

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS  
MULTICOMPONENTES

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A

REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.,

1993



## **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.

## RESUMEN

En este trabajo se reportan los resultados que se obtuvieron al investigar el comportamiento del equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios y ternarios, mediante el uso de ecuaciones de estado cúbicas y nuevas reglas de mezclado desarrolladas en el curso de la investigación.

Se revisan las bases teóricas sobre las que descansa el equilibrio entre fases, a fin de establecer el marco teórico en el que pueden ser utilizados los modelos para coeficientes de actividad y las ecuaciones de estado.

Se describen algunas de las principales ecuaciones de estado cúbicas y se discute su desempeño para correlacionar la presión de vapor de componentes puros.

Se analizan las principales reglas de mezclado utilizadas para el cálculo de los parámetros que aparecen en las ecuaciones de estado, y se proponen modificaciones que permiten extender el uso de los modelos de ecuación de estado para predecir sistemas multicomponentes con niveles de precisión similares o superiores a los obtenidos mediante el uso de coeficientes de actividad.

Finalmente se discuten los resultados obtenidos al utilizar distintas reglas de mezclado en el cálculo de condiciones de equilibrio en sistemas binarios y ternarios. Estos resultados se comparan con los que se obtienen al usar los modelos de coeficiente de actividad de Wilson y de Renon-Prusnitz (NRTL).

## ABSTRACT

In this work, the behavior of vapor-liquid equilibrium in binary and ternary systems is studied using cubic equations of state and new mixing rules.

The fundamental principles that govern the thermodynamics of vapor-liquid equilibrium are reviewed, seeking to establish the theoretical frame in which activity coefficient models and equations of state can be used.

Some of the more useful cubic equations of state are described, and their performance in correlating vapor pressure of pure components is discussed.

In the field of mixing rules, some of the more successful ones for calculating the parameters included in the cubic equations of state are analyzed. Modifications in the formulation of mixing rules, that permit the utilization of cubic equations to predict multicomponent equilibria with precision levels similar to those obtained with activity coefficient models are proposed.

Finally, the results obtained using several mixing rules to calculate vapor-liquid equilibrium conditions for binary and ternary systems are discussed. The results coming from equation of state models are compared to those from the activity coefficient models of Wilson and Renon-Prausnitz (NRTL).

## INDICE

	<b>Introducción</b>	1
<b>I</b>	<b>Termodinámica del equilibrio líquido-vapor</b>	
1.1	Introducción al equilibrio líquido-vapor	4
1.2	Equilibrio en sistemas cerrados	6
1.3	Equilibrio en sistemas heterogéneos	9
1.4	Potencial químico, actividad y fugacidad	12
<b>II</b>	<b>Fugacidad y ecuaciones de estado</b>	
2.1	Relaciones fundamentales	20
2.2	Importancia de las ecuaciones de estado	21
2.3	Ecuaciones multiparamétricas	23
2.4	Ecuaciones cúbicas	24
2.5	Ecuación de Redlich-Kwong	25
2.6	Ecuación de Soave	28
2.7	Ecuación de Peng-Robinson	29
2.8	Ecuación de Bazúa	31
2.9	Ecuación de Mathias	32
2.10	Ecuación de Stryjek-Vera	34
<b>III</b>	<b>Reglas de mezclado</b>	
3.1	Finalidad de las reglas de mezclado	39
3.2	Regla de Berthelot	44
3.3	Regla de Berthelot modificada	45
3.4	Regla de Huron-Vidal	46
3.5	Regla de Panagiotopoulos-Reid	49
3.6	Regla de Stryjek-Vera (A)	50
3.7	Regla de Stryjek-Vera (B)	51
3.8	Regla de Adachi-Sugie	52

3.9	Regla generalizada de dos parámetros (RG2)	54
3.10	Regla generalizada de tres parámetros (RG3)	64
3.11	Reglas dependientes de la densidad	72
<b>IV</b>	<b>Modelos de coeficientes de actividad</b>	
4.1	Estados de referencia	76
4.2	Solución ideal y propiedades de exceso	79
4.3	Relación entre el coeficiente de actividad y $G^E$	81
4.4	Modelos de energía libre de Gibbs de exceso	83
4.5	Ecuación de Margules de un parámetro	83
4.6	Ecuación de Redlich-Kister	84
4.7	Ecuación de Margules de dos parámetros	84
4.8	Ecuación de Van Laar	85
4.9	Expansión de Whol	86
4.10	Ecuación de Wilson	86
4.11	Modelo de NRTL	89
<b>V</b>	<b>Comparación de métodos</b>	
5.1	Criterios de comparación	96
5.2	Comparación de reglas	98
5.3	Comparación de reglas con coeficientes de actividad	128
	<b>Conclusiones</b>	131
	<b>Recomendaciones</b>	134
	<b>Apéndice</b>	136
	<b>Bibliografía</b>	144

## INDICE DE FIGURAS

1.1	El proceso de equilibrio	4
3.1	Sistema etanol - agua, regla RG2	60
3.2	Variación de $k_{ij}$ con la temperatura, regla RG2	61
3.3	Variación de $k_{ji}$ con la temperatura, regla RG2	62
3.4	Sistema etanol - agua, regla RG3	67
3.5	Variación de $k_{ij}$ con la temperatura, regla RG3	68
3.6	Variación de $k_{ji}$ con la temperatura, regla RG3	69
3.7	Variación de $\xi_{ij}$ con la temperatura, regla RG3	70

## INDICE DE TABLAS

3.1	Valores para $c_1$ , regla de Huron-Vidal	47
3.2	Desviaciones en la presión para el sistema agua-etanol-acetona	57
3.3	Desviaciones en la presión para el sistema etanol-agua, regla RG2	63
3.4	Desviaciones en la presión para el sistema etanol-agua, regla RG3	71
5.1	Caracterización de sistemas isotérmicos	99
5.2	Caracterización de sistemas isobáricos	101
5.3	Error absoluto en la presión, ecuación PRSV	102
5.4	Error absoluto en la temperatura, ecuación PRSV	104
5.5	Error porcentual en la presión, ecuación PRSV	105
5.6	Error porcentual en la temperatura, ecuación PRSV	107
5.7	Error absoluto en la composición, ecuación PRSV (sistemas isotérmicos)	108
5.8	Error absoluto en la composición, ecuación PRSV (sistemas isobáricos)	109
5.9	Error absoluto en la presión, ecuación PRSV2	110
5.10	Error absoluto en la temperatura, ecuación PRSV2	112
5.11	Error porcentual en la presión, ecuación PRSV2	113
5.12	Error porcentual en la temperatura, ecuación PRSV2	115
5.13	Error absoluto en la composición, ecuación PRSV2 (sistemas isotérmicos)	116
5.14	Error absoluto en la composición, ecuación PRSV2 (sistemas isobáricos)	117

5.15	Error absoluto en la presión, coeficientes de actividad	118
5.16	Error absoluto en la temperatura, coeficientes de actividad	120
5.17	Error porcentual en la presión, coeficientes de actividad	121
5.18	Error porcentual en la temperatura, coeficientes de actividad	123
5.19	Error absoluto en la composición, coeficientes de actividad (sistemas isotérmicos)	124
5.20	Error absoluto en la composición, coeficientes de actividad (sistemas isobáricos)	125
A.1	Propiedades de los componentes puros	136
A.2	Parámetros, ecuaciones PRSV y PRSV2	137
A.3	Constantes de Antoine	138
A.4	Constantes de interacción (RG2 y RG3)	139
A.5	Caracterización de sistemas complementarios	140
A.6	Error absoluto en la presión, sistemas complementarios	141
A.7	Error porcentual en la presión, sistemas complementarios	142
A.8	Error absoluto en la composición, sistemas complementarios	143

## INTRODUCCION

La principal labor de un ingeniero químico es diseñar y operar plantas químicas. Generalmente en dichas plantas se encuentran unidades cuya finalidad es separar sustancias en distintas etapas del proceso. Por ejemplo, a la salida de un reactor se separa el material que no reaccionó y del producto se eliminan las impurezas, de tal forma que se satisfagan los requerimientos de pureza que el mercado impone.

Las operaciones tradicionales que involucran el contacto de fases, como son la destilación, la absorción y la extracción, se utilizan comúnmente para realizar esas tareas de separación, no obstante las nuevas técnicas de separación desarrolladas en los últimos años.

En este contexto, es fácil apreciar la importancia que las operaciones de separación tienen dentro de la industria de proceso cuando se analizan las inversiones requeridas en una planta típica. Prausnitz (1986) señala que ésta oscila entre 40 y 80% de la inversión total. Es por ello que se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar métodos confiables en el diseño y la simulación de las unidades que involucran operaciones de contacto entre fases.

Un paso importante durante la construcción de modelos para estas operaciones estriba en la determinación cuantitativa de la distribución de cada componente entre las fases presentes al momento de alcanzar el equilibrio. Esto último es el campo de la termodinámica del equilibrio de fases.

Sin embargo la termodinámica por sí sola es incapaz de establecer el valor de todas las propiedades en el equilibrio, su misión es proporcionar la forma como una propiedad se relaciona con otras propiedades en el equilibrio. Esto implica que para caracterizar completamente un sistema desde el punto de vista termodinámico, debemos medir un cierto número de propiedades y establecer las relaciones que permitan calcular el valor de las restantes.

Cuando se trabaja con sistemas multicomponentes, que es la situación más común en las aplicaciones industriales; este hecho reviste particular importancia, ya que la

información necesaria se multiplica considerablemente. En este aspecto, el propósito que se persigue es predecir el comportamiento de sistemas multicomponentes a partir de las propiedades de los componentes puros y de los sistemas binarios que los constituyen.

El esfuerzo de investigación en este campo ha sido significativo a lo largo del último siglo y ha permitido el desarrollo de modelos como los de Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAQ etc., útiles para describir la fase líquida. Con estos modelos se ha logrado describir el equilibrio líquido-vapor con niveles aceptables de exactitud, sin embargo su empleo requiere del uso de un modelo distinto para la fase vapor.

El interés por encontrar enfoques que utilicen un solo modelo para la descripción de ambas fases, ha impulsado el desarrollo de las ecuaciones de estado, en particular de los modelos cúbicos, que han mostrado ser extremadamente útiles para describir el equilibrio L-V.

Siguiendo esta línea de pensamiento, el objetivo de la presente investigación consiste en desarrollar nuevas reglas de mezclado, que permitan extender el uso de los modelos cúbicos para predecir sistemas multicomponentes con niveles de precisión similares o superiores a los que se obtienen mediante el uso de los modelos de coeficientes de actividad para la fase líquida. Dentro de la investigación se proponen y prueban dos nuevos modelos de regla de mezclado, a los cuales se asocian dos y tres parámetros ajustables. Los resultados que producen los nuevos modelos se comparan con datos experimentales de sistemas binarios y ternarios.

A continuación se describe de una manera general la estructura del trabajo, y se menciona el contenido de cada capítulo.

En el capítulo uno se revisan los principios sobre los que se fundamenta el equilibrio de fases, a fin de establecer el marco teórico en el que se desempeñan los modelos de coeficientes de actividad y las ecuaciones de estado.

En el capítulo dos se describen las principales ecuaciones cúbicas y se analiza su bondad para correlacionar la presión de vapor de componentes puros, hecho que representa uno de los factores clave en el éxito de la aplicación de este tipo de modelos

al cálculo del equilibrio líquido-vapor en mezclas multicomponentes.

En el capítulo tres se describen las principales reglas de mezclado utilizadas en el cálculo de los parámetros involucrados en las ecuaciones de estado y se proponen dos nuevas que presentan ciertas ventajas sobre sus antecesoras.

En el capítulo cuatro se describen los modelos de coeficientes de actividad de mayor éxito, al correlacionar y predecir el equilibrio líquido-vapor, mismos que sirven como punto de referencia para analizar el comportamiento de las ecuaciones de estado.

Finalmente en el capítulo cinco se discuten los resultados que se obtienen al utilizar ecuaciones de estado tipo Peng-Robinson durante el cálculo de condiciones de equilibrio en sistemas binarios y ternarios. Estos resultados se comparan con los que se obtienen al usar modelos de coeficientes de actividad, en particular los de Wilson y NRTL.

# CAPITULO I

## TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

### 1.1 Introducción al equilibrio líquido-vapor

Consideremos un sistema multicomponente llevado a una situación energética en la cual espontáneamente se forman dos fases, una líquida y otra vapor, como se muestra en la figura 1.1

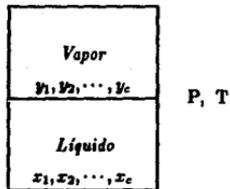


Figura 1.1

donde P y T son la presión total y la temperatura a las que se encuentra el sistema,

$x_1, x_2, \dots, x_c$  son las fracciones molares en la fase líquida y  $y_1, y_2, \dots, y_c$  las fracciones molares en la fase vapor.

En estas condiciones la regla de las fases establece que existen tantos grados de libertad como componentes tiene el sistema. Si denotamos por  $C$  al número de componentes, lo anterior implica que podemos determinar en forma independiente o arbitraria  $C$  variables intensivas.

Al fijar la composición de la fase líquida,  $(C - 1)$  fracciones mol y la temperatura del sistema  $T$ , el problema consiste en encontrar la composición de la fase vapor y la presión del sistema. Esto último constituye lo que se denomina el problema fundamental del equilibrio de fases.

Existen dos enfoques extremos que permiten abordar el problema. Uno de ellos consiste en determinar experimentalmente todas las propiedades en el equilibrio. Sin embargo, dado el número de determinaciones que se requieren en sistemas ternarios y superiores, el enfoque experimental resulta totalmente impráctico en tiempo y costo. En la actualidad existen datos de equilibrio líquido-vapor para pocos sistemas multicomponentes, y su principal utilidad es validar la confiabilidad de los modelos teórico-empíricos empleados en los procesos de predicción.

El segundo enfoque consiste en combinar los principios de la termodinámica clásica con el desarrollo de modelos completamente teóricos, basados en el conocimiento de los potenciales de interacción molecular y las características de las moléculas que constituyen la mezcla. Aunque este enfoque resulta sumamente atractivo y prometedor, la falta de un conocimiento apropiado de los potenciales moleculares limita su aplicación a sistemas y condiciones de escaso interés práctico.

En la práctica se usa un enfoque intermedio. Se utiliza el marco de la termodinámica clásica para proponer modelos con características muy diversas. Algunos presentan cierta base teórica a nivel molecular mientras que otros son totalmente empíricos, los más sofisticados contienen normalmente uno o varios parámetros de interacción binaria que se determinan con datos de equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios que constituyen la mezcla.

La universalidad de estos modelos teórico-empíricos depende de su bondad para correlacionar los datos de sistemas binarios y predecir ternarios y superiores a partir de los binarios que los constituyen.

Lo anterior puede ser descrito en términos de lo que Praunits (1986) llama el nivel abstracto y el nivel real. En el nivel abstracto buscamos la respuesta a la pregunta: ¿Cuáles son las condiciones que caracterizan a un sistema en equilibrio? La respuesta la encontramos en la termodinámica clásica en términos de conceptos abstractos como el potencial químico o la fugacidad y su validez es de carácter universal.

En el nivel real necesitamos interpretar el resultado abstracto en términos de las propiedades medibles como presión, temperatura y composición. Es en este proceso de interpretación donde intervienen los modelos teórico-empíricos mencionados anteriormente y el resultado de dicho proceso depende de la validez de los modelos.

Como se desprende de lo anterior, los resultados de la termodinámica clásica forman la base que sustenta el desarrollo y aplicación de los modelos empleados en el cálculo del equilibrio de fases. En función de esta importancia, plantearemos de una manera sintética los antecedentes que nos permiten establecer lo que constituye la ecuación fundamental del equilibrio de fases.

## 1.2 Equilibrio en sistemas cerrados

Desde el punto de vista termodinámico, el sistema más simple es aquel constituido por una sola fase, cuya composición permanece constante y en el que no existe intercambio de masa con sus alrededores, es decir el sistema homogéneo cerrado.

Antes de pasar al análisis formal del equilibrio en este tipo de sistemas, vamos a tratar de describir lo que entendemos por un estado de equilibrio. De una manera general podemos decir que un sistema se encuentra en un estado de equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas no cambian con respecto al tiempo.

En este punto es conveniente aclarar que en todo momento nos estaremos refiriendo a sistemas en equilibrio estable. Aquellas situaciones que involucran estados de equilibrio metaestable o inestable no son contempladas en el tratamiento que se

plantea.

También cabe aclarar que en los sistemas bajo estudio no se consideran efectos tensiles ni la presencia de campos de fuerza como el gravitacional, eléctrico o magnético.

Para caracterizar el equilibrio en términos matemáticos, existen varias expresiones equivalentes que dan lugar a lo que se conoce como los criterios de equilibrio y las ecuaciones fundamentales de la termodinámica.

La primera de estas expresiones puede ser obtenida combinando la primera y la segunda leyes de la termodinámica

$$dU = \delta q - \delta W \quad (1.1)$$

$$\delta q \leq T dS \quad (1.2)$$

$$dU \leq T dS - P dV \quad (1.3)$$

a entropía y volumen constantes tendremos

$$(dU)_{S,V} \leq 0 \quad (1.4)$$

Esto implica que en un sistema cerrado, en el que se mantienen la entropía y el volumen constantes, la energía interna tiende hacia un mínimo en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso reversible.

De esta manera queda establecido que para un sistema cerrado en el equilibrio, no hay cambio en el valor de la energía interna y que este valor es el mínimo posible, dados los valores del volumen y la entropía.

Este criterio es sumamente útil desde el punto de vista conceptual, sin embargo su utilización directa reviste cierta dificultad dada la naturaleza de las variables involucradas. Resulta difícil encontrar situaciones en las que se lleva a cabo un cambio de estado manteniendo constante la entropía y el volumen del sistema.

Existen tres expresiones equivalentes a la anterior, que se pueden obtener a partir de la definición de nuevas funciones energía, denominadas entalpía, energía de Helmholtz y energía de Gibbs y que conducen a criterios de carácter más práctico.

Para la entalpía tenemos:

$$H = U + PV \quad (1.5)$$

$$dH \leq TdS + VdP \quad (1.6)$$

$$(dH)_{S,P} \leq 0 \quad (1.7)$$

Para la energía libre de Helmholtz:

$$A = U - TS \quad (1.8)$$

$$dA \leq -SdT - PdV \quad (1.9)$$

$$(dA)_{T,V} \leq 0 \quad (1.10)$$

Finalmente para la energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS \quad (1.11)$$

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (1.12)$$

$$(dG)_{P,T} \leq 0 \quad (1.13)$$

En un sistema cerrado que sufre cambios en sus propiedades de manera reversible, se pueden aplicar los criterios anteriores, siendo válido en este caso el signo de igualdad. De este modo se obtienen las cuatro ecuaciones fundamentales de la termodinámica, que se presentan a continuación.

$$dU = TdS - PdV \quad (1.14)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1.15)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.16)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.17)$$

Como fue establecido al inicio de la sección, las expresiones anteriores son válidas para sistemas homogéneos cerrados, y nuestro interés está centrado en situaciones que se caracterizan por la presencia de dos o más fases que intercambian masa hasta que se alcanza el estado de equilibrio. En la siguiente sección analizaremos las expresiones para este tipo de sistemas, denominados heterogéneos.

### 1.3 Equilibrio en sistemas heterogéneos

La extensión de las ecuaciones fundamentales a sistemas abiertos puede hacerse al considerar que la energía interna para estos sistemas es función del número de moles de cada componente  $n_1, n_2, \dots, n_C$ ; además de la entropía y del volumen. En términos matemáticos:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_C) \quad (1.18)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S, V, n_j} dn_1 + \dots \quad (1.19)$$

si se comparan las dos primeras derivadas con sus similares en la ecuación (1.14), y se define  $\mu_i$  como el potencial químico del componente  $i$ , tenemos:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad (1.20)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.21)$$

de una manera similar podemos desarrollar las expresiones en términos de  $H, A$  y  $G$ .

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.23)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.24)$$

Estas cuatro ecuaciones constituyen el conjunto de ecuaciones fundamentales para el caso de sistemas abiertos y son de gran utilidad en el tratamiento del equilibrio de fases.

El equilibrio de fases puede ser descrito al considerar que el sistema es cerrado y está formado por dos o más subsistemas abiertos, es decir, constituye un sistema heterogéneo cerrado.

Aún cuando los criterios de equilibrio desarrollados previamente para sistemas cerrados son de gran utilidad, ellos se encuentran expresados en términos de propiedades extensivas y para sistemas heterogéneos es más conveniente expresarlos en términos de propiedades intensivas.

Con el objeto de establecer estos criterios, consideremos un sistema formado por una fase líquida ( $L$ ) y otra vapor ( $V$ ) en las que se distribuyen dos componentes de distinta volatilidad.

Para el sistema global en el equilibrio tenemos:

$$(dU)_{S,V} = 0 \quad (1.25)$$

Como la energía interna es una variable extensiva, la energía total para el sistema compuesto está dada por la suma de la energía asociada a cada fase.

$$dU = dU^L + dU^V \quad (1.26)$$

Las fases son consideradas subsistemas abiertos, por lo que haciendo uso de la ecuación (1.21) tenemos:

$$dU^L = T^L dS^L - P^L dV^L + \mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L \quad (1.27)$$

$$dU^V = T^V dS^V - P^V dV^V + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V \quad (1.28)$$

Aplicando las restricciones de volumen, entropía y número de moles constantes:

$$dS = dS^L + dS^V = 0 \quad (1.29)$$

$$dV = dV^L + dV^V = 0 \quad (1.30)$$

$$dn_1 = dn_1^L + dn_1^V = 0 \quad (1.31)$$

$$dn_2 = dn_2^L + dn_2^V = 0 \quad (1.32)$$

Reagrupando términos y sustituyendo en la ecuación (1.26)

$$dU = (T^V - T^L)dS^V - (P^V - P^L)dV^V + (\mu_1^V - \mu_1^L)dn_1^V + (\mu_2^V - \mu_2^L)dn_2^V \quad (1.33)$$

De esta ecuación podemos ver claramente que las condiciones necesarias para que  $dU = 0$  son:

$$T^V - T^L = 0 \quad (1.34)$$

$$P^V - P^L = 0 \quad (1.35)$$

$$\mu_1^V - \mu_1^L = 0 \quad (1.36)$$

$$\mu_2^V - \mu_2^L = 0 \quad (1.37)$$

Este resultado puede ser generalizado para sistemas multicomponentes.

$$T^V = T^L \quad (1.38)$$

$$P^V = P^L \quad (1.39)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (1.40)$$

Las ecuaciones (1.38) - (1.40) son las ecuaciones básicas del equilibrio de fases y el punto de partida para las aplicaciones en este campo.

#### 1.4 Potencial químico, actividad y fugacidad

De la misma forma que el potencial temperatura juega un papel determinante en los procesos de transferencia de energía térmica, el potencial químico es el potencial clave en los procesos de transferencia de masa como los que se presentan en el equilibrio de fases.

Como vimos en la sección anterior, el potencial químico puede ser definido en términos de las propiedades extensivas U, H, A y G de acuerdo a:

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, p_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, p_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, p_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, p_j} \quad (1.41)$$

Es equivalente a la energía libre de Gibbs molar parcial  $\bar{G}$  y por lo tanto tiene las mismas propiedades

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, p_j} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, p_j} = \bar{V}_i \quad (1.42)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, p_j} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, p_j} = -\bar{S}_i \quad (1.43)$$

En términos teóricos el potencial químico es el concepto más importante cuando se trabaja con equilibrio entre fases, no obstante para aplicaciones prácticas es conveniente introducir nuevos conceptos que se relacionan de una manera más cercana a las propiedades medibles presión, temperatura y composición. Estos conceptos son la fugacidad, la actividad y los coeficientes de actividad y fugacidad. A continuación discutiremos brevemente la manera como fueron introducidos estos conceptos.

El primer intento para vincular el potencial químico con una propiedad medible fue realizado por G.N. Lewis, quien introdujo el concepto de fugacidad.

Aplicando la ecuación (1.42) a un gas puro que sigue el modelo ideal resulta:

$$d\mu^* = RT d \ln P \quad (1.44)$$

esta expresión proporciona la funcionalidad del potencial químico con la presión, para un gas ideal a temperatura constante.

Para condiciones en las que no aplica el modelo de gas ideal, Lewis definió una nueva variable que mantiene la misma funcionalidad y la llamó fugacidad.

$$d\mu = RT d \ln f \quad (1.45)$$

De una manera similar, en un sistema multicomponente se define la fugacidad parcial de acuerdo a:

$$d\mu_i = RT d \ln \bar{f}_i \quad (1.46)$$

donde  $\bar{f}_i$  es la fugacidad parcial del componente  $i$  en la mezcla. Esta definición es completamente general y aplica a mezclas de gases, líquidos o sólidos. Debido a la forma en que fue definida, la fugacidad tiende a ser igual a la presión cuando el volumen tiende a infinito o la presión tiende a cero.

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \quad P \rightarrow 0 \quad (\text{comp. puro})$$

$$\frac{\bar{f}_i}{P y_i} \rightarrow 1 \quad P \rightarrow 0 \quad (\text{mezclas})$$

estas características permiten definir el coeficiente de fugacidad parcial como:

$$\bar{\phi}_i = \frac{\bar{f}_i}{P^* \psi_i} \quad (1.47)$$

Dadas estas definiciones, podemos ahora transformar la expresión de equilibrio  $\mu_i^L = \mu_i^V$  para obtener su equivalente en términos de la fugacidad.

Integrando la ecuación (1.46) entre ciertas condiciones de referencia y las condiciones deseadas resulta:

$$\int_{P^*}^P d\mu_i = RT \int_{P^*}^P \frac{d \ln \bar{f}_i}{\bar{f}_i} \quad (1.48)$$

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \frac{\bar{f}_i}{P^*} \quad (1.49)$$

Así, el potencial químico está dado por:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{\bar{f}_i}{P^*} \quad (1.50)$$

Al sustituir en la expresión que establece la igualdad de potenciales químicos en ambas fases, ecuación (1.40), resulta

$$\mu_i^{s(L)} + RT \ln \frac{\bar{f}_i^L}{f_i^{s(L)}} = \mu_i^{s(V)} + RT \ln \frac{\bar{f}_i^V}{f_i^{s(V)}} \quad (1.51)$$

$$RT \ln \frac{\bar{f}_i^L}{\bar{f}_i^V} = \mu_i^{s(V)} - \mu_i^{s(L)} + RT \ln \frac{f_i^{s(L)}}{f_i^{s(V)}} \quad (1.52)$$

Pero si se aplica la ecuación (1.48) a los potenciales químicos de referencia en el líquido y en el vapor

$$\mu_i^{s(V)} - \mu_i^{s(L)} = RT \ln \frac{f_i^{s(V)}}{f_i^{s(L)}} \quad (1.53)$$

Al sustituir (1.53) en (1.52)

$$RT \ln \frac{\bar{f}_i^L}{\bar{f}_i^V} = 0 \quad (1.54)$$

$$\bar{f}_i^L = \bar{f}_i^V \quad (1.55)$$

Esta expresión es de validez completamente general y equivalente a la que expresa la igualdad de potenciales químicos.

De la deducción anterior podemos observar que mientras mantengamos la misma temperatura para ambas fases, es posible tener diferentes estados de referencia para cada fase y el criterio de igualdad de fugacidades continúa siendo válido.

No debemos olvidar que el objetivo de la nueva expresión es establecer un vínculo con las propiedades medibles. Esto se ha logrado mediante la ecuación (1.47), que relaciona la fugacidad de un componente con la presión y composición del sistema mediante el coeficiente de fugacidad.

$$\bar{f}_i = \phi_i y_i P \quad (1.56)$$

Sobre la manera detallada como se calcula este coeficiente tratará el capítulo tres, por el momento sólo mencionaremos que su evaluación se puede hacer en términos de las propiedades volumétricas del sistema. Para la fase gaseosa, la evaluación se puede realizar ya sea a partir de datos tabulares P-V a temperatura constante o utilizando una ecuación de estado. La única condición es que los datos deben estar disponibles desde presión cero hasta la presión de interés, o la ecuación de estado debe ser válida en este mismo intervalo de presiones.

En el caso de la fase líquida, el coeficiente de fugacidad se puede evaluar de una manera similar, pero la descripción de propiedades debe incluir la zona líquido-vapor. Aunque en la actualidad se cuenta con ecuaciones de estado que describen apropiadamente un gran número de sistemas, ésto no se dá en todos los casos. Este problema se ha resuelto utilizando un método distinto para el cálculo de la fugacidad en la fase líquida.

El otro método disponible consiste en describir el comportamiento de la solución líquida con respecto al que presenta una solución ideal. Esto se puede hacer en términos de la actividad y el coeficiente de actividad que se definen a continuación.

La actividad se define como la relación de fugacidades:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^0} \quad (1.57)$$

donde  $f_i^0$  es la fugacidad en un estado de referencia arbitrario

La actividad está relacionada con la composición por medio del coeficiente de actividad, de acuerdo a:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (1.58)$$

donde  $\gamma_i$  depende del estado de referencia particular seleccionado para el componente en cuestión, de la presión, la temperatura y la composición del sistema.

Combinando estas dos definiciones podemos expresar la fugacidad del componente  $i$  en términos de la composición, el coeficiente de actividad y la fugacidad en el estado de referencia.

$$\bar{f}_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (1.59)$$

Como podemos apreciar de lo dicho anteriormente, existen dos enfoques para describir el equilibrio líquido-vapor. En el primero se emplea un coeficiente de fugacidad para describir el comportamiento de la fase vapor y un coeficiente de actividad para la fase líquida. De acuerdo a esto, en el equilibrio tenemos:

$$\bar{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (1.60)$$

Este enfoque se conoce como el enfoque  $\gamma - \phi$  y su principal ventaja es que resulta aplicable a una amplia variedad de mezclas, incluyendo aquellas formadas por moléculas de gran tamaño como las soluciones de polímeros, y las de electrolitos. No obstante, presenta el inconveniente, a nivel conceptual, de requerir la fugacidad de un líquido hipotético, cuando se trabaja con sistemas cuya temperatura es mayor que la temperatura crítica de alguno de los componentes. Esta fugacidad generalmente

se obtiene al extrapolar los valores de la fugacidad del líquido puro. Lo mismo sucede con el volumen del líquido puro, propiedad necesaria cuando se trabaja en la zona de alta presión. El enfoque presenta también dificultades cerca en la región crítica.

El otro enfoque consiste en calcular un coeficiente de fugacidad tanto para el líquido como para el vapor, generalmente haciendo uso de una ecuación de estado. La expresión en el equilibrio, dada por la igualdad de fugacidades es:

$$\tilde{\varphi}_i^L v_i^L = \tilde{\varphi}_i^V v_i^V \quad (1.61)$$

A éste se lo denomina enfoque  $\varphi - \varphi$  y su principal ventaja es utilizar un mismo modelo para ambas fases, evitando así el uso de una fugacidad de referencia. Su principal limitación es el no trabajar adecuadamente con sistemas formados por moléculas de gran tamaño o electrolitos.

Durante la primera mitad de este siglo, el equilibrio líquido-vapor fue abordado empleando coeficientes de actividad para la fase líquida, pero la aparición de las ecuaciones de estado de Benedict, Web y Rubin, (BWR) (1940) y de Redlich y Kwong, (RK) (1949), permitió la aplicación del enfoque  $\varphi - \varphi$  a ciertos problemas industriales, como los encontrados en la industria de los hidrocarburos, y a partir de entonces, su empleo se ha extendido a un número cada vez más grande de sistemas.

En el capítulo cinco analizaremos los resultados para el equilibrio líquido-vapor, que se obtienen al utilizar ecuaciones cúbicas tipo Peng-Robinson (Peng y Robinson 1976) en combinación con reglas de mezclado existentes y dos nuevas reglas propuestas en este trabajo. Así mismo estos resultados se compararán con los obtenidos empleando expresiones para coeficientes de actividad con un número similar de parámetros.

### **Nomenclatura**

$a$  = actividad

$A$  = energía libre de Helmholtz

$C$  = número de componentes

$f$  = fugacidad

$G$  = energía libre de Gibbs total

$n$  = número de moles

$P$  = presión

$q$  = calor

$S$  = entropía

$T$  = temperatura

$U$  = energía interna

$V$  = volumen total

$w$  = trabajo

$x$  = fracción molar en el líquido

$y$  = fracción molar en el vapor

### **Letras griegas**

$\gamma$  = coeficiente de actividad

$\mu$  = potencial químico

$\varphi$  = coeficiente de fugacidad

### **Subíndices**

$i, j$  = componentes

### **Superíndices**

**L** = líquido

**V** = vapor

**\*** = propiedad en condiciones de gas ideal

**o** = propiedad en el estado de referencia

## CAPITULO II

### FUGACIDAD Y ECUACIONES DE ESTADO

#### 2.1 Relaciones fundamentales

Para calcular fugacidades parciales por medio de una ecuación de estado, partimos de la expresión básica:

$$\bar{f}_i = P y \bar{\varphi}_i \quad (2.1)$$

De esta manera, para evaluar la fugacidad de un componente, debemos expresar el coeficiente de fugacidad parcial  $\bar{\varphi}_i$  en términos de la composición y las propiedades volumétricas del sistema. De la definición de fugacidad parcial, ecuación (1.46) y las propiedades del potencial químico tenemos

$$d \ln \bar{f}_i = \frac{d \mu_i}{RT} \quad (2.2)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{v}_i \quad (2.3)$$

donde  $\bar{v}_i$  es el volumen molar parcial del componente  $i$ . Al combinar estas dos ecuaciones resulta:

$$d \ln \bar{f}_i = \frac{1}{RT} \bar{v}_i dP \quad (2.4)$$

llevando esta expresión al límite donde aplica el comportamiento de gas ideal, cuando  $P \rightarrow 0$   $\bar{f}_i \rightarrow P y_i$ ,

$$d \ln \frac{f_i}{P_{\text{ps}}} = \frac{1}{RT} \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.5)$$

si identificamos al coeficiente de fugacidad parcial como:

$$\frac{f_i}{P_{\text{ps}}} = \bar{\varphi}_i \quad (2.6)$$

y sustituimos en la ecuación (2.5), resulta:

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.7)$$

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.8)$$

Esta ecuación nos permite calcular el coeficiente de fugacidad cuando tenemos una ecuación válida en el intervalo de interés y explícita en el volumen, sin embargo la mayor parte de las ecuaciones son explícitas en la presión, por lo que es necesario hacer algunas transformaciones para obtener la expresión equivalente:

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (2.9)$$

Como podemos apreciar de la ecuación precedente, la forma de la expresión final para el coeficiente de fugacidad depende de la estructura particular de la ecuación de estado seleccionada, por lo que discutiremos brevemente las tendencias más importantes en este campo y analizaremos las ecuaciones más relevantes.

## 2.2 Importancia de las ecuaciones de estado

Hace más de un siglo que van de Waals propuso su famosa ecuación, cuyo impacto a nivel teórico repercute hasta nuestros días. A partir de entonces se han propuesto una gran cantidad de nuevas ecuaciones y modificaciones basadas en los más diversos enfoques. Tenemos ecuaciones desarrolladas con fundamento en la termodinámica estadística, otras que provienen de enfoques semiteóricos y muchas otras más de

caracter empírico con estructuras matemáticas simples y complejas. Ecuaciones con dos parámetros y multiparamétricas que llegan a contener hasta cuarenta parámetros ajustables.

No obstante lo anterior, cada ecuación posee en mayor o menor medida limitaciones severas en términos del tipo de sustancias que puede representar, o el intervalo de presión y temperatura en el que se puede emplear.

Como puede ser apreciado de este planteamiento, no existe la ecuación única que pueda representar todas las sustancias en el intervalo completo de condiciones PVT y en el fondo de muchos investigadores existe la sensación de que no es muy probable que una ecuación con estas características y de complejidad moderada pueda ser descubierta.

Aunque el objetivo básico de una ecuación de estado es brindar una representación adecuada de las propiedades PVT — ya que una vez logrado ésto las propiedades restantes pueden ser evaluadas por medio de las relaciones matemáticas establecidas por la termodinámica clásica, la imposibilidad de contar con esta ecuación de estado de carácter universal pone de manifiesto objetivos adicionales que ayudan en el análisis de ecuaciones de estado. Dentro de estos objetivos, los de mayor importancia a nivel aplicativo son:

- a) El cálculo de propiedades derivadas como entalpía, entropía y fugacidad.
- b) La predicción de propiedades de fluidos puros a partir de unos cuantos datos experimentales.
- c) La predicción del equilibrio líquido-vapor a partir de datos experimentales de los componentes puros y mezclas binarias.

Este último objetivo constituye el núcleo central del presente trabajo.

Para efectos prácticos, el desarrollo de ecuaciones de estado puede dividirse en dos categorías. En la primera de ellas encontramos a las ecuaciones cúbicas que son el modelo más sencillo y en el que encontramos entre dos y cinco parámetros. En el segundo grupo están las ecuaciones multiparamétricas, con una estructura matemática más compleja y cuyo número de parámetros es generalmente superior a

diez y puede llegar hasta cuarenta como mencionamos anteriormente.

Las principales ventajas de las ecuaciones multiparamétricas son la exactitud y la posibilidad de representar adecuadamente muchas propiedades. Sus principales desventajas son la complejidad y el tiempo requerido para realizar los cálculos.

Las ecuaciones cúbicas por su parte, son sencillas pero no pueden representar adecuadamente todas las propiedades útiles para efectos prácticos.

A continuación discutiremos algunos modelos relevantes de ambos grupos

### 2.3 Ecuaciones multiparamétricas

Aún cuando este trabajo no está orientado para analizar el comportamiento de ecuaciones complejas, resulta instructivo describir de una manera cualitativa sus principales características en relación al cálculo del equilibrio líquido-vapor.

Como fue establecido en el capítulo anterior, el enfoque  $\varphi - \varphi$  requiere que la ecuación de estado sea aplicable tanto a la fase vapor como a la líquida. Una de las primeras ecuaciones de tipo práctico que cumplió con este requisito fue la ecuación de Benedict, Webb y Rubin (BWR) (1940). Esta ecuación fue desarrollada con la finalidad de mejorar la propuesta por Beattie y Bridgeman y constituyó un gran avance en su tiempo.

Es una ecuación explícita en la presión y contiene ocho constantes características de cada sustancia, fue concebida básicamente para hidrocarburos ligeros y algunos gases inorgánicos. Su extensión a mezclas se realizó usando reglas de combinación para cada una de las constantes.

La ecuación BWR tuvo un éxito razonable para la descripción del equilibrio líquido-vapor de sistemas formados por parafinas y olefinas, pero su extensión a sistemas más complejos enfrentó un importante problema, la necesidad de incluir nuevas constantes de interacción, incrementando de esta manera su complejidad. Además de lo anterior se encontraba el problema original, de que no había un conjunto único de constantes para representar de una manera óptima el equilibrio líquido-vapor y el comportamiento volumétrico de los componentes puros.

Esta ecuación ha sido modificada por varios autores y la más importante de estas modificaciones es la realizada por Starling (1971,1973). El incrementó el número de parámetros a once y esos parámetros fueron correlacionados en términos de las propiedades críticas y el factor acéntrico de los componentes puros. Estas modificaciones han sido ampliamente aceptadas en la industria y en algunos casos son superiores a las ecuaciones cúbicas, en particular para cálculos a presiones elevadas o bajas temperaturas.

## 2.4 Ecuaciones cúbicas

Dentro de las principales características de las ecuaciones cúbicas podemos mencionar que son polinomios explícitos en la presión, de tercer grado en el volumen y son las ecuaciones más simples con la capacidad para describir las propiedades tanto de la fase líquida como de la vapor. Además son muy apropiadas para el cálculo del equilibrio líquido-vapor en procesos de tipo repetitivo.

El esfuerzo realizado para describir el equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado cúbicas puede ser agrupado en dos áreas importantes. En la primera tenemos todo el trabajo realizado para contar con una ecuación capaz de proporcionar presiones de vapor de componentes puros con un alto nivel de exactitud. En la segunda tenemos el desarrollo de reglas de mezclado con la capacidad para correlacionar datos de equilibrio de sistemas binarios y de predecir con exactitud las condiciones de equilibrio en sistemas multicomponentes. El resto de este capítulo estará dedicado a la primera de estas áreas y las reglas de mezclado serán analizadas en el siguiente capítulo.

A continuación describiremos las ecuaciones cúbicas más importantes analizando su eficacia para correlacionar y predecir propiedades de componentes puros.

Existen en la literatura tratamientos generalizados para analizar las ecuaciones cúbicas como los propuestos por Martin (1979) y Abbot (1979). El de Abbot parte de la expresión general:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \epsilon)} \quad (2.10)$$

donde  $b$ ,  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ , y  $\epsilon$  son parámetros cuyos valores dependen de los componentes presentes en el sistema.

Esta ecuación general puede reducirse adoptando la forma de ecuaciones famosas si se seleccionan valores adecuados para cada constante. Por ejemplo cuando  $\theta = a$ ,  $\eta = b$ ,  $\delta = 0$ , y  $\epsilon = 0$  podemos recuperar la ecuación de van der Waals.

En este trabajo estamos particularmente interesados en ecuaciones tipo Peng-Robinson, así que procederemos a describir sus antecedentes inmediatos.

## 2.5 Ecuación de Redlich-Kwong

Podemos decir que la mayoría de las ecuaciones cúbicas que funcionan con éxito actualmente, tienen su origen en la ecuación de Redlich-Kwong (1949). Al momento de su introducción, esta ecuación represento un gran avance, y lo que es más importante, abrió el camino para que las ecuaciones cúbicas fueran utilizadas para cálculos ingenieriles, particularmente en problemas relacionados con equilibrio líquido-vapor.

A pesar del gran avance que representaba, la ecuación no fue realmente apreciada sino hasta la segunda mitad de la década de los sesentas (Horvath 1974). Sin embargo una vez reconocido su potencial, generó una atención impresionante que puede ser medida en términos del número de publicaciones aparecidas, que continúan hasta la fecha.

La expresión matemática se puede obtener de la ecuación cúbica general asignando  $\theta = a/\sqrt{T}$ ,  $\eta = \delta = b$ ,  $\epsilon = 0$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)} \quad (2.11)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes que se obtienen aplicando las restricciones clásicas para el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (2.13)$$

el resultado es:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2.5}{P_c} \quad (2.14)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.15)$$

La ecuación predice un valor universal para el factor de compresibilidad en el punto crítico igual a 1/3. Aún cuando este valor es un poco alto comparado con el promedio para la mayoría de compuestos de interés industrial, representa un compromiso que permite describir apropiadamente las propiedades volumétricas en intervalos más amplios.

La expresión para el coeficiente de fugacidad de un componente puro se obtiene aplicando la ecuación (2.9) y está dada por:

$$\ln \phi_1 = (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \ln \frac{z + B}{z} \quad (2.16)$$

donde  $z$  es el factor de compresibilidad para la fase en cuestión y A, B son parámetros adimensionales definidos por:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.17)$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad (2.18)$$

De la estructura de la ecuación se deduce que es una modificación a la ecuación de van der Waals, de la cual toma el término de repulsión y modifica el de atracción. Esta modificación es completamente empírica, ya que no se conoce ninguna base teórica que la soporte.

Dos aspectos son dignos de mencionar en la modificación, primero, en el denominador del término de atracción, se introduce el término lineal en el volumen, que complementa al cuadrático existente en la ecuación de van der Waals. Este término lineal o alguna variante de él aparece en la mayoría de las ecuaciones cúbicas desarrolladas posteriormente.

En segundo lugar podemos mencionar que si bien la idea de incluir el efecto de la temperatura en el término de atracción no fue original, puesto que la necesidad de esta dependencia fue identificada poco después de la aparición de la ecuación de van der Waals y fue incluida en ecuaciones como las de Rankine, Berthelot y otros más, la originalidad radicó en la forma de la función. Aunque la función de temperatura propuesta por Redlich y Kwong puede parecer burda cuando se la compara con funciones propuestas posteriormente, la idea de usar el término  $T^{0.5}$  subyace en todas ellas.

En el campo de las aplicaciones podemos decir que la ecuación de Redlich-Kwong funciona bastante bien para fluidos simples a presiones bajas y moderadas. En la zona supercrítica proporciona resultados razonables y en general, para cálculos en la fase gaseosa es comparable a la ecuación virial truncada al segundo coeficiente.

Otro mérito importante es que fue la primera ecuación cúbica en ser aplicada ampliamente para describir el equilibrio líquido-vapor en mezclas.

Dentro de las principales limitaciones tenemos su incapacidad para reproducir satisfactoriamente las propiedades de fluidos con valores del factor acéntrico muy distinto de cero. Esta limitación proviene de que las constantes  $a$  y  $b$  están expresadas únicamente en términos de  $P_c$  y  $T_c$ . Modificaciones posteriores han incluido la presencia del factor acéntrico en estas constantes. Tampoco reproduce adecuadamente las propiedades de la fase líquida.

Una limitación de particular importancia para el cálculo del equilibrio líquido-vapor, es que no reproduce con suficiente exactitud la presión de vapor de los componentes puros en amplios intervalos de temperatura. Esta última limitación ha sido ampliamente superada por trabajos que se mencionarán posteriormente.

## 2.6 Ecuación de Soave

El esfuerzo realizado en torno a la idea de mejorar la ecuación de Redlich-Kwong culminó con lo que podríamos considerar el paso más importante en la descripción del equilibrio líquido-vapor con ecuaciones cúbicas, la modificación de Soave (1972).

Soave identificó que el principal problema de la ecuación de Redlich-Kwong al aplicarla a mezclas radicaba, no en las reglas de mezclado, sino en la deficiencia de la ecuación para reproducir las presiones de vapor de los componentes puros, y en este punto inició su modificación. Partiendo de la ecuación de Redlich-Kwong, modifica el término de atracción de acuerdo a:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega)}{v(v+b)} \quad (2.19)$$

Soave deja invariante el parámetro  $b$  y sustituye la función  $a/\sqrt{T}$  por una función más general en términos de la temperatura y el factor acéntrico de Pitzer  $\omega$  dada por:

$$a(T, \omega) = a_c \alpha(T, \omega) \quad (2.20)$$

donde  $a_c$  es igual a la constante  $a$  usada por Redlich-Kwong y  $\alpha(T, \omega)$  la función de temperatura y el factor acéntrico.

$$\alpha(T, \omega) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.21)$$

Las expresiones para calcular  $a_c$ ,  $b$  y  $z_c$  así como el coeficiente de fugacidad se mantienen idénticas a las de Redlich-Kwong ya que la funcionalidad respecto al volumen no resulta modificada.

Como mencionamos al principio de la sección, este trabajo consolidó sin duda los esfuerzos de muchos investigadores, en particular es importante hacer alusión al trabajo de Wilson (1964 b), quién ya había sugerido la idea de correlacionar el parámetro  $a$  en términos de  $T$  y  $\omega$  por medio de la expresión:

$$a = a_c \left[ 1 + (1.57 + 1.62\omega) \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \quad (2.22)$$

Debido a la naturaleza de la corrección realizada por Soave, su ecuación reproduce de una manera bastante aceptable la presión de vapor de compuestos no polares — lo mismo se puede decir de las relaciones de equilibrio  $K_i$  ( $K_i = y_i/x_i$ ) y de las densidades de la fase vapor. También proporciona valores aceptables para la desviación de la entalpía.

Las principales deficiencias del modelo son su impropiedad para reproducir presiones de vapor de compuestos polares y de compuestos no polares a bajas temperaturas reducidas. Los valores predichos para la densidad de la fase líquida tampoco son de gran exactitud. Otra limitación importante es que no aplica para mezclas que contienen hidrógeno ya que a temperaturas suficientemente altas  $\alpha$  alcanza el valor de cero.

## 2.7 Ecuación de Peng-Robinson

Dado el éxito tan grande que tuvo la ecuación de Soave, nuevos esfuerzos se realizaron para tratar de mejorarla. En 1976 Peng y Robinson propusieron una nueva ecuación cúbica que retiene la idea fundamental de Soave y modifica su funcionalidad respecto al volumen. La nueva ecuación puede ser recuperada de la expresión general si se sustituye  $\theta = a$ ,  $\eta = b$ ,  $\delta = 2b$ ,  $\epsilon = -b^2$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T,\omega)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.23)$$

Como se ve claramente, la ecuación sufre una modificación en el denominador del término de atracción, que da como resultado un factor de compresibilidad crítico más cercano al promedio de los valores reportados para los fluidos de interés.

Las expresiones para las constantes  $a_c$  y  $b$  se pueden obtener de la misma manera que fue hecho con la ecuación de Redlich-Kwong, con el siguiente resultando:

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.24)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.25)$$

El valor universal para el factor de compresibilidad crítico es de 0.307 y la expresión del coeficiente de fugacidad para componentes puros está dada por:

$$\ln \varphi_i = (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{z + (1 + \sqrt{2})B}{z + (1 - \sqrt{2})B} \quad (2.26)$$

La funcionalidad de  $a$  con la temperatura está dada por una expresión similar a la de Soave.

$$a(T, \omega) = a_c a(T, \omega) \quad (2.27)$$

$$a(T, \omega) = [1 + \kappa(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.28)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.29)$$

Esta modificación incidió en dos aspectos básicos, mejorar la reproducción de la presión de vapor y predecir de una manera más exacta la densidad de la fase líquida. En forma global los autores reportan que los objetivos establecidos al inicio de su trabajo requerían que la ecuación tuviera las siguientes características:

- a) La ecuación debía ser cúbica en el volumen.
- b) El modelo debía representar una mejora significativa en el comportamiento cerca de la región crítica, en particular para el cálculo de  $z_c$  y la densidad del líquido.
- c) Las constantes debían ser expresadas en términos de la presión crítica, la temperatura crítica, y el factor acéntrico.
- d) Las reglas de mezclado debían contener un solo parámetro ajustable.
- e) La ecuación debía ser lo suficientemente general para aplicarse a la producción de hidrocarburos y mezclas relacionadas.

Con respecto a su predecesora más importante que es la ecuación de Soave, el modelo de Peng-Robinson mejora la reproducibilidad de la presión de vapor de compuestos no polares, mejora también la capacidad predictiva para la densidad de la fase líquida y se comporta mejor cerca de la región crítica. Para la evaluación de densidades en la fase gaseosa y desviación de la entalpía presentan un desempeño

similar, lo mismo podemos decir de los coeficientes de fugacidad para la fase líquida y vapor (Lin y Daubert 1980).

Las principales limitaciones del modelo son, su incapacidad para reproducir adecuadamente la presión de vapor de fluidos polares y de no polares a bajas temperaturas reducidas. También resulta importante mencionar que aún cuando resulta mejor que la ecuación de Soave para calcular densidades de la fase líquida, los errores pueden ser superiores a 10% principalmente para hidrocarburos pesados y fluidos polares. El error crece considerablemente al aproximarse a la temperatura crítica, incluso para hidrocarburos ligeros.

Por último podemos decir que su habilidad para predecir el segundo coeficiente virial no es tampoco apropiada, las desviaciones respecto a los valores experimentales reportados es apreciable, en particular para los fluidos polares.

## 2.8 Ecuación de Bazúa

En el campo del equilibrio líquido-vapor, las ecuaciones cúbicas enfrentaban un problema no resuelto por la ecuación de Peng-Robinson, extender su aplicabilidad a compuestos polares y mezclas altamente no ideales. Con la finalidad de atacar este problema, se trabajó intensamente durante la década 1976 - 1986. Como fruto de este esfuerzo se propusieron varios modelos entre los que podemos mencionar los de Bazúa (1982), Mathias (1983) y Stryjek - Vera (1986a, 1986c).

El modelo de Bazúa utiliza tres parámetros ajustables  $a, b, c$ , uno de ellos ( $a$ ) dependiente de la temperatura, con la finalidad de mejorar tanto el ajuste de la presión de vapor como la predicción del volumen del líquido. El modelo matemático del que parte es

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+c)} \quad (2.30)$$

donde  $a$  y  $b$  se obtienen a partir de las restricciones para el punto crítico y  $c$  se elige de tal manera que represente el volumen del líquido a la temperatura reducida de 0.6. Las expresiones matemáticas para los tres parámetros son

$$a = (1 - \beta + \beta^2)^3 \frac{RT_c^2}{P_c} F(T_r) \quad (2.31)$$

$$b = (1 - \beta)^3 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.32)$$

$$c = (2\beta^3 - 3\beta^2 + 3\beta - 1)^3 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.33)$$

$F(T_r)$  proporciona la dependencia de  $a$  con la temperatura reducida y está dada por la expresión

$$F(T_r) = \frac{1 + \kappa_1(T_r^{-1} - 1) + \kappa_2(T_r^{-1} - 1)^2}{1 + 0.25(T_r^{-1} - 1)} \quad (2.34)$$

donde  $\beta$ ,  $\kappa_1$  y  $\kappa_2$  son parámetros ajustables característicos de la sustancia.

Al utilizar la función de temperatura descrita, Bazúa obtiene resultados para la presión de vapor que se encuentran dentro de la incertidumbre de los datos empleados; por ejemplo para sustancias como agua, acetona, disulfuro de carbono y metano se informa de desviaciones inferiores a 1 %.

En lo tocante al volumen del líquido, se encuentra que la predicción es prácticamente independiente de la forma que tome la función  $F(T_r)$  y que la introducción del tercer parámetro mejora sensiblemente la predicción. El autor encuentra que la desviación en el volumen es inferior a 1 % para temperaturas menores que  $0.7T_c$ .

La predicción del segundo coeficiente virial, al igual que en mayoría de los modelos cúbicos, no es satisfactoria, particularmente a temperaturas elevadas.

## 2.9 Ecuación de Mathias

La extensión a fluidos polares propuesta por Mathias (1983) modifica la funcionalidad del parámetro  $a$ , que ha sido el camino de mayor éxito cuando se trabaja en equilibrio líquido-vapor. Mathias introduce de una manera ingeniosa la combinación de dos factores que mejoran sensiblemente el comportamiento de la función.

El primero es un parámetro empírico denominado factor de polaridad y el segundo una función de temperatura que mejora la predicción en el intervalo de temperaturas reducidas inferiores a 0.7 donde las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson producían los errores más altos.

Al igual que Soave, Mathias parte de la ecuación de Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega, \rho)}{v(v+b)} \quad (2.35)$$

y de la función

$$a(T, \omega, \rho) = a_c \alpha(T, \omega, \rho) \quad (2.36)$$

La nueva función para  $\alpha$  está dada por:

$$\alpha(T, \omega, \rho) = [1 + \kappa(1 - T_r^{0.5}) - \rho(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2 \quad (2.37)$$

donde  $\rho$  es el parámetro de polaridad y  $\kappa$  la función del factor acéntrico dada por:

$$\kappa = 0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2 \quad (2.38)$$

Las expresiones para  $a_c$ ,  $b$ ,  $z_c$  y  $\varphi$  son las mismas que para la ecuación de soave y la de Redlich-Kwong.

La modificación propuesta por Mathias permite reproducir, mediante una ecuación cúbica, la presión de vapor de compuestos como agua, acetona o metanol, con errores promedio inferiores a 0.5 %, para todo el intervalo, desde el punto triple hasta el crítico.

Con esta modificación, las ecuaciones cúbicas logran el objetivo de correlacionar la presión de vapor de compuestos puros con una exactitud suficiente para cualquier propósito aplicativo.

La ecuación fue desarrollada con el propósito de obtener mejores resultados en el cálculo del equilibrio líquido-vapor, ésta puede ser una de las razones por las que Mathias partió de la ecuación de Soave y no de la de Peng-Robinson, que para propiedades volumétricas es ligeramente superior; ya que el aspecto dominante en ese

campo es la forma de la función  $a(T, \omega)$ , mientras que la estructura de la ecuación tiene un efecto marginal. Esto fue demostrado por Adachi y Lu (1984) quienes lograron buena reproducibilidad del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias usando la ecuación de van der Waals con el parámetro  $a$  en función de la temperatura.

Por lo que respecta a otras aplicaciones, la ecuación de Mathias presenta ventajas y limitaciones similares a las del modelo de Soave.

## 2.10 Ecuación de Stryjek-Vera

Stryjek y Vera (1986a) combinan los aspectos relevantes de las ecuaciones cúbicas existentes y logran un modelo de gran confiabilidad para el manejo de fluidos polares. Parten de la ecuación de Peng-Robinson, e incluyen una función modificada del factor acéntrico

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, \omega, \kappa_1)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.39)$$

donde

$$a(T, \omega, \kappa_1) = a_c \alpha(T, \omega, \kappa_1) \quad (2.40)$$

y la variable alfa está dada por

$$\alpha(T, \omega, \kappa_1) = \left\{ 1 + [\kappa_0 + \kappa_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r)] (1 - T_r^{0.5}) \right\}^2 \quad (2.41)$$

donde  $\kappa_0$  representa una función generalizada, en términos del factor acéntrico, tal que reproduce exactamente la presión de vapor experimental a  $T_r = 0.7$ , de esta manera se obtiene una sola curva para  $\kappa_0$  en función de  $\omega$ , independientemente de la polaridad, grado de asociación o complejidad de la molécula. La función reportada es

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (2.42)$$

$\kappa_1$  es un parámetro ajustable característico de cada sustancia, es de naturaleza totalmente empírica y puede ser positivo o negativo, adopta valores absolutos inferiores a uno como regla general.

Los autores informan de errores promedio inferiores a 1% para más de ochenta fluidos, en intervalos de temperatura que dependen de la disponibilidad de datos experimentales para cada sustancia y en algunos casos cubren el intervalo completo. En general la presión de vapor de fluidos no polares, polares o asociados puede ser reproducida con una exactitud comparable a la ecuación de Antoine.

Sin embargo, tal como lo establece Abbot, no se debe esperar que una ecuación cúbica pueda reproducir todas las propiedades termodinámicas de una manera exacta. Al reproducir bien la presión de vapor se están sacrificando otras propiedades. Cuando se desea un alto grado de exactitud en todas las propiedades es más conveniente utilizar ecuaciones multiparamétricas.

Específicamente en el cálculo de la densidad para la fase líquida, del segundo coeficiente virial y de la desviación de la entalpía se tienen errores similares a los de la ecuación de Peng-Robinson.

Con el objeto de mejorar aún más la bondad para reproducir la presión de vapor de componentes puros, Stryjek y Vera (1986c) propusieron una segunda modificación a la función que describe la dependencia con la temperatura en el término de atracción. Esta modificación incluye el uso de tres parámetros ajustables  $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$  cuyos valores son característicos de cada sustancia.

Los autores proponen la misma estructura para la función del factor acéntrico  $\kappa_a$  y proponen que la función  $\alpha$  sea evaluada mediante

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.43)$$

$$\kappa = \kappa_a + [\kappa_1 + \kappa_2(\kappa_3 - T_r)(1 - T_r^{0.5})](1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \quad (2.44)$$

donde a  $\kappa_1$  le asignan el mismo valor numérico que tenía en la ecuación (2.41) y  $\kappa_2, \kappa_3$  adoptan nuevos valores que oscilan alrededor de la unidad, para la mayoría de las sustancias.

Como se puede apreciar, en el caso particular en el que  $\kappa_2 = 0$ , la función recupera la estructura original propuesta para la primera modificación.

En general se observa mejora en la correlación de la presión de vapor para la mayoría de los compuestos, y esta mejora permite obtener mayor calidad en el ajuste de los datos de equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias que se forman, no obstante, esta mejora es difícil de apreciar en la predicción de los datos correspondientes a sistemas ternarios. Como se mostrará en el capítulo cinco de este trabajo.

Como ha sido repetido por numerosos autores, la condición esencial para correlacionar y predecir el equilibrio líquido-vapor es la buena reproducción de la presión de vapor de los componentes puros a la temperatura de interés. Con base en esta premisa, hemos seleccionado precisamente las dos modificaciones propuestas por Stryjek y Vera para realizar los cálculos en este trabajo, ya que junto con la ecuación de Mathias se encuentran entre las más apropiadas para esta tarea.

Con este esquema general que nos muestra los alcances y limitaciones de las ecuaciones cúbicas pasaremos a lo que representa la parte central de este trabajo, el tratamiento de mezclas.

## Nomenclatura

$a, b$  = parámetros en las ecuaciones de estado

$A, B$  = parámetros adimensionales (ecs. 2.17 y 2.18)

$f$  = fugacidad

$n$  = número de moles

$P$  = presión

$R$  = constante general de los gases

$T$  = temperatura

$v$  = volumen molar

$V$  = volumen total

$y$  = fracción molar en el vapor

$z$  = factor de compresibilidad

## Caracteres especiales

$\alpha$  = función de la temperatura reducida y el factor acéntrico

$(\theta, \eta, \delta, \epsilon)$  = parámetros en la ecuación cúbica general

$\kappa$  = función de la temperatura reducida y el factor acéntrico

$\kappa_0$  = función del factor acéntrico

$\kappa_{1,2,3}$  = parámetros característicos de cada componente

$\mu$  = potencial químico

$\omega$  = factor acéntrico de Pitzer

$\rho$  = factor polar de Mathias

$\varphi$  = coeficiente de fugacidad

## Subíndices

$i, j$  = componentes

$c$  = propiedad en el punto crítico

$r$  = propiedad reducida

### **Superíndices**

***L*** = líquido

***V*** = vapor

***E*** = propiedad de exceso

## CAPITULO III

### REGLAS DE MEZCLADO

#### 3.1 Finalidad de las reglas de mezclado

El uso de las ecuaciones de estado se puede extender para representar el comportamiento de mezclas si se toma como base la teoría de un fluido. Esta teoría establece que una ecuación de estado para componentes puros puede ser aplicada a mezclas calculando el valor de los parámetros que aparecen en la ecuación mediante relaciones específicas denominadas reglas de mezclado.

Las reglas de mezclado se definen como expresiones matemáticas que relacionan el valor de los parámetros de los componentes puros con la composición de la mezcla y con los parámetros empíricos asociados a las diferencias entre las moléculas que la constituyen. Como ejemplo de este tipo de diferencias podemos mencionar, entre las más importantes, las diferencias de tamaño y tipo de interacción energética. Estas diferencias no se separan claramente en los modelos estudiados a lo largo de este trabajo, no obstante se encuentran incorporadas en los parámetros de corrección.

El cálculo del equilibrio líquido-vapor es altamente sensible a la elección de las reglas de mezclado, en particular a la del parámetro  $a$ , y en algunas ocasiones resulta más importante que la selección de la ecuación de estado (Adachi y Sugie 1986). En virtud de lo anterior, desde la época de van der Waals se ha intentado establecer lo que pudieran ser las reglas óptimas para la obtención de los parámetros de la mezcla. Este intento se ha realizado mediante la combinación directa de los parámetros de los componentes puros o bien haciendo uso de propiedades pseudocríticas de la mezcla.

Este último enfoque transfiere el problema de las reglas de mezclado a la evaluación de las propiedades pseudocríticas.

La evidencia experimental indica que el primer enfoque resulta más práctico y es por cierto el que ha ganado mayor aceptación en el campo de las ecuaciones cúbicas.

Las reglas de mezclado propuestas hasta la fecha carecen de un fundamento teórico suficientemente sólido y en consecuencia todas tienen en mayor o menor medida un componente de empirismo e intuición.

Todas las reglas de mezclado que se han usado con éxito, en combinación con ecuaciones cúbicas, son casos particulares de la expresión cuadrática

$$p_m = \sum \sum x_i x_j p_{ij} \quad (3.1)$$

donde  $p_m$  es el valor de un parámetro cualquiera de la mezcla y  $p_{ij}$  representa el parámetro de interacción entre las especies  $i$  y  $j$ .

Aunque esta expresión cuadrática tiene un buen fundamento en el hecho que el segundo coeficiente virial para una mezcla está dado por

$$B_m = \sum \sum x_i x_j B_{ij} \quad (3.2)$$

es importante notar que las reglas propuestas en los últimos años, a pesar de reproducir con un buen grado de exactitud el comportamiento de mezclas binarias de compuestos altamente polares, no cumplen con la funcionalidad del segundo coeficiente virial (Panagiotopoulos y Reid 1985, Adachi y Sugie 1986).

De cualquier manera, esta expresión general constituye un excelente punto de partida para la construcción de nuevas reglas y el que se ha usado por la mayoría de los investigadores.

Aplicando la ecuación (3.2) a una ecuación cúbica resulta

$$B_m = \sum \sum x_i x_j \left[ b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right] \quad (3.3)$$

$$B_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} - \frac{1}{RT} \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (3.4)$$

$$B_m = b - \frac{a}{RT} \quad (3.5)$$

de donde obtenemos las expresiones

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (3.6)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (3.7)$$

El siguiente paso consiste en establecer la funcionalidad para los parámetros de interacción  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ . Este paso es precisamente el más importante ya que determina el nivel de acierto de la regla.

Para el parámetro  $b_{ij}$  ha sido práctica común desde la época de van der Waals, el adoptar una media aritmética

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3.8)$$

reduciendo de esta manera la expresión cuadrática a una lineal

$$b = \sum x_i b_i \quad (3.9)$$

esta expresión tiene la ventaja de asociar  $b$  - en forma aproximada con el tamaño de las moléculas y prácticamente todos los métodos exitosos la usan. No obstante existen otras opciones como relacionarlo con la forma de las moléculas (Prausnitz 1986).

Es interesante notar que al igual que en el caso de las modificaciones a la ecuación de van der Waals, donde el término de repulsión propuesto originalmente, ha permanecido sin cambio en la mayoría de las ecuaciones utilizadas con éxito, la regla de mezclado para el parámetro  $b$  también se ha conservado.

La analogía se repite con el término de atracción, en este caso tanto en las ecuaciones de estado como en las reglas de mezclado se han presentado modificaciones importantes.

En las secciones siguientes se describirán las modificaciones introducidas en el cálculo del parámetro de interacción  $a_{ij}$ , mismas que han permitido la correlación y predicción del equilibrio líquido-vapor con niveles de exactitud que antes sólo podían ser alcanzados utilizando modelos para el coeficiente de actividad en la fase líquida. Pero antes resulta conveniente analizar la manera en que  $a_{ij}$  interviene en el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

Como se mencionó en los capítulos anteriores, la variable central en problemas relacionados con el cálculo del equilibrio es la fugacidad y como una medida de ésta, el coeficiente de fugacidad.

En función de lo anterior, resulta importante establecer la relación que guarda el coeficiente de fugacidad con los parámetros de la mezcla  $a$  y  $b$  para las ecuaciones analizadas en el capítulo anterior.

Al aplicar la ecuación general (2.9)

$$\ln \bar{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (2.9)$$

es posible obtener la expresión de  $\bar{\phi}$  para las ecuaciones cúbicas estudiadas. Existen varias expresiones equivalentes reportadas para cada ecuación, e incluso expresiones generalizadas que proporcionan el coeficiente de fugacidad de cualquier ecuación cúbica, sin embargo para fines de claridad en este trabajo adoptamos las siguientes:

van der Waals

$$\ln \bar{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{z} \left[ \frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{\bar{b}_i}{b} \right] \quad (3.10)$$

Redlich-Kwong y sus modificaciones

$$\ln \bar{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \left[ \frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{\bar{b}_i}{b} \right] \ln \frac{z + B}{z} \quad (3.11)$$

Peng-Robinson y sus modificaciones

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{\bar{b}_i}{b} \right] \ln \frac{z + (1 + \sqrt{2})B}{z + (1 - \sqrt{2})B} \quad (3.12)$$

donde  $z$  es el factor de compresibilidad de la mezcla para la fase en cuestión,  $A$  y  $B$  parámetros adimensionales definidos por las ecuaciones (2.17) y (2.18).  $\bar{a}_i$  y  $\bar{b}_i$  son derivadas respecto a la composición definidas por

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial na}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (3.13)$$

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (3.14)$$

Como se puede apreciar de las ecuaciones (3.10) - (3.12), el valor del coeficiente de fugacidad es afectado por el valor de los parámetros de la mezcla  $a$  y  $b$  así como por el de sus derivadas  $\bar{a}_i$  y  $\bar{b}_i$ , por lo que procederemos a establecer las expresiones para estas últimas.

En el caso del parámetro  $b$ , la regla de mezclado es lineal, ecuación (3.9) y la derivada es muy sencilla

$$\left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_i \quad (3.15)$$

$$\bar{b}_i = b_i \quad (3.16)$$

Para el parámetro  $a$ , la expresión es cuadrática y la derivada correspondiente puede llegar a ser bastante compleja, particularmente en los casos en los que el término de interacción  $a_{ij}$  varía con la composición. En virtud de lo anterior, se proporcionará la expresión de la derivada para cada regla en particular.

### 3.2 Regla de Berthelot

Una vez establecido que la funcionalidad del segundo coeficiente virial es cuadrática con la composición y que el parámetro  $b$  de la mezcla es una función lineal de la misma, resulta claro que el parámetro  $a$  debe ser una función cuadrática de la composición.

De lo anterior se desprende que en la expresión general, ecuación (3.6), el parámetro  $a_{ij}$  debe estar representado por alguna expresión distinta de la media aritmética empleada para  $b_{ij}$ .

La primera expresión que se encuentra en la literatura es la propuesta por Berthelot. Esta expresión fue adoptada posteriormente por van der Waals para su trabajo con mezclas de gases. Matemáticamente está dada por la media geométrica

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (3.17)$$

Aunque posteriormente se le han buscado justificaciones teóricas, originalmente fue presentada como una relación empírica.

Sustituyendo la expresión para el parámetro de interacción  $a_{ij}$  en la ecuación (3.6) obtenemos

$$a = \left[ \sum x_i \sqrt{a_i} \right]^2 \quad (3.18)$$

El valor de la derivada que se requiere para calcular el coeficiente de fugacidad está dado por

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a \quad (3.19)$$

Cuando esta regla de mezclado se usa en combinación con una de las ecuaciones cúbicas que reproducen adecuadamente la presión de vapor de los componentes puros, es posible obtener descripciones aceptables del equilibrio líquido-vapor en sistemas con moléculas químicamente similares, como los formados por hidrocarburos ligeros.

La regla trabaja pobremente con sistemas cuyas moléculas difieren mucho en tamaño y el problema se agudiza con la introducción de compuestos polares.

### 3.3 Regla de Berthelot modificada

En el período en el que la ecuación de Redlich-Kwong comienza a cobrar interés y se la usa principalmente en el cálculo del equilibrio líquido-vapor, se introduce el uso de las constantes de interacción binarias  $k_{ij}$  cuya naturaleza es totalmente empírica. La principal función de estas constantes es mejorar la descripción del equilibrio líquido-vapor.

El primer intento para introducir estos parámetros de corrección en el término de interacción  $a_{ij}$  fue reportado por Zudkevitch y Joffe (1970). Ellos propusieron utilizar el factor  $(1 - k_{ij})$  para mejorar la media geométrica propuesta por Berthelot y usada por Redlich y Kwong en su tratamiento de mezclas

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3.20)$$

Esta práctica sin embargo tiene un antecedente en el trabajo de Chueh y Prausnitz quienes propusieron la utilización de un término similar para el cálculo de la temperatura pseudocrítica de mezclas. Esta temperatura era posteriormente utilizada para calcular el parámetro  $a$  de la mezcla en la ecuación de Redlich-Kwong.

El uso de este tipo de factores de corrección se ha utilizado para otras propiedades y otros parámetros, lo encontramos inclusive en ecuaciones multiparamétricas como BWR-Starling.

La expresión para el cálculo de la derivada  $\bar{a}_i$  es igual a la obtenida para la regla original de Berthelot, ecuación (3.19)

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a$$

Inicialmente se trató que las constantes  $k_{ij}$  fueran independientes de la temperatura y de la presión, pero la evidencia empírica sugiere que existe cierta correlación que depende de la naturaleza de cada sistema binario.

Acoplando esta regla de mezclado con una ecuación cúbica eficiente, como las descritas en el capítulo anterior, se pueden correlacionar datos isotérmicos de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios formados por hidrocarburos, con un error

promedio inferior a 1%. No obstante, en general se obtienen mejores resultados para este tipo de sistemas usando coeficientes de actividad derivados de un modelo de energía libre de Gibbs de exceso en la fase líquida.

Para sistemas formados por un componente polar y uno no polar o por dos polares, los métodos que usan coeficientes de actividad son definitivamente superiores, por lo que en general, para estas situaciones no se recomienda esta regla de mezclado.

### 3.4 Regla de Huron-Vidal

La regla propuesta por Huron y Vidal (1979) introduce el modelo de energía libre de Gibbs de exceso como un paso intermedio para determinar la forma de la regla de mezclado aplicable al parámetro  $a$ . Otras características importantes son:

- a) Involucra el valor de los parámetros  $b_i$  de los componentes puros así como el de  $b$  de la mezcla durante el cálculo del parámetro  $a$
- b) Es la primera en introducir una función de composición en la determinación del término de interacción  $a_{ij}$ .
- c) Contempla el uso de dos o más constantes empíricas que son determinadas a partir de datos binarios y son aplicables a sistemas multicomponentes.

El desarrollo parte de identificar que los parámetros determinantes en el comportamiento de una mezcla son el covolumen  $b$  y el parámetro energético  $a/b$ . Posteriormente establecen una relación termodinámica entre éstos y la energía libre de Gibbs de exceso  $g^E$ .

Considerando que  $g^E$  tiene límite cuando la presión tiende a infinito y que el parámetro  $b$  de la mezcla está dado por la ecuación (3.9)

$$b = \sum x_i b_i$$

establecen la relación

$$g_{\infty}^E = - \left( \frac{a}{b} - \sum \frac{a_i}{b_i} x_i \right) c_1 \quad (3.21)$$

donde  $c_1$  es una constante cuyo valor depende de la ecuación de estado utilizada,

y  $g_{\infty}^E$  es el valor de la energía libre de Gibbs de exceso cuando la presión tiende a infinito. Los valores de  $c_1$  para las ecuaciones más comunes se incluyen en la tabla 3.1

**Tabla 3.1**

Valores de la constante  $c_1$  para diferentes ecuaciones

Ecuación	$c_1$
van der Waals	1
Redlich-Kwong	$\ln 2$
Peng-Robinson	$\frac{1}{2} \ln \frac{2+\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}}$

De la ecuación (3.21) podemos obtener la expresión para  $a$

$$a = b \left[ \sum x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E}{c_1} \right] \quad (3.22)$$

Esta expresión puede ser reinterpretada en términos de la regla cuadrática, ecuación (3.6)

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

tomando una expresión apropiada para  $a_{ij}$ , que resulta ser (Stryjek y Vera 1986c)

$$a_{ij} = \frac{1}{2} \left[ a_i \frac{b_j}{b_i} + a_j \frac{b_i}{b_j} \right] - \frac{1}{2c_1} [x_i b_i + x_j b_j] \frac{g_{ij\infty}^E}{x_i x_j} \quad (3.23)$$

El número de constantes empíricas asociadas a esta regla de mezclado depende del modelo utilizado para describir  $g^E$  — sobre este tema se abundará en el siguiente capítulo. En el artículo original, los autores utilizaron la expansión de Redlich-Kister

con tres parámetros y el método NRTL de Renon y Prausnitz (1968), también con tres parámetros, obteniendo comportamientos similares para ambos.

Para este trabajo se utilizó el modelo NRTL con dos parámetros empíricos, el tercero fue fijado a un valor de 0.3 por razones que se discutirán en el siguiente capítulo. El valor de la energía libre de Gibbs de exceso para este modelo está dado por

$$\frac{g^E}{x_i x_j} = \frac{\Delta g_{ij} G_{ij}}{x_i G_{ij} + x_j} + \frac{\Delta g_{ji} G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \quad (3.24)$$

donde

$$G_{ij} = \exp \left[ -\frac{0.3 \Delta g_{ij}}{RT} \right] \quad (3.25)$$

y  $\Delta g_{ij}$ ,  $\Delta g_{ji}$  son los dos parámetros ajustables del modelo.

La diferencia más importante con respecto a las reglas anteriores es que para la regla de Huron-Vidal  $a_{ij}$  es función de la composición y por lo tanto

$$\left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) \neq 0 \quad (3.26)$$

En consecuencia, la expresión final para  $\tilde{a}_i$  se obtiene aplicando las siguientes restricciones

$$\left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) = \left( \frac{\partial a_{ji}}{\partial n_i} \right) \quad (3.27)$$

$$\left( \frac{\partial a_{im}}{\partial n_i} \right) = 0 \quad (3.28)$$

con el resultado final

$$\tilde{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a + 2 \sum_{j \neq i} x_i x_j \left( n \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) \quad (3.29)$$

donde

$$\left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) = \frac{1}{2nc_1} \left\{ (x_i b_i + x_j b_j) \left[ \frac{\Delta g_{ij} G_{ij}^2}{(x_i G_{ij} + x_j)^2} + \frac{\Delta g_{ji} G_{ji}}{(x_i + x_j G_{ji})^2} - b_i \frac{g_{ij}^E}{x_i x_j} \right] \right\} \quad (3.30)$$

En general esta regla mejora los resultados obtenidos con la regla modificada de Berthelot y proporciona resultados aceptables para la mayoría de las mezclas de interés industrial. No obstante las desviaciones pueden llegar a ser mayores que 5% para algunas mezclas altamente no ideales, de acuerdo a lo informado por los autores.

### 3.5 Regla de Panagiotopoulos-Reid

Como antecedente podemos mencionar que la regla de Huron-Vidal estableció dos hechos importantes, en primer término, que era posible mejorar la correlación del equilibrio líquido-vapor con una regla que no satisfacía la funcionalidad cuadrática del segundo virial y en segunda instancia, que se requería al menos dos constantes empíricas dentro de la regla de mezclado para reproducir las condiciones de equilibrio de sistemas altamente no ideales con las ecuaciones cúbicas disponibles.

Respondiendo a estos lineamientos, Panagiotopoulos y Reid (1985) proponen una regla que continúa con la línea establecida por Berthelot un siglo atrás. La regla contiene una función lineal que corrige la media geométrica clásica de acuerdo a la siguiente expresión

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - k'_{ij} + (k'_{ij} - k''_{ji})x_i] \quad (3.31)$$

donde  $k'_{ij}$  y  $k''_{ji}$  son dos constantes empíricas cuyos valores son característicos de los componentes  $i, j$  y de las condiciones del sistema.

La expresión para la derivada  $\hat{a}$ , se obtiene empleando un proceso similar al usado para la regla de Huron-Vidal, con las siguientes igualdades

$$\left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) = \frac{(a_i a_j)^{0.5}}{n} [(k'_{ij} - k''_{ji})(1 - x_i)] \quad (3.32)$$

$$\left( \frac{\partial a_{ji}}{\partial n_i} \right) = \frac{(a_i a_j)^{0.5}}{n} [(k'_{ij} - k''_{ji})(x_j)] \quad (3.33)$$

$$\left(\frac{\partial a_{jm}}{\partial n_i}\right) = \frac{(a_j a_m)^{0.5}}{n} [(k'_{jm} - k''_{mj})(x_j)] \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\partial a_{mj}}{\partial n_i}\right) = \frac{(a_j a_m)^{0.5}}{n} [(k'_{mj} - k''_{jm})(x_j)] \quad (3.35)$$

el resultado final es

$$\begin{aligned} \bar{a}_i = & \sum_j x_j (a_{ij} + a_{ji}) - a + \sum_{j \neq i} x_j x_j (a_j a_j)^{0.5} [(k'_{ij} - k''_{ji})(1 - x_i + x_j)] + \\ & + \sum_{j \neq m} \sum_{m > j, m \neq i} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} [(k'_{jm} - k''_{mj})(x_m - x_j)] \end{aligned} \quad (3.36)$$

La principal ventaja de esta regla es que se reduce a la regla clásica de un solo parámetro (Berthelot modificada) cuando  $k'_{ij} = k''_{ji}$ , esta característica resulta importante ya que la regla clásica describe apropiadamente el comportamiento de un número apreciable de sistemas que se ve incrementado con la adición del segundo parámetro.

Al igual que la regla de Huron-Vidal produce resultados aceptables para aplicaciones a nivel industrial. Su principal deficiencia es la falta de simetría, esto implica que cuando invertimos los índices  $i, j$ , la expresión se modifica, provocando que  $a_i \neq a_j$ . — sobre este punto volveremos al discutir la regla generalizada de dos parámetros. Otra deficiencia consiste en no reproducir la funcionalidad para el segundo virial de la mezcla, pero como es discutido por los autores, este efecto no es significativo en el cálculo del equilibrio líquido-vapor; por otro lado, la mayoría de las reglas con dos o más parámetros adolecen del mismo problema.

### 3.6 Regla de Stryjek-Vera(A)

Casi en forma simultánea a la presentación de la regla de Panagiotopoulos-Reid, fue presentada una regla similar cuya función de composición guarda cierta similitud

con el modelo de coeficiente de actividad utilizado en la ecuación de Margules (Stryjek y Vera 1986 b). La expresión para el término de interacción es

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - k_{ij} x_i - k_{ji} x_j] \quad (3.37)$$

A primera vista, esta regla parece equivalente a la propuesta por Panagiotopoulos y Reid, y para sistemas binarios en realidad lo es, sin embargo al aplicarlas a sistemas multicomponentes la regla de Panagiotopoulos y Reid produce resultados aceptables, mientras que la de Stryjek y Vera produce resultados muy pobres. Estas diferencias serán analizadas a profundidad al discutir la regla generalizada de dos parámetros.

Como consecuencia de lo anterior, para sistemas binarios la regla de Margules tiene las mismas ventajas y limitaciones que la de Panagiotopoulos-Reid y para sistemas multicomponentes no es aplicable.

El valor de la derivada  $\bar{a}_i$  está dado por

$$\begin{aligned} \bar{a}_i = & 2 \sum_j x_j (a_{ij}) - a + 2 \sum_{j \neq i} x_j x_j (a_i a_j)^{0.5} [x_j k_{ji} - (1 - x_i) k_{ij}] + \\ & + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j, m \neq i} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} [x_i k_{ij} + x_j k_{ji}] \end{aligned} \quad (3.38)$$

### 3.7 Regla de Stryjek-Vera (B)

Mediante una analogía similar a la utilizada para la regla de Margules, Stryjek y Vera (1986) proponen una regla tipo Van Laar cuya expresión es

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[ 1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{k_{ij} x_i + k_{ji} x_j} \right] \quad (3.39)$$

y tiene la siguiente expresión para la derivada  $\bar{a}_i$ ,

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j (a_{ij}) - a + 2 \sum_{j \neq i} x_i x_j (a_{ij})^{0.5} k_{ij} k_{ji} \left[ \frac{x_j k_{ji} - (1 - x_i) k_{ij}}{(x_i k_{ij} + x_j k_{ji})^2} \right] -$$

$$2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j, m \neq i} x_j x_m (a_{jm})^{0.5} \left[ \frac{k_{jm} k_{mj}}{x_j k_{jm} + x_m k_{mj}} \right] \quad (3.40)$$

La regla es simétrica y en algunos casos llega dar resultados superiores a los producidos por la de Panagiotopoulos y Reid — o su equivalente Margules en sistemas binarios, por ejemplo para el sistema etanol-agua estudiado por Stryjek y Vera, no obstante, en términos generales es menos confiable que la primera. Como comentario adicional podemos decir que durante el desarrollo de este trabajo se estudió el comportamiento de la regla de Van Laar para sistemas multicomponentes y los resultados no fueron satisfactorios.

### 3.8 Regla de Adachi-Sugie

La regla propuesta por Adachi y Sugie (1986) constituye otro intento por dar a las reglas de mezclado mayor soporte teórico —un intento similar lo constituye la regla de Huron y Vidal, sin embargo en algunos aspectos las suposiciones fundamentales para el desarrollo de la regla son discutibles. No obstante, su desarrollo constituye un ejercicio interesante y aporta elementos para analizar la aplicabilidad a sistemas multicomponentes.

Los autores parten de una expansión similar a la de Redlich-Kister para la energía libre de Gibbs de exceso, y relacionan el valor de  $a$  con la composición de acuerdo a

$$a = \sum x_i a_i + \sum \sum x_i x_j [A + B(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + \dots] \quad (3.41)$$

sugieren que el número óptimo de parámetros en la regla es dos y desarrollan la estructura para el término de interacción  $a_{ij}$ , que está dada por

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - l_{ij} + m_{ij}(x_i - x_j)] \quad (3.42)$$

El artículo no se expresa claramente en cuanto al uso de los parámetros ajustables  $l_{ij}$ ,  $m_{ij}$ , pero de un análisis de simetría se infiere que  $l_{ij} = l_{ji}$  y que  $m_{ij} = -m_{ji}$  para que la regla sea simétrica — no obstante debemos recordar que la simetría no es una condición necesaria para que una regla funcione apropiadamente, la propuesta por Panagiotopoulos y Reid no cumple con esta condición y trabaja en forma aceptable, por lo que fue necesario comprobar la suposición mediante los resultados incluidos en la publicación original.

Adachi y Sugie reportan que su regla es equivalente con la de Panagiotopoulos y Reid para sistemas binarios y que para multicomponentes la primera es mejor, esto es discutible y será analizado posteriormente.

La expresión para la derivada  $\bar{a}_i$  es

$$\begin{aligned} \bar{a}_i = & \sum_j x_j a_{ij} - a + 2 \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} [m_{ij}(x_i - x_j - 1)] + \\ & + 2 \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \sum_{\substack{m \\ m > j, m \neq i}} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} [m_{jm}(x_j - x_m)] \end{aligned} \quad (3.43)$$

Para el análisis de sistemas multicomponentes definen un parámetro de cohesión correctivo  $a_c$ , que está dado en términos del parámetro  $a$  de la mezcla y los valores  $a_i$  de los componentes puros

$$a_c = a - \sum x_i a_i \quad (3.44)$$

expandiendo este parámetro correctivo mediante el método de Whol, demuestran que la regla es aplicable a sistemas multicomponentes. Esto último es de particular

importancia puesto que la finalidad de todos los métodos es la predicción de sistemas multicomponentes partiendo de las propiedades de componentes puros y parámetros binarios.

Adachi y Sugie reportan resultados para la predicción de sistemas ternarios, que incluyen la presencia de componentes polares, donde los errores porcentuales en la presión se encuentran entre 1 y 3%. La única diferencia con la regla de Panagiotopoulos y Reid es la aparentemente distinta funcionalidad en términos de la composición, por lo demás tienen las mismas ventajas y limitaciones.

### 3.9 Regla Generalizada de dos parámetros

Durante la etapa inicial de este trabajo se realizó un análisis cuyo objetivo consistió en seleccionar la mejor regla de dos parámetros para mejorar la aplicabilidad de las ecuaciones cúbicas a sistemas multicomponentes. Con esta finalidad se sometieron a prueba tres modificaciones a la regla clásica de Berthelot, es decir, las de Panagiotopoulos - Reid, Stryjek-Vera y Adachi-Sugie cuyas expresiones para el cálculo de  $a_{ij}$  son:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - k'_{ij} + (k'_{ij} - k''_{ij}) x_i] \quad (3.31)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - k_{ij} x_i - k_{ji} x_j] \quad (3.37)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)] \quad (3.42)$$

Durante la aplicación de estas reglas a la predicción de sistemas ternarios se encontraron problemas y contradicciones, entre los que vale la pena destacar:

La incapacidad del modelo de Stryjek-Vera para predecir los sistemas ternarios, a pesar de su buen desempeño en la descripción de los sistemas binarios - en este caso, los resultados que arroja el modelo de Stryjek-Vera son equivalentes con los de Panagiotopoulos-Reid y Adachi-Sugie.

En el caso de sistemas multicomponentes, el modelo de Stryjek-Vera produce resultados sumamente distintos a los del modelo de Panagiotopoulos-Reid, a pesar de su gran similitud. Por lo contrario, el modelo de Panagiotopoulos-Reid produce resultados equivalentes al de Adachi-Sugie, a pesar de su diferencia estructural: uno toma en cuenta solamente la composición del componente  $i$ , mientras que el otro incluye las composiciones de  $i$  y de  $j$ ; uno es simétrico, mientras que el otro no lo es.

Con la finalidad de explicar los aciertos y las deficiencias de las reglas estudiadas, se analizaron los aspectos relevantes en el desempeño de una regla, así, se encontró que el término cruzado  $a_{ij}$  determina solamente de una manera parcial el desempeño de la regla y que es la suma  $(a_{ij} + a_{ji})$  el factor clave en el comportamiento de la regla. De esta manera se puede ver que las tres reglas son perfectamente equivalentes para sistemas binarios y que los tres conjuntos de parámetros están relacionados mediante las expresiones:

$$k_{ij} = k'_{ij} = l_{ij} + m_{ij} \quad (3.45)$$

$$k_{ji} = k'_{ji} = l_{ji} + m_{ji} \quad (3.46)$$

Una consideración similar para el caso de sistemas ternarios o superiores demuestra que, contrariamente a lo establecido por Adachi y Sugie (1986), su regla y la de Panagiotopoulos-Reid son perfectamente equivalentes. En cambio, la propuesta por Stryjek-Vera es diferente a estas dos y produce malos resultados para sistemas multicomponentes.

Con el propósito de mejorar el comportamiento de la regla de Stryjek-Vera, evitando la falta de simetría que produce la regla de Panagiotopoulos-Reid, o el cambio artificial de signo que se requiere en el parámetro binario  $(m_{ij} = -m_{ji})$  de la regla de Adachi-Sugie, se propuso la siguiente forma para una regla generalizada de dos parámetros, que incluye a las de Panagiotopoulos-Reid y Adachi-Sugie.

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - \bar{k}_{ij} - \Delta k_{ij} x_i - \Delta k_{ji} x_j] \quad (3.47)$$

donde

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \quad (3.48)$$

$$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij} \quad (3.49)$$

$$\Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ji} \quad (3.50)$$

Esta regla presenta una estructura matemática similar a la de Stryjek - Vera ec. (3.37), es apropiada para el cálculo de sistemas multicomponentes y como ya se mencionó, explica e incluye las propuestas por Panagiotopoulos - Reid y Adachi - Sugie.

La nueva regla tiene dos ventajas adicionales, es simétrica, condición que no cumplía la de Panagiotopoulos-Reid y no requiere cambio artificial de signo  $m_{ij} = -m_{ji}$ , como la de Adachi-Sugie.

Como ya se comentó anteriormente, la regla de Stryjek-Vera no es equivalente con la regla generalizada en el caso de sistemas multicomponentes. Además, los resultados obtenidos con Stryjek-Vera para varios sistemas ternarios muestran desviaciones en la predicción de las condiciones de equilibrio que no son consistentes con el grado de ajuste obtenido para los sistemas binarios. En cambio cuando se usa la regla generalizada o sus dos equivalentes la predicción es bastante razonable como se muestra en la tabla (3.2), en la que se reportan los errores obtenidos al calcular la presión de equilibrio mediante las reglas de Stryjek-Vera y la generalizada de dos parámetros, para el sistema agua-etanol-acetona a 50°C. Los resultados confirman que la regla de Stryjek-Vera no es apropiada para sistemas ternarios o superiores.

Las diferencias observadas se originan en la mala dependencia de composición dada por la regla de Stryjek-Vera, que se traduce en valores inapropiados para para los coeficientes de fugacidad. Este efecto se acentúa a medida que uno de los componentes tiende a diluirse.

**Tabla 3.2**  
**Desviaciones en la presión  $\Delta P\%$  para el sistema**  
**agua(1)-etanol(2)-acetona(3)**  
**a 50°C**

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$P_{exp}$	$\Delta P_{SV}\%$	$\Delta P_{RO2}\%$
0.6580	0.2876	0.0544	34.81	35.13	0.71
0.6207	0.2713	0.1080	41.72	34.10	0.48
0.5842	0.2554	0.1604	47.29	27.28	1.17
0.5478	0.2395	0.2127	51.89	20.72	1.60
0.4772	0.2087	0.3141	58.90	11.33	1.57
0.4434	0.1939	0.3627	61.61	8.29	1.33
0.4086	0.1788	0.4126	64.07	5.90	1.01
0.3750	0.1640	0.4610	66.19	4.18	0.69
0.3410	0.1492	0.5098	68.16	2.86	0.35
0.1603	0.3344	0.5053	66.72	3.40	0.08

$$\Delta P\% = \frac{P_{exp} - P_{RO2}}{P_{exp}} 100$$

$P_{exp}$  = presión experimental kPa

$\Delta P_{SV}$  = error obtenido aplicando la regla de Stryjek-Vera

$\Delta P_{RO2}$  = error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

El valor de la derivada  $\dot{a}_i$  está dado por

$$\begin{aligned} \dot{a}_i = & \sum_j x_j a_{ij} - a + 2 \sum_{j \neq i} x_j x_j (a_i a_j)^{0.5} [\Delta k_{ij} (x_i - x_j - 1)] + \\ & + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j, m \neq i} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} [\Delta k_{jm} (x_j - x_m)] \end{aligned} \quad (3.51)$$

Se trabajó con esta regla aplicándola a diferentes tipos de sistemas en los que el grado de no idealidad es variable, algunos resultados se pueden observar en el capítulo cinco y en el apéndice de este trabajo. En la mayoría de los casos se obtuvieron errores menores a 1 %, lo que implica una descripción aceptable para aplicaciones a nivel industrial. Como ejemplo se muestra el sistema etanol - agua a 50°C en la figura 3.1, donde es posible observar que reporta un error absoluto de 0.225 kPa (1.68 mm Hg), con una desviación máxima de 0.427 kPa (3.2 mm Hg), lo que corresponde a un error relativo promedio de 0.9 % y uno máximo de 1.96 %, localizado este último a una composición de 2.2 % de etanol.

En lo relativo al efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción, debemos recordar que el primer intento por modificar la media geométrica ec. (3.20), introdujo un parámetro de interacción  $k_{ij}$  que puede interpretarse como una forma de explicar las interacciones entre moléculas de diferente especie, lo que sugiere que el valor de este parámetro debe ser independiente de la temperatura. No obstante, la evidencia indica que resulta más apropiado identificar este parámetro con una corrección de tipo empírica, que en consecuencia engloba una serie de efectos difíciles de interpretar y por tanto, la dependencia respecto de la temperatura es difícil de pronosticar.

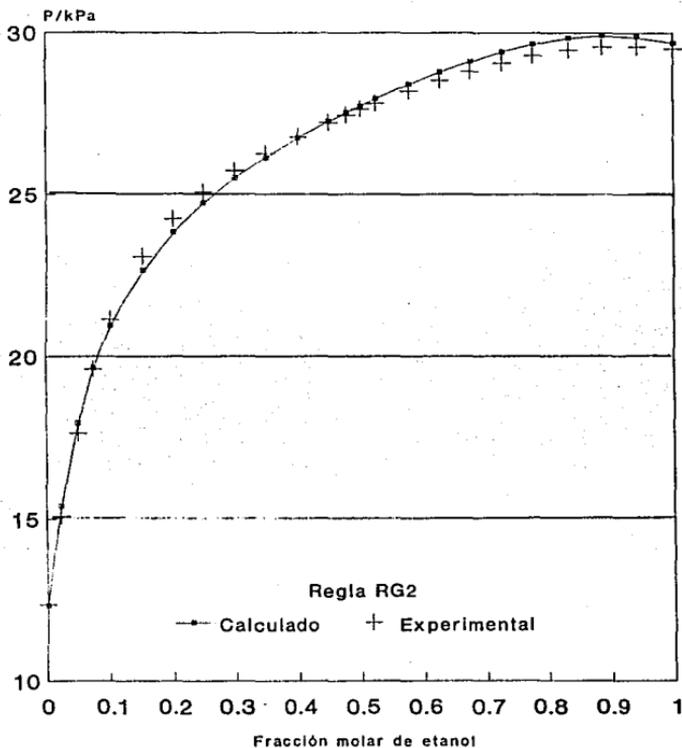
En el caso de la regla que nos ocupa, se estudió la dependencia de ambos parámetros con la temperatura para varios sistemas binarios y se encontró que una función lineal es satisfactoria cuando se trabaja en las zonas de presión baja y moderada; como ejemplo se incluyen las gráficas del sistema agua - etanol en el intervalo 25°C - 130°C figs. 3.2 y 3.3. La tabla 3.3 muestra el error promedio obtenido sin aplicar

ninguna restricción, así como el error obtenido cuando se calculan los valores de  $k_j$  y  $k_i$  mediante las funciones lineales en la temperatura:

$$k_j = -0.1935 + 0.000375T(K) \quad (3.52)$$

$$k_i = -0.1846 + 0.000190T(K) \quad (3.53)$$

Figura 3.1  
Sistema Etanol-Agua 50 C



Error Absoluto promedio 0.225 kPa

Figura 3.2  
Regla RG2: Variación de  $k_{ij}$  con T

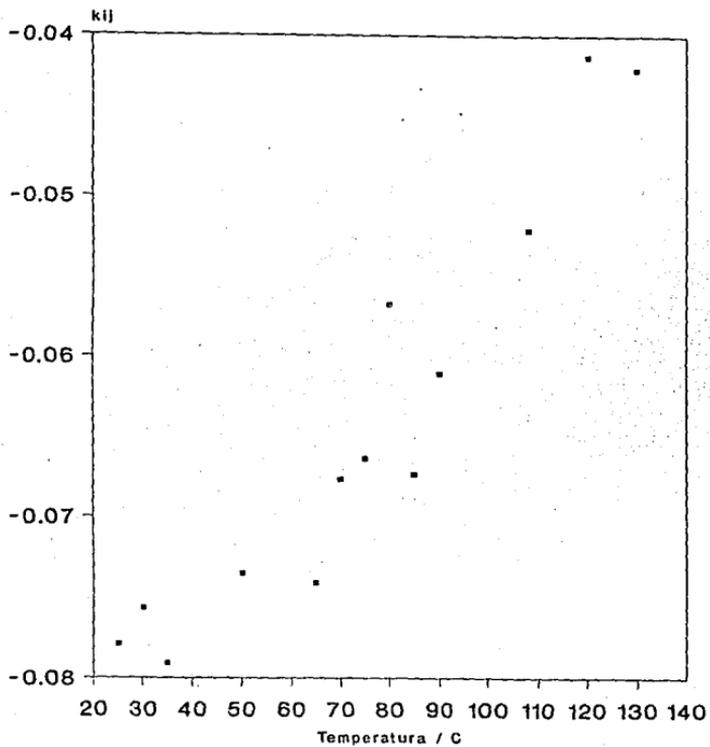
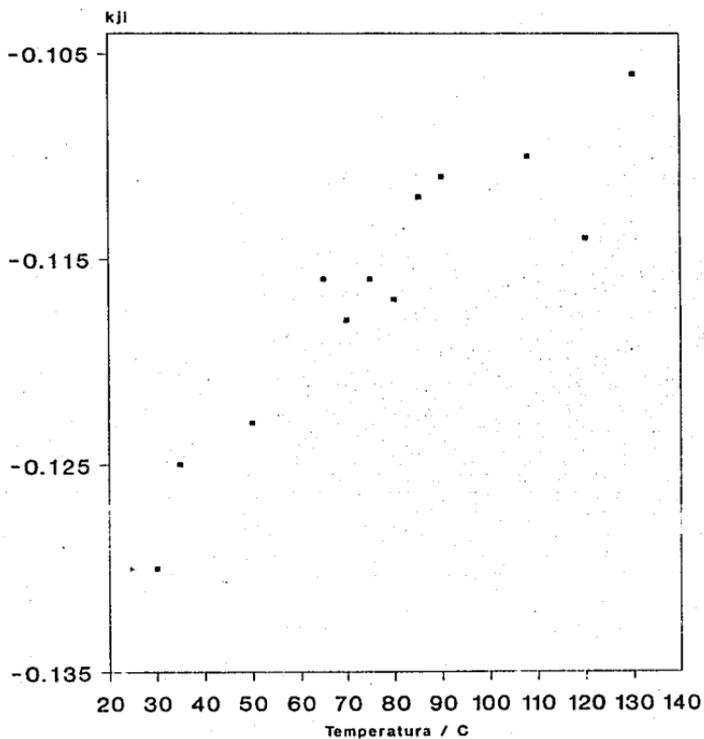


Figura 3.3  
Regla RG2: Variación de kji con T



**Tabla 3.3**  
**Regla RG2**  
**Desviaciones en la presión  $\Delta P$  % para el sistema**  
**etanol-agua**

$T$	$\Delta P_1$	$\Delta P_2$
25.0	1.36	1.30
30.0	1.10	1.16
35.0	2.10	2.10
50.0	1.05	1.08
65.0	1.05	1.59
70.0	0.79	0.86
75.0	0.46	0.63
80.0	1.43	1.63
84.9	0.18	0.76
90.1	0.35	0.58
108.2	0.33	0.38
120.0	1.24	1.52
130.3	0.25	0.27

$T = ^\circ C$

$$\Delta P\% = \frac{P_{exp} - P_{teo}}{P_{teo}} 100$$

$P_{exp}$  = presión experimental kPa

$\Delta P_1$  = error obtenido sin aplicar restricción

$\Delta P_2$  = error obtenido linealizando  $k_{ij} \psi k_{ji}$

### 3.10 Regla generalizada de tres parámetros

La posibilidad de mejorar el desempeño de reglas con dos parámetros, como las discutidas previamente, ha llevado a la proposición de reglas con tres parámetros ajustables como las propuestas por Wilczek y Vera (Wilczek y Vera 1987), que no han alcanzado el éxito deseado.

En este trabajo se logró una extensión de la regla generalizada de dos parámetros que muestra un mejoramiento sistemático en la correlación del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios y se comporta igualmente bien para la predicción de sistemas multicomponentes. La regla desarrollada (RG3) incluye la presencia de un tercer parámetro  $\ell_{ij}$ , y tiene la siguiente expresión matemática

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \{ [1 - \bar{\kappa}_{ij} - \Delta k_{ij} x_i - \Delta k_j x_j] - \ell_{ij} [x_i(1 - x_i) + x_j(1 - x_j)] \} \quad (3.54)$$

donde

$$\bar{\kappa}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \quad (3.55)$$

$$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{\kappa}_{ij} \quad (3.56)$$

$$\Delta k_j = k_{ji} - \bar{\kappa}_j \quad (3.57)$$

El tercer parámetro incorporado al modelo es simétrico al igual que los dos primeros, es decir,  $\ell_{ij} = \ell_{ji}$ . Es un modelo empírico que tiene la ventaja de englobar la mayor parte de las reglas usadas con éxito, excepto la de Huron-Vidal que se deriva de los modelos de energía libre de Gibbs. Incluye las reglas de Panagiotopoulos-Reid y Adachi-Sugie que se obtienen cuando  $\ell_{ij} = 0$  y la modificada de Berthelot cuando  $k_{ij} = k_{ji}$ . Un intento similar, para agrupar y mejorar las reglas con dos parámetros, lo constituye la regla de tres parámetros propuesta por Schwartzentruber y Renon (1989).

La nueva regla (RG3) es particularmente útil para cálculos con alta precisión y para correlacionar datos de equilibrio de sistemas fuertemente no ideales como alcanol-alcohol que se encuentran cerca de la zona de inmiscibilidad. La expresión para la derivada  $\bar{a}_i$  es

$$\bar{a}_i = \sum_j x_j a_{ij} - a_i +$$

$$+ 2 \sum_{j \neq i} x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} [\Delta k_{ij} (x_i - x_j - 1) + \ell_{ij} (1 - 3x_i + 2x_i^2 - x_j + 2x_j^2)] +$$

$$+ 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j, m \neq i} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} [\Delta k_{jm} (x_j - x_m) + \ell_{jm} (x_j - 2x_j^2 + x_m - 2x_m^2)] \quad (3.58)$$

El comportamiento de esta regla fue comparado con la regla de Huron-Vidal y la regla generalizada de dos parámetros, en este proceso se pudo observar una mejora en la mayoría de los sistemas estudiados. Los resultados se muestran en el capítulo cinco. Como ejemplo de su desempeño, en la figura 3.4 se incluye la gráfica para el sistema etanol - agua a 50°C en la que se observa un error absoluto promedio de 0.055 kPa ( 0.4 mm Hg ) y un error máximo de 0.17 kPa ( 1.27 mm Hg ), localizado este último en la composición de 100 % de etanol, lo cual indica que en este caso muy particular la regla de mezclado muestra una capacidad de correlación superior a la ecuación que se está usando. Los errores absolutos mencionados corresponden a errores relativos de 0.2 % y 0.58 % para el promedio y el máximo respectivamente.

La dependencia de los tres parámetros respecto a la temperatura fue estudiada de manera similar a lo discutido en la regla RG2. Los parámetros para el mismo sistema ( etanol - agua ) pueden ser representados por funciones lineales, como se aprecia en las figuras 3.5 a 3.7, que para el intervalo estudiado (25°C - 130°C) se pueden tomar como:

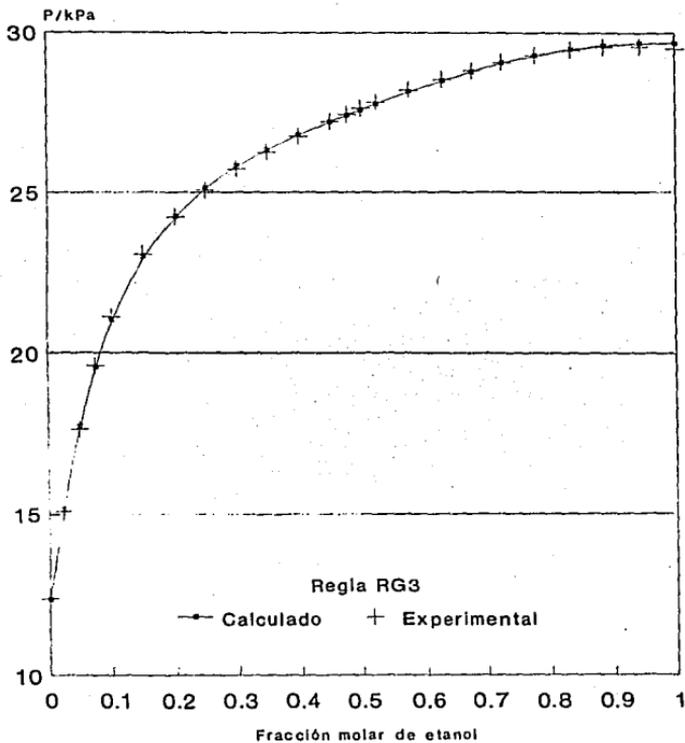
$$k_{ij} = -0.1975 + 0.0003457(K) \quad (3.59)$$

$$k_{ji} = -0.20 + 0.000226T(K) \quad (3.60)$$

$$t_{ij} = 0.0261 - 0.000023T(K) \quad (3.61)$$

La tabla 3.4 nos muestra el error absoluto en la presión, cuando ésta se calcula, con y sin la restricción de linealidad sobre los parámetros.

Figura 3.4  
Sistema Etanol-Agua 50 C



Error Absoluto promedio 0.055 kPa

Figura 3.5  
Regla RG3: Variación de  $k_{ij}$  con T

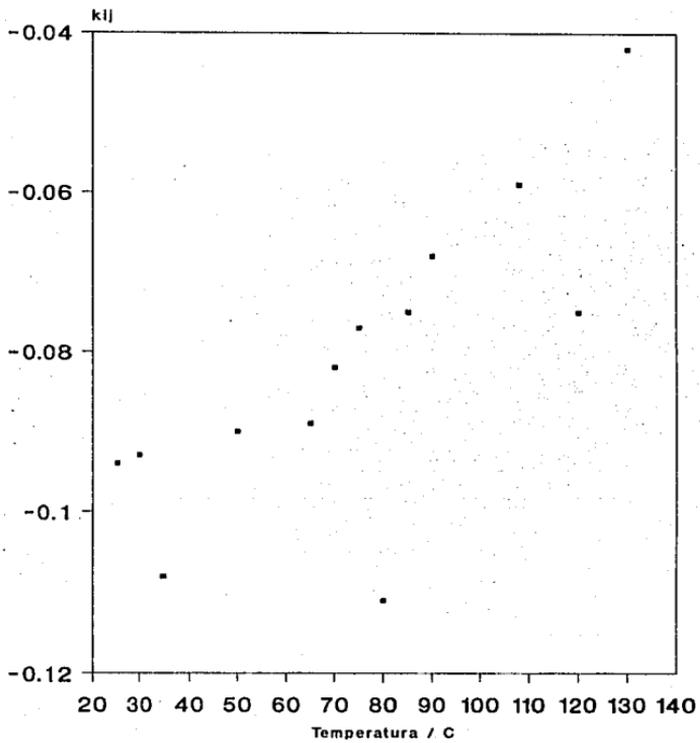


Figura 3.6  
Regla RG3: Variación de kji con T

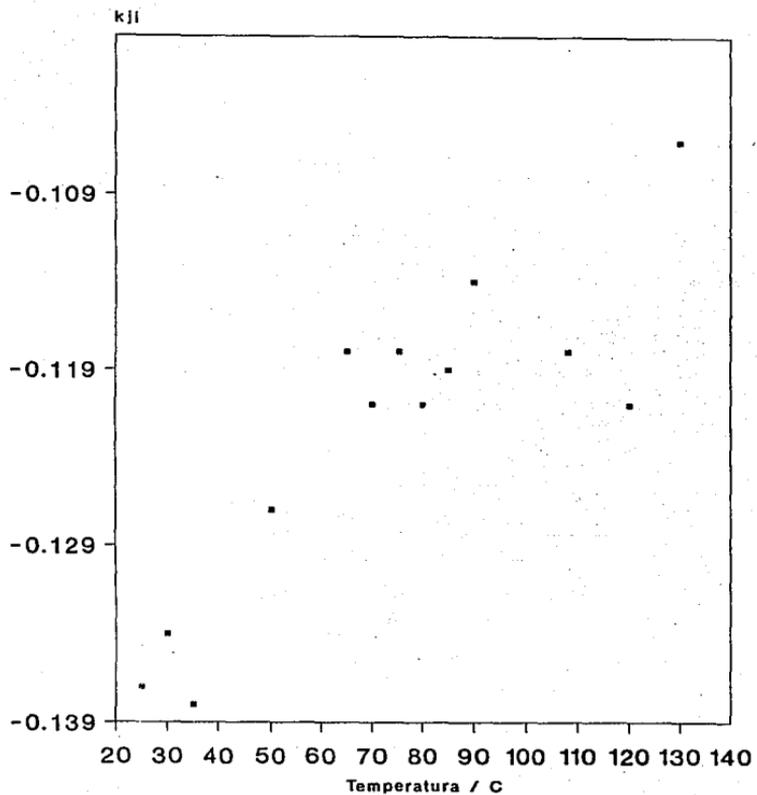
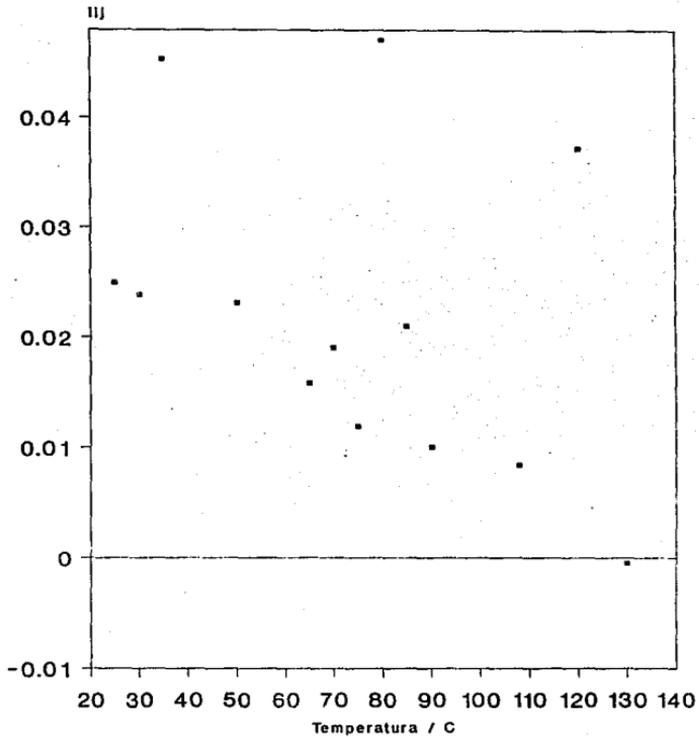


Figura 3.7  
Regla RG3: Variación de  $lij$  con T



comentario

**Tabla 3.4**  
**Regla RG3**  
**Desviaciones en la presión  $\Delta P$  % para el sistema**  
**etanol-agua**

$T$	$\Delta P_1$	$\Delta P_2$
25.0	0.44	0.76
30.0	0.33	0.54
35.0	0.98	1.37
50.0	0.26	0.36
65.0	1.04	1.51
70.0	0.21	0.34
75.0	0.12	0.57
80.0	0.99	1.16
84.9	0.08	0.19
90.1	0.05	0.30
108.2	0.13	0.46
120.0	0.46	1.23
130.3	0.26	0.59

$$T = ^\circ C$$

$$\Delta P\% = \frac{P_{exp} - P_{res}}{P_{res}} 100$$

$P_{exp}$  = presión experimental kPa

$\Delta P_1$  = error obtenido sin aplicar restricción

$\Delta P_2$  = error obtenido aplicando restricción lineal

### 3.11 Reglas dependientes de la densidad

Como ya hemos mencionado las reglas con dos o más parámetros discutidas hasta este punto, dan una funcionalidad respecto a la composición que no es cuadrática cuando se aplica al segundo coeficiente virial. Con la finalidad de cumplir esta condición, durante los últimos años se han propuesto lo que se denomina reglas dependientes de la densidad o dependientes del volumen.

En este campo podemos mencionar las propuestas por Whiting y Prausnitz (1981), Wong (1983) que utilizan términos exponenciales para el cálculo de  $a$ , las de Wilczek y Vera (1987) que presentan una estructura similar a las propuestas por Stryjek y Vera, o la de Schwartzentrüber y Renon (1991). A continuación se presentan las expresiones matemáticas para algunas de ellas.

Whiting-Prausnitz

$$a = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j a_{ij} \exp[-a_{ij}/RTV]}{\sum_k x_k \exp[-a_{ki}/RTV]} \quad (3.62)$$

Las de Wilczek-Vera utilizan la regla general, ecuación (3.6), y calculan el parámetro de interacción  $a_{ij}$  usando una de las siguientes expresiones

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[ 1 - \frac{v^L}{v} (x_i k_{ij} + x_j k_{ji}) \right] \quad (3.63)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[ 1 - \frac{v^L}{v} \frac{k_{ij} k_{ji}}{(x_i k_{ij} + x_j k_{ji})} \right] \quad (3.64)$$

Desde el punto de vista teórico, las reglas dependientes del volumen resuelven el problema del segundo virial, sin embargo desde el punto de vista aplicativo, no representan una mejora en la descripción del equilibrio líquido-vapor, además de dificultar los cálculos e incrementar el tiempo de computadora.

En particular durante el desarrollo de este trabajo se probaron las reglas de dos parámetros propuestas por Wilczek y Vera (1987) y se encontró que para sistemas

binarios no producen una mejora sistemática en el ajuste de los datos de equilibrio. Con respecto a sistemas multicomponentes producen errores demasiado elevados y definitivamente no son aplicables.

### **Nomenclatura**

$a, b$  = parámetros en las ecuaciones de estado

$\bar{a}, \bar{b}$  = derivadas (ecs. 3.13 y 3.14)

$A, B$  = parámetros adimensionales (ecs. 2.17 y 2.18)

$A', B', C'$  = parámetros (ecs. 3.41)

$c_1$  = constante en la ec. 3.21

$g$  = energía libre de Gibbs molar

$G$  = energía libre de Gibbs total

$k, \ell, m$  = constantes en las reglas de mezclado

$n$  = número de moles

$p_m$  = propiedad de una mezcla

$P$  = presión

$R$  = constante general de los gases

$T$  = temperatura

$v$  = volumen molar

$V$  = volumen total

$x$  = fracción molar en el líquido

$y$  = fracción molar en el vapor

$z$  = factor de compresibilidad

### **Caracteres especiales**

$\alpha$  = constante en la regla de Whiting-Prausnitz

$B$  = segundo coeficiente virial

$\mathcal{G}$  = parámetro definido por la ec. 3.25

$\varphi$  = coeficiente de fugacidad

### **Subíndices**

$i, j, m$  = componentes

$c$  = parámetro de cohesión

### **Superíndices**

***L*** = líquido

***V*** = vapor

***E*** = propiedad de exceso

## CAPITULO IV

### MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

En el capítulo uno se indicó que el cálculo del equilibrio líquido-vapor puede efectuarse con modelos diferentes para cada una de las fases, es decir utilizando un modelo de ecuación de estado para la fase vapor y un modelo de coeficiente de actividad para la fase líquida. En el capítulo tres ya se analizó en detalle los modelos provenientes de ecuación de estado, por lo que el presente capítulo se dedicará a los modelos de la fase líquida asociados a coeficientes de actividad.

#### 4.1 Estados de referencia

La expresión para calcular la fugacidad en la fase líquida se puede obtener en términos de la fugacidad en un estado particular denominado estado de referencia, del valor del coeficiente de actividad y la composición del sistema.

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (4.1)$$

El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  se encuentra íntimamente ligado al estado de referencia por lo que su valor carece de significado si no se establece de una manera precisa el estado de referencia al que se relaciona.

Los dos estados de referencia utilizados con mayor frecuencia en problemas relacionados con el equilibrio líquido-vapor son:

a) El componente puro a las mismas condiciones de presión, temperatura y fase de la mezcla

b) El componente en una solución infinitamente diluida a las mismas condiciones del sistema.

El primero resulta sumamente útil cuando la solución esta formada por compuestos que se encuentran debajo de su temperatura crítica a las condiciones del sistema, es decir cuando la temperatura de la solución es inferior a la temperatura crítica de todos los componentes. Este tipo de situación la encontramos frecuentemente en problemas de destilación. En el caso de encontrar sustancias cuya temperatura crítica ha sido excedida, es posible conservar el enfoque definiendo la existencia de un líquido hipotético mediante la extrapolación de la curva de presión de vapor.

El segundo enfoque resulta más práctico para situaciones que involucran la solubilidad de gases o cuando se encuentra la presencia de sólidos disueltos.

En el presente estudio utilizaremos el primer enfoque, ya que resulta más apropiado para el tipo de mezclas analizadas. De acuerdo a lo anterior, la fugacidad de referencia para cada componente es la fugacidad del líquido puro a la misma temperatura y presión de la mezcla, y está dada por

$$f_i^L = P_i^o \varphi_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i \int_{P_i^o}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (4.2)$$

donde  $P_i^o$  es la presión de vapor del componente puro, que puede ser evaluada mediante una correlación empírica. La más sencilla de ellas es la de Antoine y fue la utilizada para este trabajo

$$\ln P^o = A - \frac{B}{t + C} \quad (4.3)$$

$\varphi_i^{\text{sat}}$  es el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  puro a la temperatura del sistema y la presión de vapor de  $i$ . El valor de este coeficiente está dado por la expresión

$$\ln \varphi_i^{\text{sat}} = \frac{1}{RT} \int_0^{P^o} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (4.4)$$

y se puede evaluar mediante el uso de una ecuación de estado o de una correlación basada en el principio de estados correspondientes.

El término asociado a la integral es llamado corrección de Poynting

$$\int_{P^o}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (4.5)$$

y en cálculos a baja presión no es muy significativo ya que su valor es cercano a la unidad. Finalmente  $v_i^L$  representa el volumen del líquido puro a la temperatura del sistema.

Una vez determinada la forma de la expresión para calcular la fugacidad parcial de un componente en la fase líquida, podemos utilizar el criterio de igualdad de fugacidades desarrollado en el capítulo uno

$$\bar{f}_i^V = \bar{f}_i^L$$

$$P \bar{\phi}_i^V y_i = P_i^o \phi_i^{*st} \gamma_i x_i \int_{P^o}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (4.6)$$

Para los cálculos en este trabajo se partió de esta última expresión y se la simplificó al considerar que a bajas presiones la corrección de Poynting es igual a uno y que la relación de coeficientes de fugacidad  $\bar{\phi}_i^V / \phi_i^{*st}$  también tiende a uno en la zona de bajas presiones. De acuerdo a esto la expresión final es

$$P y_i = P_i^o \gamma_i x_i \quad (4.7)$$

El coeficiente de actividad  $\gamma$ , es en principio, función de la presión, la temperatura y la composición del sistema. Además por la forma como se definió, su valor representa el grado de desviación respecto del comportamiento ideal de la fase líquida.

A continuación analizaremos el concepto de solución ideal y posteriormente describiremos los principales modelos que vinculan al coeficiente de actividad con la composición y la temperatura.

#### 4.2 Solución ideal y propiedades de exceso

En el estudio de las soluciones líquidas como en muchos otros campos del conocimiento, se ha empleado el concepto de idealidad. En este caso tenemos lo que se conoce como una solución ideal.

En términos generales podemos definir una solución ideal, como aquella cuyas propiedades se pueden obtener conociendo las propiedades de los componentes puros y la composición de la mezcla.

Una definición más precisa desde el punto de vista termodinámico nos dice que una solución ideal es aquella en la que, a presión y temperatura constantes, la fugacidad de cada componente es proporcional a la fracción molar o cualquier otra medida de la composición (Prausnitz 1986)

$$\bar{f}_i = \mathcal{R}x_i \quad (4.8)$$

Cuando esta condición de idealidad es válida en todo el intervalo de composiciones tenemos una solución ideal que sigue la ley de Raoult. En este tipo de soluciones la fugacidad parcial del componente  $i$  es proporcional a la fugacidad del líquido puro a la misma temperatura y presión de la mezcla y en consecuencia el coeficiente de actividad es igual a uno.

$$\bar{f}_i = f_i^0 x_i \quad (4.9)$$

En la mayoría de las situaciones de interés práctico, las soluciones no se comportan de acuerdo a este modelo ideal por lo que es conveniente definir un conjunto de variables que nos permitan representar las desviaciones respecto de este modelo ideal. Con esta finalidad se definen las propiedades o funciones de exceso.

Una función exceso o propiedad de exceso se define como la diferencia entre la propiedad en una solución real y el valor para una solución ideal a las mismas condiciones de presión, temperatura y composición. En el caso de la energía libre de Gibbs tenemos

$$G^E = G_{\text{solución real}} - G_{\text{solución ideal}} \quad (4.10)$$

Otras propiedades de exceso que también son de utilidad están definidas de manera similar y se reducen a las siguientes igualdades

$$H^E = \Delta H_{\text{mezclado}} \quad (4.11)$$

$$V^E = \Delta V_{\text{mezclado}} \quad (4.12)$$

$$U^E = \Delta U_{\text{mezclado}} \quad (4.13)$$

Las propiedades de exceso se relacionan de la misma manera que las propiedades totales

$$H^E = U^E + PV^E \quad (4.14)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (4.15)$$

y lo mismo podemos decir de sus derivadas, que en el caso de la energía de Gibbs son

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,n} = -S^E \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T}\right)_{P,n} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (4.17)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T,n} = V^E \quad (4.18)$$

Estas dos últimas expresiones son sumamente útiles para determinar la variación del coeficiente de actividad con la presión y la temperatura, una vez que se establece la relación entre dicho coeficiente y la energía libre de Gibbs de exceso.

### 4.3 Relación entre el coeficiente de actividad y $G^E$

La relación entre el coeficiente de actividad y la energía libre de Gibbs de exceso es particularmente útil, ya que nos permite obtener modelos de una variable con escaso significado físico, como el coeficiente de actividad, en términos de las interacciones energéticas y las propiedades de las moléculas que forman la solución. En forma paralela, esta relación proporciona un camino alternativo para obtener valores numéricos de la energía libre de Gibbs de exceso en función de los valores experimentales de los coeficientes de actividad.

Para obtener la energía de Gibbs de exceso debemos recordar que  $G$  es una propiedad extensiva y que las propiedades molares parciales se obtienen al diferenciar las propiedades extensivas con respecto al número de moles de cada componente manteniendo la presión, la temperatura y el número de moles de los demás componentes constantes. En este caso, la energía libre molar parcial es el potencial químico

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (4.19)$$

O bien en términos de propiedades de exceso

$$\mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (4.20)$$

También debemos recordar que las propiedades molares parciales se comportan siguiendo la regla de aditividad que aplicada a la energía libre de Gibbs de exceso resulta

$$G^E = \sum n_i \mu_i^E \quad (4.21)$$

o bien por mol de solución

$$g^E = \sum x_i \mu_i^E \quad (4.22)$$

El potencial químico en exceso  $\mu_i^E$  queda definido por

$$\mu_i^E = \mu_{\text{solución real}} - \mu_{\text{solución ideal}} \quad (4.23)$$

y está relacionado con el coeficiente de actividad mediante

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^s} \quad (4.24)$$

sustituyendo la ecuación (4.8) en la (4.24)

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\mathcal{R} x_i} \quad (4.25)$$

donde

$$\frac{\hat{f}_i}{\mathcal{R}} = a \quad (4.26)$$

a es la actividad definida por la ecuación (1.57)

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{a}{x_i} \quad (4.27)$$

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (4.28)$$

cuando combinamos esta última expresión con la ecuación (4.20) se obtiene la relación buscada

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (4.29)$$

Sustituyendo (4.28) en las ecuaciones (4.21) y (4.22) obtenemos

$$G^E = \sum n_i RT \ln \gamma_i \quad (4.30)$$

y para una mol de solución

$$g^E = \sum x_i RT \ln \gamma_i \quad (4.31)$$

#### 4.4 Modelos de energía libre de Gibbs de exceso

Como se mencionó en la sección anterior, la principal utilidad de la energía de Gibbs de exceso es proporcionar la base para el establecimiento de modelos, que posteriormente dan origen a las expresiones que definen los coeficientes de actividad.

Hasta la fecha se han propuesto muchas ecuaciones para correlacionar la energía libre de Gibbs de exceso con la composición, algunas de ellas mediante enfoques semiteóricos y otras con base puramente empírica. En la mayoría de los casos la composición está expresada en términos de fracciones molares, sin embargo para sistemas con moléculas que difieren sustancialmente en tamaño o polaridad ha resultado útil la inclusión de fracciones volumétricas o fracciones de superficie.

#### 4.5 Ecuación de Margules de un parámetro

La ecuación (4.31) es un excelente punto de partida para el desarrollo de los modelos que nos permiten relacionar el coeficiente de actividad con la composición. La condición más importante que debe satisfacer esta ecuación es

$$\frac{g^E}{RT} = 0 \quad (4.32)$$

cuando la fracción molar de cualquiera de los componentes tiende a uno. El modelo más simple que satisface esta condición es

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (4.33)$$

donde A es un parámetro ajustable característico del sistema binario. Este modelo es apropiado para la representación de soluciones líquidas formadas por componentes cuyas moléculas son similares en tamaño, forma y naturaleza química. Las expresiones asociadas a los coeficientes de actividad para este modelo son

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (4.34)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (4.35)$$

## 4.6 Ecuación de Redlich-Kister

Para mezclas de mayor complejidad que las mencionadas en el modelo anterior, es necesario recurrir a expresiones más complejas si se desea obtener una descripción adecuada de las condiciones de equilibrio. Una ecuación que permite llevar a cabo este propósito es la conocida expansión de Redlich-Kister (1948), que constituye una expresión sumamente flexible para representar los datos de equilibrio de prácticamente cualquier mezcla binaria. Su expresión matemática es

$$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (4.36)$$

Como ha sido explicado por varios autores (Prausnitz 1986) el primer término es el responsable de la simetría respecto de la composición, los términos con potencia non (B, D...) son asimétricos respecto a la composición y tienden a deformar la curva hacia la izquierda o a la derecha, en cambio los términos con potencia par tienden a hacer la curva más plana o más aguda, y es esta combinación de efectos lo que permite la representación de mezclas altamente complejas.

Los coeficientes de actividad derivados de la expresión truncada al tercer término están dados por

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4 \quad (4.37)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 - 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4 \quad (4.38)$$

Normalmente el número de parámetros empleado se encuentra entre dos y tres, ya que la calidad de los datos en raras ocasiones justifica un número mayor.

## 4.7 Ecuación de Margules de dos parámetros

Una de las ecuaciones más antiguas para representar el comportamiento de la fase líquida es la ecuación de Margules con dos parámetros ajustables. Los coeficientes de actividad para este modelo se obtienen a partir de las siguientes expresiones

$$RT \ln \gamma_1 = [A' + 2(B' - A')x_1]x_2^2 \quad (4.39)$$

$$RT \ln \gamma_2 = [B' + 2(A' - B')x_2]x_2^2 \quad (4.40)$$

Estas ecuaciones son equivalentes a las de Redlich-Kister y se puede identificar la siguiente relación entre los parámetros de ambas ecuaciones

$$A' = A - B \quad (4.41)$$

$$B' = A + B \quad (4.42)$$

A pesar de su antigüedad, este modelo sigue siendo útil para la representación del equilibrio líquido-vapor y no es sorprendente que en algunas ocasiones proporcionen resultados comparables a los de modelos más recientes como Wilson, NRTL, o UNIQUAC, para el caso de mezclas binarias.

#### 4.8 Ecuación de Van Laar

Otro de los viejos modelos para coeficientes de actividad que aún mantiene vigencia, es el propuesto por Van Laar a principios de siglo. Este modelo se sustenta sobre cierto fundamento teórico, relacionado con la ecuación de van der Waals, sin embargo ha sido de mayor utilidad considerarlo como modelo empírico para la representación de los coeficientes de actividad, cuyas expresiones son

$$RT \ln \gamma_1 = A \left[ \frac{Bx_2}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \quad (4.43)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left[ \frac{Ax_1}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \quad (4.44)$$

Al igual que el modelo de Margules de tres sufixos, el modelo de Van Laar representa apropiadamente los datos de equilibrio de numerosas mezclas binarias y en algunos casos compete con los modelos de Wilson, NRTL o UNIQUAC.

## 4.9 Expansión de Whol

Con la finalidad de tomar en cuenta los efectos asociados a las diferencias en tamaño y naturaleza química, presentes en las moléculas que constituyen una mezcla y que son las responsables de las desviaciones respecto del comportamiento ideal, Whol (1946) propuso una expansión de tipo generalizada, que representa la energía libre de Gibbs de exceso en términos de la composición y las fracciones volumétricas de los componentes que forman la mezcla. La expresión matemática es

$$\frac{g^E}{RT \sum q_i x_i} = \sum_{ik} z_i z_k a_{ik} + \sum_{ijk} z_i z_k z_j a_{ijk} + \sum_{ijkl} z_i z_k z_j z_l a_{ijkl} + \dots \quad (4.45)$$

Donde  $q_i$  es el volumen molar efectivo del componente  $i$ ; y  $z_i$  es la fracción volumen efectiva dada por

$$z_i = \frac{x_i}{x_i + \sum \frac{q_i x_i}{v_i}} \quad (4.46)$$

Al igual que en la ecuación de Redlich-Kister, el número apropiado de términos depende de la complejidad de la solución y de la calidad de los datos experimentales.

Las expresiones para los coeficientes de actividad al emplear los dos primeros términos de la expansión son

$$RT \ln \gamma_1 = \left\{ A + 2 \left[ B \left( \frac{q_1}{q_2} \right) - A \right] z_1 \right\} z_1^2 \quad (4.47)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left\{ B + 2 \left[ A \left( \frac{q_1}{q_2} \right) - BA \right] z_2 \right\} z_1^2 \quad (4.48)$$

Estas expresiones se reducen a las obtenidas del modelo de Margules cuando  $(q_1/q_2) = 1$  y a las de Van Laar cuando  $(q_1/q_2) = (A/B)$ .

## 4.10 Ecuación de Wilson

Wilson fue el primero en introducir el concepto de composición local dentro de los modelos que describen la energía libre de Gibbs de exceso (Wilson 1964). El concepto de composición local implica que la concentración en el interior de la solución

no es aleatoria a nivel molecular. Es decir, si consideramos una solución binaria formada por los componentes 1 y 2, los alrededores de cada molécula particular 1 estarán caracterizados por las interacciones energéticas  $g_{12}$  entre la molécula 1 y las moléculas que la rodean. De esta manera, cuando existe una fuerte afinidad entre 1 y 2, encontraremos que las moléculas 1 estarán rodeadas preferencialmente por moléculas de tipo 2. Asimismo, si existe una fuerte repulsión entre 1 y 2 será más probable encontrar moléculas de tipo 1 rodeando a una molécula de componente 1 que encontrar moléculas de tipo 2.

La composición local está directamente relacionada con las fracciones volumétricas. Wilson definió la fracción volumétrica para el componente 1 en una solución binaria como

$$\xi_1 = \frac{x_{11}v_1}{x_{11}v_1 + x_{21}v_2} \quad (4.49)$$

donde  $v_1$  y  $v_2$  son los volúmenes molares de los componentes 1 y 2, y  $x_{11}$ ,  $x_{21}$  son las fracciones molares locales de las moléculas 1 y las moléculas 2 en los alrededores de una molécula tipo 1.

Para calcular las fracciones molares locales, Wilson supuso que las interacciones energéticas entre las moléculas pueden ser descritas mediante una distribución similar a la de Boltzman. De esta manera las fracciones molares locales se pueden evaluar en términos de un factor de Boltzman y las fracciones molares globales de acuerdo a

$$\frac{x_{11}}{x_{21}} = \frac{x_1 \exp[-g_{11}/RT]}{x_2 \exp[-g_{21}/RT]} \quad (4.50)$$

donde  $g_{11}$  y  $g_{21}$  representan las energías de interacción entre las moléculas 1 - 1 y 2 - 1 y  $x_1$ ,  $x_2$  son las fracciones molares globales para el sistema. Sustituyendo este resultado en la ecuación (4.32) obtenemos

$$\xi_1 = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \quad (4.51)$$

con

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ \frac{-(g_{21} - g_{11})}{RT} \right] \quad (4.52)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[ \frac{-\lambda_{12}}{RT} \right] \quad (4.53)$$

Para establecer la relación entre la energía libre de Gibbs de exceso y las fracciones volumétricas, Wilson utilizó una expresión similar a la propuesta por Flory y Huggins para soluciones atómicas de diferente tamaño (Flory 1941, Huggins 1941) obteniendo

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2} \quad (4.54)$$

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (4.55)$$

Los coeficientes de actividad se pueden obtener a partir de esta expresión al aplicar la ecuación (4.29)

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (4.56)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (4.57)$$

La extensión para sistemas multicomponentes se puede realizar si observamos que en este caso la energía de exceso está dada por

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \frac{\xi_i}{x_i} \quad (4.58)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum -x_i \ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) \quad (4.59)$$

y que los coeficientes de actividad derivados de esta expresión están dados por

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (4.60)$$

donde los términos  $\Lambda_{ij}$  están definidos por

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[ \frac{-\lambda_{ij}}{RT} \right] \quad (4.61)$$

A pesar de ser una ecuación de dos parámetros, permite el cálculo de sistemas multicomponentes, con el solo conocimiento de los parámetros de interacción binaria. Además de esto, produce una representación superior de los datos de equilibrio líquido-vapor cuando se la compara con modelos que contienen un número similar de parámetros. En la colección de Gmehling et Al. (1977-1984) podemos encontrar una compilación de más de tres mil sistemas binarios que fueron correlacionados mediante las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC. Para los sistemas estudiados, la ecuación de Wilson resultó ser el mejor método de correlación en la mayoría de los casos.

La principal limitación de la ecuación de Wilson es su incapacidad para explicar sistemas donde se presenta la formación de dos fases líquidas. Esta limitación proviene de la estructura para la expresión de  $G^E$ , y a este respecto se han propuesto varias modificaciones que permiten la representación del equilibrio líquido-líquido (Hiranuma 1974, Nagata 1975, Tsuboda y Katayama 1975). No obstante, para este trabajo hemos preferido usar la ecuación convencional de Wilson ya que nuestro interés primordial es el equilibrio líquido-vapor, y para este propósito, la ecuación ha sido ampliamente probada.

#### 4.11 Modelo de NRTL

La ecuación NRTL (Non Random Two Liquids) es un modelo semiteórico basado en suposiciones similares a las realizadas en la teoría cuasiqímica de Guggenheim

y en la teoría de dos líquidos de Scott. La ecuación, originalmente propuesta por Renon y Prausnitz (1968), combina suposiciones provenientes de las teorías mencionadas, con el concepto de composición local propuesto por Wilson (1964). El modelo resultante contiene tres parámetros y es apropiado para la descripción tanto del equilibrio líquido-vapor como del equilibrio líquido-líquido.

Renon y Prausnitz toman las consideraciones básicas realizadas por Wilson (1964) y Scott (1956) y proponen que una solución binaria está constituida, no por un conjunto de moléculas distribuidas en forma aleatoria, sino por un conjunto que contiene dos tipos de celdas. En las celdas del primer tipo encontramos moléculas de tipo 1 rodeadas por moléculas de tipo 1 y tipo 2 en una proporción determinada por las interacciones energéticas  $1-1$  y  $1-2$ . Las celdas del segundo tipo presentan un arreglo similar pero con una molécula de tipo 2 en el centro.

Con relación a las interacciones energéticas proponen que la energía libre de Gibbs de exceso está dada por dos contribuciones. La primera representa la energía de Gibbs residual asociada al proceso de transferir  $x_1$  moléculas de una celda de líquido puro 1 a una celda de solución. La segunda representa la asociada a la transferencia de  $x_2$  moléculas de una celda de líquido puro 2 a una celda de solución. En términos matemáticos

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{\text{puro}}^{(2)}) \quad (4.62)$$

Para calcular la energía residual de Gibbs de una celda tipo 1 o tipo 2, se combinan el concepto de composición local con las interacciones de dos cuerpos y resulta:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (4.63)$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (4.64)$$

donde  $x_{11}$  es la fracción molar local de moléculas 1 en la celda 1 y  $x_{21}$  es la fracción molar local de las moléculas dos en la celda 1. Estas fracciones molares están relacionadas mediante

$$x_{11} + x_{21} = 1 \quad (4.65)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (4.66)$$

y se pueden calcular mediante una expresión similar a la propuesta por Wilson

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp[-\alpha_{12}g_{21}/RT]}{x_1 \exp[-\alpha_{12}g_{11}/RT]} \quad (4.67)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp[-\alpha_{12}g_{12}/RT]}{x_2 \exp[-\alpha_{12}g_{22}/RT]} \quad (4.68)$$

En estas expresiones se considera que  $g_{12} = g_{21}$ . La diferencia con respecto a la expresión propuesta por Wilson radica en la constante  $\alpha_{12}$  que fue incorporada con el objeto de representar una medida de la no aleatoriedad de la distribución en la mezcla. En el terreno práctico sin embargo, resulta ser una constante empírica cuyos valores pueden ser desde negativos, alrededor de  $-1$  hasta valores positivos altos. No obstante, los valores de los coeficientes de actividad suelen ser poco sensitivos a este parámetro y por razones de conveniencia muchas veces se fija en un valor constante alrededor de  $0.3 - 0.4$ , reduciendo el modelo de tres a dos parámetros.

Al combinar ecuaciones, podemos obtener para  $x_{21}$

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]} \quad (4.69)$$

de la misma manera tenemos para  $x_{12}$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]} \quad (4.70)$$

Si combinamos las ecuaciones anteriores obtenemos finalmente para la energía de exceso

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right] \quad (4.71)$$

con

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{11}}{RT} \quad (4.72)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{22}}{RT} \quad (4.73)$$

$$G_{12} = \exp[-\alpha_{12} \tau_{12}] \quad (4.74)$$

$$G_{21} = \exp[-\alpha_{12} \tau_{21}] \quad (4.75)$$

Las expresiones para los coeficientes de actividad derivadas de este modelo son

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (4.76)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (4.77)$$

Las ecuaciones pueden generalizarse para sistemas multicomponentes mediante el siguiente sistema de ecuaciones

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (4.78)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (4.79)$$

$$G_{ji} = \exp[-\alpha_{ji} \tau_{ji}] \quad (4.80)$$

y el coeficiente de actividad en este caso, está dado por

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} \theta_{ji}}{\sum_k x_k \theta_{ki}} + \sum_j \frac{x_j \theta_{ij}}{\sum_k x_k \theta_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} \theta_{lj}}{\sum_k x_k \theta_{kj}} \right) \quad (4.81)$$

Para sistemas cuyo comportamiento no se aleja demasiado del mostrado por el modelo ideal, la ecuación de NRTL produce resultados similares a ecuaciones convencionales como las de Van Laar o Margules. En cambio para sistemas fuertemente no ideales, en general este método proporciona mejores resultados.

El método de NRTL fue seleccionado para los cálculos realizados en este trabajo, ya que se comporta ligeramente mejor que el método de Wilson en el caso de sistemas acuosos. Además posee la flexibilidad de poder usarse con dos o tres parámetros ajustables, cuando  $\alpha_{ij}$  se fija en un valor constante alrededor de 0.3. Esta situación es útil para la comparación contra ecuaciones de estado que usan reglas de mezclado con dos y tres parámetros ajustables.

### **Nomenclatura**

$a$  = actividad (ec. 1.57)

$a$  = parámetro de interacción (ec. 4.45)

$A, B, C, D, \dots$  = parámetros en diferentes modelos

$f$  = fugacidad (ec. 1.45)

$g$  = energía libre de Gibbs molar

$G$  = energía libre de Gibbs total

$H$  = entalpía

$n$  = número de moles

$P$  = presión

$P^{\circ}$  = presión de vapor

$q$  = volumen molar efectivo

$R$  = constante general de los gases

$S$  = entropía

$T$  = temperatura

$U$  = energía interna

$v$  = volumen molar

$V$  = volumen total

$x$  = fracción molar en el líquido

$y$  = fracción molar en el vapor

$z$  = fracción volumen (ec. 4.46)

### **Caracteres especiales**

$\alpha$  = parámetro de no aleatoriedad

$\gamma$  = coeficiente de actividad

$\lambda$  = parámetro (ec. 4.53)

$\Lambda$  = parámetro (ec. 4.52)

$\mu$  = potencial químico

$\tau$  = parámetro (ec. 4.79)

$\xi$  = fracción volumen

$\mathcal{Q}$  = parámetro definido por la ec. 4.74

$\mathcal{R}$  = constante (ec. 4.8)

### Subíndices

$i, j, k$  = componentes

### Superíndices

$E$  = propiedad de exceso

$L$  = líquido

$o$  = estado de referencia

$V$  = vapor

## CAPITULO V

### COMPARACION DE METODOS

#### 5.1 Criterios de comparación

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido mostrar que es posible utilizar las ecuaciones de estado cúbicas para la predicción del equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes y obtener resultados cuya exactitud es comparable o superior a la que se obtiene con los métodos clásicos que usan un modelo de coeficiente de actividad para la fase líquida y emplean una cantidad similar de parámetros ajustables.

Con la finalidad de validar la hipótesis implícita en el párrafo anterior, se seleccionaron las ecuaciones cúbicas que representan de la mejor manera el equilibrio líquido-vapor de componentes puros y fueron combinadas con las reglas de mezclado que han mostrado ser eficaces para representar el comportamiento de sistemas binarios y con dos nuevas reglas desarrolladas en el presente trabajo. Los resultados que se obtienen con este enfoque fueron comparados con los de algunos modelos de coeficientes de actividad que involucran el uso de dos o tres parámetros ajustables.

El tema de las ecuaciones de estado ya fue discutido ampliamente en el capítulo dos y con base en lo ahí expuesto se eligieron dos ecuaciones derivadas del modelo de Peng-Robinson, estas corresponden a las dos modificaciones propuestas por Stryjek y Vera (PRSV y PRSV2) (Stryjek y Vera 1986a, 1986c).

Las reglas de mezclado utilizadas contienen dos y tres parámetros ajustables, ya que la regla tradicional de un parámetro produce errores altos para sistemas

fuertemente no ideales. Dentro de las de dos parámetros se eligieron la de Huron-Vidal, y la regla generalizada de dos parámetros, RG2 que engloba a las propuestas por Panagiotopoulos-Reid y Adachi-Sugie. En el segundo grupo tenemos la regla generalizada de tres parámetros RG3

Los modelos de coeficientes de actividad seleccionados para la comparación fueron el de Wilson, que como ya fue discutido parece ser el mejor modelo de correlación con dos parámetros ajustables, y el de NRTL que presenta una ventaja: puede ser utilizado con dos y tres parámetros.

Para la comparación se emplearon como criterios fundamentales el error absoluto promedio obtenido para el conjunto de datos del sistema, así como el error porcentual promedio, éstos están definidos por las expresiones

$$(Error\ absoluto)_{prom} = \frac{\sum |(variable)_{calc} - (variable)_{exp}|}{NP} \quad (5.1)$$

$$(Error\ porcentual)_{prom} = \frac{1}{NP} \sum \frac{|(variable)_{calc} - (variable)_{exp}|}{(variable)_{exp}} 100 \quad (5.2)$$

donde NP representa al número de datos experimentales reportados para el sistema, y la variable es la presión en el caso de sistemas isotérmicos o la temperatura en el caso de los isobáricos. El error obtenido al calcular la composición del vapor también fue considerado para aquellos casos en los que tal información se incluye en el conjunto de datos experimentales. Como criterio adicional para el análisis se tomó en cuenta el error máximo obtenido en el cálculo de las variables mencionadas.

Antes de proceder a la comparación de los diferentes modelos, es importante tener en mente que los factores determinantes para predecir apropiadamente las propiedades en el equilibrio de sistemas ternarios o superiores son, en primer lugar, la calidad de los datos experimentales — tanto de los sistemas binarios a partir de los cuales se determinan los parámetros de interacción binaria, como los del sistema multicomponente contra los cuales se compara la predicción, y en segundo lugar, la confiabilidad del modelo.

De acuerdo al planteamiento anterior, podemos encontrar situaciones en las que datos experimentales de alta calidad se combinan con modelos inapropiados para el

tratamiento de sistemas multicomponentes y obtener una predicción pobre, o bien disponer de un buen modelo que al tratar de ajustar datos con altas desviaciones experimentales, conduce de igual manera a predicciones de baja calidad.

Aunque normalmente la confiabilidad del modelo es el punto de mayor cuestionamiento, la proporción en que cada uno de estos factores contribuye al error global es difícil de determinar y queda sujeta al criterio del investigador.

## 5.2 Comparación de reglas

Los sistemas seleccionados para analizar el comportamiento de los distintos modelos estudiados en este trabajo fueron trece ternarios junto con los sistemas binarios que los constituyen, en ellos se incluyen tanto datos isotérmicos como isobáricos y la mayoría de ellos provienen de sistemas fuertemente no ideales, que presentan desviaciones positivas y negativas. También se han incluido algunos sistemas cuyo comportamiento es cercano al ideal, con la finalidad de completar el análisis. La información particular para cada conjunto aparece en la tabla (5.1) en el caso de los sistemas isotérmicos y en la tabla (5.2) para los isobáricos.

Los datos para los treinta y nueve sistemas binarios fueron reducidos usando la ecuación PRSV en combinación con la regla de Huron-Vidal (HV), la regla generalizada de dos parámetros (RG2) y la regla generalizada de tres parámetros (RG3). En este proceso de reducción se obtiene el valor de los parámetros empíricos incluidos en la regla de mezclado, que producen el mínimo en la suma del cuadrado del error relativo para el conjunto de datos experimentales de cada sistema binario.

Al analizar el error absoluto que se muestra en las tablas (5.3) y (5.4) podemos ver que en términos generales la nueva regla de tres parámetros produce mejores resultados para el ajuste de los sistemas binarios, que aquellas con dos parámetros, no obstante hay unos cuantos sistemas en los que éste no es el caso.

**Tabla 5.1**  
**Caracterización de los sistemas isotérmicos estudiados**

No	Sistema	T	NP	Vap	Referencia
1	Acetona-Agua		17	no	
2	Acetona-Etanol	323.15	15	no	Chaudhry M. M. et al. J Chem Eng Data 25: 254-257 (1980)
3	Etanol-Agua	K	24	no	
4	Ternario		69	no	
5	Clorobutano-Heptano		36	no	
6	Clorobutano-Propanol	298.15	34	no	Sayegh S.G. et al. Can J Chem Eng 57: 513-519 (1979)
7	Heptano-Propanol	K	36	no	
8	Ternario		310	no	
9	Clorobutano-Heptano		35	no	
10	Clorobutano-Propanol	318.15	35	no	Ashraf F. and J. Vera Can J Chem Eng 59: 89-95 (1981)
11	Heptano-Propanol	K	35	no	
12	Ternario		266	no	
13	Clorobutano-Heptano		34	no	
14	Clorobutano-Propanol	338.15	32	no	Ashraf F. and J. Vera Can J Chem Eng 59: 89-95 (1981)
15	Heptano-Propanol	K	34	no	
16	Ternario		243	no	
17	Dioxano-Etanol		17	no	
18	Dioxano-Agua	323.15	18	no	Balcazar M. et al. J Chem Eng Data 24: 133-135 (1979)
19	Etanol-Agua	K	19	no	
20	Ternario		20	no	

NP= Número de puntos o datos experimentales

T= Temperatura

Vap= Indica si los datos experimentales reportan la composición del vapor

**Tabla 5.1 (Continuación)**  
**Caracterización de los sistemas isotérmicos estudiados**

No	Sistema	T	NP	Vap	Referencia
21	Acetona-Acetonitrilo		15	no	
22	Acetona-Metil Acetato	323.15	13	no	Di Elai D. P. et al. J Chem Eng Data 23: 242-245 (1978)
23	Acetonitrilo-Metil Acetato	K	16	no	
24	Ternario		27	no	
25	Acetona-cloroformo		17	no	
26	Acetona-Metanol	323.15	18	no	Goral M. et al Fluid Phase Equilibria 23: 89-116 (1985)
27	Cloroformo-Metanol	K	27	no	
28	Ternario		47	no	
29	Benceno-Hexano		14	no	Gmehling Vol 1-6a pag 548 Gmehling Vol 1-6a pag 237 Gmehling Vol 1-6c pag 244 Gmehling Vol 1-6a pag 642
30	Benceno-Ciclohexano	298.15	13	si	
31	Hexano-Ciclohexano	K	31	si	
32	Ternario		12	si	
33	Etanol-Etil Acetato		15	si	Gmehling Vol 1-2a pag 358 Gmehling Vol 1-1 pag 174 Gmehling Vol 1-1 pag 397 Gmehling Vol 1-1 pag 623
34	Etanol-Agua	343.15	13	si	
35	Etil Acetato-Agua	K	9	si	
36	Ternario		9	si	

NP= Número de puntos o datos experimentales

T= Temperatura

Vap= Indica si los datos experimentales reportan la composición del vapor

**Tabla 5.2**  
**Caracterización de los sistemas isobáricos estudiados**

No	Sistema	P	NP	Vap	Referencia
37	Acetona-Cloroformo		19	si	Gmehling Vol 1-3 pag 92
38	Acetona-Metanol	101.325	23	si	Gmehling Vol 1-2a pag 85
39	Cloroformo Metanol	kPa	22	si	Gmehling Vol 1-2a pag 19
40	Ternario		54	si	Tochigi (1984)
41	Benceno-CCl4		18	si	Gmehling Vol 1-7 pag 28
42	Benceno-(2)-Propanol	101.325	45	si	Gmehling Vol 1-2b pag 72
43	CCl4-(2)Propanol	kPa	15	si	Gmehling Vol 1-2b pag 36
44	Ternario		39	si	Gmehling Vol 1-2b pag 486
45	Benceno-Ciclohexano		19	si	Gmehling Vol 1-6a pag 215
46	Benceno-Tolueno	101.325	11	si	Gmehling Vol 1-7 pag 285
47	Ciclohexano-Tolueno	kPa	15	si	Gmehling Vol 1-6a pag 283
48	Ternario		24	si	Gmehling Vol 1-6a pag 648
49	Ciclohexano-Heptano		15	si	Gmehling Vol 1-6a pag 300
50	Ciclohexano-Tolueno	101.325	15	si	Gmehling Vol 1-6a pag 283
51	Heptano-Tolueno	kPa	12	si	Gmehling Vol 1-6a pag 483
52	Ternario		35	si	Gmehling Vol 1-6a pag 649

NP= Número de puntos o datos experimentales

P= Presión

Vap= Indica si los datos experimentales reportan la composición del vapor

Tabla 5.3  
Error absoluto en la presión,  $\Delta P$ /kPa, para diferentes  
reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
1	Acetona-Agua	0.099	0.253	0.266	0.199	0.453	0.551
2	Acetona-Etanol	0.108	0.111	0.051	0.203	0.203	0.203
3	Etanol-Agua	0.119	0.225	0.055	0.245	0.427	0.172
4	Ternario	1.450	0.483	0.344	2.274	0.959	0.757
5	Clorobutano-Heptano	0.025	0.025	0.025	0.078	0.078	0.078
6	Clorobutano-Propanol	0.145	0.260	0.098	0.334	0.600	0.234
7	Heptano-Propanol	0.146	0.248	0.086	0.648	0.977	0.521
8	Ternario	0.487	0.562	0.443	0.969	1.030	0.831
9	Clorobutano-Heptano	0.085	0.085	0.085	0.220	0.220	0.220
10	Clorobutano-Propanol	0.210	0.397	0.132	0.476	0.841	0.315
11	Heptano-Propanol	0.635	0.417	0.110	3.053	1.709	0.376
12	Ternario	1.097	1.012	0.860	7.586	1.836	1.653
13	Clorobutano-Heptano	0.166	0.159	0.150	0.427	0.427	0.427
14	Clorobutano-Propanol	0.205	0.444	0.174	0.579	1.068	0.427
15	Heptano-Propanol	1.173	0.593	0.213	5.482	3.047	1.058
16	Ternario	2.009	1.693	1.448	20.15	3.385	2.811
17	Dioxano-Etanol	0.057	0.056	0.056	0.208	0.208	0.208
18	Dioxano-Agua	0.062	0.062	0.061	0.221	0.207	0.207
19	Etanol-Agua	0.123	0.231	0.055	0.285	0.415	0.220
20	Ternario	0.358	0.328	0.264	0.767	0.534	0.450

$$\text{Error Absoluto} = |P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}| / NP$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

Tabla 5.3 (Continuación)  
 Error absoluto en la Presión,  $\Delta P$ /kPa, para diferentes  
 reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
21	Acetona-Acetonitrilo	0.099	0.099	0.079	0.181	0.189	0.164
22	Acetona-Metil Acetato	0.040	0.040	0.039	0.136	0.136	0.136
23	Acetonitrilo-Metil Acetato	0.050	0.051	0.048	0.200	0.170	0.152
24	Ternario	0.144	0.132	0.125	0.305	0.269	0.253
25	Acetona-cloroformo	0.190	0.133	0.056	0.396	0.380	0.380
26	Acetona-Metanol	0.027	0.029	0.028	0.197	0.197	0.197
27	Cloroformo-Metanol	0.222	0.497	0.249	0.586	1.705	0.824
28	Ternario	0.693	0.403	0.254	1.921	1.390	0.908
29	Benceno-Hexano	0.071	0.069	0.045	0.227	0.227	0.227
30	Benceno-Ciclohexano	0.004	0.004	0.004	0.008	0.008	0.008
31	Hexano-Ciclohexano	0.052	0.051	0.033	0.251	0.251	0.251
32	Ternario	0.049	0.042	0.046	0.085	0.072	0.125
33	Etanol-Etil Acetato	0.142	0.141	0.126	0.415	0.540	0.400
34	Etanol-Agua	0.204	0.421	0.115	0.465	0.691	0.281
35	Etil Acetato-Agua	0.059	0.140	0.073	0.217	0.540	0.330
36	Ternario	4.013	1.922	2.369	13.98	6.648	7.054

$$\text{Error Absoluto} = |P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}| / NP$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.4**  
**Error absoluto en la temperatura  $\Delta T/K$  para diferentes reglas de**  
**mezclado en combinación con la ecuación PRSV**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
37	Acetona-Cloroformo	0.105	0.087	0.042	0.16	0.27	0.34
38	Acetona-Metanol	0.067	0.068	0.042	0.21	0.21	0.14
39	Cloroformo Metanol	0.091	0.214	0.099	0.24	0.70	0.35
40	Ternario	0.096	0.135	0.154	0.28	0.26	0.33
41	Benceno-CCl4	0.052	0.090	0.064	0.20	0.35	0.29
42	Benceno-(2)-Propanol	0.127	0.183	0.103	1.06	1.04	1.07
43	CCl4-(2)Propanol	0.118	0.227	0.086	0.27	0.50	0.16
44	Ternario	0.426	0.570	0.531	1.24	1.42	1.33
45	Benceno-Ciclohexano	0.071	0.073	0.033	0.17	0.18	0.09
46	Benceno-Tolueno	0.081	0.084	0.049	0.18	0.18	0.18
47	Ciclohexano-Tolueno	0.050	0.056	0.049	0.12	0.12	0.12
48	Ternario	3.784	3.783	3.731	8.84	8.82	8.74
49	Ciclohexano-Heptano	0.046	0.045	0.035	0.12	0.12	0.12
50	Ciclohexano-Tolueno	0.050	0.056	0.049	0.12	0.12	0.12
51	Heptano-Tolueno	0.039	0.155	0.038	0.11	0.43	0.11
52	Ternario	0.038	0.105	0.027	0.36	0.32	0.32

Error Absoluto =  $|T_{calc} - T_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |T_{calc} - T_{exp}| / NP$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

Tabla 5.5  
Error porcentual en la presión,  $\Delta P$  %, para diferentes  
reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
1	Acetona-Agua	0.168	0.433	0.425	0.38	1.11	0.83
2	Acetona-Etanol	0.186	0.190	0.100	0.69	0.69	0.69
3	Etanol-Agua	0.473	0.904	0.227	1.03	1.96	0.58
4	Ternario	2.276	0.930	0.631	6.12	2.02	1.56
5	Clorobutano-Heptano	0.256	0.259	0.252	1.29	1.29	1.29
6	Clorobutano-Propanol	1.460	2.433	0.990	5.34	5.34	5.34
7	Heptano-Propanol	2.340	3.720	1.353	8.68	13.1	6.98
8	Ternario	4.536	5.129	4.079	9.35	11.6	7.53
9	Clorobutano-Heptano	0.323	0.323	0.323	0.91	0.91	0.91
10	Clorobutano-Propanol	0.808	1.465	0.506	1.71	2.54	1.71
11	Heptano-Propanol	3.428	2.315	0.623	15.7	8.79	2.96
12	Ternario	4.237	3.792	3.209	38.1	7.97	6.00
13	Clorobutano-Heptano	0.315	0.303	0.289	0.86	0.89	0.93
14	Clorobutano-Propanol	0.335	0.735	0.290	0.83	1.60	0.65
15	Heptano-Propanol	2.714	1.381	0.496	12.5	6.95	2.41
16	Ternario	3.554	2.913	2.481	46.5	7.02	4.85
17	Dioxano-Etanol	0.238	0.237	0.237	1.27	1.27	1.27
18	Dioxano-Agua	0.328	0.325	0.322	1.32	1.74	1.32
19	Etanol-Agua	0.488	0.935	0.217	0.97	1.69	0.75
20	Ternario	1.312	1.224	0.540	2.70	1.95	0.99

$$\text{Error porcentual} = \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.5 (Continuación)**  
**Error porcentual en la Presión,  $\Delta P$  %, para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
21	Acetona-Acetonitrilo	0.173	0.172	0.135	0.39	0.36	0.23
22	Acetona-Metil Acetato	0.049	0.049	0.048	0.17	0.17	0.17
23	Acetonitrilo-Metil Acetato	0.081	0.082	0.081	0.24	0.24	0.24
24	Ternario	0.216	0.200	0.191	0.43	0.41	0.41
25	Acetona-cloroformo	0.290	0.201	0.082	0.61	0.55	0.55
26	Acetona-Metanol	0.041	0.043	0.041	0.35	0.35	0.35
27	Cloroformo-Metanol	0.296	0.632	0.314	0.87	2.18	1.05
28	Ternario	0.959	0.537	0.341	2.87	1.84	0.76
29	Benceno-Hexano	0.378	0.363	0.233	1.13	1.13	1.13
30	Benceno-Ciclohexano	0.032	0.032	0.031	0.06	0.06	0.06
31	Hexano-Ciclohexano	0.295	0.291	0.183	1.25	1.25	1.25
32	Ternario	0.285	0.265	0.244	0.50	0.66	0.42
33	Etanol-Etil Acetato	0.168	0.160	0.152	0.49	0.47	0.40
34	Etanol-Agua	0.303	0.645	0.175	0.64	1.12	0.39
35	Etil Acetato-Agua	0.077	0.073	0.066	0.26	0.17	0.16
36	Ternario	4.654	2.204	2.710	15.4	8.72	9.25

$$\text{Error porcentual} = \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

Tabla 5.6  
 Error porcentual en la temperatura  $\Delta T$  % para diferentes  
 reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
37	Acetona-Cloroformo	0.031	0.026	0.013	0.05	0.08	0.10
38	Acetona-Metanol	0.020	0.021	0.013	0.06	0.06	0.04
39	Cloroformo Metanol	0.028	0.065	0.030	0.07	0.21	0.11
40	Ternario	0.029	0.041	0.046	0.09	0.08	0.09
41	Benceno-CCl4	0.015	0.026	0.018	0.05	0.10	0.08
42	Benceno-(2)-Propanol	0.036	0.052	0.030	0.31	0.30	0.31
43	CCl4-(2)Propanol	0.034	0.066	0.025	0.08	0.14	0.05
44	Ternario	0.123	0.165	0.154	0.36	1.42	0.41
45	Benceno-Ciclohexano	0.020	0.021	0.009	0.05	0.05	0.03
46	Benceno-Tolueno	0.022	0.023	0.013	0.05	0.05	0.05
47	Ciclohexano-Tolueno	0.014	0.015	0.013	0.03	0.03	0.03
48	Ternario	1.043	1.043	1.028	2.41	2.41	2.39
49	Ciclohexano-Heptano	0.013	0.013	0.010	0.03	0.03	0.03
50	Ciclohexano-Tolueno	0.014	0.015	0.013	0.03	0.03	0.03
51	Heptano-Tolueno	0.010	0.041	0.010	0.03	0.11	0.03
52	Ternario	0.010	0.028	0.007	0.10	0.09	0.02

$$\text{Error porcentual} = \frac{T_{\text{calc}} - T_{\text{real}}}{T_{\text{real}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{T_{\text{calc}} - T_{\text{real}}}{T_{\text{real}}} 100$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.7**  
**Error absoluto en la composición,  $\Delta y$ , para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
29	Benceno-Hexano	—	—	—	—	—	—
30	Benceno-Ciclohexano	0.0012	0.0012	0.0012	0.0036	0.0036	0.0037
31	Hexano-Ciclohexano	0.0026	0.0024	0.0017	0.0048	0.0048	0.0046
32	Ternario	0.0069	0.0063	0.0055	0.0229	0.0235	0.0238
33	Etanol-Etil Acetato	0.0025	0.0026	0.0034	0.0105	0.0105	0.0096
34	Etanol-Agua	0.0153	0.0150	0.0152	0.1057	0.1083	0.1021
35	Etil Acetato-Agua	0.0062	0.0059	0.0058	0.0162	0.0143	0.0147
36	Ternario	0.0364	0.0233	0.0274	0.1541	0.0957	0.1078

$$\text{Error Absoluto} = |y_{calc} - y_{exp}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |y_{calc} - y_{exp}| / NP$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.8**  
**Error absoluto en la composición  $\Delta y$  para diferentes**  
**reglas de mezcla en combinación con la ecuación PRSV**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
37	Acetona-Cloroformo	0.0045	0.0033	0.0019	0.0088	0.0080	0.0045
38	Acetona-Metanol	0.0055	0.0061	0.0060	0.0106	0.0119	0.0110
39	Cloroformo Metanol	0.0040	0.0095	0.0052	0.0134	0.0253	0.0158
40	Ternario	0.0047	0.0043	0.0049	0.0211	0.0199	0.0165
41	Benceno-CCl4	0.0036	0.0047	0.0033	0.0060	0.0081	0.0085
42	Benceno-(2)-Propanol	0.0107	0.0119	0.0114	0.0377	0.0396	0.0388
43	CCl4-(2)Propanol	0.0081	0.0136	0.0075	0.0190	0.0318	0.0230
44	Ternario	0.0072	0.0092	0.0081	0.0301	0.0349	0.0312
45	Benceno-Ciclohexano	0.0019	0.0018	0.0020	0.0052	0.0052	0.0103
46	Benceno-Tolueno	0.0024	0.0027	0.0031	0.0050	0.0056	0.0052
47	Ciclohexano-Tolueno	0.0017	0.0014	0.0014	0.0045	0.0040	0.0033
48	Ternario	0.0238	0.0236	0.0235	0.0856	0.0863	0.0895
49	Ciclohexano-Heptano	0.0008	0.0007	0.0007	0.0019	0.0017	0.0017
50	Ciclohexano-Tolueno	0.0017	0.0014	0.0014	0.0045	0.0040	0.0033
51	Heptano-Tolueno	0.0011	0.0047	0.0010	0.0031	0.0115	0.0029
52	Ternario	0.0017	0.0020	0.0014	0.0245	0.0250	0.0257

$$\text{Error Absoluto} = |y_{calc} - y_{exp}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |y_{calc} - y_{exp}| / NP$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.9**  
**Error absoluto en la presión,  $\Delta P$ /kPa, para diferentes**  
**reglas de mezcla en combinación con la ecuación PRSV2**

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
1	Acetona-Agua	0.221	0.232	0.531	0.534
2	Acetona-Etanol	0.082	0.017	0.141	0.051
3	Etanol-Agua	0.187	0.046	0.406	0.109
4	Ternario	0.463	0.334	0.952	0.764
5	Clorobutano-Heptano	0.019	0.019	0.074	0.074
6	Clorobutano-Propanol	0.256	0.096	0.591	0.226
7	Heptano-Propanol	0.234	0.082	0.922	0.595
8	Ternario	0.570	0.459	1.050	0.850
9	Clorobutano-Heptano	0.100	0.088	0.293	0.293
10	clorobutano-Propanol	0.388	0.124	0.821	0.293
11	Heptano-Propanol	0.401	0.109	1.636	0.563
12	Ternario	1.094	0.901	1.974	1.712
13	Clorobutano-Heptano	0.178	0.143	0.559	0.559
14	clorobutano-Propanol	0.434	0.159	1.068	0.559
15	Heptano-Propanol	0.576	0.202	2.968	1.030
16	Ternario	1.741	1.511	3.519	2.885
17	Dioxano-Etanol	0.046	0.045	0.360	0.360
18	Dioxano-Agua	0.074	0.073	0.368	0.368
19	Etanol-Agua	0.193	0.046	0.382	0.089
20	Ternario	0.353	0.290	0.578	0.492

Error Absoluto =  $|P_{calc} - P_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |P_{calc} - P_{exp}| / NP$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

Tabla 5.9 (Continuación)  
 Error absoluto en la Presión,  $\Delta P$ /kPa, para diferentes  
 reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV2

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
21	Acetona-Acetonitrilo	0.089	0.057	0.191	0.128
22	Acetona-Metil Acetato	0.026	0.024	0.085	0.062
23	Acetonitrilo-Metil Acetato	0.049	0.036	0.132	0.102
24	Ternario	0.244	0.254	0.960	0.960
25	Acetona-cloroformo	0.140	0.067	0.270	0.217
26	Acetona-Metanol	0.025	0.026	0.140	0.134
27	Cloroformo-Metanol	0.508	0.227	1.806	0.854
28	Ternario	0.419	0.364	1.140	1.155
29	Benceno-Hexano	0.021	0.020	0.084	0.084
30	Benceno-Ciclohexano	0.009	0.007	0.021	0.021
31	Hexano-Ciclohexano	0.008	0.008	0.060	0.060
32	Ternario	0.035	0.035	0.063	0.060
33	Etanol-Etil Acetato	0.105	0.102	0.409	0.338
34	Etanol-Agua	0.341	0.071	0.572	0.164
35	Etil Acetato-Agua	0.052	0.048	0.179	0.170
36	Ternario	1.978	2.331	6.834	6.210

Error Absoluto =  $|P_{calc} - P_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |P_{calc} - P_{exp}| / NP$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.10**  
**Error absoluto en la temperatura  $\Delta T/K$  para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV2**

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
37	Acetona-Cloroformo	0.087	0.039	0.229	0.300
38	Acetona-Metanol	0.066	0.039	0.156	0.090
39	Cloroformo-Metanol	0.224	0.097	0.742	0.368
40	Ternario	0.168	0.191	0.306	0.380
41	Benceno-CCl4	0.031	0.031	0.055	0.057
42	Benceno-(2)-Propanol	0.167	0.094	0.388	0.169
43	CCl4-(2)Propanol	0.203	0.094	0.367	0.225
44	Ternario	0.592	0.544	1.392	1.431
45	Benceno-Ciclohexano	0.038	0.024	0.092	0.043
46	Benceno-Tolueno	0.027	0.019	0.068	0.048
47	Ciclohexano-Tolueno	0.010	0.008	0.022	0.024
48	Ternario	3.826	3.819	8.811	8.791
49	Ciclohexano-Heptano	0.004	0.004	0.011	0.011
50	Ciclohexano-Tolueno	0.010	0.008	0.022	0.024
51	Heptano-Tolueno	0.017	0.015	0.039	0.056
52	Ternario	0.038	0.039	0.362	0.351

$$\text{Error Absoluto} = |T_{\text{calc}} - T_{\text{exp}}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |T_{\text{calc}} - T_{\text{exp}}| / NP$$

**HV** = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

**RG2** = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

**RG3** = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.11**  
**Error porcentual en la presión,  $\Delta P$  %, para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV2**

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
1	Acetona-Agua	0.934	0.377	1.15	0.81
2	Acetona-Etanol	0.133	0.026	0.28	0.06
3	Etanol-Agua	0.765	0.198	1.85	0.53
4	Ternario	0.887	0.638	2.02	1.57
5	Clorobutano-Heptano	0.153	0.156	0.54	0.54
6	Clorobutano-Propanol	2.390	0.965	5.18	5.18
7	Heptano-Propanol	3.506	1.291	12.4	6.76
8	Ternario	5.203	4.228	11.3	7.72
9	Clorobutano-Heptano	0.348	0.311	0.93	0.93
10	clorobutano-Propanol	1.446	0.488	2.47	1.91
11	Heptano-Propanol	2.230	0.620	8.42	2.89
12	Ternario	4.086	3.361	8.04	6.28
13	Clorobutano-Heptano	0.311	0.255	0.85	0.85
14	clorobutano-Propanol	0.720	0.257	1.52	0.85
15	Heptano-Propanol	1.338	0.459	6.77	2.35
16	Ternario	2.996	2.588	7.05	5.02
17	Dioxano-Etanol	0.226	0.225	2.29	2.29
18	Dioxano-Agua	0.408	0.398	2.35	2.35
19	Etanol-Agua	0.798	0.189	1.60	0.40
20	Ternario	1.325	1.098	2.31	2.31

$$\text{Error porcentual} = \frac{|P_{\text{reg}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{reg}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{\text{reg}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{reg}}} 100$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.11 (Continuación)**  
**Error porcentual en la Presión,  $\Delta P$  %, para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV2**

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
21	Acetona-Acetonitrilo	0.157	0.110	0.39	0.28
22	Acetona-Metil Acetato	0.032	0.029	0.11	0.08
23	Acetonitrilo-Metil Acetato	0.083	0.062	0.18	0.13
24	Ternario	0.346	0.362	1.21	1.21
25	Acetona-cloroformo	0.214	0.095	0.43	0.31
26	Acetona-Metanol	0.032	0.032	0.17	0.16
27	Cloroformo-Metanol	0.644	0.281	2.31	1.09
28	Ternario	0.557	0.487	1.55	1.57
29	Benceno-Hexano	0.111	0.109	0.42	0.42
30	Benceno-Ciclohexano	0.069	0.051	0.17	0.17
31	Hexano-Ciclohexano	0.045	0.045	0.30	0.30
32	Ternario	0.210	0.207	0.41	0.38
33	Etanol-Etil Acetato	0.120	0.117	0.48	0.40
34	Etanol-Agua	0.529	0.116	1.05	0.26
35	Etil Acetato-Agua	0.066	0.062	0.22	0.20
36	Ternario	2.268	2.637	8.96	8.14

$$\text{Error porcentual} = \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.12**  
**Error porcentual en la temperatura  $\Delta T$  % para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV2**

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
37	Acetona-Cloroformo	0.026	0.012	0.07	0.09
38	Acetona-Metanol	0.020	0.012	0.05	0.03
39	Cloroformo-Metanol	0.068	0.030	0.22	0.11
40	Ternario	0.051	0.058	0.09	0.11
41	Benceno-CCl4	0.009	0.009	0.02	0.02
42	Benceno-(2)-Propanol	0.048	0.027	0.11	0.31
43	CCl4-(2)Propanol	0.059	0.027	0.13	0.06
44	Ternario	0.171	0.157	0.40	0.41
45	Benceno-Ciclohexano	0.010	0.007	0.03	0.01
46	Benceno-Tolueno	0.007	0.005	0.02	0.01
47	Ciclohexano-Tolueno	0.003	0.002	0.01	0.01
48	Ternario	1.055	1.053	2.41	2.40
49	Ciclohexano-Heptano	0.001	0.001	0.00	0.00
50	Ciclohexano-Tolueno	0.003	0.002	0.01	0.01
51	Heptano-Tolueno	0.004	0.004	0.02	0.01
52	Ternario	0.010	0.010	0.10	0.09

$$\text{Error porcentual} = \frac{|T_{\text{exp}} - T_{\text{real}}|}{T_{\text{exp}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{NF} \sum \frac{|T_{\text{exp}} - T_{\text{real}}|}{T_{\text{exp}}} 100$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.13**  
**Error absoluto en la composición,  $\Delta y$ , para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV2**

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
29	Benceno-Hexano	—	—	—	—
30	Benceno-Ciclohexano	0.0009	0.0012	0.0028	0.0039
31	Hexano-Ciclohexano	0.0004	0.0004	0.0013	0.0013
32	Ternario	0.0045	0.0044	0.0224	0.0228
33	Etanol-Etil Acetato	0.0028	0.0033	0.0095	0.0090
34	Etanol-Agua	0.0138	0.0138	0.0106	0.1011
35	Etil Acetato-Agua	0.0060	0.0059	0.0142	0.0146
36	Ternario	0.0237	0.0255	0.0986	0.0978

$$\text{Error Absoluto} = |y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}| / NP$$

*HV* = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

*RG2* = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

*RG3* = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla 5.14**  
**Error absoluto en la composición  $\Delta y$  para diferentes**  
**reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV2**

No	Sistema	Error Promedio		Error Máximo	
		RG2	RG3	RG2	RG3
37	Acetona-Cloroformo	0.0035	0.0018	0.0080	0.0036
38	Acetona-Metanol	0.0057	0.0057	0.0108	0.0112
39	Cloroformo-Metanol	0.0095	0.0047	0.0245	0.0150
40	Ternario	0.0043	0.0045	0.0214	0.0168
41	Benceno-CCl4	0.0024	0.0024	0.0038	0.0037
42	Benceno-(2)-Propanol	0.0111	0.0109	0.0387	0.0380
43	CCl4-(2)Propanol	0.0126	0.0069	0.0281	0.0185
44	Ternario	0.0096	0.0088	0.0390	0.0353
45	Benceno-Ciclohexano	0.0011	0.0014	0.0069	0.0091
46	Benceno-Tolueno	0.0035	0.0036	0.0058	0.0061
47	Ciclohexano-Tolueno	0.0008	0.0008	0.0025	0.0026
48	Ternario	0.0234	0.0233	0.0879	0.0888
49	Ciclohexano-Heptano	0.0002	0.0003	0.0007	0.0007
50	Ciclohexano-Tolueno	0.0008	0.0008	0.0025	0.0026
51	Heptano-Tolueno	0.0005	0.0005	0.0014	0.0018
52	Ternario	0.0011	0.0012	0.0254	0.0249

Error Absoluto =  $|y_{calc} - y_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |y_{calc} - y_{exp}| / NP$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

Tabla 5.15  
Error absoluto en la presión,  $\Delta P/kPa$ , para diferentes  
modelos de coeficiente de actividad

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
1	Acetona-Agua	0.182	0.712	0.070	0.360	1.502	0.169
2	Acetona-Etanol	0.068	0.086	0.086	0.123	0.149	0.100
3	Etanol-Agua	0.144	0.039	0.033	0.336	0.115	0.082
4	Ternario	1.703	1.155	0.365	4.013	3.275	0.885
5	Clorobutano-Heptano	0.005	0.005	0.005	0.015	0.016	0.015
6	Clorobutano-Propanol	0.031	0.128	0.049	0.092	0.332	0.134
7	Heptano-Propanol	0.019	0.141	0.031	0.107	0.698	0.198
8	Ternario	0.043	0.199	0.063	0.272	0.688	0.313
9	Clorobutano-Heptano	0.016	0.016	0.016	0.053	0.053	0.053
10	Clorobutano-Propanol	0.065	0.239	0.075	0.200	0.609	0.184
11	Heptano-Propanol	0.019	0.235	0.023	0.051	1.005	0.132
12	Ternario	0.075	0.346	0.069	0.290	0.954	0.284
13	Clorobutano-Heptano	0.064	0.064	0.065	0.154	0.155	0.150
14	Clorobutano-Propanol	0.113	0.327	0.106	0.377	0.871	0.307
15	Heptano-Propanol	0.029	0.356	0.039	0.137	1.681	0.222
16	Ternario	0.109	0.503	0.390	0.423	1.767	0.941
17	Dioxano-Etanol	0.039	0.052	0.039	0.192	0.210	0.139
18	Dioxano-Agua	0.057	0.074	0.017	0.150	0.191	0.077
19	Etanol-Agua	0.157	0.040	0.032	0.328	0.089	0.072
20	Ternario	0.925	0.610	0.831	1.430	0.966	1.352

Error Absoluto =  $|P_{calc} - P_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |P_{calc} - P_{exp}| / NP$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2 = Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros ( $\alpha_{ij} = 0.3$ )

NR3 = Error obtenido aplicando el modelo NRTL con tres parámetros

**Tabla 5.15 (Continuación)**  
**Error absoluto en la Presión,  $\Delta P$ /kPa, para diferentes**  
**modelos de coeficiente de actividad**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
21	Acetona-Acetonitrilo	0.101	0.099	0.097	0.236	0.228	0.220
22	Acetona-Metil Acetato	0.035	0.035	0.035	0.109	0.109	0.109
23	Acetonitrilo-Metil Acetato	0.035	0.036	0.036	0.102	0.104	0.104
24	Ternario	0.058	0.071	0.625	0.145	0.166	1.128
25	Acetona-cloroformo	0.197	0.180	0.179	0.415	0.388	0.382
26	Acetona-Metanol	0.021	0.024	0.021	0.086	0.076	0.089
27	Cloroformo-Metanol	0.442	0.186	0.160	1.268	0.479	0.548
28	Ternario	0.825	0.978	2.816	2.303	2.802	6.633
29	Benceno-Hexano	0.014	0.017	0.013	0.049	0.059	0.030
30	Benceno-Ciclohexano	0.008	0.007	0.007	0.016	0.016	0.016
31	Hexano-Ciclohexano	0.010	0.011	0.011	0.033	0.034	0.035
32	Ternario	0.023	0.022	0.788	0.069	0.066	1.038
33	Etanol-Etil Acetato	0.146	0.129	0.124	0.505	0.454	0.465
34	Etanol-Agua	0.248	0.141	0.079	0.435	0.336	0.175
35	Etil Acetato-Agua	0.078	0.056	0.057	0.203	0.158	0.146
36	Ternario	1.839	1.163	1.827	4.921	4.886	4.597

Error Absoluto =  $|P_{calc} - P_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |P_{calc} - P_{exp}| / NP$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros

NR3= Error obtenido aplicando el modelo NRTL3 con tres parámetros

Tabla 5.16  
Error absoluto en la temperatura  $\Delta T/K$  para diferentes  
modelos de coeficiente de actividad

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
37	Acetona-Cloroformo	0.107	0.102	0.102	0.185	0.174	0.174
38	Acetona-Metanol	0.064	0.061	0.062	0.159	0.154	0.145
39	Cloroformo Metanol	0.190	0.088	0.077	0.414	0.201	0.208
40	Ternario	0.635	0.716	0.964	0.803	0.884	1.134
41	Benceno-CCl4	0.035	0.035	0.035	0.117	0.119	0.112
42	Benceno-(2)-Propanol	0.124	0.135	0.122	1.118	1.081	1.108
43	CCl4-(2)Propanol	0.236	0.162	0.159	0.574	0.354	0.355
44	Ternario	0.541	0.574	0.827	1.861	1.830	2.230
45	Benceno-Ciclohexano	0.030	0.030	0.022	0.070	0.071	0.046
46	Benceno-Tolueno	0.022	0.022	0.022	0.063	0.064	0.064
47	Ciclohexano-Tolueno	0.027	0.023	0.023	0.067	0.058	0.058
48	Ternario	4.041	3.936	4.569	8.874	8.842	9.088
49	Ciclohexano-Heptano	0.009	0.009	0.008	0.030	0.030	0.030
50	Ciclohexano-Tolueno	0.027	0.023	0.023	0.067	0.058	0.058
51	Heptano-Tolueno	0.017	0.016	0.016	0.063	0.061	0.061
52	Ternario	0.025	0.032	0.460	0.329	0.342	0.926

Error Absoluto =  $|T_{calc} - T_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |T_{calc} - T_{exp}| / NP$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros

NR3= Error obtenido aplicando el modelo NRTL3 con tres parámetros

Tabla 5.17  
Error porcentual en la presión,  $\Delta P$  %, para diferentes  
modelos de coeficiente de actividad

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
1	Acetona-Agua	0.320	1.159	0.117	0.79	2.32	0.25
2	Acetona-Etanol	0.110	0.117	0.137	0.22	0.29	0.26
3	Etanol-Agua	0.593	0.174	0.149	1.45	0.65	0.46
4	Ternario	3.336	2.299	0.625	9.62	7.85	1.93
5	Clorobutano-Heptano	0.048	0.052	0.050	0.14	0.15	0.16
6	Clorobutano-Propanol	0.261	1.049	0.429	0.65	2.34	0.95
7	Heptano-Propanol	0.281	2.075	0.436	1.43	9.35	2.65
8	Ternario	0.379	1.817	0.565	2.72	8.52	3.12
9	Clorobutano-Heptano	0.062	0.064	0.064	0.20	0.20	0.20
10	Clorobutano-Propanol	0.215	0.833	0.273	0.60	1.83	0.55
11	Heptano-Propanol	0.101	1.308	0.118	0.25	5.17	0.68
12	Ternario	0.272	1.311	0.256	1.12	4.79	1.09
13	Clorobutano-Heptano	0.129	0.129	0.132	0.44	0.44	0.42
14	Clorobutano-Propanol	0.176	0.176	0.106	0.59	1.25	0.49
15	Heptano-Propanol	0.069	0.845	0.089	0.40	3.83	0.47
16	Ternario	0.182	0.878	0.554	0.63	3.91	1.64
17	Dioxano-Etanol	0.160	0.209	0.161	1.09	1.20	0.79
18	Dioxano-Agua	0.293	0.379	0.084	0.79	1.00	0.35
19	Etanol-Agua	0.650	0.166	0.132	1.44	0.49	0.37
20	Ternario	3.402	2.245	3.064	5.39	3.64	5.06

$$\text{Error porcentual} = \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}|}{P_{\text{real}}} 100$$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2 = Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros ( $\alpha_{ij} = 0.3$ )

NR3 = Error obtenido aplicando el modelo NRTL con tres parámetros

**Tabla 5.17 (Continuación)**  
**Error porcentual en la Presión,  $\Delta P$  %, para diferentes**  
**modelos de coeficiente de actividad**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
21	Acetona-Acetonitrilo	0.169	0.166	0.164	0.36	0.38	0.39
22	Acetona-Metil Acetato	0.044	0.043	0.043	0.14	0.14	0.14
23	Acetonitrilo-Metil Acetato	0.058	0.059	0.059	0.13	0.13	0.13
24	Ternario	0.086	0.107	0.939	0.22	0.25	1.79
25	Acetona-cloroformo	0.484	0.277	0.274	0.66	0.60	0.59
26	Acetona-Metanol	0.028	0.032	0.027	0.10	0.09	0.11
27	Cloroformo-Metanol	0.574	0.245	0.201	1.62	0.76	0.70
28	Ternario	1.125	1.324	3.809	3.12	3.80	8.99
29	Benceno-Hexano	0.077	0.095	0.069	0.24	0.31	0.15
30	Benceno-Ciclohexano	0.056	0.053	0.052	0.13	0.13	0.13
31	Hexano-Ciclohexano	0.060	0.065	0.065	0.17	0.17	0.18
32	Ternario	0.137	0.134	4.678	0.42	0.40	6.25
33	Etanol-Etil Acetato	0.164	0.145	0.141	0.60	0.54	0.55
34	Etanol-Agua	0.390	0.224	0.121	0.78	0.56	0.25
35	Etil Acetato-Agua	0.104	0.076	0.077	0.25	0.19	0.18
36	Ternario	2.053	1.288	1.993	4.97	4.93	4.64

$$\text{Error porcentual} = \frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}}{P_{\text{real}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{NP} \sum \frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}}{P_{\text{real}}} 100$$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros ( $\alpha_{ij} = 0.3$ )

NR3= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con tres parámetros

Tabla 5.18  
Error porcentual en la temperatura  $\Delta T$  % para diferentes  
modelos de coeficiente de actividad

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
37	Acetona-Cloroformo	0.032	0.030	0.030	0.055	0.052	0.052
38	Acetona-Metanol	0.019	0.018	0.019	0.048	0.046	0.043
39	Cloroformo Metanol	0.058	0.027	0.023	0.124	0.060	0.063
40	Ternario	0.192	0.216	0.291	0.242	0.267	0.342
41	Benceno-CCl4	0.010	0.010	0.010	0.033	0.034	0.032
42	Benceno-(2)-Propanol	0.036	0.039	0.035	0.325	0.314	0.322
43	CCl4-(2)Propanol	0.068	0.047	0.046	0.165	0.103	0.103
44	Ternario	0.157	0.166	0.239	0.535	0.526	0.641
45	Benceno-Ciclohexano	0.008	0.008	0.006	0.020	0.020	0.013
46	Benceno-Tolueno	0.006	0.006	0.006	0.017	0.017	0.017
47	Ciclohexano-Tolueno	0.007	0.006	0.006	0.017	0.015	0.015
48	Ternario	1.115	1.086	1.262	2.423	2.415	2.484
49	Ciclohexano-Heptano	0.003	0.002	0.002	0.009	0.009	0.008
50	Ciclohexano-Tolueno	0.007	0.006	0.006	0.017	0.015	0.015
51	Heptano-Tolueno	0.004	0.004	0.004	0.016	0.016	0.016
52	Ternario	0.007	0.009	0.124	0.088	0.092	0.251

$$\text{Error porcentual} = \frac{|P_{exp} - P_{cal}|}{P_{exp}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{exp} - P_{cal}|}{P_{exp}} 100$$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2 = Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros ( $\alpha_{ij} = 0.3$ )

NR3 = Error obtenido aplicando el modelo NRTL con tres parámetros

**Tabla 5.19**  
**Error absoluto en la composición,  $\Delta y$ , para diferentes**  
**modelos de coeficiente de actividad**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
29	Benceno-Hexano	---	---	---	---	---	---
30	Benceno-Ciclohexano	0.0011	0.0011	0.0011	0.0033	0.0034	0.0035
31	Hexano-Ciclohexano	0.0009	0.0010	0.0010	0.0020	0.0021	0.0021
32	Ternario	0.0054	0.0056	0.0131	0.0241	0.0240	0.0274
33	Etanol-Etil Acetato	0.0038	0.0040	0.0040	0.0114	0.0110	0.0111
34	Etanol-Agua	0.0163	0.0166	0.0167	0.1063	0.1023	0.1043
35	Etil Acetato-Agua	0.0055	0.0057	0.0058	0.0150	0.0141	0.0139
36	Ternario	0.0227	0.0180	0.0175	0.0777	0.0533	0.0486

Error Absoluto =  $|y_{calc} - y_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |y_{calc} - y_{exp}| / NP$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros

NR3= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con tres parámetros

**Tabla 5.20**  
**Error absoluto en la composición  $\Delta y$  para diferentes**  
**modelos de coeficiente de actividad**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		WIL	NR2	NR3	WIL	NR2	NR3
37	Acetona-Cloroformo	0.0040	0.0038	0.0038	0.0089	0.0085	0.0085
38	Acetona-Metanol	0.0034	0.0034	0.0033	0.0061	0.0059	0.0059
39	Cloroformo Metanol	0.0060	0.0037	0.0041	0.0123	0.0093	0.0108
40	Ternario	0.0045	0.0046	0.0059	0.0157	0.0269	0.0316
41	Benceno-CCl4	0.0032	0.0033	0.0031	0.0053	0.0054	0.0051
42	Benceno-(2)-Propanol	0.0062	0.0063	0.0062	0.0189	0.0177	0.0185
43	CCl4-(2)Propanol	0.0152	0.0165	0.0166	0.0349	0.0351	0.0352
44	Ternario	0.0063	0.0079	0.0098	0.0231	0.0359	0.0398
45	Benceno-Ciclohexano	0.0013	0.0013	0.0008	0.0064	0.0063	0.0079
46	Benceno-Tolueno	0.0008	0.0008	0.0008	0.0025	0.0024	0.0025
47	Ciclohexano-Tolueno	0.0047	0.0047	0.0048	0.0099	0.0101	0.0103
48	Ternario	0.0234	0.0235	0.0237	0.0460	0.0758	0.0786
49	Ciclohexano-Heptano	0.0028	0.0029	0.0034	0.0057	0.0060	0.0073
50	Ciclohexano-Tolueno	0.0047	0.0047	0.0048	0.0099	0.0101	0.0103
51	Heptano-Tolueno	0.0024	0.0024	0.0024	0.0060	0.0061	0.0061
52	Ternario	0.0041	0.0041	0.0083	0.0231	0.0229	0.0266

$$\text{Error Absoluto} = |y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}| / NP$$

WIL = Error obtenido aplicando la ecuación de Wilson

NR2= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con dos parámetros

NR3= Error obtenido aplicando el modelo NRTL con tres parámetros

Con relación al hecho anterior, es interesante observar que para algunos de los binarios en los que encontramos este comportamiento no se produjo una mejora en la predicción del ternario correspondiente, y esta situación puede sugerir algún tipo de discrepancia entre los datos experimentales de los sistemas binarios y los del ternario.

Como ejemplo de lo anterior podemos analizar el sistema ternario agua - etanol - acetona a 50° C, en el que el sistema acetona - agua mostró una mayor desviación para la nueva regla de tres parámetros que las obtenidas para las de dos parámetros, como se aprecia en la tabla (5.3). Cuando se compara con la regla generalizada de dos parámetros, la RG3 muestra una desviación promedio de 0.266 kPa contra 0.253 kPa para la RG2; no obstante, la predicción para el ternario es mejor para la RG3 que produce 0.344 kPa de desviación promedio contra 0.483 kPa para la RG2. Aunado a este hecho tenemos que el error porcentual reportado en la tabla (5.5) señala un comportamiento opuesto ya que la RG3 muestra una desviación menor en este caso.

Al realizar la comparación con la regla de Huron-Vidal, el efecto se aprecia de una manera más clara, para el binario esta regla produce una desviación de 0.099 kPa, aún menor que la obtenida con la RG2, pero la desviación en el ternario es todavía mayor 1.450 kPa.

La argumentación anterior cobra fuerza cuando se comparan las reglas de dos parámetros entre sí, a pesar de que los tres sistemas binarios muestran un mejor ajuste cuando se emplea la regla de Huron-Vidal, la predicción para el ternario es peor que la obtenida con la RG2.

Aunque se puede atribuir este tipo de diferencias a problemas inherentes a las reglas de mezclado o a la ecuación de estado, debemos estar conscientes de que este tipo de discrepancias se presentan, y pueden ser más agudas cuando los datos fueron medidos en distintos laboratorios. Para ilustrar este caso, se han incluido los datos isobáricos para la mezcla benceno - ciclohexano - tolueno a 101.325 kPa, como puede apreciarse en las tablas (5.4) y (5.16). Cuando los sistemas binarios fueron reducidos utilizando ya sea los modelos de coeficientes de actividad o las ecuaciones cúbicas, la desviación absoluta en la temperatura fue menor de 0.1 K para los tres sistemas,

en cambio cuando los mismos modelos fueron usados para la predicción del ternario, se obtuvo una desviación alta y consistente alrededor de 4 K. Este error resulta demasiado elevado para una mezcla de hidrocarburos como ésta y no corresponde al comportamiento observado para una mezcla similar como heptano - ciclohexano - tolueno, o al de mezclas de mayor polaridad estudiadas en este trabajo.

Si realizamos un análisis global para todo el conjunto de sistemas binarios, cuyos resultados se muestran en las tablas (5.3— 5.8), podemos decir que existe una ventaja clara al usar la nueva regla de tres parámetros, se comportó mejor que la RG2 y la de Huron-Vidal para la mayoría de los sistemas, y de hecho se encontró solamente un binario en el que la RG2 mostró una menor desviación y éste es el sistema acetona - agua discutido con anterioridad. En el caso de la regla de Huron-Vidal encontramos seis binarios con mejor ajuste.

Al comparar las reglas de Huron-Vidal y la RG2 observamos que para el ajuste de los sistemas binarios la primera muestra cierta superioridad, no así para la predicción de los ternarios como veremos a continuación.

En el análisis de los sistemas ternarios se repite el esquema, la predicción con la regla de tres parámetros fue mejor que la obtenida con la RG2 para todos los sistemas excepto para etil acetato - etanol - agua. Con respecto a la regla de Huron-Vidal encontramos también una clara ventaja a pesar de encontrar dos ternarios en los que esta última produce mejor resultado. Es interesante observar que cuando se comparan las reglas de dos parámetros entre sí, la RG2 resulta ser más confiable para la predicción de los sistemas isotérmicos y la de Huron-Vidal en el caso de los isobáricos.

Al analizar las tablas para el error porcentual encontramos ligeras modificaciones respecto a lo dicho para el error absoluto, pero las tendencias generales se mantienen. En el caso del error absoluto en la composición del vapor, el comportamiento es completamente similar al del error en la variable principal, ya sea la presión o la temperatura.

Con base en todo lo discutido previamente podemos decir que la nueva regla de

tres parámetros es más confiable que las propuestas por Panagiotopoulos - Reid, Stryjek - Vera, o Adachi - Sugie, tanto para el ajuste de los sistemas binarios como para la predicción de los ternarios.

En repetidas ocasiones a lo largo de este trabajo se ha comentado acerca de la importancia que reviste contar con una ecuación de estado que reproduzca de la manera más exacta la presión de vapor de los componentes puros que componen la mezcla. Normalmente el efecto de este factor es mejorar el ajuste en el caso de sistemas binarios y resulta interesante averiguar la magnitud del tal efecto en la predicción de sistemas multicomponentes. Con esta finalidad se estudió el comportamiento de las reglas RG2 y RG3 combinadas con una ecuación de estado que produce errores ligeramente menores que la ya estudiada PRSV, esta mejor ecuación es la propuesta por Stryjek y Vera (1986c) PRSV2.

Los resultados obtenidos con la ecuación PRSV2 para los 52 sistemas se reportan en las tablas (5.9 - 5.14), como se puede apreciar, con esta ecuación se obtiene cierta mejora para la mayoría de los sistemas binarios, sin embargo en el caso de los ternarios no es posible encontrar un mejoramiento sistemático en la predicción, lo que hace poco justificable el tener que incluir dos constantes empíricas adicionales por cada componente puro, como requiere la ecuación PRSV2. El comportamiento mostrado por los sistemas ternarios en este caso puede ser explicado tomando en cuenta que la magnitud de la mejora obtenida es lo suficientemente pequeña, para quedar oculta dentro del error experimental que presentan los datos.

### **5.3 Comparación de reglas con coeficientes de actividad**

Como explicamos al inicio del capítulo, los modelos de coeficiente de actividad seleccionados para este estudio fueron el de Wilson, el de NRTL fijando el parámetro de no aleatoriedad en 0.3 (NRTL2) y la versión con los tres parámetros ajustables (NRTL3). Los resultados obtenidos se muestran en las tablas (5.15 - 5.20).

Cuando comparamos los métodos de coeficiente de actividad entre sí podemos observar que para los sistemas binarios incluidos en este estudio el mejor método

de correlación es el de NRTL con tres parámetros, en segundo lugar tenemos la ecuación de Wilson que muestra un comportamiento bastante razonable y por último el método NRTL con  $\alpha = 0.3$ . Con relación a los ternarios, las mejores predicciones se obtuvieron con Wilson, seguido por NRTL en su versión de dos parámetros y las predicciones más pobres son las obtenidas usando el método NRTL con tres parámetros. A partir de estos resultados se puede obtener una conclusión de suma importancia, no siempre el método que produce el mejor ajuste de los sistemas binarios proporciona la mejor predicción para el ternario.

El análisis de mayor relevancia proviene de comparar los resultados derivados de las ecuaciones de estado con sus similares obtenidos usando coeficientes de actividad. Con este fin se compararon en primer término, los resultados obtenidos con la regla de tres parámetros y la ecuación PRSV, con los obtenidos usando los tres modelos de coeficiente de actividad propuestos. En este punto, para el ajuste de los sistemas binarios, el enfoque de coeficientes de actividad mostró ventaja sobre las ecuaciones cúbicas, como puede apreciarse en las tablas correspondientes, sin embargo es importante recordar que los modelos de coeficientes de actividad ajustan el valor de la presión de vapor de los componentes puros de manera que sean congruentes con cada conjunto de datos en particular y este hecho les brinda cierta ventaja sobre las ecuaciones de estado. Esta ventaja puede ser disminuida cuando se toman los resultados provenientes de una ecuación de estado que produce valores de mayor exactitud para la presión de vapor de los componentes puros como es la PRSV2.

Al comparar los resultados provenientes de combinar la ecuación PRSV2 con la regla de tres parámetros, tablas (5.9) y (5.10), con los obtenidos usando coeficientes de actividad, tablas (5.15) y (5.16), encontramos que la ecuación cúbica muestra mejor comportamiento que los modelos de Wilson y NRTL2 para la correlación de los sistemas binarios, y cuando se compara con el modelo NRTL3 encontramos comportamientos similares, la mitad de los sistemas binarios muestran el mejor ajuste al usar la ecuación de estado y la mitad restante cuando se usa el modelo NRTL3.

En el terreno de la predicción de ternarios, el modelo NRTL3 es el menos apro-

piado, por lo que haremos la comparación con el modelo de Wilson que es el mejor exponente de coeficientes de actividad. De los trece sistemas ternarios estudiados, seis mostraron la menor desviación al usar la nueva regla de tres parámetros y la ecuación cúbica, y los siete restantes cuando se usó el modelo de Wilson. Esta situación indica que ambos enfoques producen resultados de calidad similar y que no existe una ventaja sustancial cuando se usan métodos que involucran el uso de coeficientes de actividad para la fase líquida.

Como elemento adicional para completar el análisis, debemos recordar que además de la confiabilidad del modelo, la calidad de los datos experimentales juega un papel importante en los resultados finales. En este sentido, cuando observamos los resultados para el sistema heptano - propanol - clorobutano, es posible apreciar que la diferencia entre la predicción obtenida con el método de Wilson y la obtenida con la ecuación de estado es de un orden de magnitud para los tres niveles de temperatura. Este hecho plantea la pregunta: es un problema que se debe atribuir a la regla de mezclado o a la calidad de los datos experimentales? Al investigar sobre el origen de los datos se encontró que la composición reportada para la fase líquida no fue medida experimentalmente, sino calculada por un método indirecto en el cual se mide la composición global y la presión del sistema y posteriormente se reducen los datos usando la ecuación de Wilson (Vera, comunicación personal 1988). Como consecuencia de esta técnica los resultados presentan una desviación que favorece claramente al modelo de Wilson y explica la magnitud del error al aplicar la regla de mezclado.

Este hecho podría indicar que las ecuaciones de estado, en sus condiciones actuales presentan cierta ventaja sobre los métodos de coeficientes de actividad estudiados, sin embargo esta hipótesis debe probarse utilizando un mayor número de sistemas cuyos datos experimentales sean de alta confiabilidad.

## CONCLUSIONES

El area general en la que se desarrolló esta investigación corresponde a la termodinámica química, específicamente en el campo del equilibrio de fases. En la parte introductoria se enfatizó la importancia del equilibrio líquido-vapor como herramienta para el diseño de procesos de separación y en la primera parte se planteó de una manera clara y sintética el marco teórico en el que se desarrollan los modelos que permiten calcular condiciones de equilibrio con niveles de exactitud cada vez más altos.

Se analizaron las diferencias básicas entre el enfoque que usa una misma ecuación de estado para las dos fases y el que utiliza modelos distintos para la fase líquida y la vapor, así mismo se establecieron las razones por las que el primer enfoque ha venido ganando terreno y está desplazando a los coeficientes de actividad para cálculos que involucran soluciones de no-electrolitos.

Con relación a las ecuaciones de estado, se describieron los principales modelos cúbicos poniendo énfasis en su bondad para correlacionar la presión de vapor de los componentes puros. En este aspecto se destacan los avances realizados por Soave al correlacionar la presión de vapor de compuestos no polares, los de Mathias y Bazúa al extender su aplicabilidad a fluidos polares y los de Stryjek y Vera que logran resultados con errores porcentuales promedio inferiores a 1 % en todo el intervalo de temperatura para la mayoría de fluidos de interés industrial.

Se seleccionaron dos de las mejores ecuaciones cúbicas, con la finalidad de probar su desempeño en el campo de la predicción de sistemas multicomponentes, estas corresponden a las dos modificaciones de Stryjek y Vera (PRSV, PRSV2), que combinan las características relevantes de los modelos cúbicos exitosos e incorporan mejoras que permiten la descripción del equilibrio líquido - vapor de componentes puros con niveles de precisión apropiados para cualquier aplicación de tipo ingenieril.

En el campo de las reglas de mezclado es donde este trabajo realizó la contribución más importante. En este tema se describieron las ventajas y limitaciones de las prin-

cipales reglas existentes, con uno y dos parámetros ajustables. Así mismo se propusieron y probaron dos nuevas reglas que involucran el uso de dos y tres parámetros ajustables. La primera nos permitió reagrupar las reglas de dos parámetros propuestas por Panagiotopoulos-Reid, Stryjek-Vera y Adachi-Sugie en una expresión de mayor generalidad (RG2). Mediante este proceso fue posible demostrar que las tres reglas mencionadas son equivalentes para el tratamiento de sistemas binarios, mientras que para sistemas multicomponentes, sólo las de Panagiotopoulos-Reid y Adachi-Sugie son equivalentes entre sí y con la regla generalizada RG2. La de Stryjek-Vera produce errores elevados y no se considera aplicable para estos sistemas.

La regla de tres parámetros permitió obtener resultados de mayor exactitud que los de las reglas existentes, tanto para la correlación de los sistemas binarios como para la predicción de los ternarios. Con base en los resultados obtenidos se pudo establecer que para los sistemas estudiados, la regla más confiable en la correlación de los binarios es la de tres parámetros, seguida por la de Huron-Vidal y por último la RG2; y en el terreno de la predicción de sistemas ternarios, la más confiable es nuevamente la de tres parámetros seguida en este caso por la RG2 y en tercer término la de Huron-Vidal.

Se encontró también que el uso de una mejor ecuación de estado, en lo relativo al cálculo de la presión de vapor de los componentes puros como la PRSV2, no produce una mejora sistemática en la predicción de los sistemas ternarios, indicando que para los sistemas estudiados no se justifica el empleo de una ecuación cuya exactitud sea superior a la obtenida con modelos que incluyen un solo parámetro empírico, como la PRSV o la de Mathias.

En lo tocante a coeficientes de actividad se describieron algunos de los modelos utilizados con éxito y se seleccionaron para los cálculos aquellos que la literatura señala como altamente confiables. Estos fueron los de Wilson y NRTL con dos y tres parámetros. Al comparar estos métodos entre sí encontramos que en términos generales el modelo de Wilson muestra una confiabilidad superior a la del modelo NRTL, sin embargo para la correlación de sistemas binarios el modelo de NRTL con

tres parámetros mostró ser superior y paradójicamente, este mismo método resultó ser el peor en el terreno de la predicción de ternarios. De esta manera, el orden de confiabilidad encontrado es: para correlación de binarios, NRTL3 en primer lugar, seguido por Wilson y NRTL2 en tercera posición, mientras que en el aspecto de la predicción de ternarios el orden obtenido fue, Wilson en primero, NRTL2 en segundo y NRTL3 en tercero.

La comparación entre ecuaciones de estado y coeficientes de actividad mostró que ambos enfoques producen resultados similares, de exactitud razonable. Para la correlación de los binarios, el método NRTL3 y la regla de tres parámetros combinada con la ecuación PRSV2 mostraron comportamientos equivalentes. Para la predicción de los ternarios la ecuación de Wilson y la regla de tres parámetros combinada con cualquiera de las dos ecuaciones PRSV o PRSV2, mostraron de igual manera comportamientos similares.

Se mostró que con las reglas de mezclado desarrolladas es posible producir resultados tan buenos como los que se obtienen utilizando coeficientes de actividad y en algunos casos, incluyendo sistemas altamente no ideales como ( acetona - Etanol - Agua ) o ( Acetona - Cloroformo - Metanol ), resultados superiores. De esta manera se ha contribuido a dar un pequeño avance al conocimiento relativo al equilibrio de fases.

## RECOMENDACIONES

En las páginas anteriores hemos mencionado algunos de los desarrollos más importantes en temas relacionados con coeficientes de actividad y reglas de mezclado. Estos desarrollos han permitido establecer procedimientos confiables para la correlación, interpolación y predicción de condiciones de equilibrio, herramientas sumamente útiles en aplicaciones ingenieriles. Del esfuerzo destinado a estos desarrollos podemos obtener algunas recomendaciones de carácter general que se mencionan a continuación.

Quando se trabaja con ecuaciones de estado cúbicas, la descripción del equilibrio líquido-vapor en mezcla binarias o multicomponentes es, en general, sensible a la eficacia del modelo para correlacionar la presión de vapor de los componentes puros, por lo que este criterio es el determinante al seleccionar la ecuación; no obstante, desde el punto de vista ingenieril es conveniente recordar que el comportamiento volumétrico del modelo determina el valor de propiedades como densidad y entalpía, muy útiles en el diseño de equipo de separación. Debido a lo anterior, resulta conveniente emplear ecuaciones derivadas del modelo de Peng-Robinson (1976), o alguna otra, que para condiciones particulares muestre mejor desempeño volumétrico.

Con relación a las reglas de mezclado, podemos observar que la de Berthelot trabaja apropiadamente para moléculas de estructura química muy parecida y de tamaño similar, debido a estas restricciones se considera de interés fundamentalmente académico y no es recomendable para aplicaciones ingenieriles.

La regla clásica, que emplea un parámetro de interacción binaria  $k_{ij}$ , se recomienda para la correlación y predicción de sistemas formados por moléculas no polares cuyos tamaños no difieran demasiado.

Dentro del conjunto de reglas con dos parámetros, se recomienda el uso de cualquiera de las tres que producen resultados equivalentes, es decir, Adachi-Sugie, Panagiotopoulos-Reid o la generalizada de dos parámetros (RG2). Las tres pueden usarse confiablemente, no obstante, el uso de la regla RG2 presenta ligeras ventajas

que se deben aprovechar.

La regla generalizada de tres parámetros (RG3) ha mostrado un comportamiento superior al de las reglas con dos parámetros, tanto para la correlación como para la predicción de sistemas convencionales. En consecuencia se recomienda para este tipo de tarea, sin importar mucho el grado de polaridad o la asimetría de los componentes que forman la mezcla.

Para métodos que utilizan coeficientes de actividad se recomienda el modelo de Wilson, tanto para correlación como para predicción. Se recomienda evitar el uso del modelo NRTL con tres parámetros en el proceso de predicción, su uso es más apropiado fijando el valor del parámetro de no aleatoriedad alrededor de 0.3, de acuerdo a los criterios que reporta la literatura.

Para la interpolación entre distintos niveles de temperatura se recomienda calcular el valor de los parámetros incluidos en las reglas de mezclado RG2 y RG3 mediante una función lineal de la temperatura, en el intervalo de temperaturas bajas y moderadas. El comportamiento de las reglas no se estudió en la zona crítica de las mezclas, por lo que sería conveniente analizar su comportamiento en esta región.

Por último, es conveniente recordar que el objetivo fundamental del proceso de investigación es la comprensión y explicación de los fenómenos, por lo que debemos buscar modelos que incorporen el conocimiento y las propiedades básicas de la materia; esto implica el desarrollo de ecuaciones de estado que eliminen, en la medida de lo posible, los parámetros empíricos asociados a los componentes puros y a las mezclas.

## APENDICE

**Tabla A.1**

**Propiedades críticas y factor acéntrico para los componentes puros**

No	Compuesto	$P_c$	$T_c$	$\omega$
1	Acetona	4696.0	508.10	0.30667
2	Acetonitrilo	4830.0	545.50	0.33710
3	Agua	22089.7	647.29	0.34380
4	Benceno	4898.0	562.16	0.20929
5	Clorobutano	3685.2	542.15	0.21800
6	Cloroformo	5471.6	536.40	0.21600
7	Ciclohexano	4075.0	553.64	0.20877
8	Dioxano	5208.1	587.95	0.28800
9	Etanol	6148.0	513.92	0.64439
10	Etil acetato	3830.1	523.25	0.36300
11	Heptano	2735.8	540.10	0.35022
12	Hexano	3012.4	507.30	0.30075
13	Metanol	8095.8	512.58	0.56533
14	Metil acetato	4691.4	506.85	0.32400
15	(1)-Propanol	5169.6	536.71	0.62013
16	(2)-propanol	4764.3	508.40	0.66372
17	Tetracloruro de carbono	4559.6	556.40	0.19400
18	Tolueno	4106.0	591.80	0.26323

$P_c$  = Presión crítica, kPa

$T_c$  = Temperatura crítica, K

$\omega$  = factor acéntrico

Fuente: Stryjek y Vera 1986a

Tabla A.2  
 Parámetros ajustables en las ecuaciones PRSV y PRSV2

No	Compuesto	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$
1	Acetona	-0.00888	0.2871	0.5370
2	Acetonitrilo	-0.13991	-0.3777	0.5220
3	Agua	-0.06635	0.0199	0.4430
4	Benceno	0.07019	0.7939	0.5230
5	Clorobutano	0.15951	0.3189	0.5350
6	Cloroformo	0.02899	0.4401	0.5246
7	Ciclohexano	0.07023	0.6146	0.53
8	Dioxano	-0.02643	1.5019	0.5226
9	Etanol	-0.03374	-2.6846	0.5920
10	Etil acetato	0.06464	0.47	0.57
11	Heptano	0.04648	0.9331	0.4960
12	Hexano	0.05104	0.8634	0.46
13	Metanol	-0.16816	-1.34	0.588
14	Metil acetato	-0.06791	0.18	0.56
15	(1)-Propanol	0.21419	-0.5548	0.5673
16	(2)-propanol	0.23264	-3.5578	0.6520
17	Tetracloruro de carbono	0.05212	0.55	0.539
18	Tolueno	0.03849	0.5261	0.51

Fuente: Stryjek y Vera 1986c

**Tabla A.3**  
**Valores para las constantes de Antoine**

No	Compuesto	A	B	C
1	Acetona	7.11714	1210.595	229.664
2	Acetonitrilo	7.33986	1482.290	250.523
3	Agua	8.07131	1730.630	233.426
4	Benceno	6.87987	1196.760	219.161
5	Clorobutano	6.83694	1173.790	218.126
6	Cloroformo	6.95465	1170.966	226.232
7	Ciclohexano	6.85146	1206.470	223.136
8	Dioxano	7.43155	1554.679	240.337
9	Etanol	8.11220	1592.864	226.184
10	Etil acetato	7.10179	1244.950	217.881
11	Heptano	6.89386	1264.370	216.640
12	Hexano	6.91058	1189.640	226.280
13	Metanol	8.08124	1582.270	239.726
14	Metil acetato	7.06524	1157.630	219.726
15	(1)-Propanol	8.37895	1788.020	227.438
16	(2)-propanol	8.87829	2010.330	252.636
17	Tetracloruro de carbono	6.84083	1177.910	220.576
18	Tolueno	6.95087	1342.310	219.187

Tabla A.4  
Constantes de interacción para las  
reglas de mezclado RG2 y RG3

No	Sistema	RG2		RG3		
		$k_{ij}$	$k_{ji}$	$k_{ij}$	$k_{ji}$	$\ell_{ij}$
21	Acetona-acetonitrilo	0.0003	-0.001	-0.002	-0.003	0.004
1	Acetona-agua	-0.119	-0.266	-0.123	-0.267	0.004
25	Acetona-cloroformo	-0.054	-0.068	-0.049	-0.064	-0.010
2	Acetona-etanol	0.031	0.021	0.032	0.023	-0.004
26	Acetona-metanol	0.013	-0.013	0.012	-0.013	0.001
22	Acetona-metil acetato	0.008	0.015	0.013	0.021	-0.012
23	Acetonitrilo-metil acet.	0.016	0.024	0.019	0.028	-0.008
29	Benceno-hexano	0.013	0.019	0.017	0.024	-0.010
30	Benceno-ciclohexano	0.024	0.025	0.024	0.025	0.000
5	Clorobutano-heptano	0.016	0.026	0.018	0.029	-0.003
6	Clorobutano-propanol	0.085	0.026	0.108	0.034	-0.032
27	Cloroformo-metanol	0.116	0.009	0.127	0.019	-0.023
18	Dioxano-agua	-0.051	-0.207	-0.051	-0.207	0.001
17	Dioxano-etanol	0.052	0.044	0.052	0.044	0.000
3	Etanol-agua	-0.072	-0.122	-0.082	-0.126	0.017
34	Etanol-agua	-0.067	-0.114	-0.078	-0.118	-0.015
33	Etanol-etil acetato	0.016	0.050	0.014	0.048	0.004
35	Etil acetato-agua	-0.019	-0.319	0.003	-0.319	-0.253
7	Heptano-propanol	0.097	0.005	0.145	0.017	-0.059
31	Hexano-ciclohexano	0.001	-0.002	0.006	0.002	-0.009

RG2 = Regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Regla generalizada de tres parámetros

**Tabla A.5**  
**Caracterización de sistemas isotérmicos complementarios**

No	Sistema	T/°C	NP	Vap	Referencia
53	Acetonitrilo-etanol	20.0	9	no	Gmehling et al. 1-2a p 296
54	Agua-acido acético	69.7	13	si	Gmehling et al. 1-1a p 93
55	Agua-piridina	25.0	12	no	Gmehling et al. 1-1a p 362
56	Ciclohexano-etanol	50.0	7	si	Gmehling et al. 1-2a p 428
57	Cloroformo-etanol	55.0	8	si	Gmehling et al. 1-2a p 289
58	Cloroformo-metanol	35.0	19	si	Gmehling et al. 1-2a p 17
59	Dietil eter-etanol	10.0	19	si	Gmehling et al. 1-2a p 371
60	Etanol-benceno	45.0	12	si	Gmehling et al. 1-2a p 398
61	Etanol-butanona	55.0	14	si	Gmehling et al. 1-2a p 344
62	Etanol-1,2dicloro etano	50.0	10	si	Gmehling et al. 1-2a p 304
63	Etanol-tetraetil silano	20.0	7	si	Gmehling et al. 1-2a p 505
64	Etanol-trietilamina	35.0	12	no	Gmehling et al. 1-2a p 464
65	Freón 113-acetona	35.0	34	si	Fenclová (1991)
66	Freón-diisopropil eter	35.0	20	si	Fenclová (1991)
67	Freón-halotano	35.0	28	si	Fenclová (1990)
68	Freón-hexano	35.0	22	si	Fenclová (1991)
69	Freón-metilacetato	35.0	19	si	Fenclová (1991)
70	Freón-tetrahidrofurano	35.0	19	si	Fenclová (1991)
71	Halotano-acetona	35.0	24	si	Costas M. (Comunic. personal)
72	Halotano-hexano	35.0	15	si	Costas M. (Comunic. personal)
73	Halotano-metanol	30.0	10	si	Gmehling et al. 1-2a p 38
74	Halotano-metilacetato	35.0	21	si	Costas M. (Comunic. personal)
75	Halot.-metilterbutileter	35.0	21	si	Costas M. (Comunic. personal)
76	Halot.-tetrahidrofurano	35.0	19	si	Costas M. (Comunic. personal)
77	Metanol-acetonitrilo	30.0	10	si	Gmehling et al. 1-2a p 43
78	Metanol-ac. propiónico	25.0	18	no	Gmehling et al. 1-2a p 106
79	Metanol-1,2dicloro etano	40.0	11	si	Gmehling et al. 1-2a p 45
80	Metanol-piridina	25.0	12	no	Gmehling et al. 1-2a p 180
81	Metilformato-metanol	25.0	15	si	Gmehling et al. 1-2a p 49
82	Propanol-decano	95.0	95	si	Gmehling et al. 1-2a p 685

NP= Número de puntos o datos experimentales

T= Temperatura

Vap= Indica si los datos experimentales reportan la composición del vapor

Tabla A.6  
Error absoluto en la presión,  $\Delta P$ /kPa, para diferentes  
reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
53	Acetonitrilo-etanol	0.087	0.093	0.070	0.28	0.29	0.19
54	Agua-acido acético	0.133	0.063	0.037	0.28	0.10	0.08
55	Agua-piridina	0.036	0.028	0.014	0.07	0.05	0.03
56	Ciclohexano-etanol	0.360	0.340	0.132	0.86	1.07	0.23
57	Cloroformo-etanol	0.331	0.120	0.095	0.56	0.27	0.19
58	Cloroformo-metanol	0.275	0.248	0.104	0.58	0.97	0.49
59	Dietil eter-etanol	0.371	0.327	0.139	1.85	0.61	0.30
60	Etanol-benceno	0.300	0.614	0.272	0.76	1.89	0.68
61	Etanol-butanona	0.284	0.288	0.155	0.57	0.62	0.42
62	Etanol-1,2dicloro etano	0.123	0.333	0.102	0.30	0.90	0.22
63	Etanol-tetraetil silano	0.156	0.378	0.136	0.22	0.67	0.24
64	Etanol-trietilamina	0.040	0.034	0.032	0.15	0.11	0.11
65	Freón-acetona	0.153	0.202	0.044	0.37	0.49	0.16
66	Freón-diisopropil eter	0.358	0.349	0.329	2.32	2.27	2.26
67	Freón-halotano	0.015	0.015	0.015	0.08	0.08	0.08
68	Freón-hexano	0.143	0.142	0.104	0.46	0.46	0.46
69	Freón-metilacetato	0.068	0.070	0.016	0.13	0.13	0.06
70	Freón-tetrahidrofurano	0.023	0.020	0.017	0.05	0.05	0.03
71	Halotano-acetona	0.264	0.208	0.054	0.60	0.53	0.17
72	Halotano-hexano	0.104	0.100	0.068	0.46	0.46	0.46
73	Halotano-metanol	0.431	0.579	0.328	1.00	1.30	0.53
74	Halotano-metilacetato	0.219	0.160	0.092	0.56	0.44	0.17
75	Halot.-metiliterbutileter	0.263	0.233	0.027	0.71	0.62	0.06
76	Halot.-tetrahidrofurano	0.266	0.236	0.040	0.78	0.70	0.17
77	Metanol-acetonitrilo	0.329	0.330	0.287	1.44	1.44	1.44
78	Metanol-ac. propiónico	0.057	0.185	0.055	0.24	0.61	0.13
79	Metanol-1,2dicloro etano	0.221	0.147	0.147	0.65	0.39	0.37
80	Metanol-piridina	0.060	0.053	0.021	0.19	0.17	0.09
81	Metilformato-metanol	0.564	0.816	0.353	1.42	1.68	1.16
82	Propanol-decano	0.463	0.563	0.504	1.48	1.47	1.55

$$\text{Error Absoluto} = |P_{calc} - P_{exp}|$$

$$\text{Error Promedio} = \sum |P_{calc} - P_{exp}| / NP$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

**Tabla A.7**  
**Error porcentual en la presión para diferentes reglas de**  
**mezclado en combinación con la ecuación PRSV**

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
53	Acetonitrilo-etanol	0.936	0.992	0.751	2.75	2.91	1.74
54	Agua-acido acético	0.510	0.246	0.151	0.94	0.43	0.43
55	Agua-piridina	0.984	0.765	0.414	2.01	1.56	1.23
56	Ciclohexano-etanol	0.692	0.660	0.276	1.55	1.92	0.54
57	Cloroformo-etanol	0.574	0.219	0.180	1.30	0.67	0.46
58	Cloroformo-metanol	0.657	0.567	0.234	1.88	2.13	1.08
59	Dietyl eter-etanol	1.210	1.170	0.593	4.86	1.76	1.82
60	Etanol-benceno	0.800	1.660	0.729	2.11	5.24	1.87
61	Etanol-butanona	0.613	0.620	0.327	1.21	1.32	0.94
62	Etanol-1,2dicloro etano	0.306	0.835	0.250	0.82	2.46	0.60
63	Etanol-tetraetil silano	3.190	7.680	2.860	4.48	12.5	5.20
64	Etanol-trietilamina	0.271	0.234	0.223	1.05	0.77	0.77
65	Freón-acetona	0.236	0.311	0.068	0.54	0.70	0.23
66	Freón-diisopropil eter	0.874	0.863	0.831	6.40	6.30	6.26
67	Freón-halotano	0.023	0.023	0.023	0.13	0.13	0.12
68	Freón-hexano	0.352	0.351	0.264	1.50	1.50	1.50
69	Freón-metilacetato	0.113	0.115	0.025	0.19	0.20	0.09
70	Freón-tetrahidrofurano	0.047	0.041	0.035	0.11	0.10	0.10
71	Halotano-acetona	0.598	0.466	0.117	1.28	1.13	0.29
72	Halotano-hexano	0.240	0.234	0.168	1.50	1.50	1.50
73	Halotano-metanol	1.070	1.213	0.709	3.82	2.44	0.99
74	Halotano-metilacetato	0.514	0.368	0.208	1.18	0.93	0.34
75	Halot.-metilterbutileter	0.615	0.546	0.060	1.54	1.33	0.12
76	Halot.-tetrahidrofurano	0.766	0.677	0.101	1.67	1.50	0.29
77	Metanol-acetonitrilo	1.900	1.900	1.700	10.7	10.8	10.8
78	Metanol-ac. propiónico	0.664	2.520	0.681	2.04	6.55	2.01
79	Metanol-1,2dicloro etano	0.549	0.373	0.372	1.60	0.96	0.92
80	Metanol-piridina	0.840	0.612	0.346	3.03	1.50	0.83
81	Metilformato-metanol	0.876	1.270	0.566	1.82	2.15	1.49
82	Propanol-decano	0.689	0.909	0.753	1.88	2.42	2.13

$$\text{Error porcentual} = \frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}}{P_{\text{real}}} 100$$

$$\text{Error porcentual promedio} = \frac{1}{N} \sum \frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{real}}}{P_{\text{real}}} 100$$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

Tabla A.8  
Error absoluto en la composición,  $\Delta y$ , para diferentes  
reglas de mezclado en combinación con la ecuación PRSV

No	Sistema	Error Promedio			Error Máximo		
		HV	RG2	RG3	HV	RG2	RG3
53	Acetonitrilo-etanol	—	—	—	—	—	—
54	Agua-acido acético	0.0209	0.0194	0.0186	0.065	0.060	0.056
55	Agua-piridina	—	—	—	—	—	—
56	Ciclohexano-etanol	0.0337	0.0112	0.0110	0.106	0.038	0.025
57	Cloroformo-etanol	0.0067	0.0037	0.0029	0.012	0.007	0.007
58	Cloroformo-metanol	0.0077	0.0084	0.0041	0.016	0.015	0.010
59	Dietyl eter-etanol	0.0056	0.0045	0.0046	0.030	0.021	0.028
60	Etanol-benceno	0.0082	0.0158	0.0081	0.015	0.034	0.013
61	Etanol-butanona	0.0089	0.0089	0.0090	0.017	0.017	0.021
62	Etanol-1,2dicloro etano	0.0097	0.0124	0.0092	0.022	0.024	0.023
63	Etanol-tetraetil silano	0.0098	0.0175	0.0095	0.017	0.030	0.017
64	Etanol-trietilamina	—	—	—	—	—	—
65	Freón-acetona	0.0031	0.0039	0.0016	0.007	0.009	0.003
66	Freón-diisopropil eter	0.0047	0.0051	0.0052	0.008	0.010	0.011
67	Freón-halotano	0.0003	0.0003	0.0003	0.001	0.001	0.001
68	Freón-hexano	0.0034	0.0033	0.0032	0.010	0.010	0.011
69	Freón-metilacetato	0.0014	0.0014	0.0005	0.004	0.004	0.001
70	Freón-tetrahidrofurano	0.0007	0.0006	0.0005	0.002	0.002	0.002
71	Halotano-acetona	0.0034	0.0025	0.0020	0.010	0.007	0.005
72	Halotano-hexano	0.0035	0.0035	0.0029	0.010	0.010	0.010
73	Halotano-metanol	0.0119	0.0120	0.0105	0.062	0.032	0.043
74	Halotano-metilacetato	0.0033	0.0022	0.0024	0.011	0.007	0.005
75	Halot.-metiltterbutileter	0.0047	0.0041	0.0011	0.012	0.011	0.003
76	Halot.-tetrahidrofurano	0.0066	0.0056	0.0021	0.020	0.017	0.005
77	Metanol-acetonitrilo	0.0116	0.0114	0.0149	0.040	0.040	0.052
78	Metanol.-ac. propiónico	—	—	—	—	—	—
79	Metanol-1,2dicloro etano	0.0093	0.0076	0.0076	0.024	0.016	0.016
80	Metanol-piridina	—	—	—	—	—	—
81	Metilformato-metanol	0.0076	0.0073	0.0079	0.018	0.018	0.019
82	Propanol-decano	0.0063	0.0060	0.0063	0.036	0.032	0.035

Error Absoluto =  $|y_{calc} - y_{exp}|$

Error Promedio =  $\sum |y_{calc} - y_{exp}| / NP$

HV = Error obtenido aplicando la regla de Huron y Vidal

RG2 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de dos parámetros

RG3 = Error obtenido aplicando la regla generalizada de tres parámetros

## BIBLIOGRAFIA

1. Abbott M.M.  
Cubic equations of state: An interpretative review, en: Chao, K. G. and R. L. Robinson (Editors) Equations of state in engineering and research, pag 47-70  
American Chemical Society, Washington, D.C. (1979)
2. Adachi Y. and C. Y. Lu  
Simplest equation of state for V-L equilibrium calculations: A modification of the Van Der Waals equation  
AIChE J. 30: 991-993 (1984)
3. Adachi Y. and H. Sugie  
A new mixing rule — modified conventional mixing rule  
Fluid Phase Equilibria 28: 103-118 (1986)
4. Ashraf, F.A. and J. H. Vera  
Vapor-liquid equilibria for the ternary system n-heptane/ n-propanol/ 1-chloro-butane and its constituent binaries at 318.15 K and 338.15 K  
Can J Chem Eng 59: 89-95 (1981)
5. Balcazar-Ortiz M., R. B. Patel, M. M. Abbot and H. C. Van Ness  
Excess thermodynamic functions for ternary systems 5. Total pressure data and  $G^E$  for 1,4-dioxane/ethanol/water at 50°C  
J Chem Eng Data 24: 133-135(1979)
6. Bazúa R. E.  
Cubic Equation of State for Mixtures Containing Polar Compounds.  
En Newman S. A., Chemical Engineering Thermodynamics, Ann Arbor Science, Ann Arbor Michigan, pp 195 - 209 (1982).
7. Benedict M., G. B. Webb and L. C. Rubin  
An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures.

- J Chem Phys 8: 334-345 (1940); 10: 747-758 (1942)
8. Chaudhry M. M., H. C. Van Ness, and M. M. Abbot.  
Excess thermodynamic functions for ternary systems 6. Total pressure data and  $G^E$  for acetone/ethanol/water at 50°C  
J Chem Eng Data 25: 254-257(1980)
9. Di Elsi D. P., R. B. Patel, M. M. Abbot and H. C. Van Ness  
Excess thermodynamic functions for ternary systems 3. Total pressure data and  $G^E$  for acetone/acetonitrile/ methyl acetate at 50°C  
J Chem Eng Data 23: 242-245(1978)
10. Fenclová D. and Dohnal V.  
(Vapour + liquid) equilibria and excess molar volumes of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (freon 113) + an oxygenated solvent or n-hexane  
J Chem Thermod. 23: 911-921(1991)
11. Fenclová D. and Dohnal V.  
(Vapour + liquid) equilibria and limiting activity coefficients for the three binary mixtures formed from freon 113, halothane and isohalothane.  
J Chem Thermod. 22: 219-224(1990)
12. Gmehling J., U. Onken and W. Arlt  
Vapor-liquid equilibrium data collection  
DECHEMA, Frankfurt/Main (1977-1984)
13. Goral, M., G. Kolasinska, P. Oracz and S. Waricha  
Vapor-liquid equilibria II. The ternary system methanol/chloroform/ acetone at 313.15 K and 323.15 K  
Fluid Phase Equilibria 23: 89-116 (1985)
14. Hiranuma M.  
A new expression similar to the three parameter Wilson equation  
Ind Eng Chem Fund 13: 219-222 (1974)

15. Horvath A. L.  
Redlich-Kwong equation of state: Review for chemical engineering calculations  
Chem Eng Science 29:1334-1338 (1974)
16. Huron M. J. and J. Vidal  
New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures  
Fluid Phase Equilibria 3: 255-271(1979)
17. Lin C. T. and T. E. Daubert  
Estimation of partial molar volume and fugacity coefficients in mixtures from the Soave and Peng-Robinson equations of state  
Ind Eng Chem Proc Des Dev 19: 51-59 (1980)
18. Martin J.J.  
Cubic Equations of State - wick?  
Ind Eng Chem Fundamentals 18: 81-97 (1979)
19. Mathias P. M.  
A Versatile Phase Equilibrium Equation of State  
Ind Eng Chem Proc Des Dev 22: 385-391 (1983)
20. Nagata I., M. Nagashima and M. Ogura  
A comment on an extended form of the Wilson equation to correlation of partially miscible systems  
J Chem Eng Japan 8: 406-408 (1975)
21. Panagiotopoulos, A. Z. and R. C. Reid, 1985.  
A new mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems.  
ACS Symp. Ser., 300: 571-582 (1986)
22. Peng D. Y. and D. B. Robinson  
A new two-constant equation of state  
Ind Eng Chem Fund 15: 59-64(1976)

23. Prausnitz J. M., R.N. Lichtenthaler and E. G. de Azevedo  
Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria.  
Prentice Hall, New Jersey (1986)
24. Redlich O. and A. T. Kister  
Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions  
Ind. Eng. Chem. 40(2): 345-348(1948)
25. Redlich O. and J. N. S. Kwong  
On the thermodynamics of solutions V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions  
Chem Review 44: 233(1949)
26. Renon H. and J. M. Prausnitz  
Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures.  
AIChE J 14: 135-144(1968)
27. Sandoval R., Wilczek-Vera G. and Vera J.H.  
Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state  
Fluid Phase Equilibria 52: 119-126(1989)
28. Sayegh S. G., J. H. Vera and G. A. Ratcliff  
Vapor-liquid equilibria for the ternary system n-heptane/ n-propanol/ 1-chlorobutane and its constituent binaries at 298.15 K  
Can J Chem Eng 57: 513-519(1979)
29. Scott R. L.  
Corresponding states treatment of nonelectrolyte solutions  
J Chem. Phys. 25(2): 193-205 (1956)
30. Soave G.  
Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.  
Chem Eng Science 27: 1197-1203 (1972)

31. Starling K. E.  
Thermo Data refined for LPG part 1: Equation of state and computer prediction.  
Hydrocarbon Processing 50: 101-104 (1970)
32. Starling K.E.  
Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems  
Gulf Publishing Co. Houston (1973)
33. Stryjek, R. and J. H. Vera, 1986  
a) PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures, Can J Chem Eng 64: 323-333.  
b) PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures Can J Chem Eng 64: 334-340.  
c) PRSV2: A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculations, Can J Chem Eng 64: 820-826.
34. Schwartzentruber J. and Renon H.  
Extension of UNIFAC to high pressures and temperatures by the use of a cubic equation of state.  
IEC Research 28: 1049-1055 (1989)
35. Schwartzentruber J. and Renon H.  
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: 99-110 (1991)
36. Tochigi, K., T. Hiaki and K. Kojima  
Vapor-liquid equilibria for the system acetone/chloroform/methanol at 1 atm CODATA/ Symp. on phase equilibria in multicomponent systems, Warsaw May 9-12(1984)
37. Tsuboka T. and T. Katayama  
Modified Wilson equation for V-L and L-L equilibria  
J Chem Eng Japan 8: 181-187 (1975)

38. Whiting W. B. and J. M. Prausnitz  
Equation of state for strongly nonideal fluid mixtures: Application of the local composition concept  
Fluid Phase Equilibria 9:119-147(1982)
39. Wilczek-Vera G. and J. H. Vera  
A comparative study of mixing rules for cubic equations of state  
Fluid Phase Equilibria 37: 241-253.
40. Wilson, G. M.  
Vapor-liquid Equilibrium XI. A new expression for the excess free energy of mixing  
J Am Chem Soc 86:127-130(1964)
41. Wilson G. M.  
Vapor-liquid equilibria correlation by means of a modified Redlich-Kwong equation of state  
Adv. Cryog. Eng. 9: 168 (1964)
42. Won K. W.  
Thermodynamic calculation of supercritical-fluid equilibria: New mixing rules for equations of state.  
Fluid Phase Equilibria 10: 191-210 (1983)
43. Zudkevitch D. and J. Joffe  
Correlation and prediction of V-L equilibria with the Redlich-Kwong equation of state.  
AIChE J. 16: 112-119 (1970)