

15
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CALCULO DE PARAMETROS EN UNA ECUACION DE
ESTADO CUBICA PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTES

T E S I S
Que para obtener el Titulo de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a
RAFAEL BATRES PRIETO



México, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

Prólogo 3

1 INTRODUCCION 1

2 EQUILIBRIO DE FASES CON ECUACIONES DE ESTADO 5

- 2.1 Ecuaciones Fundamentales para el cálculo del equilibrio de fases. 5
- 2.2 Cálculo del coeficiente de fugacidad 9
- 2.3 Ecuación virial 11
- 2.4 Ecuaciones de estado cúbicas 13
- 2.5 Ecuación de Redlich-Kwong-Soave 13
- 2.6 Ecuación de Estado de Peng-Robinson 16
- 2.7 Forma general de las ecuaciones cúbicas 17
- 2.8 Cálculo del equilibrio de fases 22
- 2.9 Determinación de puntos de burbuja 24

3 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS 27

- 3.1 Parámetros para componentes puros 28
- 3.2 Reglas de mezclado 28
- 3.3 Dependencia en la composición del segundo coeficiente virial 32
- 3.4 Regla de mezclado de Whiting-Prausnitz 35
- 3.5 Reglas de mezclado dependientes de composición 37
- 3.6 Regla de mezclado de Huron-Vidal 37
- 3.7 Regla de mezclado tipo Margules 39
- 3.8 Regla de mezclado tipo Van Laar 40
- 3.9 Regla de mezclado de Panagiotopoulos-Reid 42
- 3.10 Regla de mezclado de Panagiotopoulos 43
- 3.11 Regla de mezclado de Sandoval-Wilczek-Vera 44
- 3.12 Regla de mezclado de Kojima-Kurihara-Tochigi 46
- 3.13 Síndrome de Michelsen-Kistenmacher 48
- 3.14 El efecto de dilución. 49
- 3.15 Regla de mezclado de Wong-Sandler 50
- 3.16 Dependencia de k_{ij} con la temperatura 56
- 3.17 Determinación de los parámetros k_{ij} 58
- 3.18 Criterios basados en el punto de burbuja 60
- 3.19 Criterios basados en el cálculo de fugacidades 62
- 3.20 Programa Kpar y NRTLEOS1 65

4 APLICACIONES A MEZCLAS TIPICAS 75

- 4.1 Análisis de aleatoriedad 75
- 4.2 Análisis de reglas de mezclado 81
- 4.3 Efecto del parámetro no aleatorio en el ELV 93
- 4.4 Obtención de parámetros binarios a partir de métodos de contribución de grupos 96

5 CONCLUSIONES 100

APENDICES

A EXTRAPOLACIÓN DE MATHIAS PARA EL PARÁMETRO a 103

B MÉTODOS NUMÉRICOS DE OPTIMIZACIÓN 105

B.1 Método del paso descendiente 106

B.2 Método de Newton 108

B.3 Método de Levenberg-Marquardt. 110

C EXPRESIONES PARA MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS 115

**D EXPRESIONES DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD PARA VARIAS
REGLAS DE MEZCLADO PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTES 118**

E DESCRIPCIÓN DE LAS SUBROUTINAS DE LOS PROGRAMAS 124

E.1 PROGRAMA: NRTLEOS1.FOR 124

BIBLIOGRAFÍA 132

Prólogo

En el manejo de las ecuaciones de estado, con frecuencia se requiere del uso de parámetros empíricos que permitan mejoras en la predicción del equilibrio de fases. En los cursos de termodinámica después de la introducción a las ecuaciones de estado cúbicas es común que se le solicite al alumno el cálculo de dichos parámetros mediante prueba y error, con el empleo de un programa para el cálculo del equilibrio. Sin embargo, esta metodología consume mucho tiempo y por consiguiente, frecuentemente, el estudiante sólo logra analizar un solo conjunto de datos experimentales, a pesar de que el objetivo de encontrar dichos parámetros es el de analizar los resultados finales ya que el proceso para obtenerlos es puramente mecánico. Con el propósito de facilitar a los estudiantes la tardada tarea de encontrar los parámetros empíricos *óptimos* se desarrolló este trabajo bajo la dirección del Dr. Enrique Bazúa Rueda de la Facultad de Química de la UNAM. Para tal propósito, se elaboraron dos programas de computadora escritos para la ecuación de Peng-Robinson modificada por Stryjek-Vera y para la ecuación de Redlich-Kwong modificada por Soave y Mathias. Estos programas se encuentran disponibles en diskettes de 3.5" y 5.25" de baja o alta densidad, no requieren del uso de algún otro programa para su ejecución y tan solo requieren de una computadora compatible con los modelos IBM-PC con 640 KB de memoria.

El presente trabajo, adicionalmente, contiene algunos análisis y conclusiones acerca de las

ecuaciones empleadas para mejorar la predicción de la presión de vapor de componentes puros así como de aquellas conocidas como *reglas de mezclado* aplicables para mezclas.

Si bien se ha pretendido incluir lo más posible acerca de estas ecuaciones y sus parámetros, aun queda mucho más por hacer. Y quizás este solo sea el comienzo de mejores y más profundos análisis.

Quisiera agradecer a los profesores Kazuo Kojima de la universidad de Nihon en Tokio y particularmente al Dr. Enrique Bazúa R. y al profesor Celestino Montiel M. por su invaluable ayuda, su dirección y sus comentarios. También agradezco al futuro ingeniero Alejandro Guzmán R. por su ayuda en el programa de banco de datos incluido en los programas para el cálculo de parámetros. Muy especialmente le agradezco a mis padres y hermanos por su paciencia y su apoyo y, finalmente, a mi querida Leng por su amor y su cariño.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Conforme evoluciona el diseño y la simulación de procesos la industria requiere de modelos que puedan predecir con mayor precisión los fenómenos físicos y químicos involucrados. Desde sus comienzos, la ingeniería química se ha apoyado de la termodinámica clásica y posteriormente de la mecánica estadística para poder representar el equilibrio de fases que se presenta en muchas operaciones unitarias. Sin embargo, a pesar de que muchos modelos teóricos parecen acercarse bastante a la realidad y que la tendencia en lo futuro sea continuar la línea teórica, todavía no adquieren un uso tan generalizado como el que han tenido las ecuaciones de estado cúbicas, no obstante su carácter empírico. Dentro de estas últimas, las mejor acogidas por el ingeniero químico han sido las de Peng-Robinson¹ modificada por Stryjek y Vera² y la de Redlich y Kwong modificada por Soave y Mathias³. Estas ecuaciones permiten una buena representación del equilibrio de fases con un número mínimo de parámetros.

Debido a que la tendencia de ajustar las ecuaciones de estado ha sido enfocada hacia la predicción de las fugacidades de los componentes en una mezcla, el adoptar tales ecuaciones las convierten en una poderosa herramienta para aquellos involucrados en el diseño y simulación de procesos de separación.

Una aplicación de las ecuaciones de estado de popularidad creciente en el campo de la ingeniería química y que además resulta de valiosa ayuda son los programas de computadora conocidos como simuladores de procesos⁴. Este tipo de herramienta está constituido por diferentes módulos que permiten la representación de un proceso mediante una secuencia de algoritmos que interrelacionan las corrientes que unen al conjunto de equipos involucrados en un planta de proceso. Necesariamente, los módulos implicados en cada operación unitaria recurren a otros encargados de evaluar propiedades físicas tales como la entalpía y la densidad, además de calcular el equilibrio de fases. Y a pesar de constituir, simplemente, un elemento auxiliar para el simulador de procesos, podría decirse que los módulos de propiedades físicas son tan importantes como el simulador en sí. Westerberg et al. opinan que un 80% de los cálculos de los simuladores de proceso lo constituye el módulo correspondiente al cálculo de propiedades físicas. De hecho uno de los elementos que marca la diferencia entre los programas disponibles lo constituyen los diferentes modelos para el cálculo de dichas propiedades. Prácticamente todos los simuladores de procesos emplean ecuaciones de estado cúbicas para describir componentes puros y mezclas. Y muchos de ellos permiten al usuario incorporar otras ecuaciones que pueden ser empleadas por las ecuaciones de estado. Este hecho hace que las ecuaciones de estado tengan la importancia que se les concede hoy en día y por ello cada vez se exige mayor precisión mediante el carácter práctico y sencillo inherente a las ecuaciones de estado. Sin embargo, las

ecuaciones de estado cúbicas, tales como fueron presentadas en su forma original, presentan grandes imprecisiones cuando son empleadas con mezclas de carácter altamente no ideal, como ocurre con mezclas con componentes polares o en mezclas con componentes de marcadas diferencias en tamaño o geometría, las cuales resultan muy comunes en la industria. Con el propósito de reducir tales limitaciones, hasta la fecha se han empleado dos tipos de modificaciones de carácter empírico: la primera de ellas está orientada a aumentar la precisión de las fugacidades en el equilibrio de sustancias puras y la segunda tiene el propósito de mejorar las fugacidades en el equilibrio de los componentes de mezclas multicomponentes. Para la primera modificación la introducción de parámetros polares ha permitido mejoras considerables que permiten obtener presiones de vapor confiables en la mayoría de los casos. En cuanto a la segunda modificación, se han desarrollado diferentes reglas de mezclado de los parámetros de la ecuación de estado obtenidos para los componentes puros, lo cual a su vez requiere de parámetros de interacción binaria que son encontrados mediante el ajuste de datos experimentales de mezclas binarias, con lo que se logra cuantificar el grado de interacción entre dos componentes en una mezcla. El presente trabajo muestra una metodología para encontrar dichos parámetros y un análisis de los resultados obtenidos con diferentes reglas de mezclado.

Con frecuencia al estudiante de los cursos de Equilibrio Físico se le pide el cálculo de los parámetros empíricos de alguna de las reglas de mezclado, empleando un programa que solo permite el cálculo de temperatura o presión de burbuja. Sin embargo, dicha metodología requiere de prueba y error, por lo que el estudiante consume mucho tiempo y, con frecuencia, esto no le permite analizar más de un solo conjunto de datos experimentales. En la elaboración de este trabajo se han creado programas de computadora que permiten optimizar la obtención de los

parámetros de interacción binaria de las ecuaciones de Peng-Robinson-Stryjek-Vera y Soave-Redlich-Kwong-Mathias reduciendo considerablemente el tiempo involucrado en su determinación.

La naturaleza empírica de estos parámetros podría hacer que se les restara importancia, pero después de analizarlos quizás puedan arrojar más información que en lo futuro ayude a perfeccionar los modelos teóricos.

CAPITULO 2

EQUILIBRIO DE FASES CON ECUACIONES DE ESTADO

2.1 Ecuaciones Fundamentales para el cálculo del equilibrio de fases.

"El equilibrio es una condición estática (o dinámica en el sentido microscópico de la materia) en la que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema; lo cual implica un balance en todos los potenciales que podrían causar algún cambio"⁵.

Operaciones unitarias tales como la destilación, absorción, extracción, condensación, etc., tienen la presencia de dos o más fases en contacto. Cuando se rompe el estado de equilibrio en alguna etapa del proceso debido a una diferencia de algún potencial (temperatura, presión, etc.) se presenta un fenómeno de transferencia (masa, momentum o calor) que termina nuevamente en el equilibrio. Para la termodinámica en el estado de equilibrio el potencial involucrado es el potencial químico y esta propiedad es la que permite describir el equilibrio de fases de manera confiable.

Para un sistema de n componentes la diferencial total de la energía de Gibbs viene dada por

$$dG = VdP - SdT + \sum_i^n \mu_i dn_i \quad (2-1)$$

Definiendo el potencial químico μ de la especie i como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (2-2)$$

Cuando la ecuación (2-2) se aplica a un sistema cerrado en equilibrio con F fases a temperatura y presión constantes se tiene que

$$dG = \sum_{j=2}^F \left[\sum_{i=1}^n \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \right] = 0. \quad (2-3)$$

De el balance de materia por componente para todas las fases

$$dn_i^{(1)} = - \sum_{j=2}^F dn_i^{(j)} \quad (2-4)$$

el cual substituído en la ecuación (2-3) permite obtener

$$dG = \sum_{j=2}^F \left[\sum_{i=1}^n (\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(j)} \right] = 0 \quad (2-5)$$

La energía de Gibbs para la fase j también puede expresarse mediante

$$dG = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^j} \right) dn_i^j \quad (2-6)$$

Se desea que G sea mínima dadas T y P constantes, por lo que

$$\frac{\partial G}{\partial n_i^j} = 0 \quad (2-7)$$

Comparando la ecuación (2-5) con las ecuaciones (2-6) y (2-7) se desprende que

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(1)} \quad (2-8)$$

para $j=2, \dots, F$. Esta es la ecuación fundamental del equilibrio de fases que señala que los potenciales químicos del componente i en un sistema de dos o más fases son iguales para todas las fases.

Para un gas ideal se cumple que

$$\mu_i = RT(\ln P) \quad (2-9)$$

Con el propósito de extrapolar la ecuación (2-9) hacia gases reales y mezclas multicomponentes se emplea la fugacidad del componente i (f_i) introducida por G. N. Lewis en 1901

$$\mu_i = RT(\ln f_i) \quad (2-10)$$

De aquí que la ecuación (2-8) pueda escribirse como

$$f_i^{(1)} = f_i^{(0)} \quad (2-11)$$

para $j=2, \dots, F$. Debido a su uso práctico esta ecuación es empleada preferentemente en el cálculo del equilibrio físico.

Otra magnitud termodinámica de gran utilidad es el coeficiente de fugacidad φ_i , que indica las desviaciones relativas a una mezcla ideal de gases

$$\varphi_i^{(V)} = \frac{f_i^{(V)}}{y_i P} \quad (2-12)$$

$$\varphi_i^{(L)} = \frac{f_i^{(L)}}{x_i P} \quad (2-13)$$

Si se sustituyen las ecuaciones (2-12) y (2-13) en la ecuación (2-11) la ecuación fundamental de equilibrio puede expresarse como

$$y_i \varphi_i^{(V)} = x_i \varphi_i^{(L)} \quad (2-14)$$

En caso de emplear la relación de vaporización K_i , la ecuación (2-14) se puede escribir como

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad (2-15)$$

En el capítulo 3 (obtención de parámetros) se hará más evidente el empleo de K_i en el cálculo del equilibrio de fases.

2.2 Cálculo del coeficiente de fugacidad

La gráfica de la Fig. 2-1 muestra un diagrama de fases líquido-vapor típico para una mezcla de dos componentes. A la presión P la fase líquida, representada por el punto A, con composición x_i y la fase vapor, representada por el punto B, con composición y_i se encuentran en equilibrio, es decir, sus potenciales químicos μ_i^L y μ_i^V deben ser iguales. Y debido a que el potencial químico es una función de estado se concluye que cualquier trayectoria de B a A debe traer consigo un cambio neto de los potenciales químicos igual a cero.

Para el tramo B-C, la dependencia de μ con respecto a la presión está dada por

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial v}{\partial n_i} = \bar{v}_i \quad (2-16)$$

donde \bar{v}_i indica el volumen molar parcial del vapor. Para el tramo C-D como P es muy pequeña

se puede emplear una expresión para gas ideal a presión constante

$$\Delta \mu_i = RT \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right) \quad (2-17)$$

que representa el cambio del potencial químico entre un gas ideal y una solución ideal.

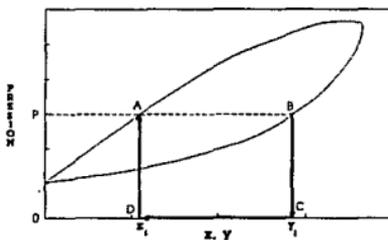


Fig. 2-1. Diagrama de fases para una mezcla binaria con las trayectorias que se siguen en el cálculo de equilibrio cuando se emplea una ecuación de estado.

Finalmente, para el tramo D-A se aplica la ecuación (2-16), empleando el volumen molar parcial del líquido. De esta forma, la trayectoria completa queda dada por:

$$RT \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right) = \int_0^P [\bar{v}_i(x) - \bar{v}_i(y)] dP \quad (2-18)$$

Cuando se evalúa el miembro derecho de esta ecuación se puede conocer el cociente y_i/x_i que

de acuerdo a la ecuación (2-14) es equivalente al cociente de los coeficientes de fugacidad del líquido y del vapor para el componente i . Por lo tanto, la integración de cada uno de los términos del miembro derecho de la ecuación (2-18) permite encontrar a dichos coeficientes de fugacidad

$$\ln \varphi_i = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (2-19)$$

En la ecuación (2-19) el término $1/P$ se añade con el fin de forzar a que φ_i sea igual a la unidad para el gas ideal.

La ecuación (2-19) requiere de una ecuación de estado de la forma $V = V(T, P, x_i)$, sin embargo, la mayoría de las ecuaciones de estado, como las que se utilizaron en este trabajo, son de la forma $p = p(T, V, x_i)$. La expresión para calcular φ_i con este tipo de ecuación de estado es la siguiente⁶

$$\ln \varphi_i = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_{j \neq i}} \right] dv - \ln z \quad (2-20)$$

2.3 Ecuación virial

La ecuación virial⁷ para gases es un modelo con bases teóricas firmes que excluye cualquier suposición arbitraria. La ecuación virial representa al factor de compresibilidad como una serie

en función del volumen:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{c}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (2-21)$$

Todos los coeficientes viriales son independientes de la presión y para el caso de los componentes puros solo dependen de la temperatura. Si se trunca la ecuación virial hasta el término cúbico a partir de datos de PTV o de una ecuación de estado los coeficientes viriales pueden encontrarse a partir de las siguientes ecuaciones:

$$B = \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\partial z}{\partial P} \right]_T \quad (2-22)$$

$$C = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 z}{\partial P^2} \right] \quad (2-23)$$

En el caso de mezclas el segundo coeficiente virial está dado por la generalización teórica de la ecuación (2-22),

$$B = \sum_{i=1}^{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} x_i x_j B_{ij} \quad (2-24)$$

2.4 Ecuaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones de estado cúbicas por su sencillez y su utilidad para correlacionar el equilibrio líquido-vapor hoy en día constituyen una importante herramienta en el cálculo, diseño y simulación en la industria química. Comparativamente los modelos teóricos son en gran medida más sofisticados y con un mayor número de parámetros para el cálculo de propiedades termodinámicas de componentes puros y mezclas.

Las ecuaciones cúbicas tienen su origen en la ecuación de van der Waals,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-25)$$

donde $RT/(v-b)$ es el término de repulsión y a/v^2 es el término de atracción, b es el covolumen de las moléculas y a es una medida de la fuerza de atracción entre las moléculas, también llamado parámetro de energía.

Una de las modificaciones más acertadas hechas a la ecuación original de van der Waals ha sido la ecuación propuesta por Redlich y Kwong⁸ y desde entonces varios autores han continuado produciendo diversas variantes con buen éxito (Soave, 1972; Peng-Robinson, 1976).

2.5 Ecuación de Redlich-Kwong-Soave

La ecuación original de Redlich-Kwong es:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (2-26)$$

La ecuación tal como fue concebida por Redlich-Kwong puede emplearse para calcular las propiedades de componentes puros, sin embargo, para el caso de mezclas multicomponentes se obtienen con frecuencia mayores desviaciones respecto a los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor. Soave sugiere que estas desviaciones se deben en parte a que la ecuación carece de la capacidad de describir con precisión los efectos de cambios en la temperatura y por lo tanto no se logra una buena precisión en el cálculo de presiones de vapor para componentes puros. De esta manera Soave modificó el término a/T por el término más general $a(T)$.

Después de ajustar datos de presión de vapor de componentes puros, encontró que la constante a se podía calcular mediante la siguiente expresión

$$a = a_c \alpha \quad (2-27)$$

$$\alpha = [1 + m_c (1 - T/T_c)^{0.5}]^2 \quad (2-28)$$

donde a_c se calcula por el método tradicional de van der Waals, tal como se explica en la sección 2.7. Soave observó que el parámetro m_c puede escribirse en función del factor acéntrico. Como

la definición del factor acéntrico de Pitzer está referida a una temperatura reducida de 0.7*, al sustituir los valores de $a(0.7)$ y $T_R = 0.7$ de cada componente (hidrocarburos) en la ecuación (2-28) correlacionó m_i como:

$$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i^2 - 0.176\omega_i^3 \quad (2-29)$$

con lo que logró reducir desviaciones de hasta 400% (n-decano) a desviaciones máximas de 4% (i-butano).

Graboski y Daubert⁹ han correlacionado un mayor número de datos con lo que obtienen la siguiente expresión más precisa para m_i :

$$m_i = 0.48508 + 1.55191\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (2-30)$$

Una de las más importantes observaciones de Soave es que para el cálculo del ELV (equilibrio líquido-vapor) de mezclas resulta provechoso el correlacionar las presiones de vapor de sustancias puras. A pesar de que varios autores señalan que la base teórica para apoyar a la ecuación de Redlich-Kwong-Soave (RKS) resulta con pocos fundamentos, la modificación de Soave ha tenido buen éxito para describir el comportamiento de mezclas multicomponentes conteniendo sustancias no polares o ligeramente polares. Probablemente, se deba a la

*El valor de 0.7 se debe a la observación de Pitzer acerca de que la mayoría de las sustancias presentan una temperatura normal de ebullición cercana a 0.7Tc. El factor acéntrico se define como

$$\omega = -\log\left(\frac{P_f}{P_c}\right)_{T_r=0.7} - 1$$

cancelación de errores y a la modificación de Soave, pero la ecuación de RK sin duda ha encontrado aplicación en un gran número de procesos y en diversos simuladores. Es importante hacer notar que la ecuación de Soave no es aplicable a mezclas que contienen hidrógeno, debido a que a altas temperaturas reducidas el término $\alpha(T)$ tiende a cero y disminuye el efecto del término de atracción de la ecuación cúbica. La importancia que en este aspecto se tiene es que en la práctica con frecuencia se requiere el empleo de altas temperaturas con mezclas que contienen dicho elemento.

2.6 Ecuación de Estado de Peng-Robinson

La ecuación de Redlich-Kwong-Soave goza de gran aceptación, particularmente, en el manejo de hidrocarburos, como sustitución de la ecuación de BWRS que resulta más complicada, obteniéndose, por lo general, una precisión razonable en el cálculo del ELV. Sin embargo, la ecuación de Soave adolece de la imposibilidad de generar valores de densidad del líquido en forma satisfactoria, a pesar de que las densidades del vapor no presenten tal inconveniente. Después de analizar diferentes ecuaciones de estado Peng y Robinson (1976) llegaron a la conclusión de que modificando la forma del denominador del parámetro de energía a podían mejorar los valores calculados del factor de compresibilidad en comparación con los valores experimentales, proponiendo la ecuación,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{[v(v+b)+b(v-b)]} \quad (2-31)$$

De una manera análoga al tratamiento de Soave para encontrar la dependencia de a con la temperatura para las ecuaciones

(2-27) y (2-28) encontraron la correlación

$$m_1 = 0.37464 + 1.54226\omega^2 - 0.26992\omega^3 \quad (2-32)$$

2.7 Forma general de las ecuaciones cúbicas

La forma general para las ecuaciones de estado cúbicas es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + uv + wb^2} \quad (2-33)$$

En el punto crítico (en donde la primera y segunda derivadas de la presión respecto al volumen para componentes puros son iguales a cero), a partir de la ecuación (2-33) se pueden obtener los parámetros a y b de la ecuación de estado:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-34)$$

y

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha \quad (2-35)$$

Los valores de las constantes u , w , Ω_a , Ω_b para las ecuaciones de Redlich-Kwong-Soave (RKS) y Peng-Robinson aparecen en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Constantes de la forma general de las ecuaciones de estado cúbicas.

| Constantes | Redlich-Kwong-Soave | Peng-Robinson-Stryjek-Vera |
|------------|---------------------|----------------------------|
| u | 1 | 2 |
| w | 0 | -1 |
| Ω_a | 0.42748023 | 0.45723553 |
| Ω_b | 0.08664035 | 0.077796074 |

Por lo general, a es función de la temperatura, excepto para la ecuación de van der Waals en donde a solo depende de las propiedades críticas de la sustancia. El parámetro b se considera independiente de la temperatura.

Las ecuaciones de Peng-Robinson y Soave en su forma original predicen presiones de vapor de hidrocarburos en forma precisa inclusive a temperaturas reducidas menores de 0.7. Sin embargo, para lograr presiones de vapor aceptables cuando se trata de sustancias polares, diferentes autores han propuesto ecuaciones que corrigen la dependencia del parámetro α_i de la ecuación (2-35) con la temperatura (ver Tabla 2-2), mediante la inclusión de variables conocidas como parámetros polares.

Una de las modificaciones más comunes a la ecuación original de Soave es la propuesta por Mathias¹⁰. Con la adición de un tercer término en la ecuación (2-28) Mathias logró mejoras considerables en el cálculo del equilibrio líquido-vapor de diferentes componentes polares (ver ec (2-38)).

El parámetro q (parámetro polar o de Mathias) es obtenido mediante el ajuste de datos experimentales de presiones de vapor de componentes puros.

Este parámetro es de naturaleza empírica y por lo tanto resultaría difícil expresar su dependencia con otras propiedades tales como el momento dipolar.

A pesar de que Mathias obtuvo la ecuación (2-38) para ser empleada con la ecuación de RKS, Strijek-Vera^{1, 2} encontraron mejoras equivalentes al utilizar una ecuación análoga para la ecuación de Peng-Robinson (ver ecuación (2-40)).

Las ecuaciones (2-37) a (2-40) predicen con buena precisión las presiones de vapor, por debajo de la temperatura crítica de cada componente. Sin embargo estas ecuaciones no son apropiadas para componentes ligeros (de bajas temperaturas críticas), tales como hidrógeno, que existen a temperaturas hasta 10 veces su temperatura crítica. Por otro lado, los valores de α calculados con dichas ecuaciones pueden tener valores negativos o máximos y mínimos que conducen a problemas de convergencia en los cálculos de equilibrio. Con el propósito de resolver este problema Mathias y Boston (1980) han sugerido las siguientes ecuaciones como una extrapolación para temperaturas supercríticas,

$$\alpha_i^{0.5} = \exp[c_i(1 - T_r^d)] \quad (2-36)$$

Tabla 2-2
Ecuaciones del parámetro α en función de la temperatura

| | | |
|---------------------------|--|--------|
| Mathias-Copeman (1983) | $\alpha = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_R}) + c_2(1 - \sqrt{T_R})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_R})^3]$ | (2-37) |
|---------------------------|--|--------|

| | | |
|-------------------|--|--------|
| Mathias (1983) | $\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_R}) - q(1 - T_R)(0.7 - T_R)]^2$ | (2-38) |
| | $m = 0.48508 + 1.5519\omega + -0.15613\omega^2$ | |

| | | |
|-----------------|---|--------|
| Soave (1984) | $\alpha = 1 + m(1 - T_R) + n\left(\frac{1}{T_R} - 1\right)$ | (2-39) |
|-----------------|---|--------|

| | | |
|------------------------|---|--------|
| Stryjek-Vera (1986) | $\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_R})]^2$ | (2-40) |
| | $\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(1 + \sqrt{T_R})(0.7 - T_R)$ | |
| | $\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega + -0.171318\omega^2 + 0.0196557\omega^3$ | |

| | | |
|-------------------|---|--------|
| Melhelm (1989) | $\ln \alpha = m[1 - T_R] + n[1 - \sqrt{T_R}]^2$ | (2-41) |
|-------------------|---|--------|

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3q_i \quad (2-42)$$

$$c_i = \frac{d_i - 1}{d_i} \quad (2-43)$$

En el apéndice A se muestra la deducción de las ecuaciones (2-36), (2-42) y (2-43).

Estudios de datos de equilibrio líquido-vapor a temperaturas mayores que la temperatura crítica muestran que α tiene un valor finito y tiende a cero cuando la temperatura reducida también tiende a cero¹¹. Debido a que existe una relación casi lineal entre el $\ln \alpha$ y $1-T_R$ (ver Fig. 2-2), Melhelm et al. han propuesto la ecuación (3-41) que contiene dos parámetros que al igual que los demás parámetros polares se obtienen mediante la regresión de datos de presión de vapor a diferentes temperaturas. Con ello se logra predecir valores de presiones de vapor a temperaturas reducidas mayores de 1 con una precisión semejante a la que se obtendría a temperaturas subcríticas.

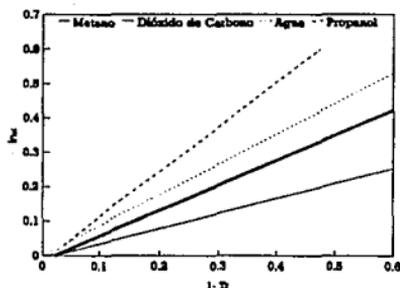


Fig. 2-2. Gráfica del $\ln \alpha$ vs. $(1-T_R)$ para algunas sustancias.

2.8 Cálculo del equilibrio de fases

Para cualquier cálculo de equilibrio líquido-vapor (ELV) para sistemas de dos fases se debe cumplir:

a) n ecuaciones de equilibrio

$$f_i^L = f_i^V \quad (2-44)$$

b) r restricciones de balance de materia

$$\sum_i^n z_i = 1 \quad (2-45)$$

donde z_i puede ser x_i para puntos de rocío, o y_i para puntos de burbuja.

El número de variables (intensivas) que describen el "Estado" de equilibrio de dos o más fases se encuentra a través de la regla de las fases de Gibbs,

$$F = n_c - n_f + 2 \quad (2-46)$$

donde n_c es el número de componentes y n_f es el número de fases.

Por lo que para puntos de burbuja y rocío (dos fases con n_c componentes en equilibrio) el número de grados de libertad resulta ser,

$$F = n_c - 2 + 2 = n_c$$

(2-47)

Por consiguiente, en el caso de la presión de burbuja basta especificar $(n-1)$ fracciones mol en el líquido (debido a la restricción dada por la ecuación (2-45) y la temperatura del sistema), con lo que además de la presión se obtiene la composición en el vapor de todos los componentes. La Tabla 2-3 muestra adicionalmente la información requerida y las correspondientes incógnitas para otros casos.

Tabla 2-3. Variables físicas involucradas en los equilibrios bifásicos ($i = 1, \dots, n$).

| | Datos | Incógnitas |
|------------------------|----------|------------|
| Presión de burbuja | x_i, T | P, y_i |
| Temperatura de burbuja | x_i, P | T, y_i |
| Presión de rocío | y_i, T | P, x_i |
| Temperatura de rocío | y_i, P | T, x_i |

En la determinación de los parámetros de interacción binaria, por lo general se requiere de la determinación de la temperatura o presión de burbuja, por lo que de aquí en adelante serán éstos los tipos cálculo de equilibrio ha ser empleados.

2.9 Determinación de puntos de burbuja

Con el propósito de aumentar el carácter lineal del sistema de ecuaciones y favorecer la convergencia, se ha empleado la siguiente función objetivo para el cálculo de la temperatura de burbuja:

$$g(T) = \ln \sum_i^{n_c} K_i x_i = 0 \quad (2-48)$$

Análogamente para la presión de burbuja se ha utilizado la función objetivo:

$$g(P) = \ln \sum_i^{n_c} K_i x_i = 0 \quad (2-49)$$

con buenos resultados. No obstante, Romero-Molina recomiendan la siguiente función objetivo

$$g(P) = \sum_i^{n_c} K_i x_i - 1 = 0 \quad (2-50)$$

Para encontrar la presión de burbuja se ha empleado con éxito el método de sustituciones sucesivas con el siguiente algoritmo de cálculo:

- a. Se obtienen los valores iniciales de y_i y P utilizando la ley de Raoult y la expresión simplificada de la presión de vapor P^o

$$P_i^o = P_c e^{5.3727(1+\omega_i)(1-\frac{T_{xi}}{T})} \quad (2-51)$$

- b. Con los valores de y_i y P se calcula $K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V$.

- c. De la ecuación (2-15) se obtienen los nuevos valores de y

$$y_i = K_i x_i \quad (2-52)$$

y para garantizar que la suma de todas las y_i sea igual a la unidad se normalizan con

$$y_i = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n K_i x_i} \quad (2-53)$$

- d. Con estos nuevos valores de y_i se repite el cálculo de K_i utilizando $K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V$. x_i , y_{i+1} se calcula K_{i+1}

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2-54)$$

- d. Se comparan los valores de K_i obtenidos en dos iteraciones sucesivas y cuando la desviación sea menor que un valor de tolerancia ϵ_K entonces se continúa con el siguiente paso, de lo

contrario, se regresa al paso b,

$$|(K_p)_{k+1} - (K_p)_k| < \epsilon_K \quad (2-55)$$

e. Se evalúa la función objetivo con la ecuación (2-48).

f. El nuevo valor de la presión P_{k+1} se encuentra mediante la ecuación:

$$P_{k+1} = (P_k + \Delta P) + \frac{g(P_k + \Delta P) \Delta P}{g(P_k) - g(P_k + \Delta P)} \quad (2-56)$$

g. Si no se cumple que

$$|P_k - P_{k+1}| < \epsilon_P \quad (2-57)$$

(donde ϵ_P es un valor de tolerancia determinado) entonces se regresa al paso a sustituyendo el valor inicial de P por el de P_{i+1} . En caso contrario el valor de P_{i+1} corresponde al valor de la presión de burbuja y los valores de y encontrados con dicho valor de presión corresponden a las composiciones del vapor en el equilibrio.

CAPITULO 3

OBTENCIÓN DE PARÁMETROS

El análisis de diversas modificaciones a las ecuaciones de estado para mejorar la representación del equilibrio de fases ha conducido a una mayor atención en los siguientes puntos:

1. Desarrollo de expresiones para componentes puros vapor
2. Reglas de mezclado.

El primer punto se refiere a ecuaciones aplicables a componentes puros para mejorar la predicción de sus presiones de vapor, mientras que en el segundo se persigue la mejora en el cálculo de fugacidades de mezclas multicomponentes (que se refleja en mejores predicciones de puntos de burbuja y rocío).

3.1 Parámetros para componentes puros

Como se explicó en el capítulo anterior, los parámetros polares incluidos en las diferentes expresiones para α han permitido obtener considerables mejoras en el equilibrio líquido-vapor de diversos componentes polares. Estos parámetros son obtenidos a partir del ajuste de datos experimentales de presiones de vapor de los componentes puros.

3.2 Reglas de mezclado

En 1890, van der Waals propuso que las propiedades de una mezcla a una temperatura, presión y composición dados son las mismas que las de un fluido puro a las mismas condiciones de temperatura y presión cuyos parámetros de la ecuación de estado (a y b) son función de la composición y de los parámetros de la ecuación de estado para componentes puros (a_i y b_i)¹². A las ecuaciones empleadas para describir la dependencia de la concentración para estos parámetros se les ha denominado reglas de mezclado. Las ecuaciones (3-1), (3-2) y (3-3) muestran las primeras reglas de mezclado. Es conveniente señalar que las reglas de mezclado pueden ser empleadas tanto para la fase líquida como para el vapor (reemplazando a x_i por y_i).

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j b_{ij} \quad (3-1)$$

$$a = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} x_i x_j a_{ij} \quad (3-2)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (3-3)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} \quad (3-4)$$

Observar que la regla de mezclado para b también puede expresarse como:

$$b = \sum_{i=1}^{n_1} x_i b_i \quad (3-5)$$

Las reglas de mezclado realmente han permitido extender los límites de aplicación de las ecuaciones de estado y han logrado darles la importancia que se les concede actualmente. No obstante las ecuaciones de estado cúbicas junto con las primeras reglas de mezclado tan solo permitieron ser empleadas efectivamente con mezclas de hidrocarburos, con frecuencia en sustitución de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin de ocho parámetros¹³.

Para poder representar el comportamiento de mezclas con componentes polares y asociados, fue necesario un cambio substancial en estas ecuaciones. La primera modificación importante fue incluir un parámetro empírico que pudiera representar la desviación del parámetro a_{ij} con

respecto de la suposición de la media geométrica de la ecuación (3-3)

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ij}^* (1 - k_{ij})} \quad (3-6)$$

Esta ecuación es conocida como la *regla de mezclado clásica* y el parámetro empírico k_{ij} (para esta ecuación $k_{ij} = k_{ji}$) se conoce como parámetro de interacción binaria o parámetro binario. Por otro lado, se ha sugerido el empleo de parámetros de interacción binaria para b , sin embargo, su uso implica una "complicación substancial" y su efecto en la mejora del equilibrio líquido-vapor resulta muchas veces menor que el producido sobre a , por lo que no se justifica su uso¹⁴. Desafortunadamente, la regla de mezclado clásica permite ventajas sólo en mezclas de algunos hidrocarburos no pudiéndose emplear en mezclas con carácter fuertemente no ideales.

Un ejemplo en donde se vuelve evidente la necesidad de emplear parámetros de interacción binaria se presenta en el cálculo del equilibrio de fases para mezclas con componentes con diferencias en tamaño, tal como ocurre en las mezclas de metano y alcanos. La Tabla 3-1 muestra valores de k_{ij} para este tipo de mezclas obtenidas empleando la regla de mezclado clásica en conjunto con la ecuación de Soave¹⁵. Las ventajas de la introducción del parámetro polar se pueden notar al comparar los valores de la desviación relativa de la presión de burbuja calculada con la ecuación de estado y la presión experimental (dp/P).

A pesar de que la regla de mezclado clásica puede emplearse con resultados aceptables para los casos de mezclas de hidrocarburos, la presencia de componentes polares, componentes con

diferencias considerables en tamaño molecular y sustancias asociadas, tales como agua, ácido acético, etc. obligan a la utilización de otras reglas de mezclado.

Tabla 3-1.
Influencia de los parámetros binarios
en el ELV de mezclas de metano + n-alcános

| n-alcáno | T(K) | k_{ij} | dP/P % | k_{ij} | dP/P % |
|------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| Hexano | 273.15 | 0 | 13.6 | 0.033 | 6.4 |
| Nonano | 273.15 | 0 | 21.5 | 0.042 | 3.8 |
| | 298.15 | 0 | 15.4 | 0.037 | 3.4 |
| | 233.15 | 0 | 11.3 | 0.034 | 2.8 |
| Hexadecano | 300.00 | 0 | 25.2 | 0.057 | 4.7 |
| | 330.00 | 0 | 18.3 | 0.052 | 4.6 |

Desde el punto de vista teórico y práctico las siguientes características son deseables en una regla de mezclado:

1. Que sea sencilla
2. Que tenga el mínimo número de parámetros
3. Que se reduzca a la regla de mezclado clásica para los casos de mezclas ideales.
4. Que pueda aplicarse igualmente a mezclas no ideales
5. Que obedezca la dependencia cuadrática de la composición del segundo coeficiente virial.
6. Que sea aplicable tanto a mezclas binarias como a mezclas de tres o más componentes, sin la inclusión de parámetros adicionales.

El primer punto repercute en el tiempo de cómputo necesario involucrado en los procesos iterativos de los cálculos del equilibrio de fases. Igualmente, se recomienda un número pequeño de los parámetros involucrados en las reglas de mezclado debido al hecho de que un número grande de parámetros implica un esfuerzo computacional mayor en su obtención a partir de datos de equilibrio líquido-vapor y además de un mayor número de datos experimentales.

La razón de que las reglas de mezclado puedan reducirse a la forma clásica se debe a que en aquellas ecuaciones en donde $k_{ij} \neq k_{ji}$ implican una estructura numérica más compleja para obtener los parámetros binarios que la requerida por la regla de mezclado clásica. Así, que en los casos en los que la regla de mezclado clásica sea aceptable (v. gr. mezclas de hidrocarburos de tamaño semejante) resulta conveniente el hecho de que las reglas de mezclado permitan emplear un vector de elemento único, es decir, $k_{ij} = k_{ji}$.

Finalmente, es recomendable que la misma regla de mezclado pueda ser empleada para mezclas no polares, mezclas asimétricas y mezclas con compuestos polares. Es el hecho de que la regla de mezclado clásica carezca de esta flexibilidad lo que ha justificado el desarrollo de una gran variedad de reglas de mezclado.

3.3 Dependencia en la composición del segundo coeficiente virial

Debido a que el segundo coeficiente virial corresponde a la interacción entre dos moléculas, puede demostrarse rigurosamente, que el segundo coeficiente virial de una mezcla es una función de sus fracciones mol, ecuación (2-24).

La ecuación (2-33) puede expresarse como:

$$z = \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{RT\left(v + ub + \frac{wb^2}{v}\right)} \quad (3-7)$$

donde el primer término del miembro derecho de esta ecuación puede expresarse con la serie:

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{v}} = 1 + \frac{b}{v} + \theta\left(\frac{1}{v^2}\right) + \dots \quad (3-8)$$

y el segundo término mediante la serie:

$$\frac{a}{RT\left(v + ub + \frac{wb^2}{v}\right)} = \frac{a}{RTv} + \theta\left(\frac{1}{v^2}\right) \quad (3-9)$$

Truncando la ecuación (3-8) hasta el segundo término y sustituyendola junto con la ecuación (3-9) en (3-7) se tiene:

$$z = 1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{RTv} + \theta\left(\frac{1}{v^2}\right) \quad (3-10)$$

De la ecuación virial

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (3-11)$$

puede observarse que a bajas presiones

$$B = \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{\partial z}{\partial P} \right]_T \quad (3-12)$$

por lo que aplicando la ecuación (3-12) a la ecuación (3-10) y despreciando los términos cuadráticos se obtiene:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (3-13)$$

Comparando la ecuación (3-13) con la ecuación (2-24) se deduce que una regla de mezclado debe cumplir con:

$$b_m - \frac{a_m}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3-14)$$

Como puede observarse una solución para la ecuación (3-14) es el modelo de un fluido propuesto

por van der Waals descrito por las ecuaciones (3-1) y (3-2). Sin embargo, muchas reglas de mezclado carecen de tal posibilidad.

Dentro de las reglas de mezclado que hasta la fecha han sido publicadas se pueden dividir, básicamente, en dos grupos:

1. Reglas de mezclado en función del volumen y composición
 - a. Whiting-Prausnitz (1982)
 - b. Mathias-Copeman (1983)
 - c. Panagiotopoulos-Reid

2. Reglas de mezclado en función de la composición
 - a. Huron-Vidal
 - b. Stryjek-Vera
 - d. Sandoval-Wilczek-Vera
 - e. Kojima-Kurihara-Tochigi

- f. Wong-Sandler

3.4 Regla de mezclado de Whiting-Prausnitz

A pesar de que la dependencia cuadrática de la composición en el segundo coeficiente virial presenta una justificación teórica, resultados experimentales muestran que dicho comportamiento

no se cumple para algunas mezclas en fase líquida (alta densidad)¹². Este hecho ha llevado a diversos autores a proponer reglas de mezclado en función del volumen. Whiting y Prausnitz atribuyen a este fenómeno el hecho de que a bajas densidades la interacción entre las moléculas se debe básicamente a la concentración de cada especie en la mezcla, mientras que a altas densidades domina la posición y orientación de una molécula por la presencia de fuerzas intermoleculares. Las reglas de mezclado propuestas por Prausnitz para la ecuación de van der Waals son

$$b_M = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j b_{ij} \quad (3-15)$$

$$b_{ij} = \left[\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right]^3$$

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \left[\frac{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \left(a_{ij} \frac{b_{ij}}{b_H} \right) \exp\left(\alpha a_{ij} \frac{4 \xi_i}{RT b_{ij}} \right)}{\sum_{k=1}^{n_c} x_k \exp\left(\alpha a_{ik} \frac{4 \xi_i}{RT b_{ik}} \right)} \right] \quad (3-16)$$

$$\xi_i = \frac{\rho_i}{\rho_{c_i}}$$

La regla de mezclado de Whiting-Prausnitz para el término de atracción a es derivada de un modelo de composición local que, aparentemente, permite interpolar entre los límites de baja y alta densidad. A pesar de que esta regla de mezclado produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición, presenta el inconveniente de sacrificar la forma cúbica de las

ecuaciones de estado de tipo van der Waals. Adicionalmente, Adachi y Sugie señalan que la mayor desventaja de las reglas de mezclado dependientes del volumen es el mayor tiempo de convergencia en comparación con aquellas independientes de la densidad. Estos mismo autores, demuestran que los resultados en el cálculo del ELV para las reglas de mezclado dependientes de composición de ningún modo resultan inferiores que los obtenidos por la regla de Witing-Prausnitz¹⁶.

3.5 Reglas de mezclado dependientes de composición

Las primeras reglas de mezclado de este tipo (Vidal, 1979; Stryjek-Vera, 1986) dan lugar a un segundo coeficiente virial que no satisface la dependencia cuadrática de la composición en el segundo coeficiente virial, pero en comparación con la regla de mezclado clásica mejoran considerablemente la predicción del equilibrio líquido-vapor.

3.6 Regla de mezclado de Huron-Vidal

La regla de mezclado propuesta por Huron y Vidal es la siguiente

$$a = b \left[\sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_w}{\ln 2} \right] \quad (3-17)$$

la cual depende de la elección del modelo de energía de Gibbs en exceso g^E que se seleccione. Por ejemplo, para una variante del modelo NRTL Huron-Vidal dedujeron la siguiente regla de mezclado:

$$a = b \sum_{i=1}^{n_c} \left[\frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\ln 2} \frac{\sum_{j=1}^{n_c} x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^{n_c} x_k G_{ki}} \right] \quad (3-18)$$

$$c_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \quad (3-19)$$

$$G_{ji} = b_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad (3-20)$$

la cual puede reducirse a la regla de mezclado clásica mediante la sustitución de los siguientes parámetros:

$$\alpha_{ij} = 0 \quad (3-21)$$

$$g_{ii} = -(\ln 2) \frac{a_i}{b_i} \quad (3-22)$$

$$g_{ij} = -2 \frac{\sqrt{b_i b_j}}{b_i + b_j} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (3-23)$$

Empleando este modelo de energía en exceso los autores consideraron dos alternativas. En la primera, determinaron α y k_{ij} a partir de datos experimentales de ELV. En la segunda ajustaron los parámetros C_{ij} , C_{ij} y α_{ij} para una mezcla binaria. Ambos casos produjeron mejores resultados que la regla de mezclado clásica, aunque la segunda alternativa resultó ser superior.

Esta regla de mezclado puede emplearse a altas presiones tal como lo demuestran para el caso de la mezcla de dióxido de carbono/agua a 283.15 K y 20-50 atm.

Debido a la presencia del modelo de coeficiente de actividad esta regla de mezclado proporciona buenos resultados para altas densidades. No obstante, esta regla de mezclado presenta errores considerables a bajas densidades y carece del requerimiento de la dependencia teórica de la composición del segundo coeficiente virial.

3.7 Regla de mezclado tipo Margules¹⁷

Presenta resultados semejantes a los obtenidos con la regla de mezclado de Huron-Vidal. Aunque para las mezclas binarias de un componente asociado y uno no polar esta regla de mezclado presenta mayores errores en la presión y en la composición del vapor. Esta regla de mezclado

al igual que el resto de las reglas de mezclado que se mencionan en este capítulo utilizan las ecuaciones (3-1), (3-2) y (3-3) junto con la siguiente ecuación

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (3-24)$$

donde $k_{ij} \neq k_{ji}$.

3.8 Regla de mezclado tipo Van Laar¹⁷

Su precisión es mejor que la del tipo Margules pero no presenta mayores ventajas sobre las presiones de burbuja y las composiciones en el vapor calculadas con la ecuación de Huron-Vidal,

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right) \quad (3-25)$$

donde $k_{ij} \neq k_{ji}$. Al igual que en el caso de la regla de mezclado de tipo Margules, esta ecuación se reduce a la regla de mezclado clásica cuando $k_{ij} = k_{ji}$.

Wilczek-Vera¹⁸ han propuesto las siguientes reglas de mezclado en función del volumen como modificación a las reglas tipo de Margules y Van Laar:

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \frac{v^L}{v} (x_i k_{ij} + x_j k_{ji}) \right] \quad (3-26)$$

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \frac{v^L}{v} \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right] \quad (3-27)$$

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sqrt{a_i a_j} \left[1 - l_{ij} + \frac{v^L}{v} (1 - l_{ij} - x_i k_{ij} + x_j k_{ji}) \right] \quad (3-28)$$

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sqrt{a_i a_j} \left[1 - l_{ij} + \frac{v^L}{v} \left(l_{ij} - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right) \right] \quad (3-29)$$

Las ecuaciones (3-26), (3-27), (3-28) y (3-29) cuando se aplican a la fase vapor ($v \gg v_L$) se reducen a la regla de mezclado clásica. Por otro lado, para la fase líquida ($v = v_L$) se reducen a las ecuaciones (3-24) y (3-25). Esta regla de mezclado si cumple con la restricción de la dependencia cuadrática de la composición para el segundo coeficiente virial.

3.9 Regla de mezclado de Panagiotopoulos-Reid¹⁹

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ij}} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$$
$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$
$$k_{ij} \neq k_{ji}$$
(3-30)

Esta ecuación es adecuada para sistemas no ideales a baja presión y tiene además las siguientes características:

1. En comparación con la regla de mezclado clásica presenta mejoras en la representación del equilibrio de dos y tres fases para sistemas altamente polares y para mezclas asimétricas. Los autores observaron buenos resultados en las mezclas de dióxido de carbono/agua (298-348 K), etanol/agua (303-363 K) y dióxido de carbono/etanol/agua (313 K, 20-100 bar).
2. Si $k_{ij} = k_{ji}$ se recupera la regla de mezclado clásica
3. k_{ij} representa la interacción de una molécula i rodeada por moléculas j , o visto de otra manera k_{ij} implica una mayor concentración de j en la mezcla, mientras que k_{ji} representaría la situación inversa. Una característica de esta regla de mezclado es el hecho de que conforme la composición del componente i en el líquido tiende a cero, la corrección por el parámetro polar tiende a ser k_{ij} ,

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ij}} [1 - k_{ij}]$$
(3-31)

Análogamente, cuando la composición del componente i en el líquido tiende a 1,

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ij}} [1 - k_{ij}] \quad (3-32)$$

El hecho de que esta regla de mezclado no cumpla con la dependencia cuadrática en la composición del segundo coeficiente virial se hace patente al sustituir la ecuación (3-30) en la ecuación para a en la que se obtiene una expresión cúbica en composición.

3.10 Regla de mezclado de Panagiotopoulos¹¹

Esta regla de mezclado es muy similar a la propuesta por Luedecke-Prausnitz¹¹.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \rho_{ij}^0 (1 - k_{ij}) + \frac{b}{vRT} \sum_i \sum_j x_i x_j [x_i c_{ij} + x_j c_{ji}] \quad (3-33)$$

$$k_{ij} = k_{ji}$$

$$c_{ij} = -c_{ji}$$

De los errores relativos de presión de burbuja y fracción mol en el vapor calculados por Melhelm¹¹ después de obtener los parámetros de interacción para las reglas de mezclado de Panagiotopoulos-Reid, Panagiotopoulos, Luedecke-Prausnitz con 257 mezclas binarias y más de 100 componentes, es posible observar que las tres ecuaciones predicen aproximadamente

resultados semejantes. Por consiguiente, debido a su sencillez, la ecuación (3-30) resulta más conveniente para ser empleada en alguna aplicación de interés industrial además de cumplir con el requerimiento de la dependencia cuadrática de la composición en el segundo coeficiente virial.

3.11 Regla de mezclado de Sandoval-Wilczek-Vera

Para mezclas de más de dos componentes la regla de mezclado de Huron-Vidal y Stryjek-Vera (tipo Margules) producen errores considerables si se compararan con los resultados obtenidos con las mismas reglas de mezclado aplicadas con mezclas binarias. La regla de mezclado de Sandoval et al es una forma equivalente de las reglas de mezclado de Panagiotopoulos-Reid, y Margules (cuando se emplea para dos componentes) y resulta válida tanto para mezclas binarias como para mezclas multicomponentes,

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \delta_{ij}) \quad (3-34)$$

$$\delta_{ij} = \bar{k}_{ij} + \Delta k_{ij} x_i + \Delta k_{ij} x_j \quad (3-35)$$

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \quad (3-36)$$

$$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij} \quad (3-37)$$

$$\Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij} \quad (3-38)$$

Esta ecuación se reduce a la ecuación (3-24) para sistemas binarios si,

$$\delta_{ij} = k_{ij}x_i + k_{ji}x_j \quad (3-39)$$

Y también puede reducirse a la regla de mezclado clásica para el caso de $k_{ij} = k_{ji}$.

La adición de un tercer parámetro a la ecuación (3-35)

$$\delta_{ij} = \bar{k}_{ij} + \Delta k_{ij}x_i + \Delta k_{ji}x_j + l_{ij}[x_i(1-x_i) + x_j(1-x_j)] \quad (3-40)$$

mejora considerablemente la predicción del equilibrio para las siguientes mezclas:

1. Polar asociado / polar no asociado
2. No polar / polar asociado
3. Polar asociado / polar asociado

Para componentes no polares de tamaño semejante o para mezclas binarias en las que ambos componentes son polares no asociados, se obtienen resultados semejantes para ambas reglas de

mezclado, tanto para mezclas binarias como para ternarias. En general, las desviaciones de los valores experimentales de ELV son comparables con las obtenidas con Wilson o NRTL, empleando la forma dual (ecuación de estado-modelo de coeficiente de actividad).

3.12 Regla de mezclado de Kojima-Kurihara-Tochigi²⁰

Kojima et al. sugieren una regla de mezclado a partir de la ecuación en la que la energía de Gibbs en exceso g^E se expresa como la suma de la energía de Gibbs en exceso para una solución regular $g^{E(1S)}$ y el término de energía de Gibbs en exceso residual $g^{E(R)}$:

$$g^E = g^{E(1S)} + g^{E(R)} \quad (3-41)$$

$$g^E = h^E - TS^E = U^E + PV^E - TS^E \quad (3-42)$$

en donde sustituyen las expresiones de U y S obtenidas de la sustitución de la ecuación de estado correspondiente en las ecuaciones

$$U = \int_V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + \sum_{i=1}^{n_c} n_i \mu_i^{id} \quad (3-43)$$

$$S = \int_V \left[\frac{nR}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + R \sum_{i=1}^{n_c} n_i \ln \left(\frac{V}{n_i R T} \right) + \sum_{i=1}^{n_c} n_i s_i^{id} \quad (3-44)$$

bajo la condición de la teoría de la solución regular de Hildebrand-Scatchard, $S^{Ei} = 0$ y $V^E = 0$.

Para la ecuación de Peng-Robinson, la regla de mezclado para a es la siguiente:

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} + \frac{b^2}{\ln \left[\frac{2-\sqrt{2}}{2+\sqrt{2}} \right]} g_{ab}^{E(R)} \quad (3-45)$$

En el caso de la ecuación de Soave resulta más sencilla:

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b}{\ln 2} g_{ab}^{E(R)} \quad (3-46)$$

en ambos casos

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i \quad (3-47)$$

De esta manera se puede introducir cualquier modelo de energía de Gibbs en exceso (NRTL, Redlich-Kister, Wilson, etc.) en la ecuación (3-46) o (3-47).

Empleando la expansión de Redlich-Kister truncada hasta el tercer término, Kojima et al. obtienen resultados semejantes a los que se obtendrían si se empleara la regla de mezclado de Huron-Vidal para 14 sistemas binarios con sustancias no polares, polares y asociadas.

Una alternativa a las ecuaciones (3-46) y (3-47) es la incorporación de algún modelo de contribución de grupos tales como ASOG^{21,22} o UNIFAC²³ (ver apéndice).

Entre las 90 mezclas con 729 isoterms analizadas por el grupo de Kojima la mayor desviación relativa promedio ($|\Delta P/P|_{\text{prom}}$) fue del 10% contra 27% de la regla de mezclado clásica y 15% de UNIFAC.

3.13 Síndrome de Michelsen-Kistenmacher

Las reglas de mezclado de Panagiotopoulos-Reid, Adachi-Sugie, Stryjek-Vera, Melhelm, Schwartzentruber-Renon, Sandoval, etc., aparentemente presentan diferencias notables, sin embargo, la mayoría de ellas puede reducirse a la misma forma general²⁴:

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - l_{ij}(x_i - x_j)] x_i x_j \quad (3-48)$$

donde

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (3-49)$$

$$I_{ij} = -I_{ji} \quad (3-50)$$

A pesar de que estas ecuaciones pueden ser aplicadas con éxito a muchas mezclas con carácter altamente no ideal se ha observado que se obtienen diferentes resultados cuando uno de los componentes se divide en varios subcomponentes idénticos²⁵. Es decir, la ecuación (3-48) no produce el mismo valor para a si se consideran los siguientes casos:

1. Una mezcla de tres componentes con composiciones x_1, x_2, x_3 , siendo los componentes 2 y 3 idénticos (con lo que $k_{12} = k_{13}, I_{12} = I_{13}$ y $k_{23} = I_{23}$).
2. Una mezcla de dos componentes 1 y 2 con fracciones mol x_1 y $x_2 = x_2 + x_3$.

Este es un problema que se refleja en el manejo de mezclas con componentes muy parecidos entre sí. Tal es el caso de las mezclas ternarias de dióxido de carbono/n-pentano/i-pentano, agua/benceno/ciclohexano o fracciones del petróleo con componentes asociados tales como metanol.

3.14 El efecto de dilución.

En la Fig. 3-1 se puede observar la variación del factor δ_{ij} de las ecuaciones (3-38) y (3-39) con

respecto a la variación en la concentración de las especies i y j en una mezcla. La regla de mezclado clásica (RMC) presenta el inconveniente de disminuir el grado de interacción conforme aumenta la dilución de las especies i y j debido al incremento de la concentración de una especie o mas especies k (disminución de $x_i + x_j$).

A diferencia de lo que sucede con la regla de mezclado clásica, en la regla de mezclado de Sandoval et al. (SWV) no se reduce la influencia de los parámetros de interacción binaria conforme el par de componentes resulta diluido.

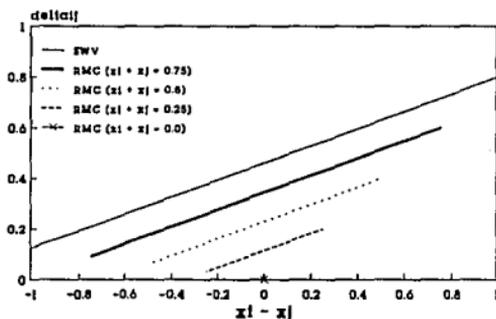


Fig. 3-1. Efecto de dilución en la regla de mezclado clásica.

3.15 Regla de mezclado de Wong-Sandler ⁴⁵

Esta regla de mezclado está basada en la deducción de una expresión para la energía de Helmholtz obtenida de una ecuación de estado a $P \rightarrow \infty$ la cual es propuesta como solución para

la ecuación (3-14) con lo que se garantiza el requisito de la función cuadrática de la composición en el segundo coeficiente virial. La deducción una regla de mezclado para la ecuación de van der Waals es la siguiente:

La energía de Helmholtz residual para el componente i puede expresarse como⁺:

$$a_i(T,P) - a_i^*(T,P) = - \int_{\infty}^{v_i} p dv + \int_{\infty}^{\frac{RT}{P}} \frac{RT}{v} dv \quad (3-51)$$

la cual aplicada a la ecuación de van der Waals da

$$a_i(T,P) - a_i^*(T,P) = -RT \ln \left[\frac{P(v_i - b_i)}{RT} \right] - \frac{a_i}{v_i} \quad (3-52)$$

En forma análoga la energía de Helmholtz residual para una mezcla estaría dada por:

$$a(T,P,x) - a^*(T,P,x) = -RT \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] - \frac{a}{v} \quad (3-53)$$

La energía de Helmholtz en exceso viene dada por:

⁺ Se emplea a para designar la energía libre de Helmholtz molar para diferenciarla del parámetro de la ecuación de estado a .

$$a^E(T,P,x) = a(T,P,x) - a^H(T,P,x) \quad (3-54)$$

donde a^H corresponde a la energía de Helmholtz de una solución ideal dada por

$$a^H = \sum_{i=1}^{n_c} x_i a_i + RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln x_i \quad (3-55)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3-52), (3-53) en (3-54) se obtiene:

$$\begin{aligned} a^E(T,P,x) = & a^*(T,P,x) - RT \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] - \frac{a}{v} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i a_i^*(T,P) + \\ & + RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln \left[\frac{P(v_i - b_i)}{RT} \right] + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{v_i} - RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (3-56)$$

Como a^E para el gas ideal es cero:

$$RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln \left[\frac{P(v_i - b_i)}{RT} \right] - \sum_{i=1}^{n_c} x_i a_i^*(T,P,x) - RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln x_i = 0 \quad (3-57)$$

Por lo que la ecuación (3-56) queda como

De la ecuación de van der Waals,

$$a^E(T,P,x) = -RT \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] - \frac{a}{v} + RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln \left[\frac{P(v_i-b_i)}{RT} \right] + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{a_i}{v_i} \quad (3-58)$$

$$\frac{P(v-b)}{RT} = 1 - \frac{a(v-b)}{v^2} \quad (3-59)$$

si se toman los límites

$$\lim_{P \rightarrow \infty} v_i = b_i \quad (3-60)$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} v = b \quad (3-61)$$

con lo que se garantiza el límite de alta densidad, se tiene que

$$\frac{P(v-b)}{RT} \rightarrow 0 \quad (3-62)$$

por lo que

$$a^E(T,P,x) = -\frac{a}{v} + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{a_i}{v_i} \quad (3-63)$$

Al resolver el sistema de dos ecuaciones dado por las ecuaciones (3-63) y (3-14) se obtienen las expresiones para las reglas de mezclado de b y a ,

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{a_m^E}{RT} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{a_i}{b_i RT}} \quad (3-64)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (3-65)$$

y

$$\frac{a}{b} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{a_i}{b_i} - a_m^E \quad (3-66)$$

A bajas presiones,

$$g^E = -a^E \quad (3-67)$$

y como a^E es menos dependiente de la presión que g^E una excelente aproximación es:

$$g^E(T,x,\text{bajas presiones}) = a^E(T,x,P \rightarrow \infty) \quad (3-68)$$

por lo que se puede sustituir en las reglas de mezclado anteriores un modelo de energía de Gibbs tal como NRTL, Van Laar, Wilson o inclusive acoplar un modelo de contribución de grupos. Las ecuaciones para a y b , para la ecuación de Peng-Robinson son las siguientes:

$$a = \frac{QD}{1-D} RT \quad (3-69)$$

$$b = \frac{Q}{1-D} \quad (3-70)$$

donde

$$Q = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3-71)$$

y

$$D = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_m^E}{CRT} \quad (3-72)$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2}-1) \quad (3-73)$$

Un análisis comparativo con esta regla de mezclado se presenta en el capítulo 4.

De acuerdo a los resultados presentados por Wong-Sandler para los cálculos de la solubilidad de agua en la mezcla de ciclohexano/benceno, con la regla de mezclado correspondiente a la ecuación de Peng-Robinson, es posible concluir que esta regla de mezclado no presenta el síndrome de Michelsen-Kistenmacher. Por otro lado, según la información de los autores, el valor del parámetro k_{ij} resulta ser prácticamente independiente del modelo de energía de Gibbs utilizado, lo cual apoya el hecho de que este parámetro corrige a la fase gaseosa (baja densidad).

3.16 Dependencia de k_{ij} con la temperatura

A pesar de que los parámetros k_{ij} son con frecuencia considerados independientes de la temperatura tal como ocurre para la mayoría de las mezclas de hidrocarburos²⁸, para muchos casos k_{ij} no es realmente una constante.

Para el caso de emplear un solo parámetro de interacción binario tal como ocurre en la regla de

mezclado clásica, es posible, en algunos casos, predecir el efecto de la temperatura (ver Fig. 3-2) .

Swartzentruber²⁶ ha sugerido que la dependencia de k_{ij} con la temperatura puede expresarse como,

$$k_{ij} = a + bT + \frac{c}{T} \quad (3-74)$$

encontrando que es útil en los sistemas: agua/n-octano, agua/etilbenceno, agua/etilciclohexano, metanol/etileno. La Fig. 3-2 muestra una dependencia casi lineal con la temperatura para la mezcla acetona/agua. Sin embargo, si se observa la Fig. 3-3 podrá darse cuenta que para el sistema propano/etanol no es posible predecir en forma precisa el comportamiento del parámetro binario con la temperatura, por lo que se descarta la posibilidad de generalizar una expresión que prediga dicho efecto.

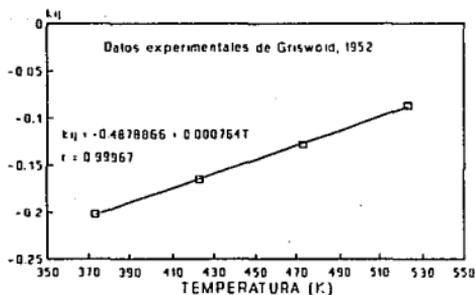


Fig. 3-2. Variación de los parámetros binarios con respecto a la temperatura para la mezcla acetona/agua.

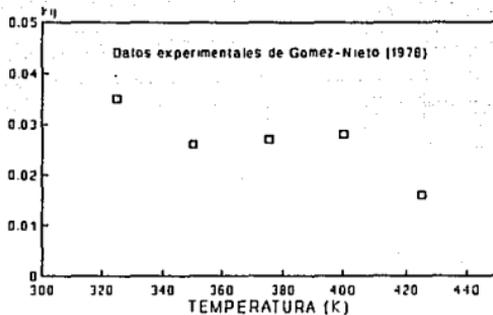


Fig. 3-3. Efecto de la temperatura sobre el parámetro k_{ij} de la regla de mezclado clásica (RMC) para la mezcla propano/etanol.

Otros casos en los que los parámetros de interacción binarios dependen fuertemente de la temperatura es en mezclas con gases ligeros²⁷.

3.17 Determinación de los parámetros k_{ij}

Como ya se ha mencionado antes, mientras que la base para la determinación de los parámetros polares es el cálculo de la presión de vapor (una propiedad en el equilibrio para componentes

puros), la determinación de los parámetros de interacción binaria reside en la minimización de la desviación de alguna propiedad en el equilibrio de mezclas (tal como la presión o la composición en el equilibrio) con respecto a su valor experimental.

Los criterios comunmente empleados son aquellos basados en el cálculo de la presión de burbuja o en el cálculo de fugacidades a partir de los datos experimentales de ELV. El caso más simple para obtener estos parámetros se presenta al emplear la regla de mezclado clásica para la cual $k_{ij} = k_{ji}$. La Tabla 3-2 muestra los valores experimentales y los valores calculados con los parámetros de interacción binaria óptimos para la mezcla de hexano/ciclohexano a 343.15 K. En este ejemplo, los parámetros binarios óptimos corresponden al valor mínimo de una función objetivo basada en la suma de los cuadrados del error relativo de la presión de burbuja (ver sección 3.18), tal como se muestra en la Fig. 3-3.

Tabla 3-2. Datos experimentales y valores calculados de la presión y la composición en el vapor para la mezcla hexano/ciclo-hexano a 343.15 K, empleando los parámetros binarios óptimos de la regla de mezclado clásica.

$$k_{ij} = k_{ji} = -0.0081$$

| x_i | $P_{exp}(\text{bar})$ | y_{exp} | $P_{calc}(\text{bar})$ | y_{calc} |
|-------|-----------------------|-----------|------------------------|------------|
| 0.125 | 0.7733 | 0.179 | 0.766 | 0.173 |
| 0.250 | 0.8161 | 0.336 | 0.809 | 0.326 |
| 0.375 | 0.8567 | 0.465 | 0.850 | 0.464 |
| 0.500 | 0.9003 | 0.590 | 0.891 | 0.588 |
| 0.625 | 0.9402 | 0.708 | 0.932 | 0.703 |
| 0.742 | 0.9797 | 0.806 | 0.969 | 0.802 |
| 0.875 | 1.0082 | 0.901 | 1.011 | 0.907 |

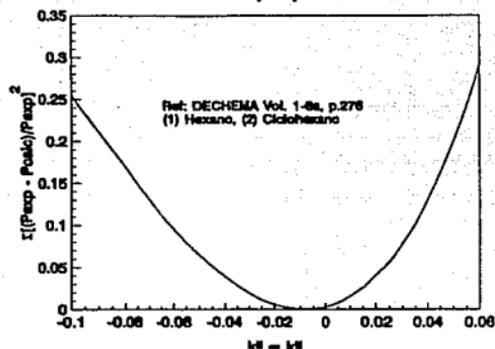


Fig. 3-4. Gráfica de la sumatoria de los cuadrados de las desviaciones entre los valores experimentales y calculados para la presión de burbuja de la mezcla hexano/ciclohexano, empleando la regla de mezclado clásica.

3.18 Criterios basados en el punto de burbuja

Probablemente, el criterio más utilizado sea el basado en la presión de burbuja y es considerado por muchos como el más valioso, debido a que la función objetivo basada en la desviación de la presión de burbuja es sumamente sensible a la variación de los parámetros de interacción binaria a diferencia de lo que ocurre con otros criterios²⁸.

$$FO_P = \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{P^{exp} - P^{calc}}{P^{exp}} \right) \right]_i^2 \quad (3-75)$$

Sin embargo, otro de los criterios que podría emplearse es la minimización de las desviaciones de la composición en el vapor:

$$FO_y = \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(y_i^{exp} - y_i^{calc} \right) \right]_i^2 \quad (3-76)$$

No obstante los valores de k_{ij} calculados con los valores de y con frecuencia difieren de los calculados con el criterio de la presión de burbuja (como se verá más adelante). Una justificación de este fenómeno puede ser el hecho de que las mediciones de la presión resultan más precisas que las hechas sobre las composiciones en el vapor, particularmente, a altas presiones (cerca de la presión crítica)²⁹. Por otra parte, en la mayoría de los casos, las desviaciones absolutas promedio de los valores de las composiciones en el vapor determinadas experimentalmente, con respecto a las calculadas con el criterio de la presión de burbuja no presentan grandes diferencias, mientras que las desviaciones absolutas promedio de los valores de la presión de burbuja experimentales con respecto a los calculados con la función objetivo basada en y tienen marcadas discrepancias si se comparan con los resultados obtenidos mediante el criterio basado en la presión.

Otra de las razones por las que se prefiere emplear los cálculos del punto de burbuja es debido a que por lo general se disponen de valores precisos de la fase líquida a la vez de que este criterio es muy sensible con respecto al componente más volátil³⁰.

3.19 Criterios basados en el cálculo de fugacidades

Estos métodos están basados en la minimización de las diferencias entre las fugacidades del líquido y el vapor. La ventaja que se le atribuye a estos métodos es el poder emplear toda la información experimental disponible en el equilibrio (P , T , x y y) para el cálculo de los coeficientes de fugacidad tanto del líquido como para el vapor, a diferencia del criterio de la presión de burbuja que hace uso exclusivo de la información experimental de la fase líquida sin considerar la información experimental para el vapor. Adicionalmente, las funciones objetivo basados en este criterio no requieren del procedimiento iterativo para encontrar las presiones de burbuja con lo que se disminuye el tiempo de cálculo. Un ejemplo de estos métodos es el basado en la minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones relativas de $K^{31,32}$:

$$FO_K = \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{K_1^{exp} - K_1^{calc}}{K_1^{exp}} \right)_i \right]^2 + \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{K_2^{exp} - K_2^{calc}}{K_2^{exp}} \right)_i \right]^2 \quad (3-77)$$

Como se puede observar, la desviación de los valores calculados de K con respecto a los valores experimentales es equivalente a la discrepancia de la igualdad experimental de las fugacidades del líquido y del vapor:

$$\frac{K^{calc}}{K^{exp}} = \frac{\varphi_i / \varphi_v}{y/x} = \frac{f_l}{f_v} \quad (3-78)$$

Otra de las funciones objetivo basadas en el cálculo de fugacidades es una variación del criterio basado en K . Esta es la propuesta por Paunović et al., quienes sugieren una función objetivo que minimice la diferencia entre las fugacidades del líquido y las del vapor,

$$FO_f = \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{|f_1^L - f_1^V|}{f_1^V} \right)_i + \left(\frac{|f_2^L - f_2^V|}{f_2^V} \right)_i \right] \quad (3-79)$$

Esta función predice valores de k_{ij} prácticamente iguales a los obtenidos con el criterio de presión de burbuja, sin embargo, dichos valores difieren de los parámetros obtenidos con la función objetivo basada en la composición en el vapor. Las tablas Tabla 3-3 y Tabla 3-4 muestran los resultados del análisis hecho por Paunović para diferentes sistemas. De la Tabla 3-4 se puede observar que las desviaciones estándar de las diferencias absolutas entre los valores de la presión de burbuja calculados y experimentales son muy semejantes para las funciones objetivo FO_p y FO_f . No obstante, las desviaciones estándar correspondientes a los valores de la composición en el vapor calculadas con la ecuación (3-76) no difieren significativamente de los correspondientes a las de las otras dos funciones objetivos.

Otra aplicación de este tipo de funciones objetivo es proporcionar los estimados iniciales para el criterio de la presión de burbuja, tal como lo sugiere Melheim³³ con una función objetivo semejante a la ecuación (3-77):

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \left[(y_1^{exp} - K_1^{calc} x_1^{exp})_i \right]^2 + \sum_{i=1}^{NP} \left[(y_2^{exp} - K_2^{calc} x_2^{exp})_i \right]^2 \quad (3-80)$$

con lo que se puede reducir considerablemente el tiempo de convergencia. Al igual que el criterio seguido por Paunović esta función objetivo no requiere la determinación de las presiones de burbuja y los valores de k_{ij} calculados con esta ecuación no resultan muy diferentes de los obtenidos con la función objetivo basada en la presión de burbuja.

Tabla 3-3

Comparación de los parámetros de interacción binaria calculados con diferentes criterios: composición del vapor, presión de burbuja y diferencia de fugacidades, empleando la regla de mezclado clásica.

| Sistema | Intervalo de temperatura (K) | Intervalo de presión (bar) | k_{ij} | | |
|--------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | Ecuación (3-79) | Ecuación (3-75) | Ecuación (3-76) |
| Metano/propano | 158-213.71 | 2.21-55.16 | 0.010 | 0.011 | 0.005 |
| Metano/pentano | 310.94-410.94 | 1.38-137.91 | 0.015 | 0.020 | 0.030 |
| Metano/etileno | 198.16-248.16 | 10.23-60.80 | 0.046 | 0.044 | 0.053 |
| Metano/H ₂ S | 277.61-344.27 | 13.79-96.52 | 0.088 | 0.085 | 0.088 |
| Etano/hexano | 298.16 | 5.08-35.49 | 0.005 | 0.001 | 0.001 |
| Etano/benceno | 298.16 | 7.76-38.01 | 0.036 | 0.040 | 0.040 |
| Propano/benceno | 310.94-344.27 | 1.38-24.14 | 0.035 | 0.042 | 0.045 |
| Propano/CO ₂ | 244.27-294.27 | 5.03-58.60 | 0.134 | 0.134 | 0.138 |
| CO ₂ /hexano | 298.16-313.16 | 4.44-76.58 | 0.120 | 0.120 | 0.093 |
| CO ₂ /benceno | 298.16-313.16 | 8.94-72.45 | 0.081 | 0.081 | 0.063 |
| Nitrógeno/etano | 138.72-194.27 | 6.89-90.39 | 0.039 | 0.039 | 0.033 |
| Hidrógeno/etano | 148.16-223.16 | 20.27-81.06 | 0.098 | 0.098 | 0.098 |

Tabla 3-4

Comparación de las desviaciones de los valores calculados de y y P con respecto a los experimentales para diferentes funciones objetivo (regla de mezclado clásica).

| Sistema | Número de puntos | σ_p (%) | | | Desviación estándar σ_y (%) | | |
|--------------------------|------------------|----------------|--------|--------|------------------------------------|--------|--------|
| | | FO_1 | FO_2 | FO_3 | FO_1 | FO_2 | FO_3 |
| Metano/propano | 22 | 2.76 | 2.83 | 12.42 | 0.20 | 0.22 | 0.23 |
| Metano/pentano | 27 | 1.42 | 1.51 | 2.64 | 1.09 | 1.14 | 1.12 |
| Metano/etileno | 12 | 1.57 | 1.79 | 3.15 | 1.55 | 1.65 | 1.71 |
| Metano/H ₂ S | 16 | 3.76 | 3.83 | 3.83 | 2.15 | 2.15 | 2.16 |
| Etano/hexano | 7 | 2.55 | 2.95 | 2.35 | 0.48 | 0.49 | 0.48 |
| Etano/benceno | 7 | 3.94 | 4.07 | 3.94 | 0.06 | 0.07 | 0.06 |
| Propano/benceno | 16 | 6.56 | 6.87 | 6.71 | 1.09 | 1.35 | 1.23 |
| Propano/CO ₂ | 45 | 1.81 | 1.81 | 2.10 | 0.64 | 0.67 | 0.67 |
| CO ₂ /hexano | 20 | 6.6 | 7.26 | 40.50 | 0.44 | 0.45 | 0.46 |
| CO ₂ /benceno | 11 | 2.41 | 2.51 | 7.05 | 0.27 | 0.28 | 0.28 |
| Nitrógeno/etano | 22 | 6.9 | 6.9 | 8.1 | 0.77 | 0.81 | 0.81 |
| Hidrógeno/etano | 16 | 7.06 | 7.33 | 7.06 | 0.70 | 0.75 | 0.70 |
| Total/Promedio | 221 | 3.78 | 3.92 | 8.46 | 0.80 | 0.85 | 0.84 |

3.20 Programa Kpar y NRTLEOS1

Con el propósito de obtener los valores óptimos de los parámetros de interacción binaria se han escrito los programas Kpar.for y NRTLEOS1.for. El primero de estos programas obtiene los valores de k_{ij} para la regla de mezclado de Sandoval et al. de dos parámetros ($k_{ij} \neq k_{ji}$) mientras que el segundo permite encontrar el parámetro binario para la ecuación de Wong-Sandler. A este último, se le ha acoplado el modelo NRTL (Non Random Two Liquids) para el cálculo de los coeficientes de actividad y la energía libre de Helmholtz en exceso (bajo la suposición de la ecuación (3-68)). Con el programa NRTLEOS1.for es posible calcular en forma simultánea los

parámetros binarios óptimos de la ecuación NRTL, lo cual presenta grandes ventajas, particularmente, cuando no se conocen de antemano dichas constantes, sin embargo, si así se desea se pueden emplear los valores encontrados en forma independiente por el método γ - ϕ tal como los que aparecen publicados en diversas fuentes (v. gr. DECHEMA³⁴). En ambos programas se ha empleado la función objetivo basada en el cálculo de la presión de burbuja dada por la ecuación (3-75), debido a las razones expuestas anteriormente.

Los programas principales han sido escritos en LAHEY FORTRAN 77, incorporándoles bancos de datos de propiedades críticas y un manejador de archivos de datos experimentales del usuario que han sido programados en ANSI C. En el desarrollo de los programas se ha procurado emplear "programación estructurada", utilizando variables locales en las distintas funciones y subrutinas, por lo que el conjunto ha adquirido un carácter modular que permite introducir nuevas rutinas, modificar o extraer cualquiera de las partes del programa para la elaboración de programas más complejos o la intercomunicación con simuladores de proceso tales como HYSIM, CHEMCAD o ASPEN-PLUS.

La rutina de optimización empleada para la obtención de los parámetros binarios ha sido basada en el método de Levenberg-Marquardt de las bibliotecas matemáticas de la compañía IMSL.

La estructura de la rutina principal, común a ambos programas, se puede observar en la Fig. 3-5. Una descripción de las subrutinas y los listados de los programas se pueden consultar en el apéndice.

Ambos programas están formados por los siguientes archivos fuente:

1. Programa principal
2. NRTL.for. Permite calcular los coeficientes de actividad y la energía libre en exceso mediante el modelo de NRTL.
3. Grafical.for. Contiene las rutinas de graficación para la visualización de las desviaciones de las presiones o temperaturas de burbuja con respecto a la composición.
4. bd.c. Base de datos de componentes puros. Programa escrito en lenguaje C que permite la selección de cada compuesto que constituye la mezcla binaria y el mantenimiento de los valores.
5. dm.c Administrador de archivos de datos experimentales. Este programa también se encuentra escrito en lenguaje C y al igual que la base de datos de componentes puros se ha compilado en TURBO C y ligado al resto de los archivos compilados mediante la biblioteca correspondiente incluida en el compilador del paquete de LAHEY FORTRAN.

Todos los archivos fuente han sido compilados y ligados a las bibliotecas correspondientes, por lo que los programas se encuentran como archivos que se pueden ejecutar desde el sistema operativo. Los programas fueron compilados en MS-DOS, aunque en su elaboración se ha procurado la suficiente portabilidad para permitir su utilización en otro sistema operativo (v. gr. UNIX). Las bibliotecas gráficas y matemáticas pueden sustituirse por sus equivalentes en el sistema operativo seleccionado, no obstante, se encuentran disponibles las versiones de las bibliotecas IMSL para las estaciones de trabajo de Sun, HP e IBM.

Para poder correr el programa se requiere un mínimo de 640 KB de memoria RAM y una unidad de discos de 5 1/4 o 3 1/2, aunque resulta conveniente el tener una impresora y es recomendable un monitor y tarjeta controladora de video VGA para la visualización de las gráficas de dispersión de errores.

El programa se ejecuta desde MS-DOS, simplemente escribiendo KPAR1 para la regla de mezclado de Sandoval et al. o NRTLEOS1 para la ecuación de Wong-Sandler. Inmediatamente, se puede observar una pantalla de presentación que desaparece al oprimir cualquier tecla, con lo que es posible acceder al menú principal. Para seleccionar cualquier opción es necesario oprimir la tecla del número correspondiente.

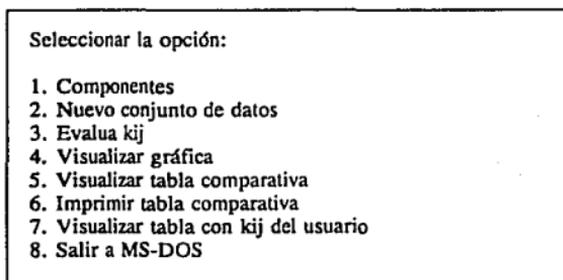


Fig. 3-6. Menú principal

Para comenzar cualquier cálculo es necesario emplear la opción 1 del menú principal. Las otras opciones podrán ser seleccionadas posteriormente.

Una vez seleccionada la opción 1 del menú principal se despliega el menú de selección de los compuestos que componen la mezcla binaria.

BANCO DE DATOS

1. Elegir un compuesto a utilizar
2. Visualizar el banco (nombres)
3. Agregar un compuesto al banco
4. Borrar un compuesto del banco
5. Modificar un registro de datos
6. Continuar

Fig. 3-7. Menú del banco de datos de componentes puros.

Este menú también permite el mantenimiento de la base de datos que contiene las propiedades críticas, factor acéntrico y parámetro de Mathias para cada compuesto. De esta manera, es posible agregar o eliminar un compuesto del banco de datos, o bien, modificar el contenido de alguno de los campos (temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico o parámetro de Mathias) de la especie química seleccionada. La opción 2 permite enlistar los compuestos contenidos en la base de datos. Es importante utilizar esta opción para conocer el número de asignación correspondiente al componente que será utilizado en la mezcla. Para escoger a los dos componentes de la mezcla se deberá seleccionar la opción 1. De aquí en adelante los componentes seleccionados serán identificados con los números 1 y 2 con una correspondencia directa con los subíndices empleados en los parámetros binarios y en las composiciones. En caso de no haber seleccionado la opción 2, previamente, es posible una consulta rápida al banco si en vez de escribir el número de asignación del compuesto se escribe la letra h o H. Una vez seleccionados los componentes de la mezcla se requiere seleccionar la opción 6 para continuar. En seguida, en caso de emplear NRTLEOS1 se pide introducir los valores de los parámetros NRTL,

Parámetro g12-g11: 320

Parámetro g21-g22: 730

alfa: 0.3

Fig. 3-8. Ejemplo de la introducción de los parámetros de la ecuación NRTL.

Posteriormente, aparece el menú del administrador de archivos de datos experimentales

ARCHIVOS DE DATOS EXPERIMENTALES:

1. Selecciona el archivo
2. Visualizar los valores
3. Agregar un punto
4. Borrar un punto
5. Modificar un registro de datos
6. Continuar

Fig. 3-9. Administrador de datos experimentales.

La opción 1 se emplea para abrir el archivo de datos experimentales y es necesario seleccionarla para poder efectuar cualquier cálculo. En caso de no existir el archivo se creará uno con el nombre proporcionado por el usuario y podrá emplearse inmediatamente para agregar los datos

experimentales. Si ya existiera el archivo, éste será abierto y en caso de contar con un número mayor o igual al mínimo número de datos experimentales (equivalente al número de parámetros binarios que se desea obtener). La opción 2 de este menú, permite visualizar los datos ya almacenados en el archivo seleccionado. En este caso los números de asignación son empleados como referencia a cada dato para las operaciones de borrado, adición o modificación de algún punto experimental. Para desplegar más datos de los que aparecen en la pantalla es posible emplear las teclas de movimiento vertical del cursor ({DOWN} y {UP}).

Con la opción 3 es posible añadir datos a los ya contenidos en el archivo seleccionado o introducir datos por primera vez. Al seleccionar esta opción se pide la introducción, en forma secuencial, de las composiciones del líquido y del vapor del componente referido como 1, la temperatura y la presión del sistema en equilibrio. Una vez concluida la captura de uno de los puntos el programa continuará esperando la introducción del siguiente dato experimental hasta que se oprime enter en vez de introducir la composición del líquido.

Ya que se ha seleccionado el archivo y este contiene los datos experimentales deseados, será necesario regresar al menú principal, seleccionando la opción 6 del menú del administrador de archivos.

Probablemente la opción más importante del menú principal sea la correspondiente al número 3, ya que es la que efectúa el proceso de obtención de los parámetros binarios de la mezcla ya seleccionada. Después de seleccionar esta opción se requiere introducir los valores iniciales de los parámetros binarios, así como el factor de escala empleado en el método numérico de la rutina de Levenberg-Marquardt y el valor de la tolerancia permisible. En caso de no conocer la

proporción que existe entre los parámetros se pueden emplear factores de escala iguales a la unidad, en caso contrario se puede emplear una medida de la proporción entre los parámetros binarios, por ejemplo, si los valores de A_{12} y A_{21} en el programa NRTL son ambos 10^3 veces el orden del parámetro de interacción binaria k_{ij} se introducirían los valores mostrados en la Fig. 3-10.

| |
|------------------------------------|
| Escala para A_{12} [1] : 1.e-3 |
| Escala para A_{21} [1] : 1.e-3 |
| Escala para k_{12} [1] : 1. |

Fig. 3-10. Ejemplo de valores de la escala para el método de Levenberg-Marquardt en el programa NRTLEOS1.

El valor de la tolerancia absoluta permisible es el criterio de terminación para el cual la norma del gradiente deberá ser menor que dicho valor. Por defecto, se emplea un valor de 1×10^{-9} , aunque se puede modificar de acuerdo a la precisión requerida. Después de seleccionado este valor comienza el proceso iterativo para la obtención de los parámetros durante el cual se pueden observar sus valores, así como las desviaciones de la presión y composición de cada punto experimental. Para interrumpir el proceso se deberán oprimir, simultáneamente, las teclas {CTRL}{BRK}, con lo que se regresa al menú principal. En caso de haber interrumpido el proceso iterativo será necesario seleccionar, nuevamente, el conjunto de datos experimentales mediante la opción 2. Una vez calculados los parámetros binarios es posible seleccionar las

opciones 4, 5 o 6.

La opción 4 se emplea para graficar la dispersión de las desviaciones de la presión o temperatura con respecto a la composición del componente 1 en el líquido.

Las opciones 5 y 6 permiten obtener una tabla con los valores experimentales y los calculados para la composición en el vapor y la presión o temperatura de burbuja, además, mostrar las desviaciones estándar, los valores promedio y máximos de las desviaciones para la presión (o temperatura) y la fracción mol del componente 1 en el vapor.

Finalmente la opción 7 permite calcular los valores correspondientes a los puntos de burbuja con parámetros proporcionados manualmente y posteriormente graficar, visualizar en la pantalla (opción 5) o imprimir (opción 6) las desviaciones obtenidas.

CAPITULO 4

APLICACIONES A MEZCLAS TIPICAS

4.1 Análisis de aleatoriedad

De acuerdo al principio de máxima probabilidad, los parámetros óptimos son aquellos que permiten obtener valores de la variable calculada con el máximo acercamiento al comportamiento aleatorio de los datos experimentales, bajo la suposición de que todos los puntos experimentales están sujetos a errores aleatorios. De esta manera, el grado de aleatoriedad de las diferencias entre la variable experimental y la variable calculada (desviaciones o residuos) constituye una medida del grado de ajuste de los parámetros a los datos experimentales.

Las gráficas de dispersión de datos permiten conocer si se trata de la presencia de algún error sistemático o si existen deficiencias en el grado de ajuste de los parámetros. Además, este tipo de gráfica permite detectar rápidamente aquellos puntos experimentales con un excesivo error experimental. Por otro lado, también constituyen una herramienta para determinar la validez de

la regla de mezclado para representar el equilibrio de una mezcla dada. De ser apropiado el modelo y no haber errores sistemáticos, este tipo de gráfica presentaría un comportamiento como el mostrado en la Fig. 4-1 en donde se observa que las desviaciones o residuos se encuentran distribuidos aleatoriamente alrededor del eje correspondiente a una desviación igual a cero. Por otro lado, cuando no se presenta aleatoriedad de los puntos puede ser debido a algún error sistemático o debido a un mal ajuste tal como se puede observar en la Fig. 4-2 en la que se ha ignorado el efecto de los parámetros de interacción binaria.

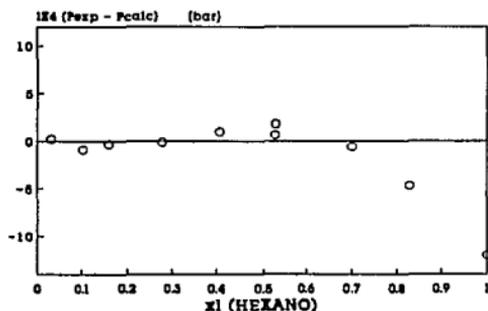


Fig. 4-1. Gráfica de dispersión de errores para el sistema hexano/hexadecano a 293.15 K, empleando la regla de mezclado de Sandoval et al. (k_{ij} óptimos).

Una forma de medir el grado de aleatoriedad en las gráficas de dispersión es mediante la

aplicación de la *prueba de las rachas*, definiéndose como *racha* a una subsecuencia máxima de desviaciones con el mismo signo. Por ejemplo, para el sistema benceno/1-butanol de la Fig. 4-3 (regla de mezclado de Wong-Sandler) se observa que

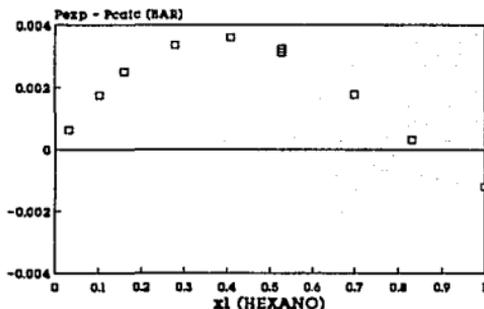


Fig. 4-2. Gráfica de dispersión de errores para el sistema hexano/hexadecano a 293.15 K, empleando la regla de mezclado de Sandoval et al. con $k_{ij} = k_{ji} = 0$.

las desviaciones presentan la siguiente secuencia de signos:

+ - - + + + - - -

por lo que se tienen $R = 4$ rachas compuestas por $n_1 = 4$ desviaciones positivas y $n_2 = 5$ desviaciones negativas. De esta manera, un número muy pequeño o muy grande de *rachas* en una sucesión de desviaciones indica la ausencia de aleatoriedad. Fijando el nivel de significación

α es posible encontrar el intervalo de rechazo de las rachas, mediante las tablas de distribución de probabilidad correspondiente que puede consultarse en diversas fuentes³⁵. Para el ejemplo anterior, si se considerase un valor de α menor o igual a 0.05 (95% de confianza), de las tablas estadísticas se tendría que las probabilidades buscadas se encuentran en el renglón ($n_1=4, n_2=5$) mostrado en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Renglón de una tabla de distribución del número total de rachas R en muestras de tamaño $(n_1, n_2); p(R \leq a)$

| (n1, n2) | a | | | | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|--|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| (4, 5) | 0.016 | 0.071 | 0.262 | 0.500 | 0.786 | 0.929 | 0.992 | 1.000 | | |

Para la cota superior $p(R < a) \geq 1 - 0.05$

$$p(R < 8) = 0.992$$

o

$$p(R > a) \leq 0.05$$

$$p(R > 8) = 1 - 0.992 = 0.008$$

Para la cota inferior $p(R < a) \leq 0.05$

$$p(R < 2) = 0.016$$

y como para el ejemplo $R = 4$ se acepta aleatoriedad en las dispersiones.

De igual manera para el caso de la Fig. 4-4 se tendr a la secuencia

- + + + - - - -

donde existen $R = 3$ rachas compuestas por $n_1 = 3$ desviaciones positivas y $n_2 = 6$ desviaciones negativas, por lo que empleando un valor de α igual a 0.05, de las tablas estadísticas (ver Tabla 4-2) se verá que

$$p(R < 7) = 1$$

$$p(R > 7) = 1 - 1 = 0$$

$$p(R < 2) = 0.024$$

Tabla 4-2. Renglón de una tabla de distribución del número total de rachas R en muestras de tamaño (n_1, n_2) ; $p(R \leq a)$

| | a | | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---|----|
| (n_1, n_2) | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| (3, 6) | 0.024 | 0.107 | 0.345 | 0.643 | 0.881 | 1.000 | | | |

de donde se puede observar que el número de rachas es muy cercano al valor de la cota inferior del intervalo de rechazo, por lo que el bajo grado de aleatoriedad indica que existe la posibilidad

de que el modelo no represente adecuadamente a la mezcla (observar que para la Fig. 4-3 y para

la Fig. 4-4 se trata de la misma mezcla pero con diferente regla de mezclado).

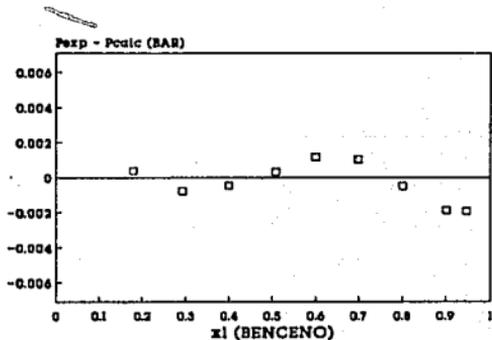


Fig. 4-3. Gráfica de dispersión para el sistema benceno/1-butanol a 318 K, para la regla de mezclado de Wong-Sandler (A_{ij} , k_{ij} óptimos).

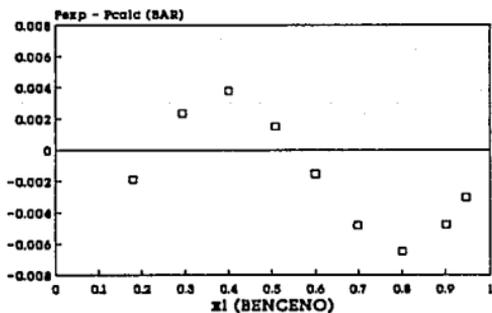


Fig. 4-4. Gráfica de dispersión para el sistema benceno/1-butanol a 318.15 K, empleando la regla de mezclado de Sandoval et al. (k_{ij} óptimas).

4.2 Análisis de reglas de mezclado

El empleo de los programas para la obtención de parámetros puede ser orientado para comparar diferentes reglas de mezclado. En el presente trabajo se han anexado los resultados obtenidos con las ecuaciones de Sandoval et al y Wong-Sandler al estudio realizado por Wilczek-Vera¹⁸.

En dicho estudio, los autores analizaron los siguientes grupos de mezclas:

1. No polares de tamaño semejante
2. No polares con diferencias considerables en tamaño
3. Mezclas formadas por un componente polar y uno no polar.
4. Mezclas formadas por un componente polar asociado y uno no polar.
5. Mezclas constituidas por dos componentes polares asociados.

Las mezclas incluidas en este análisis junto con las referencias correspondientes se muestran en la Tabla 4-3 . Debido a que los datos experimentales fueron tomados de la colección de DECHEMA, sólomente, se indican el tomo y la página.

La Tabla 4-4 y la Tabla 4-5 comparan las desviaciones en la presión y la composición en el vapor para las siguientes reglas de mezclado:

1. R. M. clásica (RC)
2. R. M. de Stryjek-Vera tipo Margules (SVM), ecuación (3-24)
3. R. M. de Stryjek-Vera tipo Van Laar (SVV), ecuación (3-24)
4. R. M. de Wilczek-Vera tipo Margules (WVM2), ecuación (3-26)
5. R. M. de Wilczek-Vera tipo Van Laar (WVV2), ecuación (3-27)
6. R. M. de Wilczek-Vera tipo Margules de tres parámetros (WVM3), ecuación (3-28)
7. R. M. de Wilczek-Vera tipo Van Laar de tres parámetros (WVV3), ecuación (3-29)
8. R. M. de Sandoval-Wilczek-Vera (SWV), ecuación (3-35)
9. R. M. de Wong-Sandler (WS), ecuaciones (3-64) y (3-66)

Tabla 4-3. Mezclas empleadas en el análisis comparativo de reglas de mezclado.

| Mezcla No. | Mezcla | T (K) | Referencia DECHEMA |
|--|-----------------------|--------|---------------------|
| No polares de tamaño semejante | | | |
| 1 | benceno/ciclohexano | 313.15 | Vol. 1, 6a, p. 239 |
| 2 | hexano/benceno | 328.15 | Vol. 1, 6a, p. 588 |
| 3 | hexano/ciclohexano | 343.15 | Vol. 1, 6a, p. 276 |
| No polares de tamaño marcadamente diferente | | | |
| 4 | benceno/hexadecano | 298.15 | Vol. 1, 6b, p. 448 |
| 5 | benceno/bifenilo | 338.15 | Vol. 1, 7, p. 326 |
| 6 | hexano/hexadecano | 293.15 | Vol. 1, 6a, p. 614 |
| Polar/no polar | | | |
| 7 | acetona/ciclohexano | 298.15 | Vol. 1, 3-4, p. 216 |
| 8 | acetona/hexano | 328.15 | Vol. 1, 3-4, p. 224 |
| Polar asociado/no polar | | | |
| 9 | benceno/1-butanol | 318.15 | Vol. 1, 2b, p. 177 |
| 10 | ciclohexano/1-butanol | 323.15 | Vol. 1, 2b, p. 191 |
| 11 | hexano/1-butanol | 298.15 | Vol. 1, 2b, p. 201 |
| Polar asociado/polar asociado | | | |
| 12 | Agua/metanol | 333.15 | Vol. 1, p. 41 |

Se puede observar que inclusive para las mezclas de hidrocarburos de tamaño semejante (mezclas 1 a 3) la regla de mezclado clásica presenta grandes errores, mientras que, prácticamente el resto de las reglas de mezclado de este grupo presentan errores semejantes entre si, tanto en la presión como en la composición del vapor (ver Fig. 4-5). En general para estas mezclas, las reglas de mezclado que solo dependen de la composición presentan resultados aceptables.

Para el grupo 2 la adición de un tercer parámetro en las reglas de mezclado que son función del volumen presenta un efecto muy favorable (ver Fig. 4-6).

Tabla 4-4. Desviaciones promedio de la presión calculada con respecto a la experimental para la ecuación PRSV con diferentes reglas mezclado.

| Mezcla No. | $10^4 \overline{\Delta P}$ (bar) | | | | | | | | |
|---------------|----------------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|
| | RNC | SVM | SVV | WVM2 | WV2 | WVM3 | WV3 | SWV | WS |
| 1 | 446 | 9 | 9 | 10 | 10 | 10 | 10 | 16 | 8 |
| 2 | 169 | 199 | 199 | 185 | 185 | 118 | 184 | 160 | 209 |
| 3 | 586 | 252 | 244 | 251 | 251 | 254 | 250 | 261 | 251 |
| 4 | 42 | 41 | 42 | 40 | 27 | 17 | 16 | 55 | 17 |
| 5 | 181 | 183 | 182 | 181 | 178 | 79 | 81 | 110 | 134 |
| 6 | 112 | 41 | 54 | 37 | 65 | 29 | 24 | 22 | 35 |
| 7 | 859 | 423 | 297 | 582 | 426 | 537 | 220 | 397 | 30 |
| 8 | 2388 | 316 | 353 | 886 | 732 | 879 | 736 | 339 | 332 |
| 9 | 1274 | 396 | 252 | 388 | 261 | 49 | 42 | 336 | 94 |
| 10 | 2362 | 991 | 526 | 918 | 429 | 432 | 223 | 896 | 365 |
| 11 | 1974 | 907 | 123 | 937 | 113 | 107 | 111 | 860 | 214 |
| 12 | 240 | 363 | 322 | 165 | 164 | 165 | 170 | 429 | 172 |

Por otra parte, entre las reglas de mezclado dependientes de la composición aquella que predice menores errores es la de SWV, con excepción de la mezcla 4 en la que la regla de Wong-Sandler tiene errores semejantes a las ecuaciones WVM3 y WV3.

En el caso de las mezclas del grupo 3 (componentes polar/no polar) no existe una ventaja notable al emplear una regla de mezclado dependiente del volumen o inclusive, la adición de un tercer

parámetro. Se puede observar que la regla de mezclado de Wong-Sandler presenta dramáticas mejoras sobre las demás reglas de mezclado (ver Fig. 4-7).

Tabla 4-5. Errores promedio en la composición en el vapor empleando la ecuación PRSV con diferentes reglas mezclado.

| Mezcla No. | $10^4 \bar{\Delta} y$ | | | | | | | | |
|---------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | RMC | SVN | SVV | WV2 | WV2 | WV3 | WV3 | SVV | WS |
| 1 | 296 | 5 | 5 | 39 | 38 | 39 | 38 | 17 | 5 |
| 2 | 245 | 55 | 54 | 71 | 71 | 140 | 63 | 35 | 50 |
| 3 | 39 | 39 | 38 | 36 | 36 | 37 | 36 | 56 | 39 |
| 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 |
| 6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 | 32 | 109 | 69 | 108 | 92 | 143 | 142 | 112 | 33 |
| 8 | 89 | 54 | 68 | 215 | 212 | 221 | 13 | 59 | 52 |
| 9 | 185 | 40 | 32 | 40 | 35 | 95 | 88 | 135 | 134 |
| 10 | 263 | 96 | 76 | 97 | 80 | 230 | 198 | 91 | 74 |
| 11 | 61 | 76 | 48 | 99 | 63 | 53 | 62 | 75 | 43 |
| 12 | 1073 | 74 | 66 | 166 | 168 | 166 | 166 | 84 | 53 |

En las mezclas del tipo polar asociado/no polar, después de examinar las desviaciones en la presión, se puede observar que la adición de un tercer parámetro y el efecto de la dependencia del volumen hacen de las ecuaciones (3-28) y (3-29) las de menor error, no obstante, los errores promedio para la fracción mol del vapor indican que la opción más conveniente resulta ser la

regla de WS (ver Fig. 4-8 y Fig. 4-10).

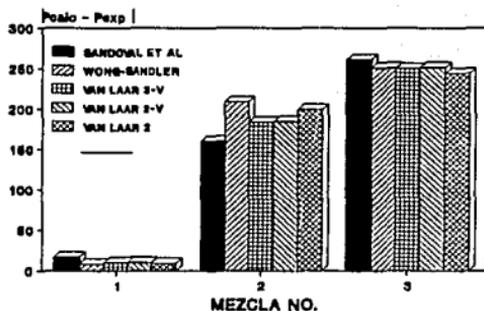


Fig. 4-5. Errores promedio en la presión para las mezclas del grupo 1 con algunas de las reglas analizadas.

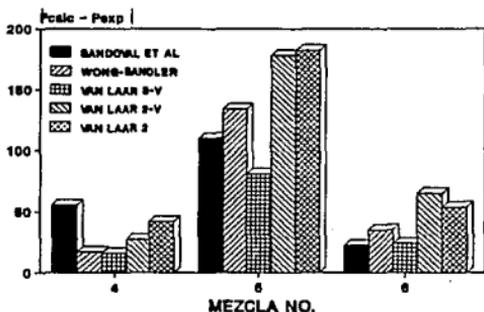


Fig. 4-6. Errores promedio en la presión para las mezclas del grupo 2 con algunas de las reglas analizadas.

Finalmente, en la mezcla de metanol/agua (grupo 5) se observan mejoras considerables al emplear reglas de mezclado en función del volumen. Sin embargo, en este caso la adición de

un tercer parámetro no conduce a mejores resultados. Adicionalmente, la regla de WS da lugar a desviaciones de la presión semejantes a las obtenidas con las ecuaciones dependientes del volumen con menores errores promedio en la composición en el vapor (ver Fig. 4-9 y Fig. 4-11).

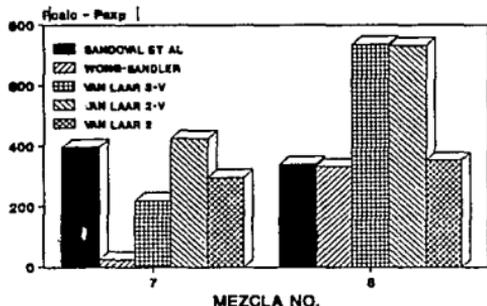


Fig. 4-7. Errores promedio en la presión para las mezclas del grupo 3 con algunas de las reglas analizadas.

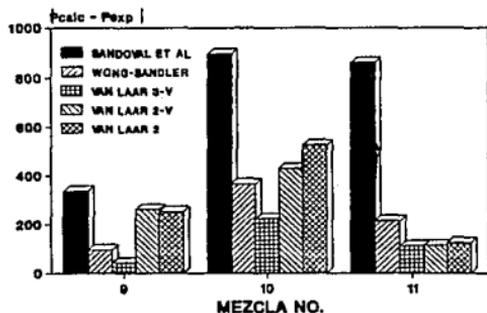


Fig. 4-8. Errores promedio en la presión para las mezclas del grupo 4 con algunas de las reglas analizadas.

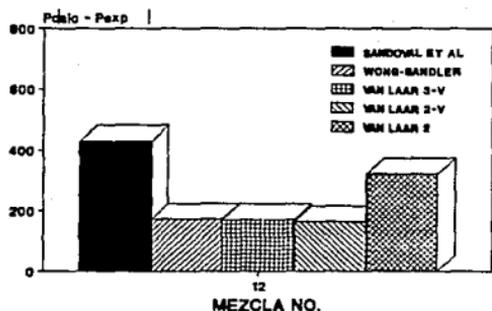


Fig. 4-9. Errores promedio en la presión para las mezclas del grupo 5 con algunas de las reglas analizadas.

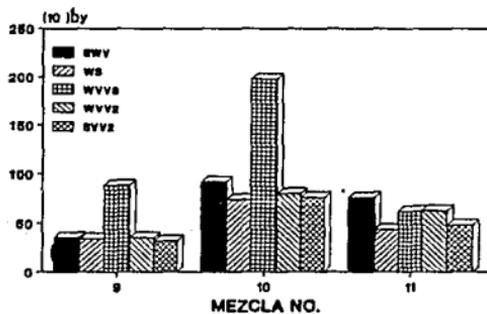


Fig. 4-10. Errores promedio en la composición del vapor para las mezclas del grupo 4, con algunas de las reglas de mezclado analizadas.

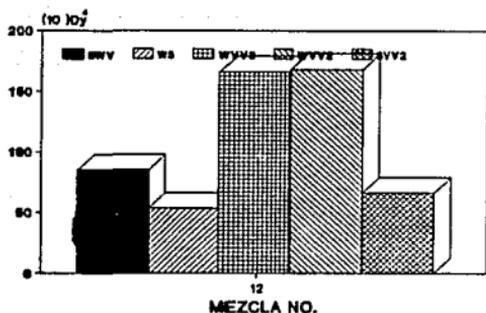


Fig. 4-11. Errores promedio en la composición del vapor para las mezclas del grupo 5, con algunas de las reglas de mezclado analizadas.

Después de observar los resultados aquí mostrados, se pueden acentuar los inconvenientes que se presentan al emplear la regla de mezclado clásica en la predicción del equilibrio de fases. Por otro lado, las reglas de mezclado con síndrome de Michelsen-Kistenmacher, aunque presentan mejoras con respecto a la regla de mezclado clásica no logran ventajas equivalentes cuando son empleadas en mezclas altamente no ideales.

Probablemente, el efecto de la dependencia cuadrática del segundo coeficiente virial o la eliminación del síndrome de Michelsen-Kistenmacher o, tal vez, la combinación de ambos le otorgue a la regla de mezclado de Wong-Sandler una gran flexibilidad para ser empleada con diferentes tipos de mezclas. Algunos autores, en el pasado, recomendaban el empleo de diferentes reglas de mezclado para ser empleadas con diferentes pares de componentes, sin embargo, en este análisis es posible concluir que basta una sola regla de mezclado para

reproducir con una precisión aceptable, el equilibrio de diversos tipos de mezclas. Resulta conveniente mencionar que los resultados presentados para la regla de Wong-Sandler son producto de la combinación de un modelo de energía de Gibbs en exceso y la ecuación de estado.

En el caso de la regla de mezclado de Wong-Sandler los parámetros del modelo NRTL (A_{ij} y A_{ji}) fueron encontrados en forma simultánea a la obtención parámetro binario k_{ij} , por lo que se consideró un vector compuesto por los tres parámetros.

El parámetro de no aleatoriedad α_{ij} se conservó igual al reportado por Gmehling¹⁶, excepto para las mezclas 5 y 10, en las que adicionalmente se reportan los resultados empleando un valor de $\alpha_{ij} = 0.3$.

Los estimados iniciales para los parámetros de la reglas reglas de mezclado fueron los siguientes:

1. Regla de mezclado de Sandoval et al.:

$$k_{ij} = 0.01$$

$$k_{ji} = 0.01$$

2. Regla de mezclado de Wong-Sandler:

$$k_{ij} = 0.01$$

A_{ij} , A_{ji} los valores reportados por Gmehling.

En ambos casos se empleó una tolerancia de 1×10^{-9} para la norma del gradiente.

Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 4-6 y la Tabla 4-7. Con el propósito de analizar el efecto de la función objetivo en la determinación de los parámetros también se han incluido los resultados obtenidos con la regla de mezclado de Melhelm, descrita por la ecuación (3-80). De la tabla se puede observar que los parámetros binarios k_{ij} más pequeños se obtienen con las mezclas menos polares, mientras que los de mayor valor se encuentran en mezclas con mayor grado de no idealidad, tal como ocurre en las mezclas del grupo 4 o 5.

Algunos autores señalan que debido a que las funciones objetivo basadas en las fugacidades (tal como la propuesta por Melhelm) resultan más convenientes que las basadas en puntos de burbuja debido a que las primeras emplean toda la información experimental (x , y , T y P) en el cálculo de las fugacidades. Sin embargo, la precisión en la medición de la fracción mol resulta diferente a la de la presión o a la temperatura. Resulta interesante observar que para las mezclas del grupo 2, los errores en la presión y composición en el vapor calculadas son muy semejantes si se comparan las funciones objetivo de Melhelm y la basada en la presión de burbuja de acuerdo a la ecuación (3-75). Se puede observar que los efectos correctivos sobre la composición en el vapor al emplear la función objetivo de Melhelm resultan injustificables si se comparan con los resultados obtenidos con la función objetivo basada en la presión de burbuja, debido a aumentos desmedidos de los errores de la presión.

Por ejemplo, para la mezcla 9 (acetona/hexano) el error promedio en la fracción mol en el vapor disminuye aproximadamente un 3% al emplear la función objetivo de Melhelm, a costa de aumentar los errores promedio y máximo de la presión 31% y 43% respectivamente. Además, estos errores son errores absolutos promedio y por lo tanto el orden de magnitud entre ambos errores resulta incompatible.

Tabla 4-6. Parámetros de la reglas de mezclado WS. Se muestran los resultados que se obtendrían si se empleara la función objetivo de Melhelm en vez de la basada en la presión de burbuja.

| M | α_i | k_{ij} | A_{ij} | A_{ji} | Función objetivo: DP/P | | | Función objetivo: Melhelm | | |
|-----|------------|----------|-----------|-----------|------------------------|-----------|-----------|---------------------------|--|--|
| | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.3055 | 0.24790 | -232.3988 | 218.6176 | 0.2344 | -148.7182 | 142.9281 | | | |
| 2 | 0.3035 | 0.01976 | -83.5281 | 731.6342 | -0.0444 | -2.6976 | 702.0871 | | | |
| 3 | 0.2512 | 0.06628 | 538.0369 | -505.2148 | 0.16015 | 1587.8319 | 1152.5643 | | | |
| 4 | 0.2424 | 0.03841 | 4032.0243 | -206.6300 | 0.03969 | 4020.9527 | -211.5643 | | | |
| 5a | 0.3000 | 0.25670 | 56.7978 | 10296.04 | 0.2568 | 57.5127 | 10263.7 | | | |
| 5b | 56.486 | 0.28167 | 12546.801 | 5229.0819 | 0.28205 | 12546.80 | 5229.00 | | | |
| 6 | 0.3039 | 0.38540 | -51.6083 | 33.3716 | 0.3879 | -194.1589 | 185.0918 | | | |
| 7 | 0.4841 | 0.17026 | 780.8590 | 1077.4328 | 0.1900 | 703.5699 | 1061.229 | | | |
| 8 | 0.2918 | 0.15000 | 732.5957 | 693.0833 | 0.3209 | 262.3970 | 733.8092 | | | |
| 9 | 0.2886 | -0.5952 | 2388.7868 | 897.2377 | -0.5703 | 2291.8553 | 852.9518 | | | |
| 10a | 0.3000 | -0.4069 | 2639.7592 | 951.7427 | 0.1547 | 1855.7001 | 401.1543 | | | |
| 10b | 0.4995 | 0.13972 | 2040.8576 | 492.2558 | | | | | | |
| 11 | 0.2938 | -0.5380 | 2452.9076 | 1253.5157 | -0.5574 | 2518.2738 | 1288.2036 | | | |
| 12 | 0.3009 | 0.36370 | -339.5469 | 243.1933 | 0.3144 | 674.4458 | -535.8217 | | | |

Los resultados presentados hasta el momento para la regla de mezclado de Wong-Sandler han sido obtenidos mediante el ajuste del parámetro de interacción binaria k_{ij} , en forma simultánea con los parámetros binarios de la ecuación NRTL. Sin embargo, en caso de emplear los valores de A_{ij} y A_{ji} obtenidos para el modelo $\gamma\text{-}\varphi$, los valores de las desviaciones en la presión resultan, inclusive, mayores que los del resto de las reglas de mezclado consideradas en este estudio. En la Tabla 4-10 se muestran los resultados que se obtendrían si se empleara los valores reportados en la colección datos de equilibrio líquido-vapor de DECHEMA.

Tabla 4-7. Valores de los parámetros para la regla de mezclado de Sandoval et al.

| Mezcla No. | k_x | k_y |
|------------|-----------|-----------|
| 1 | 0.02433 | 0.02495 |
| 2 | | |
| 3 | | |
| 4 | -0.03309 | -0.03284 |
| 5 | 0.007112 | 0.008943 |
| 6 | -0.004163 | -0.009372 |
| 7 | 0.08798 | 0.1395 |
| 8 | 0.08023 | 0.1242 |
| 9 | 0.9135 | 0.5335 |
| 10 | 0.1177 | 0.05134 |
| 11 | 0.08211 | 0.02056 |
| 12 | -0.07368 | -0.09228 |

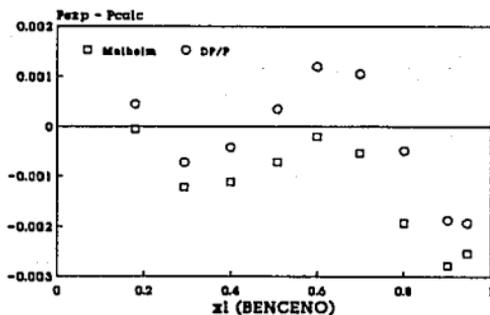


Fig. 4-12. Comparación de la función objetivo basada en la presión con la propuesta por Melhelm (basada en fugacidades).

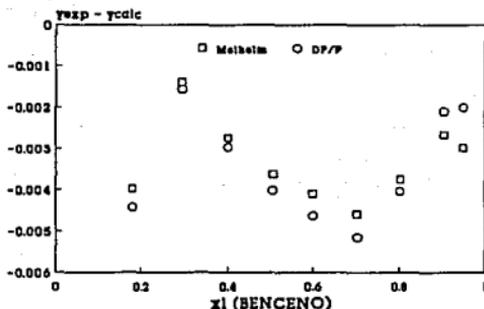


Fig. 4-13. Comparación de la función objetivo basada en la presión con la propuesta por Melhelm (basada en fugacidades).

4.3 Efecto del parámetro no aleatorio en el ELV

Prácticamente, en la mayoría de los casos resulta aceptable el

considerar el valor del parámetro no aleatorio α_{ij} de la ecuación NRTL igual a 0.3. De la Tabla 4-4 y Tabla 4-5 se puede observar que un valor de $\alpha_{ij} = 0.3$ en la mezcla 5 (grupo 2) produce disminuciones considerables en el error en la presión con respecto a su valor reportado en la literatura de $\alpha_{ij} = 56.486$ (ver mezclas 5a y 5b). Sin embargo, este comportamiento no siempre ocurre, por ejemplo, para la mezcla 10 (grupo 4) resulta más ventajoso el emplear el valor de α_{ij} reportado en la literatura.

Tabla 4-8. Desviación estandar y errores en la presión (promedio y máximo) para las reglas de mezclado de WS (Wong-Sandler) y SVW (Stryjek-Wilczek-Vera).

| Mezcla | WS - Función objetivo: DP/P | | | WS - Función objetivo: Melhelm | | | SVW - Función objetivo: DP/P | | |
|--------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| | $10^4 \sigma_p$ | $10^4 \overline{\Delta P}$ (bar) | ΔP (max) | $10^4 \sigma_p$ | $10^4 \overline{\Delta P}$ (bar) | ΔP (max) | $10^4 \sigma_p$ | $10^4 \overline{\Delta P}$ (bar) | ΔP (max) |
| 1 | 0.63 | 8.09 | 25.68 | 1.51 | 22.95 | 48.84 | 0.9472 | 16.62 | 33.25 |
| 2 | 16.53 | 208.9 | 568.6 | 17.74 | 349.08 | 707.69 | | 160.0 | |
| 3 | 21.20 | 250.9 | 618.6 | 32.10 | 296.86 | 1040.8 | | 261 | |
| 4 | 1.45 | 16.87 | 51.25 | 1.46 | 16.92 | 51.16 | 4.33 | 55.50 | 144.9 |
| 5a | 10.35 | 133.87 | 505.48 | 9.95 | 137.07 | 503.25 | 8.68 | 109.71 | 314.1 |
| 5b | 17.32 | 262.2 | 550.81 | 17.78 | 268.23 | 537.3 | | | |
| 6 | 6.197 | 35.09 | 217.76 | 6.04 | 40.13 | 217.76 | 3.51 | 22.39 | 120.3 |
| 7 | 1.67 | 24.95 | 67.20 | 5.61 | 72.91 | 214.22 | 25.10 | 396.94 | 1065.9 |
| 8 | 15.39 | 331.83 | 522.35 | 29.1 | 395.41 | 987.83 | 15.21 | 339.33 | 496.4 |
| 9 | 5.85 | 93.88 | 193.29 | 9.31 | 123.14 | 277.94 | 16.41 | 335.58 | 649.5 |
| 10a | 20.96 | 365.49 | 723.41 | 20.74 | 389.00 | 666.44 | 52.90 | 895.60 | 1632.9 |
| 10b | 16.3 | 277.78 | 592.3 | | | | | | |
| 11 | 15.497 | 214.08 | 457.02 | 15.16 | 214.56 | 413.84 | 47.80 | 860.55 | 1388.1 |
| 12 | 10.39 | 172.08 | 414.64 | 19.99 | 225.75 | 607.27 | 38.25 | 429.13 | 1251.5 |

Tabla 4-9. Desviación estandar y errores en la composición del vapor (promedio y máximo) para las reglas de mezclado de WS y SVW.

| Mezcla | WS - Función objetivo: | | | WS - Función objetivo: | | | SW - Función objetivo: | | |
|--------|------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|
| | $10^4 \sigma_y$ | $10^4 \bar{\Delta}y$ | $10^4 \Delta y$ (max) | $10^4 \sigma_y$ | $10^4 \bar{\Delta}y$ | $10^4 \Delta y$ (max) | $10^4 \sigma_y$ | $10^4 \bar{\Delta}y$ | $10^4 \Delta p$ (max) |
| 1 | 6.29 | 114.35 | 200.3 | 5.07 | 8.07 | 151 | 9.70 | 17.40 | 32.62 |
| 2 | 35.4 | 50.25 | 133.27 | 26.13 | 28.39 | 91.75 | | 35.10 | |
| 3 | 23.5 | 38.90 | 71.14 | 11.74 | 33.47 | 50.21 | | 56.53 | |
| 4 | 0.16 | 0.17 | 0.64 | 0.169 | 0.178 | 0.64 | 0.17 | 0.18 | 0.64 |
| 5a | 5.07 | 4.60 | 24.93 | 5.06 | 4.61 | 24.83 | 3.71 | 3.43 | 18.54 |
| 5b | 4.03 | 3.19 | 20.36 | 4.015 | 3.18 | 20.27 | | | |
| 6 | 0.58 | 0.37 | 1.97 | 0.57 | 0.38 | 1.953 | 0.59 | 0.38 | 2.02 |
| 7 | 20.75 | 32.34 | 67.49 | 18.59 | 7.29 | 21.42 | 62.87 | 112.14 | 211.28 |
| 8 | 51.53 | 51.95 | 139.43 | 43.65 | 49.48 | 150.26 | 61.43 | 59.31 | 172.93 |
| 9 | 12.29 | 34.13 | 51.44 | 9.15 | 33.15 | 45.88 | 19.67 | 35.11 | 65.58 |
| 10a | 111.90 | 74.12 | 458.67 | 85.15 | 64.58 | 349.86 | 34.28 | 91.38 | 153.47 |
| 10b | 104.37 | 78.5 | 432.87 | | | | | | |
| 11 | 111.90 | 43.53 | 126.29 | 39.94 | 41.66 | 124.59 | 45.75 | 75.50 | 135.62 |
| 12 | 40.13 | 53.09 | 148.44 | 41.54 | 53.59 | 133.41 | 51.30 | 84.77 | 164.87 |

Tabla 4-10. Desviaciones en la presión y en la composición del vapor y parámetros binarios para la regla de WS cuando se emplean los parámetros de NRTL reportados por Gmehling.

| Mezcla | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------|
| WS - Función objetivo: DP/P | | | | | | | |
| | $10^4 \sigma_p$ | $10^4 \overline{\Delta P}$ (bar) | ΔP (max) | $10^4 \sigma_c$ | $10^4 \overline{\Delta y}$ (bar) | $10^4 \Delta y$ (max) | ϵ_i |
| 1 | 0.77 | 8.761 | 25.741 | 3.513 | 6.542 | 12.275 | 0.6589 |
| 2 | 13.94 | 250.91 | 540.1 | 32.02 | 49.46 | 121.84 | 0.1024 |
| 3 | 26.84 | 307.98 | 891.5 | 8.69 | 38.37 | 50.81 | 0.0044 |
| 4 | 18.46 | 309.36 | 623.09 | 0.1938 | 0.1764 | 0.7248 | 0.5804 |
| 5b | 14.82 | 215.71 | 630.49 | 1.1200 | 0.8252 | 5.869 | 0.2766 |
| 6 | 8.26 | 113.19 | 245.99 | 0.6140 | 0.3914 | 2.083 | 0.4142 |
| 7 | 35.25 | 574.37 | 1283.4 | 68.5 | 90.59 | 235.51 | 0.2611 |
| 8 | 60.0 | 948.75 | 1875.4 | 56.04 | 92.03 | 184.19 | 0.2452 |
| 9 | 23.3 | 334.05 | 710.12 | 21.82 | 33.99 | 66.13 | 0.1266 |
| 10 | 33.82 | 456.92 | 900.13 | 87.36 | 74.14 | 363.16 | 0.1849 |
| 11 | 90.33 | 1757.6 | 2682.4 | 35.27 | 66.60 | 128.97 | 0.1816 |
| 12 | 45.34 | 487.18 | 1498.5 | 34.92 | 53.75 | 113.46 | 0.08388 |

4.4 Obtención de parámetros binarios a partir de métodos de contribución de grupos

En los casos mostrados aquí, se ha empleado el método NRTL en la regla de Wong-Sandler. Este modelo de energía de Gibbs en exceso requiere del empleo de tres parámetros binarios, sin embargo, es posible emplear modelos de contribución de grupos que no requieren información experimental para la obtención de sus parámetros, lo cual convierte a la ecuación de

Wong-Sandler en una regla de mezclado de un solo parámetro. La introducción de modelos de energía de Gibbs en exceso en reglas de mezclado de ecuaciones de estado ya ha sido explorada anteriormente. Swartzentruber-Renon³⁷ han considerado el empleo de UNIFAC en la expresión de energía de Gibbs en exceso de la regla de mezclado de Huron-Vidal. Kojima et al.³⁸ obtuvieron la predicción del equilibrio líquido-vapor a altas presiones, incorporando el modelo ASOG y UNIFAC a su regla de mezclado. De esta forma se permite extender las posibilidades de UNIFAC para el cálculo del equilibrio a altas temperaturas o presiones.

En caso de no contar con la información experimental de equilibrio de fases de una mezcla dada, para la obtención de los parámetros de interacción binaria, es posible recurrir a la generación de pseudodatos experimentales empleando algún método de contribución de grupos tal como el método UNIFAC^{39,40}. Angeles-Manzo⁴¹ han propuesto un programa de computadora que permite la generación de estos datos. Al emplear los parámetros binarios obtenidos con los pseudodatos experimentales es posible extender la predicción del equilibrio a altas temperaturas (o altas presiones) por arriba de las temperaturas permisibles de UNIFAC, sin embargo, su uso no es recomendable para mezclas con gases incondensables /* Vidal , 1989 */. Para ilustrar lo anterior se obtuvieron datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol/agua a 343 K. Con dichos datos se obtuvieron los parámetros de interacción binaria k_{ij} y k_{ji} de la regla de mezclado de Sandoval-Wilczek-Vera, empleando el programa KPAR1. Los valores de estos parámetros obtenidos con el cálculo de presión de burbuja de los datos generados con UNIFAC son:

$$k_{12} = -0.066987$$

$$k_{21} = -0.112630$$

mientras que los que se obtendrán empleando los valores experimentales se muestran en la tabla Tabla 4-11.

$$k_{12} = -0.070314$$

$$k_{21} = -0.114290$$

Con los parámetros obtenidos con la combinación EOS-UNIFAC se predijo el equilibrio a una presión de 6,2 bar. Posteriormente, con el propósito de comparar la precisión de este método con UNIFAC se calcularon los errores en la temperatura de burbuja con respecto valores experimentales reportados a dicha presión (DECHEMA Vol. 1, p. 176). Los resultados son los siguientes:

Tabla 4-11. Comparación de las predicciones del equilibrio de fases con la combinación EOS-UNIFAC a 6.205 bar.

| Método | σ_T | $\bar{\Delta T}$ (K) | ΔT (max) |
|------------|------------|----------------------|------------------|
| EOS-UNIFAC | 0.58 | 2.278 | 3.741 |
| UNIFAC | 0.88 | 5.721 | 6.769 |

El emplear los parámetros binarios a temperaturas o presiones arriba de la cual fueron determinados de datos generados por UNIFAC dentro de los límites de presión y temperatura

permisibles, solo dependerá del grado de dependencia de los parámetros binarios con la temperatura. Por ejemplo, con los siguientes parámetros binarios calculados de los datos ELV generados con UNIFAC a 325 K para el sistema propano/etanol, los errores en la presión de burbuja muestran que la extrapolación resulta poco confiable:

$$k_{12} = 0.0319588$$

$$k_{21} = -.024474$$

Tabla 4-12. Comparación de las predicciones del equilibrio de fases con la combinación EOS-UNIFAC para la mezcla propano/etanol a 500 K.

| Método | σ_T | ΔP (bar) | ΔP (max) |
|----------------------------|------------|---------------------|---------------------|
| EOS-UNIFAC | 1.10 | 1.787 | 3.697 |
| UNIFAC (k_{ij} a 500 K) | 0.21 | 0.238 | 0.6274 |

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Comparativamente con otros métodos las ecuaciones de estado han demostrado ser una herramienta de gran flexibilidad en el cálculo del equilibrio de fases. A pesar de que en sus comienzos solo era posible representar el equilibrio de compuestos no polares, mediante la introducción de parámetros polares y con el advenimiento de mejores reglas de mezclado ha sido posible extender el terreno de aplicación de las ecuaciones de estado, proporcionando mayor precisión y confianza en su uso.

Para la obtención de los parámetros de interacción binaria contenidos en las reglas de mezclado, un aspecto muy importante lo constituyen las funciones objetivo empleadas para encontrar los parámetros óptimos (aquellos que reduzcan al mínimo posible las diferencias acumuladas de la propiedad correspondiente determinada experimentalmente y la calculada a través de la ecuación de estado). De todas las funciones objetivo, la basada en el criterio de la presión de burbuja ha probado ser la más conveniente debido a las siguientes razones:

1. Una función objetivo basada en el punto de burbuja es sumamente sensible a la

variación de los parámetros de interacción binaria.

2. Las mediciones experimentales de la presión resultan de mayor precisión que las de la fracción mol en el vapor.
3. La mayoría de los datos experimentales disponibles se encuentran a temperatura constante.
4. Los valores de la fracción mol en el vapor determinados con los parámetros obtenidos mediante el criterio de la presión de burbuja no difieren grandemente de los determinados con los parámetros correspondientes al criterio de fracciones mol.
5. Por lo general se dispone de valores precisos de la fase líquida.
6. Este criterio es muy sensible con respecto al componente más volátil.

Al analizar diferentes reglas de mezclado, es posible decir que el efecto de la dependencia del volumen para cubrir el intervalo de bajas a altas densidades, no resulta benéfico en todos los casos, particularmente en aquellos casos con mezclas de componentes asociados. Por otro lado, en cuanto a las reglas de mezclado dependientes de la composición, el resolver el problema de la dependencia cuadrática en la composición del segundo coeficiente virial, junto con la eliminación del síndrome de Michelsen señalan grandes mejoras. Esta característica, es la que

hace a la regla de Wong-Sandler aplicable a diversos tipos de mezclas. Sin embargo, cuando no se dispone de la información experimental y no es posible generar pseudodatos experimentales o el efecto de la temperatura impide el empleo de los parámetros obtenidos mediante los pseudodatos a las condiciones de interés, hace que se reconsideren aquellas reglas de mezclado más simples que pueden reducirse a la forma clásica de un sólo parámetro, tales como la ecuación de Sandoval et al. a pesar de tener el síndrome de Michelsen o no cumplir con la dependencia cuadrática en composición del segundo coeficiente virial.

En la evaluación de diferentes reglas de mezclado las gráficas de dispersión de errores demostraron ser un instrumento eficiente para determinar cualitativamente el grado de ajuste de los parámetros de interacción binaria correspondientes. Paralelamente, el análisis estadístico de aleatoriedad constituye una herramienta auxiliar importante para cuantificar el grado de ajuste de los parámetros y probar la validez del modelo o las deficiencias en las mediciones experimentales.

Al comparar entre las funciones objetivo se pudo observar que la basada en fugacidades permite mejoras desproporcionadas a la disminución en la precisión en la presión calculada, por lo que no se justifica su uso sobre la basada en la presión de burbuja, particularmente, considerando el hecho de que las mediciones de la presión resultan más precisas que las correspondientes a las composiciones en el vapor.

Para la determinación de los parámetros de interacción binaria se ha recurrido a la elaboración de los programas KPAR y NRTLEOS1. Estos programas emplean el método de Levenberg-Marquardt contenido en las bibliotecas matemáticas de IMSL. Los programas han

sido programados en forma estructurada con lo que se garantiza su futuro mantenimiento y facilita la inclusión a otros paquetes termodinámicos e inclusive la incorporación a simuladores de procesos. Debido a que los datos experimentales son almacenados en un archivo editable desde el programa no se requieren introducir cada vez que se corra el programa. Por otro lado, la estructura basada en menús le otorgan flexibilidad para cargar un nuevo conjunto de datos experimentales, calcular valores al equilibrio con parámetros proporcionados por el usuario, graficar las desviaciones de los valores calculados en el equilibrio o imprimir la tabla comparativa que muestra los resultados experimentales y los calculados con los parámetros binarios óptimos o introducidos por el usuario.

APÉNDICE A

EXTRAPOLACIÓN DE MATHIAS PARA EL PARÁMETRO a

1. La ecuación (2-42) se obtiene igualando la derivada de la ecuación (2-36) con respecto a T_R con la derivada de la ecuación (2-38) a la temperatura crítica:
de la ecuación (2-38),

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T_R} = 2\alpha^{1/2} [-0.5m_i T_R^{-0.5} - q_i (T_R - 1 - 0.7 + T_R)] \quad (\text{A-1})$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T_R} \right)_{T_R=1} = -m - 0.6q_i \quad (\text{A-2})$$

de la ecuación (2-36),

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T_R} = \alpha [-2cdT_R^{d-1}] \quad (\text{A-3})$$

$$\left(\frac{\partial \alpha^{0.5}}{\partial T_R} \right)_{T_R=1} = -2cd = -2 \left(\frac{d-1}{d} \right) = -2(d-1) \quad (\text{A-4})$$

$$d = 1 + \frac{m}{2} + 0.3q_i \quad (\text{A-5})$$

2. La ecuación (2-43) se obtiene después de igualar la segunda derivada de $\alpha^{0.5}$ de la ecuación (2-36) a cero @ $T_R = 1$

$$\frac{\partial^2 \alpha^{0.5}}{\partial T_R^2} = \alpha^{0.5} (-cdT_R^{d-1})^2 + \alpha^{0.5} (-cd(d-1)T_R^{d-2}) \quad (\text{A-6})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^{0.5}}{\partial T_R^2} \right)_{T_R=1} = cd(cd-d+1) = 0 \quad (\text{A-7})$$

$$c = \frac{d-1}{d} \quad (\text{A-8})$$

APÉNDICE B

MÉTODOS NUMÉRICOS DE OPTIMIZACIÓN

Las técnicas de optimización son procedimientos que permiten encontrar las variables que cumplen con las condiciones especificadas como óptimas en un problema determinado. En problemas de optimización para funciones matemáticas de una sola variable con frecuencia solo se requiere aplicar el criterio de la primera derivada⁴² para encontrar un máximo para funciones cóncavas (ver Fig. B-1) o un mínimo para aquellas funciones convexas (ver). Sin embargo, para aquellos casos en los que el punto óptimo (máximo o mínimo) está descrito por un vector de variables la derivada se sustituye por un vector de derivadas, es decir, por el gradiente o por el jacobiano (en el caso de que se trate de un vector de funciones). Los siguientes son algunos de los métodos empleados para optimizar funciones de varias variables.

B.1 Método del paso descendiente

Este método se caracteriza por emplear solamente la información de la primera derivada de la

función objetivo. Emplea como dirección de búsqueda el valor del gradiente, el cual es un vector

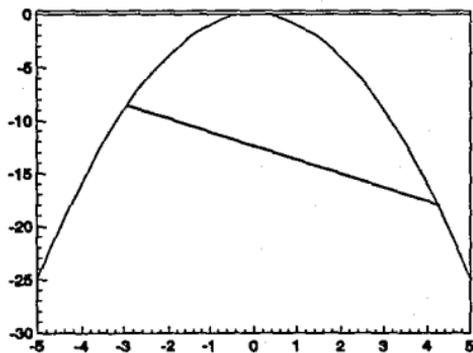


Fig. B-1. Ejemplo de una función cóncava.

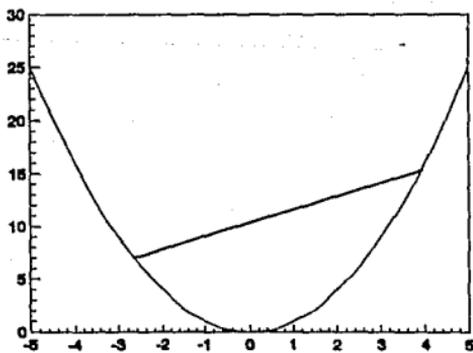


Fig. B-2. Ejemplo de una función convexa.

ortogonal en el punto dado por el vector x que da la dirección (s) del máximo incremento del vector función objetivo $f(x)$. Para el caso de minimización la dirección de búsqueda queda dada por:

$$s^k = -\nabla f(x^k) \quad (\text{B-1})$$

El nuevo valor del vector x más próximo al vector solución está dado por,

$$x^{k+1} = x^k - \lambda \nabla f(x^k) \quad (\text{B-2})$$

donde λ es un escalar cuya magnitud expresa el tamaño del paso en la dirección de s .

B.2 Método de Newton

En el método del paso descendiente la dirección de búsqueda puede interpretarse como el vector ortogonal al vector tangente a la función objetivo obtenido de la linealización de la función.

Si en vez de la aproximación lineal se empleara una aproximación cuadrática $f(x)$ en x se tendría la siguiente expresión

$$f(x) \approx f(x^h) + \nabla^T \Delta x^h + \frac{1}{2} (\Delta x^h)^T H(x^h) \Delta x^h \quad (\text{B-3})$$

donde $H(\Delta x^h)$ es el hessiano de $f(x)$ definido como:

$$\nabla^2 f = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \quad (\text{B-4})$$

El método de Newton considera la aproximación cuadrática, por lo que hace uso de la información de las segundas derivadas parciales para tomar en cuenta la curvatura de la función objetivo con lo que se obtienen mejores direcciones de búsqueda y se facilita la convergencia.

El mínimo de $f(x)$ se encuentra derivando la aproximación de la función e igualando la expresión

resultante a cero,

$$\nabla f(x) = \nabla f(x^k) + H(x^k) \Delta x^k = 0 \quad (\text{B-5})$$

o bien,

$$x^{k+1} - x^k = \Delta x^k = -[H(x^k)]^{-1} \nabla f(x^k) \quad (\text{B-6})$$

que es una expresión análoga al método de Newton unidimensional,

$$x^{k+1} - x^k = \Delta x^k = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^k}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)^k} \quad (\text{B-7})$$

Para una función objetivo no cuadrática con frecuencia se hace necesario el empleo del tamaño del paso, con lo que la dirección de búsqueda s se modifica a

$$s^k = -\lambda^k [H(x^k)]^{-1} \nabla f(x^k) \quad (\text{B-8})$$

donde el valor de λ se encuentra numéricamente.

B.3 Método de Levenberg-Marquardt.

Una desventaja del método de Newton es el hecho de que puede conducir a un punto de silla en el caso de que $H(x)$ no sea positivo. El hessiano es positivo para funciones estrictamente convexas, sin embargo, para otras funciones en las que éste no es necesariamente positivo, el método de Newton puede presentar problemas de convergencia. Con el propósito de resolver este problema, Marquardt y Levenberg propusieron que el hessiano puede modificarse en cada iteración con el fin de que se cumpla siempre la condición de que éste sea positivo, de tal forma que,

$$x^{k+1} - x^k = -[H(x^k) + \beta I]^{-1} \nabla f(x^k) \quad (\text{B-9})$$

donde β es un escalar que al multiplicar al vector identidad genera un vector lo suficientemente grande como para garantizar que el hessiano (modificado) sea positivo en caso de que los eigenvalores correspondientes no sean todos positivos (ver Tabla B-1). De esta manera se puede encontrar β haciendo que

$$\beta > -\min[\alpha] \quad (\text{B-10})$$

donde $\min[\alpha]$ es el eigenvalor más negativo. Adicionalmente, para asegurar una rápida convergencia es conveniente verificar que los eigenvalores del hessiano modificado se encuentren en el intervalo de 0 a 1.

Tabla B-1
Criterios de concavidad.

| Función | Eigenvalores |
|-----------------------|--------------|
| Estrictamente convexa | > 0 |
| Convexa | ≥ 0 |
| Cóncava | ≤ 0 |
| Estrictamente cóncava | > 0 |

Ejemplo: Se tiene una función $f(x)$ cuyo hessiano es el siguiente vector:

$$H(x) = \begin{bmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$$

Se requiere encontrar el valor de β que garantice que el hessiano sea positivo.

Solución: Primero es necesario encontrar los eigenvalores del hessiano,

$$H - \alpha I = \begin{bmatrix} -4-\alpha & 2 \\ 2 & 3-\alpha \end{bmatrix}$$

$$\det \begin{bmatrix} -4-\alpha & 2 \\ 2 & 3-\alpha \end{bmatrix} = (-4-\alpha)(3-\alpha)-4=0$$

$$-12+4\alpha-3\alpha+\alpha^2-4=0$$

$$\alpha^2+\alpha-16=0$$

resolviendo la ecuación cuadrática

$$\alpha_1 = -4.53$$

$$\alpha_2 = 3.53$$

De aquí se observa que el eigenvalor más negativo es α_1 por lo que $\beta > 4.53$. Para comprobarlo, sea $\beta = 5$,

$$H'(x) = H(x) + \beta I = \begin{bmatrix} -4 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix} + 5 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 7 \end{bmatrix}$$

$$H' - \alpha I = \begin{bmatrix} 1-\alpha & 2 \\ 2 & 7-\alpha \end{bmatrix}$$

$$\det \begin{bmatrix} 1-\alpha & 2 \\ 2 & 7-\alpha \end{bmatrix} = (1-\alpha)(7-\alpha) - 4 = 0$$

$$\alpha_1 = 7.605$$

$$\alpha_2 = 0.394$$

Los eigenvalores del hessiano modificado son positivos por lo que se puede asegurar la convergencia. Sin embargo, α_1 es mayor que 1 por lo que se esperaba que la convergencia sea lenta.

Tal como se han escrito las fórmulas de optimización, permiten la minimización de una sola función con n variables. Sin embargo, para optimizar un vector de varias funciones el método de Levenberg-Marquardt se puede generalizar como:

$$x^{k+1} = x^k - [J(x^k)^T J(x^k) + \beta I]^{-1} J(x^k)^T f(x^k) \quad (\text{B-21})$$

donde $J(x)$ es el jacobiano de f y f es un vector con m ecuaciones,

$$j_i^T = \frac{\partial f_i}{\partial x_1}, \frac{\partial f_i}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f_i}{\partial x_n} \quad (\text{B-22})$$

para $i=1, \dots, m$.

APÉNDICE C

EXPRESIONES PARA MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

De acuerdo con la expresión general de g^E para las ecuaciones de contribución de grupos:

$$g_m^{E(R)} = RT \sum_{i=1}^{n_g} x_i \sum_{k=1}^{n_g} v_k (\ln \Gamma_{k,m} - \ln \Gamma_{k,i}^0) \quad (C-1)$$

donde n_{gm} es el número de grupos en la mezcla, $\alpha_{k,m}$ y $\alpha_{k,i}^0$ son los coeficientes de actividad del grupo k en la mezcla y en el estado de referencia (en el componentes puro i), respectivamente. La constante v depende del número de grupos en la molécula i .

Para el método ASOG,

$$\ln \Gamma_{k,m} = 1 - \ln \sum_{i=1}^{n_m} (X_i \Lambda_{ki}) + \sum_{i=1}^{n_m} \frac{X_i \Lambda_{ki}}{\sum_{m=1}^{n_m} X_m \Lambda_{im}} \quad (C-2)$$

donde X_k (fracción mol del grupo) está dado por:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_r} x_i v_{ki}}{\sum_{i=1}^{n_m} \sum_{j=1}^{n_r} x_j v_{ij}} \quad (\text{C-3})$$

y

$$a_{kjl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}l}{T}\right) \quad (\text{C-4})$$

$$(a_{kjl} \neq a_{ljk})$$

Aquí m_{kl} y n_{kl} son parámetros de interacción binaria entre grupos† .

Para el método UNIFAC, el coeficiente de actividad del grupo está definido como:

$$\ln \Gamma_{k=0} = Q_k \left(1 - \ln \sum_{i=1}^{n_m} (\theta_i \psi_{ik}) + \sum_{i=1}^{n_m} \frac{\theta_i \psi_{ik}}{\sum_{m=1}^{n_m} \theta_m \psi_{mi}} \right) \quad (\text{C-5})$$

† Un extenso compendio de estos parámetros aparece en:
J. Chem. Eng. Jap., 23, No. 4, pp. 453-463 (1990)

El parámetro ψ_{av1} está definido por

$$\psi_{av1} = \exp\left(-\frac{\alpha_{av1}}{T}\right) \quad (C-6)$$

y

$$\theta_i = \frac{Q_i X_i}{\sum_{l=1}^n Q_l X_l} \quad (C-7)$$

donde Q_k es el área superficial de cada grupo y α_{av1} es un parámetro de interacción binaria entre grupos independiente de la temperatura.

La expresión para el coeficiente de fugacidad con cualquiera de los dos métodos es:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \ln\left(\frac{b}{v-b}\right) + \frac{b_i}{v-b} - 2 \sum_j x_j \frac{\sqrt{a a_j}}{RTb} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \\ & \frac{b g^{av1}}{RTb \ln 2} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \frac{\ln \gamma_i^{(av1)}}{\ln 2} + \frac{a b_i}{RTb^2} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \\ & - \frac{a b_i}{RTb^2} \frac{b}{v+b} - \ln z \end{aligned} \quad (C-8)$$

donde γ_i^{av1} se obtiene con los parámetros de interacción de grupos.

APENDICE D

EXPRESIONES DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD PARA VARIAS REGLAS DE MEZCLADO PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTES

Para todos los casos

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{C-1})$$

Regla de mezclado de Huron-Vidal (RK):

$$\ln \varphi_i = -\ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] + \frac{b_i}{b} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) + \left(\frac{a_i}{RTb_i} - \frac{\ln y_{i,v}}{\ln 2} \right) \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad (\text{C-2})$$

Regla de mezclado de Stryjek-Vera (PRSV):

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}$$

$$\left(\frac{2 \sum_{k=1}^n x_k a_k}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[\frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} \right]$$
(C-3)

Regla de mezclado de Panagiotopoulos-Reid (RKSM y PRSV):

$$\ln \varphi_k = \frac{b_k}{b} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(V-b)}{RT} +$$

$$\left[\frac{\sum_{i=1}^n x_i (a_{ik} + a_{ki}) - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i^2 x_j (k_{ij} - k_{ji}) a_{ij} + x_k \sum_{i=1}^n x_i (k_{ki} - k_{ik}) a_{ki}}{a} - \frac{b_k}{b} \right]$$

$$\frac{a}{\sqrt{u^2 - 4wb} RT} \ln \frac{2V + b(u - \sqrt{u^2 - 4w})}{2V + b(u + \sqrt{u^2 - 4w})}$$
(C-4)

Regla de mezclado de Sandoval-Wilczek-Vera (RKSM y PRSV):

$$\ln \varphi_i = -\ln(z-B) + (z-1) \frac{B_i}{B} + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{A_i}{A} \right) z^2$$
(C-5)

para RKSM

$$\bar{A}_y = 2 \sum_{j=1}^n x_j A_{y_j} - 2x_i \sum_{j=1}^n x_j \sqrt{A_i A_j} \Delta k_{y_j} + \quad (C-6)$$

$$+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{A_i A_j} (x_i \Delta k_{y_j} + x_j \Delta k_{y_i})$$

$$\alpha = \ln \left[\frac{(z+B)}{z} \right] \quad (C-7)$$

para PRSV

$$\alpha = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{z+B(1+\sqrt{2})}{z+B(1-\sqrt{2})} \right] \quad (C-8)$$

Regla de mezclado de Kojima-Kurihara-Tochigi (RKSM):

$$\begin{aligned} \ln \phi_i &= \ln \left(\frac{b}{V-b} \right) + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2 \sum_{j=1}^n x_j \rho_{ij}}{RTb} \\ &= \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) + \frac{b_i \rho_i^{(0)}}{RTb \ln 2} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) + \frac{\ln \gamma_i^{(0)}}{\ln 2} \\ &= \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) + \frac{ab_i}{RTb^2} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) - \frac{ab_i}{RTb^2} \frac{b}{V+b} - \ln z \end{aligned} \quad (C-9)$$

Regla de mezclado de Wong-Sandler (PRSV):

$$\ln \phi_i = -\ln \left[\frac{P(V-b)}{RT} \right] + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a}{bRT} \right) \left[\frac{1}{a} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i^2} \right) - \frac{1}{b} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left[\frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})} \right] \quad (C-10)$$

donde

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = \frac{1}{1-D} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left(1 - \frac{\partial nD}{\partial n_i} \right) \quad (C-11)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i^2} \right) = D \frac{\partial nb}{\partial n_i} + b \frac{\partial nD}{\partial n_i} \quad (C-12)$$

$$\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) = 2 \sum_{j=1}^n x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (C-13)$$

$$\frac{\partial nD}{\partial n_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \ln \frac{Y_{-i}}{C} \quad (C-14)$$

$$\ln Y_{-i} = \frac{1}{RT} \frac{\partial nA_{-i}^E}{\partial n_i} \quad (C-15)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (\text{C-16})$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (\text{C-17})$$

$$D = \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_{\infty}^E}{CRT} \quad (\text{C-18})$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2} - 1) \quad (\text{C-19})$$

En caso de emplear el modelo NRTL para la energía de Helmholtz en exceso (aproximadamente la energía de Gibbs) se tiene que

$$\frac{A_{\infty}^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ij} g_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k g_{ki}} \right) \quad (\text{C-20})$$

$$g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (C-21)$$

$$\ln \gamma_{ij} = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ij} g_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k g_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j g_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k g_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l \tau_{il}}{\sum_{k=1}^n x_k g_{kl}} \right) \quad (C-22)$$

APENDICE E

DESCRIPCIÓN DE LAS SUBROUTINAS DE LOS PROGRAMAS

E.1 PROGRAMA: MRTLEOS1.FOR

Subrutine const(c,Tc,Pc,omega,k1,T,P,kij,R,l,x,nrtiparl,alfa1,aa,bn,A,B,Q,D,Bvir,gama,amin,bmin)

Función: Obtiene los valores de los parámetros de la ecuación de estado para componentes puros y para la mezcla, así como las constantes empleadas por la regla de mezclado de Wong-Sandler

Argumentos:

| | Variable | Descripción |
|----------|----------|---|
| Entrada: | c | Número de componentes |
| | Tc | Vector de temperatura crítica de c elementos |
| | Pc | Vector de presión crítica de c elementos |
| | omega | Vector de factor acentrico de c elementos |
| | k1 | Vector de parámetro polar de c elementos |
| | T | Temperatura |
| | P | Presión |
| | kij | Vector de parámetro de interacción binaria de c por c elementos |
| | R | Constante de los gases |
| | l | Tipo de ecuación 1: SRKM 2: PRSV |
| | x | Vector de composición en el líquido o en el vapor de c elementos |
| | nrtiparl | Vector de parámetros binarios MRTL de c elementos |
| | alfa1 | Parámetro binario MRTL (α_{ij}) |
| | Salida: | aa |
| bn | | Parámetro b de la mezcla |
| A | | Parámetro adimensional A de la mezcla |
| B | | Parámetro adimensional B de la mezcla |
| Q | | Parámetro para la regla de Sandler |
| D | | Parámetro para la regla de Sandler |
| Bvir | | Vector de segundo coeficiente virial cruzado de c por c elementos |
| gama | | Vector de coeficientes de actividad de c por c elementos |
| amin | | Vector de parámetro a_i de componentes puros de c elementos |
| bmin | | Vector de parámetro b_i de componentes puros de c elementos |

Subrutina MRTL(y,nrtipar,alfa_2,N,R,T,Aexc,gama)

Función: Calcula los coeficientes de actividad y el valor de la energía libre de Helmholtz en exceso.

Argumentos:

| | Variable | Descripción |
|----------|----------|--|
| Entrada: | y | Vector de composición del líquido o del vapor de c elementos |
| | nrtipar | Vector de parámetros binarios MRTL de c elementos |
| | alfa_2 | Parámetro binario MRTL (α_2) |
| | N | Número de componentes |
| | R | Constante de los gases |
| | T | Temperatura |
| Salida: | Aexc | Energía libre de Helmholtz en exceso |
| | gama | Vector de coeficientes de actividad de c elementos |

Subrutina raiz(A,B,zvapor,zliquido,l,flagl,B0)

Función: Obtiene el valor del factor de compresibilidad

Llamadas: ZPLRC, obtienhero, derivada

Argumentos:

| | Variable | Descripción |
|----------|----------|--|
| Entrada: | A | Parámetro adimensional A de la mezcla |
| | B | Parámetro adimensional B de la mezcla |
| | l | Tipo de ecuación |
| | B0 | Bandera para indicar fase: 0: Vapor 1: Líquido |
| Salida: | flagl | Bandera para indicar extrapolación del líquido |
| | B0 | Corrección para la fugacidad del líquido |
| | zvapor | Factor de compresibilidad para el vapor |
| | zliquido | Factor de compresibilidad para el líquido |

Subrutina ZPLRC(NDEG,COEFF,ZERO)

Función: Subrutina de las bibliotecas IMSL. Calcula las raíces reales y complejas de un polinomio de NDEG grado

Argumentos:

| | Variable | Descripción |
|----------|----------|--|
| Entrada: | NDEG | grado del polinomio |
| | COEFF | Vector de coeficientes del polinomio de NDEG+1 elementos |
| Salida: | ZERO | Vector de raíces del polinomio (complejo) |

Subroutine obtienerho(A,B,u,w,rho1)

Función: Calcula la densidad crítica para la extrapolación de Mathias

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|---|
| Entrada: | A | Parámetro adimensional A de la mezcla |
| | B | Parámetro adimensional B de la mezcla |
| | u | Parámetro de la forma general de la ecuación de estado cúbica |
| | w | Parámetro de la forma general de la ecuación de estado cúbica |
| Salida: | rho1 | Densidad crítica |

Subroutine calculaf(c,flag1,B0,B,Bvir,am,bm,O,D,gama,amin,bmin,zp,x,P,T,R,fugcoef,l)

Función: Calcula los coeficientes de fugacidad para la mezcla

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|---|
| Entrada: | c | Número de componentes |
| | flag1 | Bandera que indica extrapolación del líquido |
| | B0 | Corrección de fugacidad del líquido |
| | B | Parámetro B (adimensional) |
| | Bvir | Vector del segundo coeficiente virial de c por c elementos |
| | am | Parámetro a de la mezcla |
| | bm | Parámetro b de la mezcla |
| | O | Parámetro para la regla de Sandler |
| | D | Parámetro para la regla de Sandler |
| | Bvir | Vector de segundo coeficiente virial cruzado de c por c elementos |
| | gama | Vector de coeficientes de actividad de c por c elementos |
| | amin | Vector de parámetro a, de componentes puros de c elementos |
| | bmin | Vector de parámetro b, de componentes puros de c elementos |
| | zp | Factor de compresibilidad |
| | x | Vector de composiciones de c elementos |
| | P | Presión |
| | T | Temperatura |
| | R | Constante de los gases |
| | l | Tipo de ecuación |
| Salida: | fugcoef | Vector de coeficientes de fugacidad de c elementos |

Función Normaliza(T,P,nrtlpar,alfa)

Llamadas: const, realz, calculaf

Función: Normaliza composiciones y calcula el valor de la función objetivo:

$$\ln \left(\sum_{i=1}^c K_i x_i \right)$$

Comentarios: Normaliza

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|-----------|--|
| Entrada: | T | Temperatura |
| | P | Presión |
| Salida: | nrtlpar | valor de la función objetivo para punto de burbuja |
| | Normaliza | Vector de composiciones en el vapor |
| | y | |

Subroutine propcrit(c,R,Tc,Pc,omega,k1,nrtlpar,alfa)

Función: Proporciona los valores iniciales de los parámetros NRTL, propiedades críticas, factor acéntrico y parámetros polares.

Llamada: Base2

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|---|
| Entrada: | c | Número de componentes |
| | R | Constante de los gases |
| Salida: | Tc | Vector de temperatura crítica de c elementos |
| | Pc | Vector de presión crítica de c elementos |
| | omega | Vector de factor acéntrico de c elementos |
| | k1 | Vector de parámetro polar de Mathias de c elementos |
| | nrtlpar | Vector de parámetro NRTL de 2 por 2 |
| | alfa | Parámetro NRTL |

Subroutine nrtldat(nrtlpar,alfa,c)

Función: Proporciona los valores iniciales de los parámetros NRTL

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|-------------------------------|
| Entrada: | c | Número de componentes |
| Salida: | nrtlpar | Vector de parámetros A_{ij} |
| | alfa | Parámetro α_{ij} |

Subroutine base2(Tc,Pc,omegaC,qC,comp)

Función: Subrutina escrita en lenguaje C. Proporciona propiedades críticas, factores acéntrico, parámetros de Mathias.

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|--|
| Entrada: | comp | Número de componentes |
| Salida: | TcC | Vector de temperatura crítica de 0 a c-1 elementos |
| | PcC | Vector de presión crítica de 0 a c-1 elementos |
| | omegaC | Vector de factor acéntrico de 0 a c-1 elementos |
| | qC | Vector de parámetro polar 0 a c-1 elementos |

Subroutine `tbardatos(x,y,Pbexp, numdatos, Tbexp,l)`

Llamadas: `getdata, getachar`

Función: Proporciona los datos experimentales y el tipo de ecuación

Argumentos:

| | Variable | Descripción |
|---------|-----------------------|---|
| Salida: | <code>numdatos</code> | Número de datos experimentales |
| | <code>x</code> | Vector de composición experimental en el líquido de <code>numdatos</code> por 2 elementos |
| | <code>y</code> | Vector de composición experimental en el vapor de <code>numdatos</code> por 2 elementos |
| | <code>Pbexp</code> | Vector de presión experimental de <code>numdatos</code> elementos |
| | <code>Tbexp</code> | Vector de temperatura experimental de <code>numdatos</code> elementos |
| | <code>l</code> | Tipo de ecuación |

Subroutine `getdata(xexp, yexp, texp, pexp, numdatos)`

Función: Subrutina escrita en lenguaje C. Manejador del archivo de datos experimentales.

Argumentos:

| | Variable | Descripción |
|---------|-----------------------|---|
| Salida: | <code>numdatos</code> | Número de datos experimentales |
| | <code>xexp</code> | Vector de composición experimental en el líquido de 0 a <code>numdatos-1</code> elementos |
| | <code>yexp</code> | Vector de composición experimental en el vapor de 0 a <code>numdatos-1</code> elementos |
| | <code>texp</code> | Vector de temperatura experimental en el líquido de 0 a <code>numdatos-1</code> elementos |
| | <code>pexp</code> | Vector de presión experimental en el líquido de 0 a <code>numdatos-1</code> elementos |

Subroutine `tempinic(c,P,Tc,Pc,omega,x,y,T,flag)`

Función: Calcula valores de composición y temperatura iniciales para la rutina de temperatura de burbuja o rocío.

Argumentos:

| | Variable | Descripción |
|----------|--------------------|---|
| Entrada: | <code>c</code> | Número de componentes |
| | <code>Tc</code> | Vector de Temperatura crítica de <code>c</code> elementos |
| | <code>Pc</code> | Vector de presión crítica de <code>c</code> elementos |
| | <code>omega</code> | Vector de factor acentrico de <code>c</code> elementos |
| | <code>x</code> | Vector de composición en el líquido de <code>c</code> elementos |
| | <code>y</code> | Vector de composición en el vapor de <code>c</code> elementos |
| Salida: | <code>T</code> | Temperatura inicial |
| | <code>Tflag</code> | Bandera que indica el tipo de cálculo: 1: Temperatura de burbuja 2: Temperatura de rocío. |

Subroutine presinic(c,P,Tc,Pc,omega,x,y,P,Pflag)

Función: Calcula la presión y composición iniciales para la rutina de presión de burbuja o rocío.

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|--|
| Entrada: | c | Número de componentes |
| | Tc | Vector de Temperatura crítica de c elementos |
| | Pc | Vector de presión crítica de c elementos |
| | omega | Vector de factor acentrico de c elementos |
| | x y | Vector de composición en el líquido de c elementos Vector de composición en el vapor de c elementos |
| Salida: | P | Presión inicial |
| | Pflag | Bandera que indica el tipo de cálculo: 1: Presión de burbuja 2: Presión de rocío. |

Subroutine pbur(c,R,Tc,Pc,omega,k1,kij,nrtipar,alfa,x,y,P,l,T)

Función: Calcula la presión de burbuja con regla falsi

Llamados: Normaliza

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|---|
| Entrada: | c | Número de componentes |
| | Tc | Vector de Temperatura crítica de c elementos |
| | Pc | Vector de presión crítica de c elementos |
| | omega | Vector de factor acentrico de c elementos |
| | x | Vector de composición en el líquido de c elementos |
| | y | Vector de composición en el vapor de c elementos |
| | k1 | Vector de parámetro polar de c elementos |
| | T | Temperatura |
| | kij | Vector de parámetro de interacción binaria de c por c elementos |
| | R | Constante de los gases |
| | l | Tipo de ecuación 1: SRKM 2: PRSV |
| | nrtipar | Vector de parámetros binarios NRTL de c elementos |
| | alfa | Parámetro binario NRTL (α_{ij}) |
| | Salida: | P |
| y | | Vector de composición en el vapor de c elementos |

Subroutine tbur(c,R,Tc,Pc,omega,k1,kij,nrtipar,alfa,x,y,P,l,T)

Llamados: Normaliza

Función: Calcula la temperatura de burbuja con regla falsi

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|--|
| Entrada: | c | Número de componentes |
| | Tc | Vector de Temperatura crítica de c elementos |
| | Pc | Vector de presión crítica de c elementos |
| | omega | Vector de factor acentrico de c elementos |
| | x | Vector de composición en el líquido de c elementos |

| | | |
|---------|---------|---|
| | y | Vector de composición en el vapor de c elementos |
| | k1 | Vector de parámetro polar de c elementos |
| | T | Presión |
| | kij | Vector de parámetro de interacción binaria de c por c elementos |
| | R | Constante de los gases |
| | l | Tipo de ecuación |
| | | 1: SRGM |
| | | 2: PRSV |
| | ntipar1 | Vector de parámetros binarios NRTL de c elementos |
| | alfa | Parámetro binario NRTL (α_{ij}) |
| Salida: | T | Temperatura de burbuja |
| | y | Vector de composición en el vapor de c elementos |

Subrutine std(vector, n, std1)

Función: Evalúa la desviación estándar de n datos

| | | |
|-------------|-------------|--|
| Argumentos: | Variable | Descripción |
| Entrada: | vector n | Vector de n elementos Número de elementos |
| Salida: | std1 | Desviación estándar |

Subrutine maximo(vector, n, max1)

Función: Obtiene el valor máximo de un conjunto de n datos.

| | | |
|-------------|-------------|--|
| Argumentos: | Variable | Descripción |
| Entrada: | vector n | Vector de n elementos Número de datos |
| Salida: | max1 | Valor máximo |

Subrutine avg(vector, n, avg1)

Función: Obtiene el promedio de un conjunto de n datos

| | | |
|-------------|-------------|--|
| Argumentos: | Variable | Descripción |
| Entrada: | vector n | Vector de n elementos Número de datos |
| Salida: | avg1 | Promedio |

Subrutine pburkij(numdat, N, kijopt, error)

Función: Calcula el vector de errores relativos de la presión calculada con respecto a la experimental

Llamadas: pbur

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|-------------|--|
| Entrada: | numdat N | Número de datos experimentales Número de parámetros de interacción binaria: Wong-Sandler: 3 Sandoval et al: 2 |
| | kijopt | Vector de parámetros binarios de N elementos |
| Salida: | error | Vector de errores relativos de numdat elementos |

Subroutine tburkij(numdat,N,kijopt,error)

Función: Calcula el vector de errores relativos de la temperatura calculada con respecto a la experimental

Llamadas: tbur

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|-------------|--|
| Entrada: | numdat N | Número de datos experimentales Número de parámetros de interacción binaria: Wong-Sandler: 3 Sandoval et al: 2 |
| | kijopt | Vector de parámetros binarios de N elementos |
| Salida: | error | Vector de errores relativos de numdat elementos |

Subroutine calculakij(flag, kij)

Llamadas: dunsf, du4sf, pbur, tbur, std, avg, maximo, grafica

Función: Programa principal para el cálculo de parámetros binarios. Subrutina recursiva

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|----------|---|
| Entrada: | flag | Bandera que indica si esta rutina se ha corrido por primera vez |

Subroutine dunsf(pburkij,numdatos,n,xguess,xscale,fscale,iparam,rparam,kijopt,fvec,fjac,ldfjac)

Llamadas: pburkij

Función: Calcula los parámetros de interacción binaria.

| Argumentos: | Variable | Descripción |
|-------------|-----------|---|
| Entrada: | pburkij | Nombre de la subrutina de errores |
| | numdatos | Número de datos experimentales |
| | xguess | Vector de estimados iniciales del vector de n parámetros binarios óptimos |
| | xscale | Matriz de escalamiento para el vector de parámetros de n elementos |
| | fscale | Matriz de escalamiento para el vector de errores de numdatos elementos |
| | iparam | Vector de 6 elementos |
| | rparam | Vector de 7 elementos |
| | rparam(2) | señala la tolerancia del gradiente |
| Salida: | kijopt | Vector de parámetros óptimos de n elementos |
| | fjac | Vector del Jacobiano de n por numdatos elementos |
| | fvec | Vector que contiene los errores de numdatos elementos |

| | |
|---------------|--|
| xscale | Matriz de escalamiento para el vector de parámetros de n elementos |
| iparam | Vector de 6 elementos |
| rparam | Vector de 7 elementos |
| | rparam(2) señala la tolerancia del gradiente |
| ldfjac | Dimensión de fjac |

BIBLIOGRAFÍA:

1. Peng, D. Y. , D. B. Robinson, "A New Two Constant Equation of State"
Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, No. 1, pp. 59-64 (1976)
2. Stryjek, R., J. H. Vera, "An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures"
Can. J. Chem. Eng. **64**, pp. 323-333 (1986)
3. Soave, G., "Equilibrium Constant from a Modified Redlich-Kwong Equation of State"
Chem. Eng. Sci., **27**, pp. 1197-1203 (1972)
4. Biegler, L. T., "Chemical Process Simulation"
Chem. Eng. Progr., pp. 50-61, Oct. (1989)
5. Smith, J. M, Van-Ness, H. C., "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"
McGraw-Hill, México (1987)
6. Bazúa, E., "Notas del Curso de Propiedades Termodinámicas"
Facultad de Química, UNAM (1990)
7. Prausnitz, J., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria"
Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall (1986)
8. Redlich, O., J. N. S. Kwong
Chem. Rev., **44**, p. 233 (1949)
9. Graboski, M. S., T. E. Daubert, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 2. Systems containing CO₂, H₂S, N₂, and CO"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **17**, No.4 (1978)
10. Mathias, P., "A Versatile Phase Equilibrium Equation of State",
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **22**, pp. 385-391 (1983)
11. Melhelm, G. A, "A Modified Peng Robinson Equation of State",
Fluid Phase Equil., **47**, pp. 189-237 (1989)
12. Whiting, W. B., J. M. Prausnitz, "Equations of State for Strongly Nonideal Fluid Mixtures: Application of Local Compositions toward Density-Dependent Mixing-Rules"
Fluid Phase Equilibria, **9**, pp. 119-147 (1982)

13. Orye, R. V., "Prediction and Correlation of Phase Equilibria and Thermal Properties with the BWR Equation of State"
Ind. Eng. Proc. Des. Dev., **8**, No. 4 (1969)
14. Gray, R. D., J. L. Heidman, S. C. Hwang, C. Tsonopoulos, "Industrial Applications of Cubic Equations of State for VLE Calculations, with Emphasis on H₂ Systems"
Fluid Phase Equilibria, **13**, pp. 59-76 (1983)
15. Vidal, J., "Cubic Equations of State for Reservoir Engineering and Chemical Process Design"
Fluid Phase Equilibria, **52**, pp. 15-30 (1989)
16. Adachi, Y., H. Sugie, "Effects of Mixing Rules on Phase Equilibrium Calculations"
Fluid Phase Equilibria, **24**, pp. 353-362 (1985)
17. Stryjek, R., J. H. Vera, "PRSV - An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures"
Can. J. Chem. Eng., **64**, No. 4, pp. 334-340 (1986)
18. Wilczek-Vera, G., J. H. Vera, "A Comparative Study of Mixing Rules for Cubic Equations of State"
Fluid Phase Equilibria, **37**, pp. 241-253 (1987)
19. Panagiotopoulos, A. Z., R. Reid, "Multiphase High Pressure Equilibria in ternary aqueous systems"
Fluid Phase Equilibria, **29**, pp. 525-534 (1986)
20. Kurihara, K., K. Tochigi, K. Kojima, "Mixing Rule Containing Regular-Solution and Residual Excess Free Energy"
J. Chem. Eng. Jap., **20**, pp. 227-231 (1987)
21. Pandit, A, R. P. Singh, "Vapour-Liquid Equilibria Calculations for Polar Mixtures with Mixing Rule Using ASOG Group-Contribution Method"
Fluid Phase Equilibria, **33**, pp. 1-12 (1987)
22. Kojima, K, K. Tochigi, D. Tiegs, J. Gmehling, "Determination of New ASOG Parameters"
J. Chem. Eng. Jap., **23**, No. 4, pp. 453-463 (1990)
23. Angeles-Palacios, O. J., R. Manzo-Chardome, "Cálculo del Equilibrio Líquido-Vapor por Medio del Método de Contribución de Grupos UNIFAC"
TESIS de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM (1991)
24. Schwartztruber, J., H. Renon, "Equations of State: How to Reconcile Flexible Mixing Rules, the Virial Coefficient Constraint and the 'Michelsen-Kistenmacher Syndrome' for Multicomponent Systems"
Fluid Phase Equilibria, **67**, pp. 99-110 (1991)

25. Michelsen, M. L., H. Kistenmacher, "On Composition-Dependent Interaction Coefficients"
Fluid Phase Equilibria, **58**, pp. 229-230 (1990)
26. Schwartztruber, J., H. Renon, "Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations"
Fluid Phase Equilibria, **52**, pp. 127-134 (1989)
27. Moysan, J. M., Paradowski, H., J. Vidal, "Prediction of Phase Behaviour of Gas Containing Systems with Cubic Equations of State"
Chem. Eng. Sci., **41**, No. 8, pp. 2069-2074 (1986)
28. Paunović, R., S. Jovanović, A. Mihajlovov, "Rapid Computation of Binary Interaction Coefficients of an Equation of State for V-L Equilibrium Calculations, Application to the RKS EOS"
Fluid Phase Equilibria, **6**, pp. 141-148 (1981)
29. Kato, M., W. K. Chung, B. C. Y. Lu, "Binary Interaction Coefficients of the Redlich-Kwong Equation of State"
Chem. Eng. Sci., **31**, pp. 733-736 (1976)
30. Graboski, M. S., T. E. Daubert, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 2"
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **17**, No. 4, pp. 448-454 (1978)
31. Zudkevitch, D., J. Joffe, "Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State"
AIChE J., **16**, No. 1, pp. 112-119 (1970)
32. Han, S. J., H. M. Lin, K. C. Chao, "Vapor-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State"
Chem. Eng. Sci., **43**, No. 9, pp. 2327-2367 (1988)
33. Melhelm, G. A., "A Modified Peng-Robinson Equation of State"
Fluid Phase Equilibria, **47**, pp. 189-237 (1989)
34. Gmehling, J., U. Onken, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection"
DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (1977, 1982)
35. Mendenhall, W., R. L. Scheaffer, D. D. Wackerly, "Estadística Matemática con Aplicaciones"
Grupo Editorial Iberoamericana, México (1986)
36. Gmehling, J., Onken, U., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection"
DECHEMA, Frankfurt, 1977

37. Schwartzentruber, J., H. Renon, "Extension of UNIFAC to High Pressures and Temperatures by the Use of a Cubic Equation of State"
Ind. Eng. Chem. Res., **28**, pp. 1049-1055 (1989)
38. Kojima, K., K. Kurihara, K. Tochigi, "Mixing Rule Containing Regular-Solution and Residual Excess Free Energy"
J. Chem. Eng. Japan., **20**, pp. 227-231 (1987)
39. Fredenslund, A., J. Gmehling, "Vapor-Pressure Equilibria using UNIFAC"
 Elsevier, N. Y. (1977)
40. Fredenslund, A., J. Gmehling, M. Michelsen, P. Rasmussen, J. M. Prausnitz,
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **21**, pp.118 (1982)
41. Angeles-Palacios, O. J., R. Manzo-Chardome, "Cálculo del Equilibrio Líquido-Vapor por medio del método de contribución de grupos UNIFAC"
 Tesis de licenciatura, UNAM (1991)
42. Montiel-Maldonado, C., Aspron-Pelayo, J. E., "Técnicas para la optimización de procesos"
 Facultad de Química, UNAM (1990)
43. Wang, D.-S. H., S. Sandler, "A Theoretically Correct
 Mixing Rule for Cubic Equations of State"
AIChE J., **38**, 5, pp. 671-680 (1992)