	447.2	215.2		
42	155.3	90.9	446.6	215.6		
43	155.4	92.1	443.4	216.9		
44	156.5	92.5	443.5	217.7		
45	157.2	92.8	450.0	219.1		
46	157.8	92.9	450.1	218.2		
47	158.4	93.1	450.2	218.4		
48	158.9	93.1	450.4	218.6		
49	159.7	92.4	450.5	218.7		
50	160.3	92.5	450.6	218.6		
51	160.9	93.6	450.8	218.9		
52	161.5	93.6	450.9	219.1		
53	162.1	93.9	451.0	219.2		
54	162.8	94.0	451.1	219.3		
55	163.4	94.2	451.3	219.5		
56	164.0	94.3	451.4	219.6		
57	164.4	94.4	451.5	219.7		
58	165.1	94.6	451.6	219.6		
59	165.3	94.7	451.8	220.0		
60	165.5	94.8	451.9	220.1		
61	167.1	95.0	452.0	220.2		
62	167.7	95.1	452.1	220.3		
63	168.4	95.2	452.3	220.5		
64	168.6	95.4		220.6	131.7 L	4.766

TABLE XVII
 Perfil de Propiedades de la Fase Vapor Columna DA-100

H. E. Hines, Process Simulation, Inc. - Licensee for 1946-1950, United States of America

Date: 01/05/65 Original: 01/15/65 L. H. Hines, Process Simulation, Inc.
 Time: 11:10:19 From: PLS PR50 Draw: Hines 100-100

1946 Physical Properties VIII

Vapor Leaving From Each Stage

Stage No.	Mole Wt.	Flow Rates		Temp., °F	Pressure, mm.	Stage
		kg/hr	mol/hr			
1	27.03	0.00	0.000	1.41	0.608	0.024
2	27.03	4507.26	3143.747	1.43	0.608	0.024
3	27.03	4507.44	3129.968	1.44	0.605	0.024
4	27.03	4507.60	3116.276	1.45	0.605	0.024
5	27.03	4507.75	3102.643	1.45	0.603	0.025
6	27.03	4507.87	3089.030	1.46	0.600	0.025
7	27.03	4508.00	3075.543	1.47	0.597	0.025
8	27.03	4508.13	3062.063	1.47	0.593	0.025
9	27.03	4508.25	3048.564	1.48	0.591	0.025
10	27.03	4508.36	3035.075	1.48	0.588	0.025
11	27.03	4508.52	3021.581	1.49	0.585	0.025
12	27.03	4508.67	3008.057	1.50	0.581	0.025
13	27.03	4508.71	2994.573	1.50	0.577	0.025
14	27.03	4508.85	2981.067	1.51	0.574	0.025
15	27.03	4508.97	2967.575	1.51	0.571	0.025
16	27.03	4473.66	2954.060	1.51	0.674	0.025
17	27.10	4405.95	2937.216	1.50	0.577	0.024
18	28.00	4341.95	2920.216	1.50	0.672	0.024
19	28.73	4440.93	2913.942	1.50	0.553	0.024
20	28.61	4327.86	2907.048	1.50	0.546	0.024
21	33.25	4330.15	2900.523	1.73	0.543	0.024
22	33.27	5236.74	3607.609	1.73	0.643	0.024
23	33.63	5336.21	3706.311	1.73	0.635	0.024
24	33.30	5240.63	3607.053	1.70	0.624	0.024
25	33.42	5256.14	3627.347	1.70	0.624	0.024
26	33.52	5274.93	3649.233	1.70	0.621	0.024
27	33.67	5292.93	3673.530	1.70	0.621	0.024
28	33.86	5309.93	3699.718	1.70	0.621	0.024
29	34.17	5374.00	3744.817	1.70	0.621	0.024
30	34.57	5434.00	3790.316	1.69	0.621	0.024
31	35.10	5511.71	3850.315	1.69	0.621	0.024
32	35.30	5543.93	3881.814	1.69	0.621	0.024
33	36.50	5706.27	4044.571	1.69	0.621	0.024
34	37.20	5854.99	4207.564	1.69	0.621	0.024
35	38.00	5476.31	3840.560	2.03	0.622	0.024
36	38.73	4182.72	2844.427	2.03	0.509	0.024
37	38.89	4804.91	3344.950	2.03	0.512	0.024
38	39.30	5014.23	3524.371	2.03	0.510	0.024
39	40.53	4935.30	3452.137	2.03	0.510	0.024
40	43.50	4750.67	3368.426	2.04	0.513	0.024
41	43.14	4617.96	3287.732	2.05	0.505	0.024
42	51.43	4004.93	2804.343	2.04	0.477	0.024
43	51.40	4062.49	2845.644	2.03	0.477	0.024
44	51.89	4023.67	2811.710	2.03	0.462	0.024
45	51.93	4020.27	2807.352	2.03	0.462	0.024
46	51.95	4020.71	2807.476	2.03	0.460	0.024
47	51.96	4020.16	2806.802	2.03	0.458	0.024
48	51.96	4020.51	2807.127	2.03	0.454	0.024
49	51.96	4021.48	2807.482	2.00	0.454	0.024
50	51.96	4021.34	2807.586	2.00	0.454	0.024
51	51.96	4021.10	2807.475	2.00	0.452	0.024
52	51.96	4021.52	2807.485	2.00	0.452	0.024
53	51.96	4023.52	2807.947	2.00	0.455	0.024
54	51.96	4043.21	2811.141	2.00	0.455	0.024
55	51.96	4051.67	2810.666	2.00	0.455	0.024
56	51.96	4051.53	2810.771	2.00	0.455	0.024
57	51.96	4050.57	2809.702	2.00	0.455	0.024
58	51.96	4047.91	2806.610	2.00	0.455	0.024
59	51.96	4046.43	2805.045	2.01	0.456	0.024
60	51.96	4045.04	2803.494	2.01	0.457	0.024
61	51.96	4023.04	2803.597	2.01	0.457	0.024
62	51.96	4044.23	2806.433	2.00	0.457	0.024
63	51.96	4700.42	3268.222	1.99	0.457	0.024
64	51.96	4701.41	3269.174	1.99	0.457	0.024

TABLE XVII cont.
 Perfil de Propiedades de la Fase Líquida Columna DA-100

Liquid Leaving From Each Stage

Stage No.	Mole % C ₂ H ₆	Flow Rates lb/hr	Temp °F	Pressure psia	Enthalpy Btu/lb	Density lb/ft ³
1	27.00	3567.77	61.13	875.91	61.66	61.64
2	27.00	3567.45	61.13	875.77	61.66	61.64
3	27.00	3567.61	61.13	875.21	61.66	61.64
4	27.00	3567.74	61.13	875.00	61.66	61.64
5	27.00	3567.88	61.13	874.33	61.66	61.64
6	27.00	3568.01	61.13	873.75	61.66	61.64
7	27.00	3568.14	61.13	873.04	61.66	61.64
8	27.00	3568.27	61.13	872.44	61.66	61.64
9	27.00	3568.40	61.13	871.85	61.66	61.64
10	27.00	3568.53	61.13	871.21	61.66	61.64
11	27.00	3568.61	61.13	870.56	61.66	61.64
12	27.00	3568.50	61.13	870.00	61.66	61.64
13	27.00	3568.58	61.13	870.44	61.66	61.64
14	27.00	3568.67	61.13	870.01	61.66	61.64
15	27.00	3568.67	61.13	870.07	61.66	61.64
16	27.12	3569.86	59.90	870.15	61.64	61.63
17	26.26	3407.36	59.11	870.15	61.67	61.63
18	26.61	3568.56	59.29	869.64	61.67	61.63
19	26.94	3617.93	58.50	869.47	61.65	61.63
20	26.21	3568.15	58.21	869.46	61.66	61.63
21	26.63	1200.75	17.22	720.57	61.53	61.62
22	26.76	1201.21	17.22	720.61	61.53	61.62
23	26.72	1202.60	17.21	720.74	61.53	61.62
24	26.76	1203.15	17.21	720.55	61.53	61.62
25	26.80	1203.81	17.20	720.45	61.53	61.62
26	26.87	1204.48	17.20	720.12	61.53	61.62
27	26.97	1204.83	17.20	720.15	61.53	61.62
28	26.11	1007.00	17.22	720.63	61.53	61.62
29	26.21	1318.25	17.22	720.52	61.53	61.62
30	26.57	1344.73	17.20	720.41	61.53	61.62
31	26.88	1324.60	17.20	721.02	61.53	61.62
32	26.25	1341.23	17.21	720.55	61.53	61.62
33	26.67	1353.73	17.21	720.37	61.53	61.62
34	26.96	1365.26	17.21	720.60	61.53	61.62
35	27.33	1378.44	17.20	720.64	61.52	61.62
36	26.40	1277.61	17.20	720.65	61.53	61.62
37	26.44	1704.24	16.99	721.05	61.53	61.62
38	26.37	1367.54	16.99	720.96	61.53	61.62
39	26.25	2677.94	16.98	720.76	61.53	61.62
40	26.53	2115.76	16.98	720.56	61.53	61.62
41	26.77	2114.72	16.98	720.26	61.53	61.62
42	26.85	2119.23	16.98	720.71	61.53	61.62
43	26.94	2120.41	16.98	720.85	61.53	61.62
44	26.67	2124.00	16.97	721.27	61.53	61.62
45	26.95	2121.44	16.97	721.09	61.53	61.62
46	26.96	2122.75	16.97	721.78	61.53	61.62
47	26.96	2123.05	16.97	721.64	61.53	61.62
48	26.96	2123.22	16.97	721.41	61.53	61.62
49	26.96	2123.05	16.97	721.26	61.53	61.62
50	26.96	2121.64	16.97	721.09	61.53	61.62
51	26.96	2121.56	16.97	721.85	61.53	61.62
52	26.96	2120.24	16.97	721.77	61.53	61.62
53	26.96	2121.94	16.97	721.47	61.53	61.62
54	26.96	2123.61	16.97	721.46	61.53	61.62
55	26.96	2124.27	16.97	721.31	61.53	61.62
56	26.96	2125.11	16.97	721.15	61.53	61.62
57	26.96	2125.54	16.97	721.00	61.53	61.62
58	26.96	2126.36	16.97	720.84	61.53	61.62
59	26.96	2127.17	16.97	720.68	61.53	61.62
60	26.96	2127.97	16.97	720.53	61.53	61.62
61	26.96	2128.47	16.97	720.38	61.53	61.62
62	26.96	2129.16	16.97	720.23	61.53	61.62
63	26.96	2129.85	16.97	720.08	61.53	61.62
64	26.96	2130.74	16.95	719.93	61.53	61.62

TABLA XVIII
Perfil de Composiciones de la Fase Vapor Columna DA-106

Hyprotech's Process Simulator HySIM - Licensed to UNAM -Facultad de Quimica

Date 9/10/06 Version C1.15 Case Name A1A-106.SIM
 Time 11:26:26 Prop Pkg PRSV Column Name DA-106

**** Composition Profile ****

Vapour Phase (Mole Frac)

AcryloNitril

0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000005
0.000077	0.001119	0.012618	0.067102	0.160272	0.249493	0.320581
0.321656	0.323213	0.325477	0.328771	0.333554	0.340456	0.350302
0.364908	0.382842	0.407289	0.437287	0.471255	0.506145	0.538594
0.569270	0.580605	0.596086	0.635852	0.725833	0.858286	0.947101
0.983077	0.994864	0.998464	0.999542	0.999863	0.999959	0.999988
0.999996	0.999999	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
1.000000						

H2O

0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000001	0.000003	0.000015	0.000069	0.000316
0.001452	0.005646	0.028464	0.086061	0.157800	0.211801	0.235419
0.236078	0.237610	0.238340	0.240243	0.242958	0.246797	0.252141
0.259400	0.263924	0.280838	0.294830	0.310027	0.325097	0.338423
0.345598	0.350251	0.354872	0.339273	0.262880	0.136844	0.051009
0.016240	0.004896	0.001452	0.000429	0.000126	0.000037	0.000011
0.000003	0.000001	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000						

HCN

1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
1.000000	1.000000	0.999999	0.999997	0.999985	0.999931	0.999675
0.998471	0.992234	0.958918	0.846837	0.681928	0.538706	0.444000
0.442266	0.439777	0.436184	0.430986	0.423488	0.412747	0.397557
0.376512	0.348234	0.311873	0.267882	0.218717	0.168758	0.122983
0.085133	0.069144	0.049041	0.024875	0.011287	0.004870	0.001893
0.000683	0.000240	0.000084	0.000029	0.000010	0.000004	0.000001
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000						

TABLA XVIII cont.
Perfil de Composiciones de la Fase Líquida Columna DA-100

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNAM -Facultad de Química

Date 9/10/06 Version C1.15 Case Name A:DA-106.SIM
 Time 11:26:25 Prop Pkg PRSV Column Name DA-106

*** Composition Profile ***

Liquid Phase (Mole Frac)

Acrylonitril

0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.001416	0.016052	0.086468	0.208931	0.327242	0.421507	0.563187
0.563886	0.564933	0.566489	0.568778	0.572110	0.576886	0.580590
0.592712	0.604586	0.619121	0.635531	0.652336	0.667925	0.682642
0.716897	0.721172	0.732285	0.740639	0.746043	0.749275	0.751844
0.936369	0.938914	0.939676	0.939903	0.939971	0.939991	0.939997
0.999999	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
1.000000						

H2O

0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000001	0.000004	0.000019	0.000087	0.000399	0.001834
0.008409	0.036209	0.110893	0.205709	0.277805	0.309534	0.222725
0.229178	0.223804	0.224746	0.226060	0.227916	0.230497	0.234001
0.238996	0.244340	0.251086	0.258420	0.265711	0.272188	0.275721
0.284935	0.286300	0.291988	0.295669	0.296522	0.295992	0.291174
0.003461	0.001027	0.000307	0.000059	0.000026	0.000008	0.000002
0.000001	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000						

HCN

1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
1.000000	0.999999	0.999996	0.999981	0.999913	0.999595	0.998068
0.999172	0.947739	0.802633	0.585360	0.394953	0.268959	0.214087
0.212936	0.211243	0.208765	0.205162	0.199974	0.192616	0.182409
0.168693	0.151074	0.129793	0.106049	0.081953	0.059887	0.041637
0.028166	0.022528	0.015726	0.007972	0.003435	0.001333	0.000483
0.000170	0.000059	0.000021	0.000007	0.000003	0.000001	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000						

TABLA XIX

COLUMNNA DA-106

DDMO

	Simulador	Tula
Temperatura (C)	32.060	29.000
X(acrilonitrilo)	0.0000	0.0000
X(ac. cianhidrico)	1.0000	0.9936
X(agua)	0.0000	0.0064
Flujo Kgmol/hr.	34.780	34.855

EXTRACCION LATERAL

	Simulador	Tula
Temperatura (C)	79.880	80.000
X(acrilonitrilo)	0.7322	0.7328
X(ac. cianhidrico)	0.0157	0.0158
X(agua)	0.2519	0.2514
Flujo Kgmol/hr.	863.51	863.06

FONDO

	Simulador	Tula
Temperatura (C)	95.350	90.000
X(acrilonitrilo)	1.0000	0.9970
X(ac. cianhidrico)	0.0000	0.0000
X(agua)	0.0000	0.0030
Flujo Kgmol/hr.	131.67	131.983

PERFIL DE TEMPERATURA COLUMN DA-106

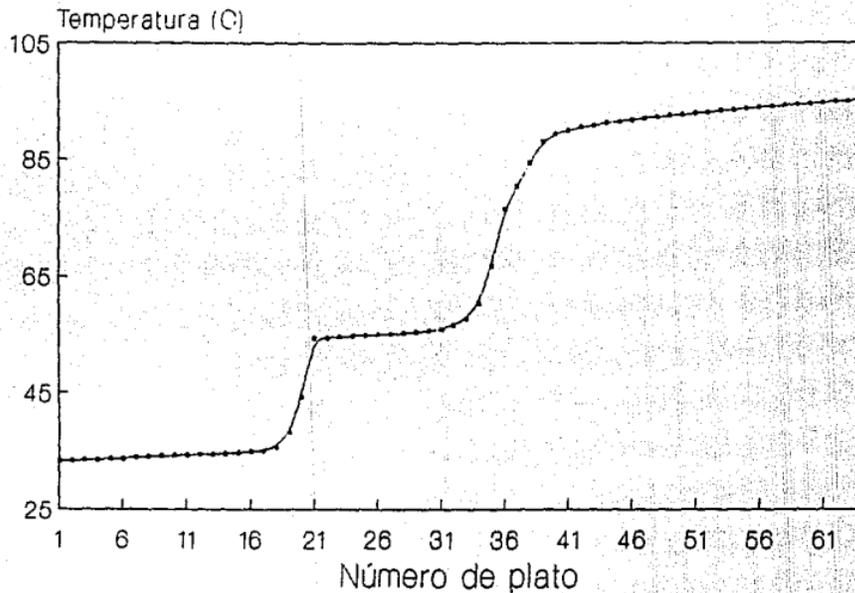


FIGURA 4.3

PERFIL DE FLUJO COLUMNA DA-106

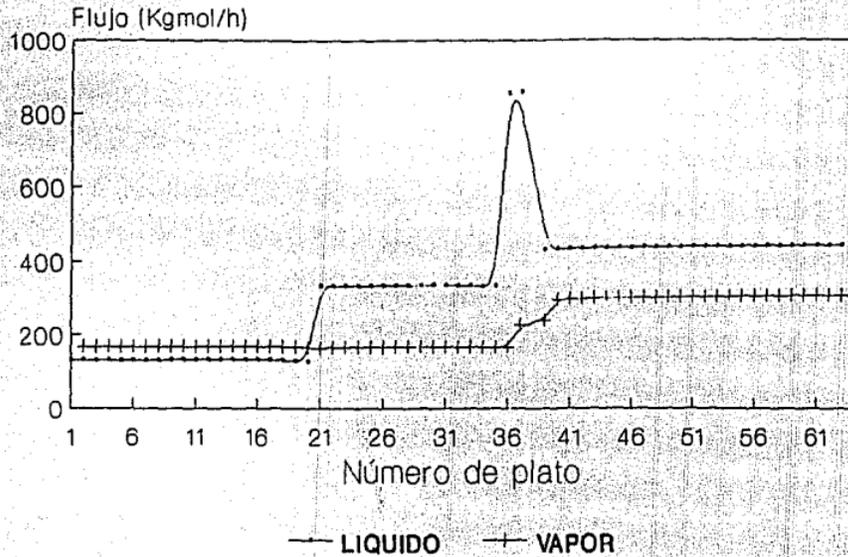


FIGURA 4.4

PERFIL COMPOSICION VAPOR COLUMNA DA-106

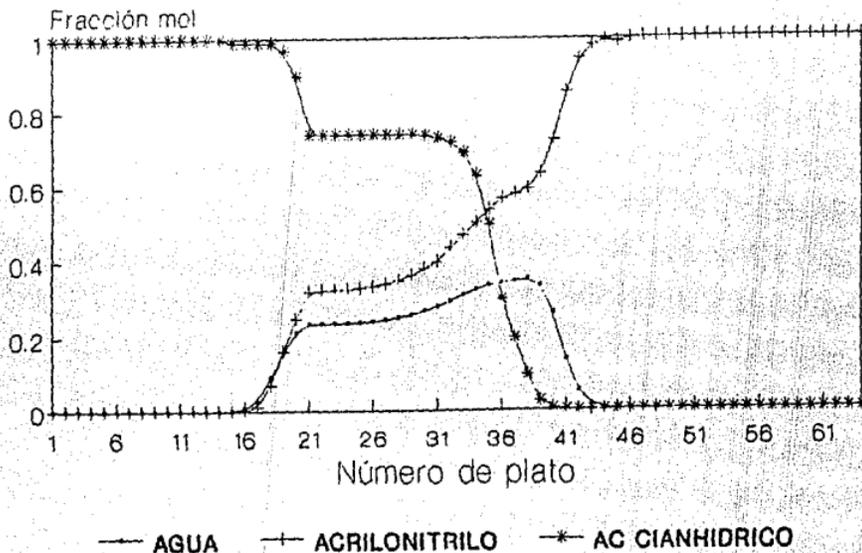


FIGURA 4.5

PERFIL COMPOSICION LIQUIDO COLUMNA DA-106

93

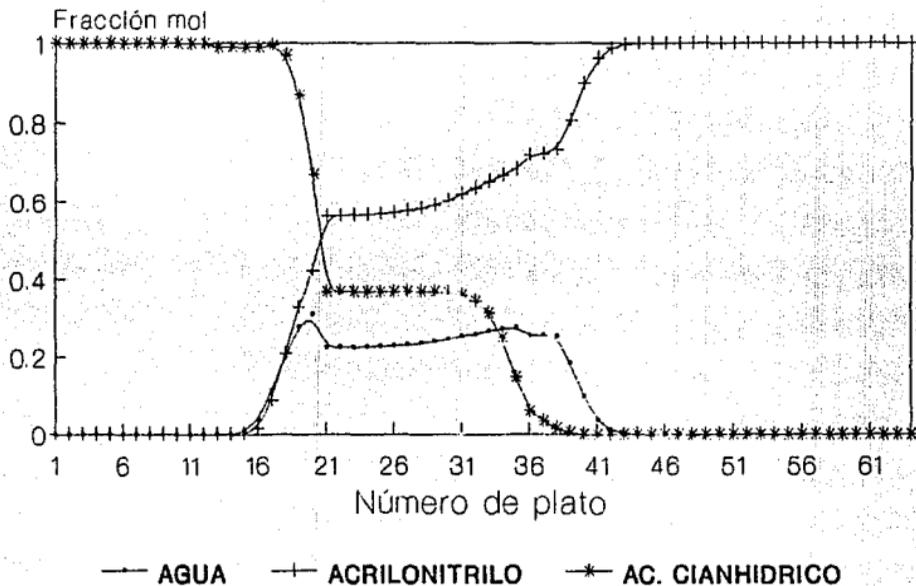
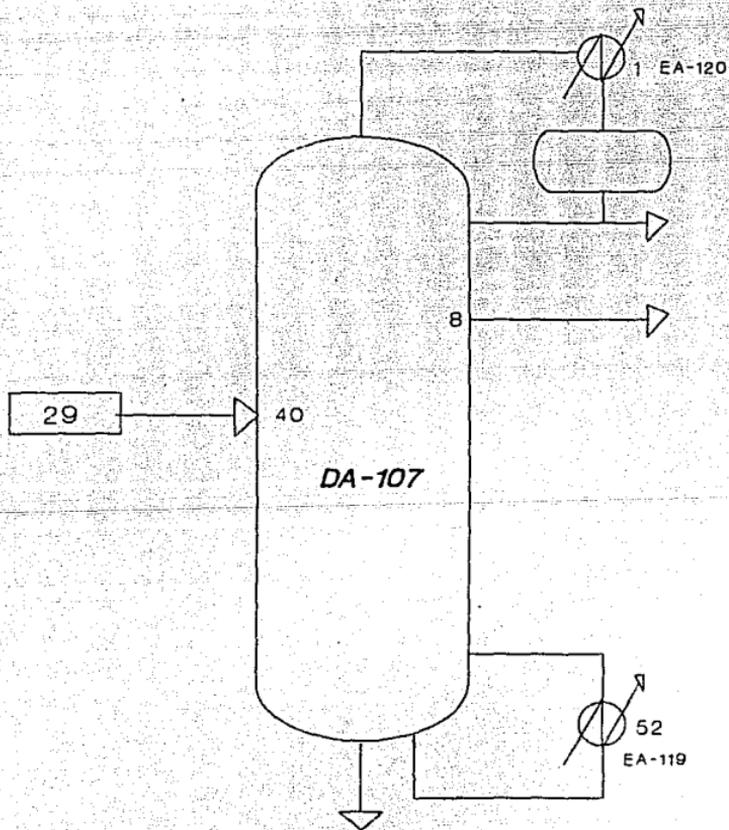


FIGURA 4.6

FIGURA 4.7
COLUMNA DE PRODUCTO



En la tabla XX se muestra el archivo de datos para la columna DA-107. A partir de esta tabla se observa que el número de etapas; contando el condensador EA-120 y el rehedridor EA-119, es de cincuenta y dos. El domo se encuentra a una presión de 37.33 Kpa. y 43°C; en tanto que las condiciones del fondo son 63.995 Kpa. y 64°C. Esta torre tiene una sola alimentación (corriente 29) ,la que se introduce en el plato cuarenta. Los productos son líquidos que se extraen por el domo con un flujo de 304 Kg/hr. ,en el plato ocho cuyo flujo es de 6250 Kg/hr y los fondos.

TABLA XX
Especificaciones de la Columna DA-107

Hydrotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNAM -Facultad de Quimica

Date	21/06/06	Version	01.15	Case Name	A:DA-107.Sim
Time	11:05:31	Prop	Pkg PRSV	Column Name	DA-107

**** Column Input ****

Number of Stages	52	
Stage 1 Pressure	34.664	Kpa
Stage 52 Pressure	63.995	Kpa
Stage 1 Temperature	43.000	C
Stage 52 Temperature	64.000	C
Feed stream 29 enters on stage 40		
Side Liquid draw from stage 1 to stream 31	Estimated Flow	304.0000 Kg/h
Side Liquid draw from stage 12 to stream 35	Estimated Flow	6250.000 g/h
Side Exchanger on stage 1 is energy stream EA-120		
Side Exchanger on stage 52 is energy stream EA-119		
Overhead vapour product goes to stream N0		
Bottom liquid product goes to stream 34		
Reboiling Factor is		-0.50000

Specifications

- 1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 0.0000E+00 Kg/h
- 2: Flow of the stage 1 Side Liquid is to be 304.000 Kg/h
- 3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 32.895
- 4: Flow of the stage 12 Side Liquid is to be 6250.00 Kg/h

La corriente de alimentación; denominada 29 en el simulador, es una mezcla líquida de acrilonitrilo y agua a 168.99 Kpa y 90°C con un flujo de 131.98 Kgmol/hr, para este equipo la relación de reflujo es de 32.895. Estos datos se reportan en la tabla XXI.

TABLA XXI
Corrientes de Alimentación para la Columna DA-107

Hyprotech's Process Simulator: HYSIM - Licensed to: UNAM - Facultad de Química

Date: 9/10/06 Version: C1.15 Case Name: H14-107.SIM
Time: 11:06:15 Prop. Pkg: PRSV Column Name: DA-107

**** Computed Results ****

Reflux Ratio 32.89500

Feed Conditions:

Feed Stream Name	29
Enters on stage	40
Liquid Fraction	1.0000
Temperature - C	90.00
Pressure - kpa	168.99
Flowrate - Kgmol/h	131.98
Enthalpy - KJ/h	-1560406.0
Acrylonitril - Mole Frac	0.9971
H2O - Mole Frac	0.0029

La tabla XXII muestra los resultados de los productos obtenidos con el simulador, en tanto que en la tabla XXIII se tabulan los perfiles de temperatura, presión y los flujos de vapor y líquido para dicha torre. Al comparar los datos del proceso con los obtenidos en la simulación, tabla XXIV, se observa que la temperatura del domo es un poco menor a la reportada por el proceso, no hay extracción de agua por los fondos ni lateral; mientras que el simulador obtiene pequeñas cantidades de agua en la extracción lateral y el flujo molar obtenido en el fondo es mucho mayor al que se reporta. Estas diferencias pueden atribuirse, como se mencionó antes, que se consideraron las etapas como ideales al momento de realizar la simulación.

En las figuras 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 se trazan las gráficas de los perfiles de temperatura, flujos del vapor y el líquido y los perfiles de composición del agua en ambas fases.

Cabe mencionar aquí, que se realizó la simulación de la torre DA-107 dando eficiencias de los platos al azar, sin que se pudieran mejorar los resultados obtenidos en la tabla XXII.

TABLA XXII
Productos Columna DA-107

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNAM - Facultad de Quimica

Date: 5/10/06 Version: C1.15 Case Name: H14-107.SIM
Time: 11:25:52 Prop. Fkg: PPSV Column Name: DA-107

*** Products ***

Leaving from stage Product Phase	1 Vapour	1 Liquid	12 Liquid
Temperature - C	41.78	41.78	51.72
Pressure - kPa	34.66	34.66	40.99
Acrylonitril - Mole Frac	0.787401	0.941219	0.992678
H2O - Mole Frac	0.212599	0.058781	0.000322
Total Flow - kgmole/h	0.00	5.96	117.81

Leaving from stage Product Phase	12 Liquid
Temperature - C	64.23
Pressure - kPa	63.99
Acrylonitril - Mole Frac	1.000000
H2O - Mole Frac	0.000000
Total Flow - kgmole/h	5.22

TABLA XXIII
 Perfil de Temperatura, Presión y Flujo Columna DA-107

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNAH Facultad de Química

Date 9/10/06 Version C1.15 Case Name H104-107.SIM
 Time 11:54:15 Prop Pkg PRSV Column Name DA-107

*** Stage Variables ***

Stg No	Press Kpa	Temp C	Flow Rates		Molar/h		Duty MJ/h
			Liquid	Vapour	Feed	Draws	
1	34.7	41.8		196.1			
2	35.2	46.4		197.0	202.0	6.0 L	-6.570
3	35.8	47.9		197.4	202.9		
4	36.4	48.5		197.5	203.4		
5	37.0	49.0		197.6	203.5		
6	37.5	49.4		197.7	203.6		
7	38.1	49.8		197.8	203.7		
8	38.7	50.2		197.9	203.8		
9	39.3	50.6		198.0	203.8		
10	39.6	51.0		198.0	203.8		
11	40.4	51.3		198.1	204.0		
12	41.0	51.7	80.4	80.4	204.1		
13	41.6	52.1	80.3	80.3	204.2	117.8 L	
14	42.1	52.5	80.3	80.3	204.1		
15	42.7	52.8	80.2	80.2	204.0		
16	43.3	53.2	80.2	80.2	204.0		
17	43.9	53.6	80.1	80.1	203.9		
18	44.4	53.9	80.0	80.0	203.7		
19	45.0	54.3	80.0	80.0	203.8		
20	45.6	54.6	79.9	79.9	203.8		
21	46.2	54.9	79.9	79.9	203.7		
22	46.7	55.3	79.8	79.8	203.7		
23	47.3	55.6	79.8	79.8	203.6		
24	47.9	56.0	79.7	79.7	203.5		
25	48.5	56.3	79.7	79.7	203.5		
26	49.0	56.6	79.6	79.6	203.4		
27	49.6	56.9	79.6	79.6	203.4		
28	50.2	57.3	79.5	79.5	203.3		
29	50.8	57.6	79.5	79.5	203.3		
30	51.3	57.9	79.4	79.4	203.2		
31	51.9	58.2	79.4	79.4	203.2		
32	52.5	58.5	79.3	79.3	203.1		
33	53.1	58.8	79.3	79.3	203.1		
34	53.6	59.1	79.2	79.2	203.1		
35	54.2	59.4	79.2	79.2	203.0		
36	54.8	59.7	79.1	79.1	203.0		
37	55.4	60.0	79.1	79.1	202.9		
38	55.9	60.3	79.1	79.1	202.9		
39	56.5	60.6	79.0	79.0	202.8		
40	57.1	60.9	198.4	198.4	202.8	132.0	
41	57.7	61.2	198.4	198.4	190.1		
42	58.2	61.5	198.5	198.5	190.2		
43	58.8	61.8	198.6	198.6	190.3		
44	59.4	62.1	198.6	198.6	190.4		
45	60.0	62.3	198.7	198.7	190.4		
46	60.5	62.6	198.8	198.8	190.5		
47	61.1	62.9	198.9	198.9	190.6		
48	61.7	63.2	199.0	199.0	190.6		
49	62.3	63.4	199.0	199.0	190.7		
50	62.8	63.7	199.1	199.1	190.8		
51	63.4	64.0	199.1	199.1	190.8		
52	64.0	64.2		190.9		6.2 L	6.060

TABLA XXVI		
COLUMNA DA-107		
DOMO		
	<i>Simulador</i>	<i>Tula</i>
Temperatura (C)	41.780	43.000
X(acrilonitrilo)	0.9412	0.9359
X(agua)	0.0587	0.0649
Flujo Kgmol/hr.	5.9600	5.9800
EXTRACCION LATERAL		
	<i>Simulador</i>	<i>Tula</i>
Temperatura (C)	51.720	50.000
X(acrilonitrilo)	0.9996	1.0000
X(agua)	0.0004	0.0000
Flujo Kgmol/hr.	117.81	117.80
FONDO		
	<i>Simulador</i>	<i>Tula</i>
Temperatura (C)	64.230	64.000
X(acrilonitrilo)	1.0000	1.0000
X(agua)	0.0000	0.0000
Flujo Kgmol/hr.	8.2200	7.0000

PERFIL DE TEMPERATURA COLUMNA DA-107

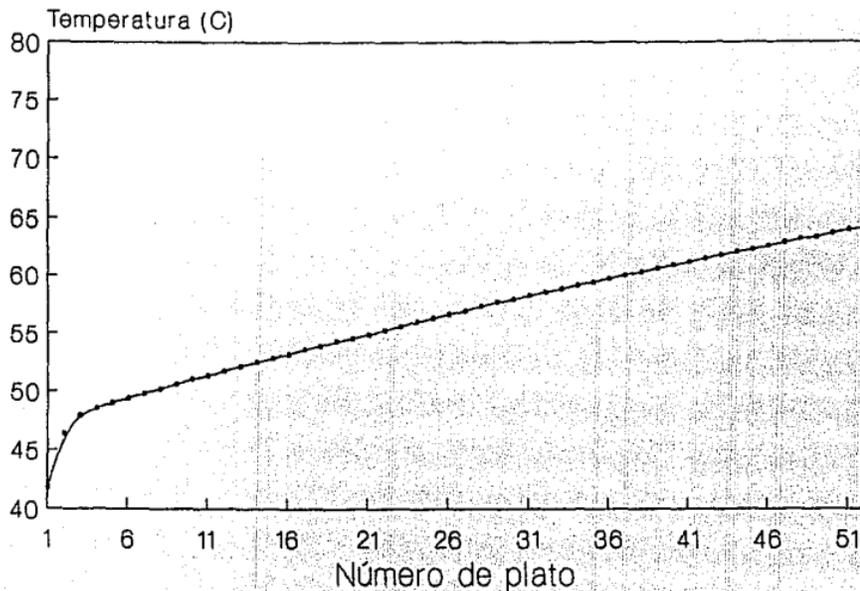


FIGURA 4.8

PERFIL COMPOSICION LIQUIDO COLUMNA DA-107

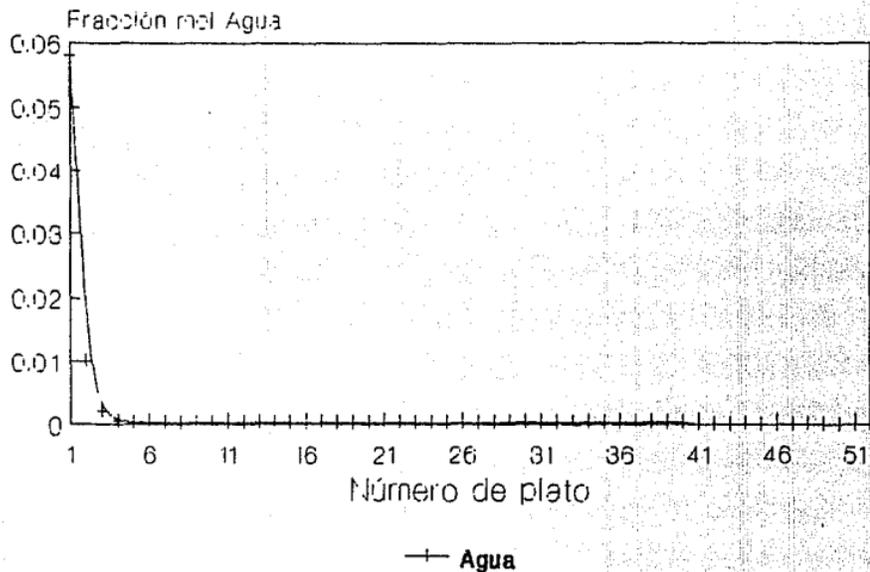
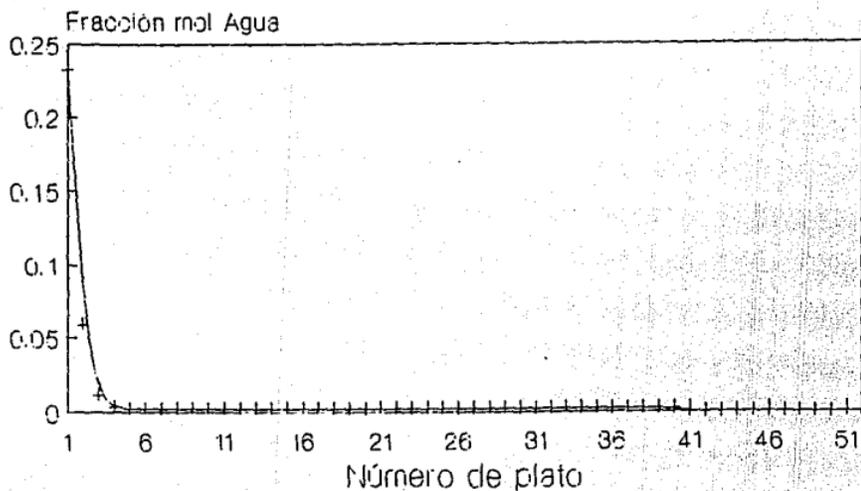


FIGURA 4.10

PERFIL COMPOSICION VAPOR COLUMNA DA-107



—+ AGUA

FIGURA 4.11

PERFIL DE FLUJO COLUMNA DA-107

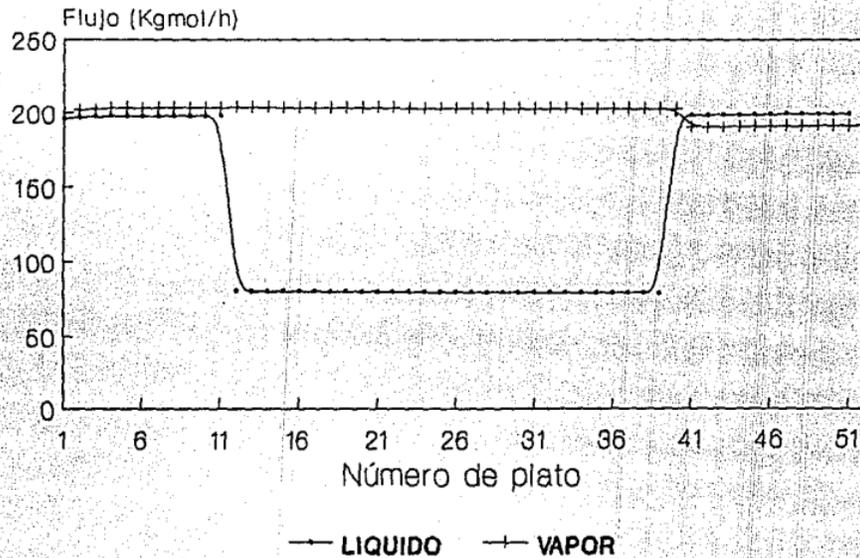


FIGURA 4.9

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos permite concluir que:

a) La modificación de Stryjek y Vera (25) a la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.15), ha permitido mejorar la capacidad descriptiva de las ecuaciones cúbicas en relación al equilibrio líquido-vapor de compuestos puros tanto polares como no polares (hidrocarburos); debido a la introducción de un factor de polaridad característico de cada sustancia y a una mejor función de temperatura para el parámetro " a ". Este modelo logra reproducir con errores menores al 1% la presión de vapor de compuestos como el agua (figura 3.4) y menores al 5% para el acrilonitrilo, acetónitrilo y ácido cianhídrico (figuras 3.1, 3.2 y 3.3).

De este análisis se observa que las ecuaciones cúbicas pueden describir el equilibrio líquido-vapor de compuestos puros con una exactitud suficiente para cualquier aplicación práctica.

b) Como se ha hecho mención, los compuestos que se estudiaron en este trabajo son compuestos polares y algunas de las mezclas binarias que se forman a partir de ellos presentan desviaciones considerables con respecto a las soluciones ideales, incluyendo la formación de azeótropos.

Del análisis de los resultados obtenidos con las tres diferentes

reglas de mezclado se observó que la regla de mezclado de dos parámetros de Sandoval y Vera, ecuación (1.38), es la que mejor correlacionó los datos experimentales de los sistemas binarios estudiados. Se reportan los valores de los parámetros de interacción binarios para dicha regla en la tabla XII del capítulo III.

c) El cálculo del ELV de mezclas es altamente sensible a la elección de la regla de mezclado a utilizar.

Para los sistemas binarios como para los multicomponentes, altamente no ideales, existe una ventaja al utilizar las reglas de dos parámetros; en especial la regla de mezclado sugerida por Sandoval y Vera (20). Por otro lado, la ecuación PRSV con la regla de mezclado de dos parámetros, se puede usar para correlacionar los datos de equilibrio líquido-vapor para sistemas que solamente podían ser tratados por los modelos de coeficiente de actividad.

En el caso de mezclas de hidrocarburos y compuestos no polares el empleo de la regla de mezclado clásica (ecuación 1.34) correlaciona de manera apropiada los datos del equilibrio líquido-vapor.

d) Del análisis de las tablas XIX y XXVI, que corresponde a la comparación entre los resultados que proporciona el HYSIM de la simulación de las columnas de destilación DA-106 y DA-107 del proceso de obtención del acrilonitrilo; utilizando la ecuación

PRSV y la regla de mezclado de dos parámetros de Sandoval y Vera, con los datos respectivos al diagrama de dicho proceso, se concluye que el modelo utilizado en este trabajo puede ser empleado para llevar a cabo la simulación de equipos de separación líquido-vapor con los compuestos estudiados, obteniéndose resultados bastantes aproximados a los datos reportados por el proceso.

APENDICE A

CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS CON LA ECUACION PRSV

Con el fin de resolver la mayoría de los problemas de ingeniería química, es necesario disponer de los valores numéricos de las propiedades termodinámicas más usuales tales como: la fugacidad, la entalpía y la entropía; por tanto se presentan a continuación el conjunto de ecuaciones necesarias para llevar a cabo el cálculo de las propiedades antes mencionadas con la ecuación PRSV en el caso de mezclas.

Por comodidad la ecuación de PR (ecuación (1.15)) y por tanto la PRSV se pueden escribir en términos de cantidades adimensionales, definidas como:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (A-1)$$

$$A = \frac{a P}{(R T)^2} \quad (A-2)$$

$$B = \frac{b P}{RT} \quad (A-3)$$

dando como resultado la EdE en función de Z

$$f(Z) = Z^3 - Z^2(1-B) + Z(A-3B^2-2B) - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (A-4)$$

Por lo que las ecuaciones (1.29), (1.32) y (1.35) pueden reescribirse como

$$A = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{ij} \quad (\text{A-5})$$

$$B = \sum_i x_i B_i \quad (\text{A-6})$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} (1 - \sigma_{ij}) \quad (\text{A-7})$$

σ_{ij} depende de la regla de mezclado seleccionada, ecuaciones (1.34), (1.36), (1.37) y (1.38)

donde

$$A_i = 0.45724 \left[\frac{P}{P_{c_i}} \right] \left[\frac{T}{T_{c_i}} \right] \quad (\text{A-8})$$

$$B_i = 0.07778 \left[\frac{P}{P_{c_i}} \right] \left[\frac{T}{T_{c_i}} \right] \quad (\text{A-9})$$

EL parámetro α_i se calcula por medio de la ecuación (1.25a), presentada en la sección 1.6.

Aplicando las relaciones termodinámicas, que nos permitan conocer las desviaciones de las propiedades respecto al comportamiento ideal, empleando la ecuación PRSV y usando las variables adimensionales definidas, las ecuaciones para el cálculo de la

entalpía, entropía y la fugacidad, en el caso de mezclas, quedan de la siguiente forma:

$$H(T, P) - H^{\circ}(T, P) = NRT \left[Z - 1 + \left(\frac{A' - A}{B} \right) \right] L_m \quad (A-10)$$

$$S(T, P) - S^{\circ}(T, P) = NR \left[\ln(Z - B) + (A'/B) L_m \right] \quad (A-11)$$

$$\ln \phi_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \left[\frac{B_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right] L_m \quad (A-12)$$

$$A' = \frac{1}{2} \sum \sum x_i x_j A_{ij} \left[\frac{T}{a_i} \frac{da_i}{dT} + \frac{T}{a_j} \frac{da_j}{dT} \right] \quad (A-13)$$

$$\frac{T}{a_i} \frac{da_i}{dT} = \frac{1}{a_i^{1/2}} \left[-m_i \sqrt{T/T_{c_i}} + q \left\{ 3.4(T/T_{c_i}) - 4(T/T_{c_i})^2 \right\} \right] \quad (A-14)$$

$$\begin{aligned} \bar{A}_i = & 2 \sum_j x_j A_{ij} - 2x_i \sum_j x_j \sqrt{A_i A_j} \Delta k_{ij} \\ & + \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{A_i A_j} (x_i \Delta k_{ij} + x_j \Delta k_{ji}) \end{aligned} \quad (A-15)$$

$$L_m = \frac{1}{2\sqrt{Z}} \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{Z})B}{Z+(1-\sqrt{Z})B} \right] \quad (A-16)$$

Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

$$H^{\circ}(T,P) = \sum n_i \left[ch_f^{\circ} \right]_i + \int_T^T C_{p_i} dT \quad (A-17)$$

$$S^{\circ}(T,P) = \sum n_i \left[(s_f^{\circ})_i + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}}{T} dT - R \ln \frac{P y_i}{1 \text{ atm}} \right] \quad (A-18)$$

$$f_i^{\circ} = P x_i \quad (A-19)$$

siendo

h_f° y s_f° = Entalpía y Entropía de formación del compuesto puro
a 25°C y 1 atm.

C_{p_i} = Cp del componente i

Cuando se tiene una sola fase, por lo tanto, una sola raíz para la EdE; esta puede o no corresponder al volumen (o densidad) de la fase considerada, el problema a resolver es que si la raíz encontrada corresponde a las condiciones de T-P-x dadas. Si la raíz no es válida, la solución carece de significado y a esta solución se le ha denominado solución trivial de la EdE. Para una descripción del método, para evitar la solución trivial se recomienda consultar el trabajo de Molina y Romero (18).

APENDICE B

En este apéndice se presenta los resultados del ajuste de los datos experimentales con el programa de García Nergrete (6), de las cinco parejas, reportados en el capítulo III y que corresponden a la determinación de los parámetros de interacción binarios, que se encuentran tabulados en la tabla XII del mismo.

Para cada sistema binario los datos reportados llevan el siguiente orden:

- 1) Nombre de los compuestos que forman el sistema.
- 2) Propiedades de compuesto puro; las cuales fueron tomadas del apéndice A del libro de Reid, Praunitz y Poling (17). La temperatura crítica (T_c) esta dada en Kelvin, la presión crítica (P_c) en Bars y el factor acéntrico (ω)
- 3) Parámetros polares de las sustancias que encuentran en la tabla II del capítulo III.
- 4) Número de interacciones realizadas por el programa.
- 5) Suma de cuadrados de los residuos ponderados y el error ponderado para el ajuste del ELV, ecuación (3.6).
- 6) Los parámetros y los estimados de sus desviaciones estandar.

En las tablas B-1, B-2, B-3, B-4 y B-5; dependiendo del sistema binario, se reportan los valores experimentales, los calculados por el modelo, las diferencias entre ambos valores y los valores del factor de compresibilidad (Z) de las fases líquida y vapor.

TABLA B-1

Sistema : Acido Cianhídrico (1) - Acrilonitrilo (2)

Propiedades de Compuesto Puro

Compuesto	Formula	Peso Molecular	Temperatura crítica K	Presión crítica Bar	Factor acéntrico ω	Parámetro Polar " " ec.(1.24)
Acido Cianhídrico	HCN	27.026	456.70	53.90	0.388	-0.4186423
Acrilonitrilo	C ₃ H _{3.5} N	53.084	536.00	45.60	0.350	-0.1623089

Resumen de la Regresión

iteraciones Requeridas 5
 Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados 2280.00
 Raiz(Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados/No. de Puntos) 15.916

Los Parámetros y los Estimados de sus Desviaciones Estandar

$$k_{12} = -0.06739 \quad +/- \quad 0.01044$$

$$k_{21} = -0.01080 \quad +/- \quad 0.01200$$

113

TABLA B-1 cont.

Sistema (1) Acido Cianhídrico (2) Acrilonitrilo

Sep 11 14 41 1990 para Page 2

VALORES MEDIDOS, CALCULADOS Y DESVIACIONES (MED -CALC.)														
NO	PM	PC	Pd	TM	TC	TD	X1M	X1C	X1D	Y1M	Y1C	Y1D	ZL10	ZVAP
1	600.00	601.46	-1.46	66.50	66.43	.07	.0550	.0437	.0113	.1520	.1752	-.0232	.0026	.9761
2	600.00	600.27	-.27	62.00	62.00	.00	.1070	.0946	.0124	.2790	.3239	-.0449	.0026	.9771
3	600.00	603.10	-3.10	58.10	57.96	.14	.1450	.1535	.0115	.4130	.4504	-.0374	.0026	.9777
4	600.00	595.11	4.89	53.00	53.27	-.27	.8270	.8243	.0027	.5100	.5657	-.0557	.0026	.9785
5	600.00	594.35	5.65	48.40	48.49	-.09	.3060	.3093	.0033	.6490	.6715	-.0225	.0025	.9791
6	600.00	587.53	12.47	43.30	43.94	-.64	.3080	.3079	.0093	.7320	.7598	-.0278	.0025	.9796
7	600.00	598.70	1.22	36.40	36.47	-.07	.5600	.5610	.0010	.8760	.8806	-.0046	.0024	.9797
8	600.00	604.95	-4.95	34.30	34.04	.26	.6210	.6155	.0055	.9070	.9107	-.0037	.0024	.9795
9	600.00	609.58	-9.58	28.50	27.97	.53	.7520	.7415	.0105	.9560	.9610	-.0050	.0024	.9791

RAICES DE LAS DESVIACIONES CUADRATICAS MEDIAS

6.16 .32 .0086 .006

111

TABLA E-2

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Agua (2)

Propiedades de Compuesto Puro

Compuesto	Formula	Peso Molecular	Temperatura crítica K	Presión crítica Bar	Factor acéntrico ω	Parámetro Polar " " ec.(1.24)
Acrilonitrilo	C ₃ H _{3.5} N	53.064	536.00	45.60	0.350	-0.1623089
Agua	H ₂ O	18.020	647.37	221.20	0.344	-0.0548871

Resumen de la Regresión

Iteraciones Requeridas 5

Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados 7505.4

Raiz(Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados/No. de Puntos) 12.773

Los Parámetros y los Estimados de sus Desviaciones Estándar

$$k_{12} = 0.04450 \text{ +/- } 0.01105$$

$$k_{21} = -0.19198 \text{ +/- } 0.01709$$

TABLA B-2 cont.

Aug 27 12 54 1970 Pa-1 Page 2

Sistema (1) Acrilonitrilo (2) Agua

VALORES MODIADOS, INCLUIDOS Y REVISIONES (MHO) DE LA C 1

116

NO	PM	PC	PD	TH	TC	TD	VIN	XIC	XIN	YIN	YIC	YID	ZLIC	ZVAP
1	760.00	757.92	2.08	90.76	94.84	-14	.0025	.0006	-.0001	.0255	.0400	-.0145	.0007	.9906
2	760.00	757.85	2.15	90.46	94.55	-15	.0005	.0008	-.0003	.0320	.0502	-.0182	.0007	.9904
3	760.00	754.60	3.40	90.90	90.23	-23	.0005	.0009	-.0003	.0391	.0574	-.0183	.0007	.9903
4	760.00	756.87	3.13	90.00	90.00	-21	.0007	.0009	-.0002	.0380	.0603	-.0223	.0007	.9902
5	760.00	756.55	3.45	97.70	97.94	-24	.0000	.0011	-.0003	.0445	.0594	-.0249	.0007	.9901
6	760.00	757.55	2.05	97.00	97.14	-14	.0012	.0016	-.0004	.0605	.0977	-.0150	.0007	.9895
7	760.00	754.75	3.25	97.20	97.42	-22	.0013	.0014	-.0001	.0630	.0869	-.0239	.0007	.9897
8	760.00	757.39	2.61	96.70	96.88	-18	.0014	.0017	-.0003	.0660	.1055	-.0195	.0007	.9894
9	760.00	757.32	2.68	96.50	96.57	-07	.0015	.0019	-.0004	.0690	.1103	-.0203	.0007	.9891
10	760.00	758.30	1.02	96.30	96.48	-18	.0015	.0019	-.0004	.0690	.1172	-.0202	.0007	.9891
11	760.00	756.93	3.07	96.10	96.31	-21	.0017	.0020	-.0003	.0690	.1224	-.0234	.0007	.9890
12	760.00	758.19	1.81	96.00	96.12	-12	.0018	.0021	-.0003	.0710	.1309	-.0139	.0007	.9889
13	760.00	757.67	2.33	96.00	96.16	-16	.0019	.0021	-.0002	.0712	.1391	-.0179	.0007	.9889
14	760.00	758.05	1.95	96.80	96.73	-13	.0019	.0021	-.0002	.0755	.1304	-.0149	.0007	.9889
15	760.00	756.50	3.50	95.30	95.54	-24	.0020	.0024	-.0004	.0700	.1474	-.0274	.0007	.9886
16	760.00	754.20	1.72	95.00	95.12	-12	.0024	.0027	-.0003	.0740	.1626	-.0136	.0007	.9883
17	760.00	757.80	2.20	95.20	95.35	-15	.0025	.0028	-.0000	.0735	.1549	-.0174	.0007	.9884
18	760.00	758.20	1.00	94.30	94.37	-07	.0030	.0031	-.0001	.0760	.1683	-.0203	.0007	.9878
19	760.00	758.49	1.51	93.50	93.60	-10	.0034	.0035	-.0001	.0760	.2007	-.0127	.0007	.9874
20	760.00	757.21	2.79	93.00	93.19	-19	.0036	.0037	-.0001	.0755	.2194	-.0239	.0007	.9872
21	760.00	758.81	1.19	92.00	92.00	-00	.0036	.0039	-.0003	.0700	.2301	-.0101	.0008	.9870
22	760.00	758.33	1.67	93.00	93.12	-12	.0040	.0038	-.0002	.0695	.2228	-.0143	.0008	.9871
23	760.00	758.09	1.91	94.00	94.13	-13	.0041	.0032	-.0009	.0740	.1925	-.0160	.0007	.9877
24	760.00	757.41	2.59	93.00	93.30	-10	.0041	.0036	-.0005	.0760	.2141	-.0221	.0007	.9873
25	760.00	758.69	1.31	92.00	92.09	-09	.0042	.0044	-.0002	.0740	.2259	-.0115	.0008	.9866
26	760.00	758.39	1.61	92.00	92.01	-11	.0043	.0039	-.0004	.0720	.2259	-.0139	.0008	.9871
27	760.00	759.54	0.66	91.00	91.03	-03	.0048	.0050	-.0002	.0780	.2627	-.0039	.0008	.9859
28	760.00	758.77	1.23	90.30	90.19	-09	.0049	.0053	-.0004	.0800	.2994	-.0114	.0005	.9856
29	760.00	758.05	1.95	89.50	89.44	-14	.0058	.0058	-.0000	.0895	.3185	-.0190	.0008	.9853
30	760.00	758.25	3.70	88.00	88.87	-27	.0063	.0061	-.0002	.0990	.3367	-.0177	.0007	.9849
31	760.00	758.76	1.04	91.20	91.27	-07	.0074	.0049	-.0025	.0655	.2755	-.0100	.0008	.9861
32	760.00	757.26	2.74	88.90	89.10	-20	.0090	.0060	-.0030	.0640	.3310	-.0270	.0008	.9850
33	760.00	755.88	4.12	88.00	88.70	-30	.0094	.0062	-.0032	.0785	.3408	-.0423	.0008	.9846
34	760.00	759.89	1.11	88.00	88.01	-01	.0103	.0110	-.0007	.0555	.3200	-.0045	.0008	.9803
35	760.00	758.41	1.59	72.30	72.41	-11	.0060	.0196	-.0136	.0030	.7519	-.0511	.0032	.9745
36	760.00	758.69	1.31	72.50	72.59	-09	.0120	.0258	-.0030	.0030	.7911	-.0429	.0032	.9739
37	760.00	756.99	3.00	73.60	73.79	-19	.0322	.0425	-.0053	.0245	.7910	-.0295	.0032	.9749
38	760.00	756.99	3.00	73.60	73.79	-19	.0577	.0598	-.0041	.0142	.8419	-.0323	.0032	.9731
39	760.00	751.54	9.46	73.00	73.91	-51	.0640	.0640	-.0000	.0060	.8541	-.0519	.0032	.9729
40	760.00	748.76	11.24	73.20	73.88	-66	.0885	.0679	-.0011	.0150	.0569	-.0531	.0032	.9730
41	760.00	750.00	9.99	73.00	74.20	-50	.0890	.0679	-.0011	.0149	.0665	-.0575	.0032	.9725
42	760.00	749.21	10.79	74.00	74.45	-45	.0925	.0710	-.0015	.0140	.0737	-.0607	.0032	.9725
43	760.00	740.27	11.73	73.20	74.51	-45	.0979	.0707	-.0019	.0140	.0896	-.0579	.0032	.9721
44	760.00	752.57	7.44	75.00	75.45	-45	.0935	.0774	-.0011	.0142	.0774	-.0344	.0032	.9722
45	760.00	749.93	10.07	74.70	75.31	-49	.0940	.0772	-.0013	.0140	.0824	-.0451	.0032	.9721
46	760.00	751.93	7.07	76.21	76.49	-49	.0930	.0890	-.0011	.0850	.0453	-.0321	.0032	.9712

TABLA B-3

Sistema : Acrilonitrilo (1) - Acetonitrilo (2)

Propiedades de Compuesto Puro

Compuesto	Formula	Peso Molecular	Temperatura crítica K	Presión crítica Bar	Factor acéntrico ω	Parámetro Polar " " eq.(1.24)
Acrilonitrilo	C_3H_3N	53.064	538.00	45.80	0.350	-0.1623089
Acetonitrilo	C_2H_3N	41.053	545.50	48.30	0.327	-0.1986522

Resumen de la Regresión

Iteraciones Requeridas 4

Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados 3950.7

Raiz(Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados/No. de Puntos) 9.0722

Los Parámetros y los Estimados de sus Desviaciones Estandar

$k_{12} = 0.02730 \pm 0.00305$

$k_{21} = -0.00894 \pm 0.00304$

TABLA B-3 cont.

Sistema (1) Acrilonitrilo (2) Acetonitrilo

VALORES MEDIOS CALCULADOS Y DESVIACIONES (MED - CALC.)

NO	PH	PC	PD	TH	TC	TD	X1P	X1C	X1O	T1H	T1C	T1O	Z1G	Z1AP
1	200.00	210.87	-10.34	43.40	43.12	.22	0360	0311	0011	0460	0155	0025	0009	7974
2	200.00	201.70	-4.80	42.10	42.10	.10	1110	1041	0001	1250	1031	0167	0009	7976
3	200.00	205.16	-5.16	42.30	42.40	-.10	1960	1916	0016	2100	2105	0135	0009	7984
4	200.00	202.25	-2.25	41.40	41.15	.25	3050	3025	0001	3450	3430	0012	0009	7976
5	200.00	202.44	-2.44	41.00	40.95	.05	3970	3963	0007	4370	4365	0005	0009	7986
6	200.00	204.25	-4.25	40.40	40.71	-.31	4920	4913	0007	5290	5243	0059	0009	7985
7	200.00	203.47	-3.47	40.30	40.23	.07	6000	6002	0002	6390	6357	0033	0009	7984
8	200.00	203.73	-3.73	40.20	40.12	.08	7210	7225	0015	7450	7463	0017	0009	7984
9	200.00	199.41	-3.39	39.90	39.91	-.01	8920	8950	0030	9010	8740	0270	0009	7985
10	200.00	199.74	-5.24	39.70	39.80	-.10	9600	9695	0015	9710	9580	0130	0009	7987
11	400.00	415.33	-15.33	62.20	61.65	.55	0210	0210	0000	0270	0214	0054	0010	7989
12	400.00	404.28	-4.28	60.90	60.75	.15	1280	1290	0010	1550	1395	0155	0017	7982
13	400.00	403.76	-3.76	60.50	60.37	.13	2200	2211	0011	2570	2465	0105	0017	7981
14	400.00	406.91	-6.91	60.20	59.97	.23	3340	3332	0008	3720	3744	0024	0010	7989
15	400.00	407.98	-7.98	59.80	59.52	.28	4360	4343	0017	4700	4798	0098	0010	7988
16	400.00	404.58	-4.58	58.90	58.74	.16	5510	5521	0009	5820	5887	0067	0010	7988
17	400.00	406.01	-6.01	58.70	58.48	.22	6890	6805	0005	7020	6950	0070	0010	7987
18	400.00	405.14	-4.14	58.50	58.35	.15	8190	8212	0022	8320	8099	0221	0010	7987
19	400.00	397.92	-2.08	58.40	58.47	-.07	9480	9490	0010	9520	9363	0157	0010	7988
20	600.00	610.14	-10.14	73.70	73.20	.50	0470	0481	0011	0590	0488	0102	0026	7955
21	600.00	608.99	-8.99	73.50	73.04	.44	1040	1054	0014	1250	1119	0141	0026	7955
22	600.00	599.70	-7.70	72.20	72.23	-.03	1950	1974	0014	2290	2186	0104	0025	7957
23	600.00	598.08	-1.32	71.60	71.16	.44	2950	2980	0030	3330	3346	0016	0025	7956
24	600.00	602.00	-2.00	71.10	71.20	-.10	4050	4047	0013	4490	4492	0002	0026	7953
25	600.00	607.44	-7.44	71.20	70.83	.37	5200	5204	0016	5580	5674	0094	0026	7950
26	600.00	608.47	-8.47	70.90	70.48	.42	6410	6407	0003	6650	6634	0016	0026	7949
27	600.00	607.91	-7.91	70.60	70.25	.35	7950	7938	0018	8040	7884	0156	0027	7948
28	600.00	600.49	-9.49	70.10	70.28	-.18	9130	9153	0023	9200	9093	0107	0026	7949
29	760.00	765.97	-5.97	80.80	80.45	.35	0170	0176	0006	0220	0174	0046	0032	7909
30	760.00	763.01	-3.01	80.50	80.32	.18	0310	0317	0007	0380	0319	0061	0032	7909
31	760.00	761.17	-1.17	80.30	80.23	.07	0500	0548	0048	0630	0582	0068	0032	7909
32	760.00	750.38	-4.68	79.90	79.77	-.13	1430	1439	0009	1600	1562	0038	0032	7909
33	760.00	755.70	-4.30	79.40	79.65	-.25	1770	1780	0010	2000	1959	0041	0032	7909
34	760.00	757.23	-3.23	79.50	79.61	-.11	1950	1951	0001	2140	2159	0019	0032	7908
35	760.00	754.76	-5.24	79.00	79.31	-.31	2320	2328	0008	2680	2667	0013	0032	7908
36	760.00	757.38	-2.62	78.80	78.95	-.15	3180	3176	0004	3500	3560	0060	0032	7906
37	760.00	756.97	-3.03	78.50	78.68	-.18	3600	3593	0007	3920	3913	0007	0032	7906
38	760.00	756.75	-3.25	78.50	78.69	-.19	3560	3558	0002	3920	3975	0055	0032	7906
39	760.00	758.08	-1.92	78.10	78.21	-.11	4450	4446	0002	4840	4886	0046	0032	7904
40	760.00	758.13	-1.87	77.90	78.01	-.11	4830	4819	0011	5120	5043	0077	0032	7904
41	760.00	757.83	-2.17	77.50	77.88	-.38	5640	5649	0009	5940	5879	0061	0032	7903
42	760.00	756.58	-3.42	77.20	77.40	-.20	6030	6033	0003	6320	6322	0002	0032	7903
43	760.00	756.25	-3.75	77.00	77.22	-.22	6510	6517	0007	6700	6507	0193	0032	7902
44	760.00	755.22	-4.78	76.80	77.28	-.48	7100	7114	0014	7350	7214	0136	0033	7902
45	760.00	757.50	-7.50	76.50	76.94	-.44	7250	7211	0039	7640	7422	0218	0032	7902
46	760.00	752.11	-7.89	76.50	76.97	-.47	9950	9972	0022	9450	9172	0278	0033	7902
47	760.00	759.19	-9.19	76.00	76.77	-.77	8670	8667	0003	9130	9073	0057	0033	7902
48	760.00	747.97	-12.17	76.40	77.12	-.72	9700	9702	0002	9950	9866	0084	0032	7903

TABLA B-4

Sistema : Acetonitrilo (1) - Agua (2)

Propiedades de Compuesto Puro

Compuesto	Formula	Peso Molecular	Temperatura crítica K	Presión crítica Bar	Factor acéntrico ω	Parámetro Polar " " ec. (1.24)
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	41.053	545.50	48.30	0.327	-0.1966522
Agua	H ₂ O	18.020	647.37	221.20	0.344	-0.0648871

Resumen de la Regresión

Iteraciones Requeridas 4

Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados 15835.0

Raíz(Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados/No. de Puntos) 17.893

Los Parámetros y los Estimados de sus Desviaciones Estándar

$$k_{12} = -0.07253 \quad +/- \quad 0.00573$$

$$k_{21} = -0.22324 \quad +/- \quad 0.00360$$

TABLA B-4 cont.

Sistema (1) Acetonitrilo (2) Agua

VALUES IN CALCULADOS (SERVICIOS) (MPC - CALS)

HC	PH	PC	PD	TH	TC	TD	VIN	XIC	YID	VIN	YIC	YID	ZL9	ZVAP
1	157.50	147.71	-1.29	57.77	58.71	-1.21	347.9	8017	8017	7641	3147	-3507	3002	9774
2	150.00	151.00	-1.00	44.40	44.25	-1.26	052.0	8217	8283	2074	5178	-2105	0000	9748
3	150.00	174.51	-24.51	36.10	36.22	32	147.0	1675	0005	263	7572	-1752	0003	9722
4	150.00	197.20	-9.20	34.70	34.31	-1.19	5170	5130	0000	0100	7023	0577	0005	9729
5	158.00	158.43	-8.43	34.19	33.95	-1.15	7720	7739	-0.019	8350	7030	0529	0004	9726
6	150.00	157.30	-9.30	34.80	34.14	-1.16	9070	9089	-0.009	8660	8063	0037	0007	9763
7	157.00	157.74	-13.74	30.80	35.77	-23	1350.0	1351	-0.011	9100	9174	-0.004	0007	9718
8	150.00	164.22	-14.22	36.80	36.76	24	3800	3809	-0.009	9550	9414	-0.064	0007	9716
9	300.00	301.05	-1.05	73.50	73.47	-0.3	0080	0047	0033	1070	1055	0015	0003	9750
10	300.00	301.70	-3.70	64.70	64.58	-1.2	0300	0271	0029	4200	4080	0120	0003	9721
11	300.00	306.19	-6.19	54.00	53.81	-1.19	1180	1173	0.007	6860	6574	0286	0004	9871
12	300.00	308.54	-8.54	51.70	51.49	-2.1	3110	3110	0000	7320	7020	0300	0006	9885
13	300.00	308.25	-8.25	51.40	51.15	-2.5	5000	5021	-0.001	7460	7159	0301	0007	9853
14	300.00	309.11	-9.11	51.10	50.83	-2.7	7000	7004	-0.004	7120	7446	0274	0010	9880
15	300.00	308.65	-8.65	51.20	50.95	-2.5	8600	8598	0.002	8080	8174	-0.054	0012	9873
16	300.00	308.27	-8.27	51.60	51.37	-2.3	9140	9117	0.023	8350	8637	-0.027	0013	9869
17	300.00	304.73	-4.73	52.30	52.17	-1.3	9800	9744	0.056	9140	9459	-0.359	0017	9863
18	300.00	309.23	-9.23	53.20	52.94	-2.8	9700	9681	0.019	9530	9754	-0.024	0013	9859
19	760.00	735.00	25.14	86.50	87.78	-1.28	0010	0528	-0.238	2630	3725	-1.055	0008	9842
20	760.00	736.60	23.40	81.10	82.37	-1.27	0930	1180	-0.029	5050	5057	-0.007	0010	9814
21	760.00	741.21	18.29	80.80	81.82	-1.02	1420	1567	-0.147	5590	5417	0173	0011	9805
22	760.00	750.17	9.03	78.60	79.34	-0.54	2540	2502	-0.042	6170	5946	0224	0013	9790
23	760.00	753.70	6.30	77.40	77.76	-3.6	4020	4035	-0.015	6550	6371	0179	0017	9779
24	760.00	753.14	6.86	76.70	77.11	-4.1	5070	5079	-0.009	6640	6616	0024	0020	9774
25	760.00	753.07	6.91	76.60	77.01	-4.1	5270	5279	-0.009	6730	6663	0067	0020	9773
26	760.00	752.52	7.48	76.30	76.48	-4.15	7180	7192	-0.002	7880	7848	0032	0025	9761
27	760.00	755.36	4.64	76.60	76.88	-2.28	8310	8313	0.001	7800	7919	-0.113	0028	9748
28	760.00	756.30	3.70	76.60	77.02	-4.22	8560	8516	0.044	7610	8023	-0.413	0028	9746
29	760.00	767.10	-7.10	80.40	79.38	4.2	9860	9860	0.000	7450	9715	-0.265	0031	9713
30	80.00	84.55	-4.55	30.00	29.77	-0.3	9300	8170	0.110	6100	6317	-0.017	0001	9745
31	101.00	102.14	-21.14	30.00	29.86	-1.4	0700	0509	0191	7200	7509	-0.309	0022	9744
32	115.00	119.60	-24.60	30.00	29.71	-2.9	1100	1107	-0.007	5800	6049	-0.169	0002	9734
33	119.00	132.47	-13.47	30.00	29.79	-2.1	4400	4400	0.000	1970	1662	0308	0003	9738
34	120.00	131.95	-11.95	30.00	29.81	-1.9	6500	6502	-0.002	6000	7644	0356	0004	9738
35	119.40	137.05	-12.65	30.00	29.82	-1.8	8700	8701	-0.001	8300	8330	-0.030	0005	9735
36	119.00	130.23	-11.23	30.00	29.84	-1.6	9200	9199	0.001	8700	8762	-0.062	0006	9734
37	254.00	254.42	-1.42	60.00	60.00	0.0	0300	0249	0.051	4200	4257	-0.048	0003	9730
38	325.00	324.51	-1.51	60.00	59.79	-0.1	0450	0594	-0.010	5410	5586	-0.176	0004	9809
39	367.20	368.64	-1.44	60.00	59.99	-0.1	1127	1105	0.022	5800	6185	-0.199	0005	9879
40	392.00	393.73	-1.73	60.00	59.96	-0.4	1844	1836	0.008	6355	6501	-0.146	0006	9868
41	401.30	404.44	-3.14	60.00	59.70	-1.0	2530	2524	0.006	6590	6649	-0.059	0007	9862
42	410.90	416.46	-5.56	60.00	59.81	-1.9	4147	4142	0.005	6732	6856	-0.124	0010	9856
43	414.10	419.77	-5.67	60.00	59.79	-2.1	4842	4838	0.005	6792	6935	-0.143	0011	9253
44	418.20	424.70	-6.50	60.00	59.76	-2.4	5340	5334	0.006	6822	7034	-0.172	0013	9850
45	420.20	427.29	-7.09	60.00	59.74	-2.6	6175	6173	0.002	7111	7244	-0.133	0014	9847
46	421.70	428.65	-6.95	60.00	59.74	-2.8	7220	7212	0.007	7390	7535	-0.155	0015	9844
47	421.10	429.54	-7.44	60.00	59.72	-2.5	7479	7422	0.067	7350	7514	-0.164	0015	9843
48	417.50	421.52	-4.02	60.00	59.72	-2.0	5074	7395	0.007	6572	7152	-0.109	0016	9841
49	412.50	421.28	-9.28	60.00	59.77	-3.3	8700	2779	0.067	8279	8700	-0.172	0019	9822
50	394.00	406.79	-11.79	60.00	59.58	-1.2	7471	9472	0.011	9370	9583	-0.144	0017	9822

120

TABLA B-5

Sistema : Acido Cianhidrico (1) - Agua (2)

Propiedades de Compuesto Puro

Compuesto	Formula	Peso Molecular	Temperatura critica K	Presion critica Bar	Factor acéntrico ω	Parámetro Polar " " sc.(1.24)
Acido Cianhidrico	HCN	27.026	456.70	53.90	0.388	-0.4186423
Agua	H ₂ O	18.020	647.37	221.20	0.344	-0.0648871

Resumen de la Regresión

Iteraciones Requeridas 5

Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados 9387.9

Raiz(Suma de Cuadrados de los Residuos Ponderados/No. de Puntos) 22.837

Los Parámetros y los Estimados de sus Desviaciones Estandar

$$k_{12} = -0.14666 \pm 0.0079$$

$$k_{21} = -.21073 \pm 0.00592$$

TABLA B-5

Sistema (1) Acido Cianhidrico (2) Agua

VALORES MEDIOS CALCULADOS Y DESVIACIONES (MED - CALC)

NO	PO	PC	PE	EM	ED	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO
1	760.00	760.07	- .07	96.50	96.50	.00	.0030	.0020	.0010	.1210	.1179	.0021	.0007	.9581			
2	760.00	760.04	-.04	92.70	92.70	.00	.0050	.0045	.0015	.2240	.2370	-.0130	.0008	.9888			
3	760.00	760.98	-.98	89.20	89.20	.00	.0090	.0067	.0023	.2920	.3382	-.0462	.0008	.9379			
4	760.00	760.12	-.12	80.90	80.89	.01	.0170	.0126	.0044	.4480	.5191	-.0711	.0008	.9858			
5	760.00	760.36	-.36	71.30	71.28	.02	.0290	.0207	.0073	.6200	.6789	-.0589	.0008	.9838			
6	760.00	761.67	-1.67	53.90	53.83	.07	.0590	.0438	.0152	.8650	.8570	.0080	.0009	.9803			
7	760.00	770.87	-10.87	41.80	41.30	.50	.1180	.0893	.0287	.9370	.9263	.0107	.0010	.9775			
8	760.00	747.99	12.10	34.50	35.11	-.61	.1650	.1701	-.0051	.9210	.9465	-.0255	.0011	.9769			
9	760.00	737.48	22.52	33.20	34.34	-1.14	.1780	.1849	-.0069	.9540	.9481	.0059	.0011	.9770			
10	760.00	717.30	42.70	36.30	35.31	.99	.2750	.2720	.0030	.9480	.9484	-.0004	.0013	.9760			
11	760.00	759.55	.45	33.60	33.63	-.03	.3920	.3921	-.0001	.9540	.9523	.0015	.0015	.9762			
12	760.00	771.70	-11.70	31.50	30.59	.91	.6020	.6760	.0060	.9520	.9563	-.0043	.0021	.9750			
13	760.00	755.19	4.81	30.10	30.41	-.31	.6410	.6429	-.0019	.9700	.9445	.0255	.0020	.9756			
14	760.00	773.07	-13.07	29.50	28.62	.88	.7930	.7862	.0068	.9860	.9752	.0108	.0024	.9745			
15	760.00	774.48	-14.48	28.00	27.01	.99	.8770	.8666	.0104	.9750	.9874	-.0124	.0025	.9740			
16	760.00	780.79	-20.79	28.30	24.86	3.44	.8990	.8865	.0125	.9720	.9854	-.0134	.0026	.9738			
17	760.00	719.47	40.53	27.10	25.94	1.16	.9380	.9257	.0123	.9760	.9900	-.0140	.0027	.9734			
18	760.00	780.55	-20.55	26.60	25.16	1.44	.9750	.9815	-.0135	.9890	.9946	-.0056	.0028	.9733			

RAICES DE LAS DESVIACIONES CUADRAICAS MEDIAS

12.67

.80

.0102

.0218

254

BIBLIOGRAFIA

- [1] Balzhiser R.E.; M.R. Samuels; J.D. Eliassen, Chemical Engineering Thermodynamics, New Jersey: Prentice-Hall (1972).
- [2] Bazúa Rueda E., Apuntes de Termodinámica, Facultad de Química, U.N.A.M. (1986).
- [3] Blackford D.S., York R., J. Chem. Eng. Data 10, 313 (1965).
- [4] Cang T.; R.W. Roseau; J.K. Ferrel, Use of the Soave Modification of the Rølich-Kwong equation of state for phase equilibrium calculations. Systems Containing Methanol, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 462 (1983).
- [5] Graboski M.S.; T.E. Daubert, a) A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations 1 Hydrocarbon Systems, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 17, 443 (1978).
b) A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculation 2 Systems Containing CO₂, H₂S, N₂ and CO, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 17, 448 (1978).
- [6] García Negrete F., Estudio de Reglas de Mezclado en Ecuaciones de Estado Cúbicas. Predicción de Equilibrio Líquido-Vapor y Entalpias de Mezclado, Tesis U.N.A.M. 1984 México: E.N.E.P. Zaragoza

- [7] Guadarrama Acosta J.C. y Morones Lara A., Desarrollo de un Simulador Modular Simultáneo, a partir de un Simulador Modular Secuencial, Tesis U.N.A.M. 1984, Facultad de Química.
- [8] Holland Ch.D., Fundamentals of Multicomponent Distillation, New York, Mc-Graw Hill(1981).
- [9] Hidalgo Anguiano M. y Ortega Ayala G., Analisis Termodinámico del Proceso de obtención del Acrilonitrilo, Tesis U.N.A.M. Facultad de Química 1987.
- [10] Mathias P.M., A Versatile Phase Equilibrium Equation of State, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 22, 385(1983).
- [11] Martin J.J., Cubic Equations of State-Which?, Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 81(1979).
- [12] Nigro L.S., Zatta A., Ind. Chim. Petrolifera 6, 67(1978).
- [13] Opkhina M.A., Trost O.T., Zh. Obshch. Khim. 6, 1778(1936).
- [14] Othmer D.F., Josefowitz S., Ind. Eng. Chem. 39, 1175(1947).
- [15] Peng D.Y., Robinson D.B., A New Two-Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59(1976).

- [16] Praunitz J. M.; Anderson T. F. et al., Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, New Jersey (1980).
- [17] Reid R. C.; Praunitz J. M.; Polling , The Properties of Gases and Liquids, 4^a Edición, Mc-Graw Hill, New York 1989.
- [18] Romero Martínez del S. A. y Molina Ortiz F., Cálculos de Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor para Sistemas Multicomponentes Utilizando Ecuaciones de Estado Cúbicas, Tesis U. N. A. M., Facultad De Química 1987.
- [19] Sandoval R.; Bazúa R. E., Reglas de Mezclado para Ecuaciones Cúbicas, V Coloquio de Termodinámica Julio 1990.
- [20] Sandoval R., Wilczek-Vera, Vera J. H., Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State, Fluid Phase Equilibria, 52, 119 (1989).
- [21] Smith J. H., Van Ness H. C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Mc-Graw Hill, New York 1989.
- [22] Soave G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).
- [23] Sokolov N. M., Sevryugova N. M. Zhavoronkov N. M., Russ. J. of Phys. Chem., 46, 5 (1969).

- [24] Sokolov N.M., Sevryugova N.M., Zhavoronkov N.M., Khim. Prom-St. (Moscow) 43,778(1967).
- [25] Stryjek R., Vera J.H. a) PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures, Can. J. Chem. Eng., 64,323(1986). b) PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Non Ideal Mixture, Can. J. Chem. Eng., 64,334(1986). c) PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapor-liquid Equilibria Calculations, Can. J. Chem. Eng., 64,820(1986).
- [26] Sugi H., Katamaya T., J. Chem. Eng. Jpn. 11,167(1978).
- [27] Taramasso M., De Malde M., Chim. Ind. (Milan) 49,820(1967).
- [28] Treybal R.E., Mass Transfer Operations, Mc-Graw Hill, New York 1980.
- [29] Vierk A.L., Z. Anorg. Allg. Chem. 261,283(1950).
- [30] Volpicelli G., Chim. Ind. (Milan) 49,720(1967).
- [31] Zudkevitch D., Joffe J., A.I.Ch.E.J., 15,112(1970).