

151  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

ESTUDIO COMPARATIVO DE ALGUNAS REGLAS  
DE MEZCLADO PARA ECUACIONES DE ESTADO  
CUBICAS EN LA PREDICION DE EQUILIBRIO  
LIQUIDO-VAPOR MULTICOMPONENTE

T E S I S  
Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a

MANUEL SOLORZANO ZAVALA



México, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## CONTENIDO

1: Introducción.	1
2: Equilibrio líquido-vapor y ecuaciones de estado cúbicas.	3
El equilibrio líquido-vapor (ELV).	3
Ecuaciones de estado cúbicas.	8
3. Reglas de mezclado.	13
Generalidades.	13
Problemas de las reglas de mezclado.	15
Principales reglas de mezclado.	18
4. Ajuste de parámetros y criterios para comparar las reglas de mezclado.	24
Elección de datos experimentales.	24
Elaboración de los programas de optimización y de comparación.	28
5. Análisis de resultados.	31
Tabla de errores máximos.	31
Reglas de mezclado simples.	35
Reglas de mezclado con modelo de energía de Gibbs.	35
Las mejores reglas de mezclado.	36
Observaciones generales.	37
Gráficas de equilibrio para la mejor regla.	39
6. Conclusiones y recomendaciones.	49
Apéndice A: Parámetros y errores.	52
Apéndice B: Derivadas parciales.	69
Apéndice C: Nomenclatura.	74
Bibliografía.	77

## 1: INTRODUCCIÓN

Las ecuaciones de estado son una forma conveniente de representar el comportamiento PVT de los fluidos. A partir de un número pequeño de parámetros se puede calcular con ellas mucha información dependiente del estado de un fluido en una enorme diversidad de circunstancias. Esta representación, sin embargo, no es perfecta. Los datos obtenidos por medio de ecuaciones de estado presentan diferencias respecto a la realidad, entendiéndose como "realidad" a la información obtenida experimentalmente. Por ello se han dedicado esfuerzos a mejorar las ecuaciones, procurando tener el mínimo error posible.

En este trabajo se estudia la ecuación de estado de Peng y Robinson como representativa de las ecuaciones de estado cúbicas. En particular, interesa conocer la capacidad predictiva de la ecuación del equilibrio de fases líquido-vapor. Para sustancias puras se obtienen resultados aceptables para fines prácticos, pero para mezclas los resultados en ocasiones se desvían considerablemente de los experimentales. Con miras a corregir estas desviaciones se han ideado diferentes formas de "mezclar" las propiedades de las sustancias puras y se han añadido parámetros por parejas de sustancias (parámetros binarios). Cada una de estas reglas de mezclado tiene sus virtudes y sus defectos. El objetivo principal de este trabajo es comparar el desempeño de algunas de estas reglas.

Los trabajos que se han realizado anteriormente en este sentido se dedicaban exclusivamente a mezclas binarias. Sin embargo, en un número importante de aplicaciones se utilizan multicomponentes. Se ha planteado como deseable el que se pueda predecir el comportamiento de estas mezclas a partir de parámetros de componentes puros y, cuando más, de parámetros binarios. La idea es tener la seguridad (o al menos cierta confianza) de poder obtener buenos resultados en mezclas de tres o diez componentes sin tener más que el resultado de los experimentos con sustancias puras y mezclas binarias. Es por ello que en este estudio se ha considerado de capital importancia que una regla de mezclado pueda cumplir con este requerimiento.

Otra característica deseable en una ecuación de estado es la generalidad, es decir, que se pueda aplicar en la mayor diversidad de casos posible. Se ha observado que los mayores errores suelen ocurrir en mezclas que contienen compuestos polares, que forman puentes de hidrógeno, o en que las propiedades químicas o físicas de las sustancias son muy dispares. Por lo tanto, una regla será mejor si logra que la ecuación de estado prediga bien el equilibrio líquido-vapor en una mezcla así. Esto nos dará alguna confianza de que obtendremos resultados razonables cuando se aplique a otras mezclas.

Resulta difícil evaluar los méritos relativos de las diferentes reglas de mezclado de manera precisa y sistemática a partir de las publicaciones existentes, pues no hay un patrón de comparación que se utilice en forma corriente. Otro de nuestros propósitos ha sido presentar la mayoría de las reglas más populares a la luz de un común denominador para poder realizar una evaluación lo más justa posible. Así pues, se usan aquí los mismos compuestos y parámetros de compuestos puros para todos los casos; los parámetros binarios se ajustan con los mismos datos experimentales usando la misma rutina de optimización y la misma función objetivo; se emplea el mismo algoritmo para el cálculo del equilibrio líquido-vapor; y se comparan los resultados calculados con los mismos experimentos de multicomponentes.

## 2: EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

### El equilibrio líquido-vapor (ELV).

En termodinámica, un sistema se encuentra en equilibrio si ha llegado a un punto en el cual no sólo ya no ocurren cambios, sino también hay una estabilidad máxima y no existe tendencia macroscópica al cambio. Suponiendo un sistema de dos fases, una líquida y la otra vapor, llegará un momento en el cual no habrá transferencia neta de masa entre ellas, y su composición permanecerá constante. Entonces, dadas temperatura y presión uniformes en todo el sistema, se utiliza como criterio de equilibrio<sup>3,18</sup> que el potencial químico de cada componente sea igual en ambas fases. Matemáticamente,

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (1)$$

donde los superíndices indican la fase vapor y líquida respectivamente, y los subíndices se refieren al  $i$ -ésimo componente. El potencial químico del componente  $i$  en una mezcla se define en función de la energía de Gibbs como:

$$\mu_i \equiv \left[ \frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} = \bar{g}_i \quad (2)$$

El potencial químico es una magnitud difícil de relacionar con cantidades fácilmente mensurables. Por ésta y otras razones, no se utiliza directamente en los cálculos de equilibrio de fases. En vez, se utiliza la fugacidad, una cantidad con dimensiones de presión que se define como:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T = \text{cte.}) \quad (3)$$

El circunflejo sobre  $f$  significa la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla. De aquí se deriva un criterio de equilibrio de fases ampliamente utilizado, que es la igualdad de fugacidades:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (4)$$

Para gases ideales, la fugacidad de un componente en una mezcla gaseosa es su presión parcial:

$$d\mu_i^{\text{id}} = RT d \ln y_i P \quad (5)$$

(El superíndice  $gi$  indica que se refiere a un gas ideal). Restando las ecuaciones se obtiene:

$$d(\mu_i - \mu_i^{st}) = RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (6)$$

La resta en el lado izquierdo de la ecuación es lo que se llama una propiedad residual. Una propiedad residual describe la diferencia entre el valor real de una propiedad y su valor calculado como si se tratara de un gas ideal. Integrando y recordando la relación que existe entre el potencial químico y la energía de Gibbs (ecuación 2) obtenemos:

$$\frac{(\bar{g}_i - \bar{g}_i^{st})}{RT} = \frac{\bar{g}_i^R}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (7)$$

(Se puede demostrar que la constante de integración es cero<sup>18</sup>.) Este resultado es importante, pues el término del lado izquierdo, la energía residual parcial de Gibbs, se puede relacionar directamente con datos de presión, volumen y temperatura de los fluidos (datos *PVT*). Se tiene entonces ya la relación entre la fugacidad y cantidades mensurables, y por lo tanto, la posibilidad de calcular el equilibrio de fases. La ecuación resultante es:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_0^P \left( \left[ \frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} - 1 \right) \frac{dP}{P} \quad (8)$$

Se define al cociente en el miembro izquierdo de la ecuación como coeficiente de fugacidad:

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (9)$$

El coeficiente de fugacidad nos da la razón entre la fugacidad real del componente *i* en la mezcla y la que tendría como gas ideal. Así, por ejemplo, si se trata de un gas ideal, su coeficiente de fugacidad es la unidad, pues su fugacidad es su presión parcial. Entre mayor sea la no idealidad de la mezcla, mayor será la diferencia entre la unidad y el coeficiente de fugacidad de cada componente. Los datos experimentales se introducen en el lado derecho de la ecuación (8), ya sea directamente o con una expresión matemática que los represente (esto es, una ecuación de estado).

El uso de una ecuación de estado resulta conveniente si ésta es capaz de representar las propiedades del líquido y del vapor de forma aceptable. Ya que este no siempre es el caso y

muchas ecuaciones de estado son útiles sólo para gases, se han desarrollado otros métodos para estudiar las propiedades de los líquidos. Así, como contraparte de un gas ideal, se tiene el concepto de una solución ideal. En una solución ideal, las interacciones entre las moléculas son las mismas (o el promedio aritmético de las de los componentes puros), lo cual hace que estas soluciones tengan propiedades agradables. Por ejemplo, el volumen de una solución ideal se puede calcular multiplicando el volumen de cada componente por su fracción molar y sumando todos estos productos. La entalpía se obtiene de manera análoga. Si existen desviaciones respecto a este comportamiento ideal, se pueden estudiar mediante el concepto de propiedades en exceso.

Una propiedad en exceso se define como la diferencia entre el valor real de la propiedad en cuestión y el que se calcula considerando que se tiene una solución ideal. Es un concepto paralelo al de propiedad residual. Haciendo el desarrollo conceptual y matemático correspondiente, se llega a la siguiente ecuación<sup>18</sup>:

$$\frac{(\bar{g}_i - \bar{g}_i^a)}{RT} = \frac{\bar{g}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (10)$$

donde el superíndice *si* indica solución ideal y  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del *i*-ésimo componente. El coeficiente de actividad se define como

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (11)$$

donde  $f_i$  es la fugacidad del componente *i* puro. El coeficiente de actividad de cada componente se puede obtener a partir de datos experimentales de ELV; un valor unitario indica una solución ideal. La relación entre la energía de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad es la siguiente:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (12)$$

Para calcular los coeficientes de actividad se usan modelos de la energía de Gibbs en exceso, que es función de la composición, la presión, y la temperatura., y que también se puede obtener por vía experimental. Por lo general se desprecia la dependencia de la presión. Un modelo muy



utilizado es la expansión de Redlich-Kister, que para una mezcla binaria está dado por la siguiente ecuación:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (13)$$

$A, B, C$ , etc. son constantes de ajuste, y se toman cuantos términos se deseen o se necesiten. Su valor será diferente a diferentes temperaturas. Otro modelo es el de Van Laar:

$$g^E = \frac{ABx_1 x_2}{Ax_1 + Bx_2} \quad (14)$$

Sus constantes son también función de temperatura.

Ambos modelos dan resultados aceptables, pero se debe notar que están planteados para mezclas binarias. Se han sugerido formas de extender estas ecuaciones a mezclas multicomponentes. Una forma simple que no implica la adición de más parámetros<sup>14</sup> es suponer que para la mezcla multicomponente:

$$g^E = \sum_{\substack{\text{todas las} \\ \text{parejas}}} g_{ij}^E \quad (15)$$

Esta ecuación es la que se usará en este trabajo para calcular la energía de Gibbs en exceso dentro del contexto de las reglas de mezclado que la requieren (ver el capítulo sobre reglas de mezclado).

Dos modelos que están planteados para mezclas multicomponentes son el de Wilson

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

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT} \quad \text{para } i \neq j \quad (16a)$$

$$\Lambda_{ij} = 1 \quad \text{para } i = j \quad (16b)$$

y el modelo NRTL (*non random two liquids*)

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ik} x_k} \quad (17)$$

donde

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (17a)$$

$$\Delta g_{ij} = 0 \quad \text{para } i = j \quad (17b)$$

Para ambos modelos, los parámetros se obtienen a partir de datos de mezclas binarias, independientemente del número de componentes que exista en la mezcla.

Para obtener la expresión algebraica del coeficiente de actividad dado un modelo de energía de Gibbs en exceso, se aplica la ecuación (10); esto es, se toma la derivada de la ecuación de la energía de Gibbs en exceso total respecto al número de moles del  $i$ -ésimo componente manteniendo la presión, la temperatura, y el resto de moles constantes

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (18)$$

Cuando se calcula la fugacidad del líquido utilizando estos métodos de coeficiente de actividad y energía de Gibbs en exceso se dice que es un método dual para el cálculo de equilibrios, pues se requiere de un modelo diferente para calcular la fugacidad de la fase vapor. Por lo general, para esta última fase se utiliza alguna ecuación de estado como la del gas ideal o la virial. El equilibrio de fases se obtiene, desde luego, cuando la fugacidad de cada componente es igual en ambas fases.

Son diversas las aplicaciones industriales del ELV, por lo cual su estudio es de gran interés. Basta sólo mencionar operaciones de tal importancia como la destilación, la absorción de gases, la evaporación, y la recuperación de vapores, en cuyo diseño y operación interviene el conocimiento del ELV, para convencerse de ello<sup>3</sup>.

### Ecuaciones de estado cúbicas.

Una ecuación de estado es una relación matemática que describe el comportamiento presión-volumen-temperatura ( $PVT$ ) de los fluidos. Estas propiedades (al igual que muchas otras) las posee un fluido únicamente en función de su condición presente, de su estado, y no de cómo lo haya alcanzado o qué haya hecho antes; de ahí el nombre de ecuación de estado.

Se ha propuesto una gran cantidad de ecuaciones de estado; una de las más sencillas es la del gas ideal

$$PV = nRT \quad \text{ó} \quad Pv = RT \quad (19)$$

y sólo da buenos resultados con gases a presiones bajas y temperaturas altas. La ecuación de estado virial

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (20)$$

es una serie de potencias y los coeficientes  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , etc. reciben el nombre de segundo, tercer, cuarto, etc. coeficientes viriales, y son función del fluido y de la temperatura. Entre más términos de la serie se tomen, más exacta será la ecuación. Usualmente se trunca después del segundo coeficiente virial, lo cual es suficiente hasta presiones moderadas. Si sólo se toma el primer término, se tiene la ecuación del gas ideal. Al igual que ésta, la ecuación de estado virial sirve sólo para gases. Se le considera muy apropiada, pues está sustentada por la mecánica estadística y es, por lo tanto, teóricamente correcta<sup>18</sup>.

Existen también ecuaciones de estado que intentan reproducir tanto el comportamiento del vapor como el del líquido. La primera de ellas fue la de Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (21)$$

Las constantes  $a$  y  $b$  son diferentes para cada fluido; son siempre positivas, y si son cero, se obtiene la ecuación del gas ideal. La aproximación del gas ideal supone que las moléculas son puntuales, o que se puede despreciar su volumen en relación al volumen total ocupado por el fluido. También supone inexistente o despreciable la atracción entre las moléculas. En la ecuación de Van der Waals se toman en cuenta estos factores:  $a$  constituye una medida de las

fuerzas intermoleculares, y  $b$  el volumen efectivo de las moléculas en un mol de gas. Para sustancias puras, estas constantes se pueden estimar adecuadamente a partir de la temperatura y presión críticas del fluido:

$$a = \frac{27R^2T_c^3}{64P_c} \qquad b = \frac{RT_c}{8P_c} \qquad (21a)$$

La presión es una función cúbica del volumen molar, por lo que, dada una temperatura, a cada presión le corresponde uno o tres volúmenes molares, dependiendo del número de raíces reales que tenga el polinomio resultante. Si la temperatura es mayor que la temperatura crítica del fluido, sólo se tendrá un volumen molar real y positivo. A la temperatura crítica será lo mismo, salvo a la presión crítica, en donde se encuentran tres raíces reales, positivas, e iguales: el volumen crítico. Cuando la temperatura es menor a la temperatura crítica del fluido, a presiones bajas se obtienen tres raíces reales y positivas. La más pequeña corresponde al volumen molar de la fase líquida, y la más grande al de la fase vapor en equilibrio con la fase líquida. La raíz intermedia carece de significado físico.

La ecuación de Van der Waals es capaz de predecir el ELV y otros resultados de la no idealidad de los gases cualitativamente bien, pero no siempre cuantitativamente bien. Con el objeto de mejorarla, se le han hecho modificaciones empíricas, dando lugar a nuevas ecuaciones de estado. Una de ellas es la de Redlich-Kwong-Soave-Mathias (RKSM)<sup>10</sup>:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \qquad (22)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \qquad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \qquad (22a)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + m(1 - \sqrt{T_R}) - p(1 - T_R)(0.7 - T_R) \qquad (22b)$$

$$m = 0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2 \qquad (22c)$$

El parámetro  $\alpha$  ahora es función de la temperatura reducida y del factor acéntrico,  $\omega$ . (La temperatura reducida es el cociente de la temperatura de trabajo y la temperatura crítica:

$T_R = T/T_c$ ). A la temperatura crítica,  $\alpha$  equivale a la unidad y  $\alpha$  está dada solamente por una constante y las condiciones críticas.  $p$  es el parámetro polar, parámetro empírico que permite a la ecuación reproducir adecuadamente las presiones de vapor de los componentes polares.

Una modificación posterior de la ecuación de Van der Waals se llama ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)<sup>19</sup>:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (23)$$

$$a = 0.477235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (23a)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + [\kappa_0 + \kappa_1(1 + \sqrt{T_R})(0.7 - T_R)](1 - \sqrt{T_R}) \quad (23b)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (23c)$$

La dependencia de  $\alpha$  con la temperatura es idéntica a la que hay en la ecuación anterior. Además de la notación, la diferencia está en el signo del parámetro polar y en la función del factor acéntrico. Su predicción de volúmenes de líquidos es mejor que la de la ecuación RKSM.

Dado que presentan características muy similares y se les puede estudiar fácilmente en conjunto, a las ecuaciones que son como la de Van der Waals y sus derivadas se les ha dado el nombre genérico de ecuaciones de estado cúbicas. Una forma general es<sup>3,14</sup>:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (24)$$

Se observa que para la ecuación de Van der Waals  $u=w=0$ , para la ecuación RKSM  $u=1$  y  $w=0$ , y para la ecuación PRSV,  $u=2$  y  $w=-1$ . Existen ecuaciones de estado más complejas. Por ejemplo, hay ecuaciones que son de orden superior en el volumen y tienen un mayor número de parámetros. Las ecuaciones cúbicas tienen, sin embargo, varias ventajas que las hacen muy valiosas. Su manejo algebraico es relativamente sencillo, y su forma las hace fáciles de entender y estudiar. El hecho de que sean cúbicas permite un cálculo analítico del volumen y una fácil asignación de las raíces a cada fase. Como son sencillas, los cálculos en computadora son muy rápidos, y su programación no es tediosa. Por cada sustancia se

requiere un reducido número de parámetros (por ejemplo, para la ecuación de PRSV, se requiere solamente de la presión y temperatura críticas, del factor acéntrico, y del parámetro polar). Además, son ecuaciones de creciente generalidad, a diferencia de otras que son más exactas, pero que están limitadas a algunos compuestos, y en ocasiones a una sola sustancia. Todo esto, junto con el hecho de que para muchas circunstancias de uso común dan resultados razonables, ha determinado la gran aceptación de las ecuaciones de estado cúbicas.

Para calcular ELV con una ecuación cúbica de estado, se arregla la ecuación (8) a una forma de más fácil manejo y se substituye en ella la ecuación (24). El resultado es<sup>3</sup>:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z-B) + \frac{\partial nb}{\partial n_i} \left( \frac{Z-1}{b} \right) + \frac{A}{B} \left( \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} - \frac{1}{an} \frac{\partial an^2}{\partial n_i} \right) \cdot \frac{1}{\Delta} \ln \left[ \frac{2Z+B(u+\Delta)}{2Z+B(u-\Delta)} \right] \quad (25)$$

donde

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad \Delta = \sqrt{u^2 - 4w} \quad (25a)$$

Por ejemplo, para la ecuación PRSV ( $u=2$  y  $w=-1$ ):

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z-B) + \frac{\partial nb}{\partial n_i} \left( \frac{Z-1}{b} \right) + \frac{A}{B} \left( \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} - \frac{1}{an} \frac{\partial an^2}{\partial n_i} \right) \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{Z+B(1+2\sqrt{2})}{Z+B(1-2\sqrt{2})} \right] \quad (26)$$

Las dos expresiones anteriores sirven para calcular el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla. El del líquido se obtiene utilizando el factor de compresibilidad correspondiente al volumen molar más pequeño, y el del vapor, utilizando el que corresponde al volumen molar más grande. Si ambos son iguales, su fugacidad es la misma, y si esto se cumple para todos los componentes, el sistema ha alcanzado el equilibrio de fases. Este es, esencialmente, el método de cálculo de ELV utilizando ecuaciones de estado cúbicas.

Con el creciente poder de las computadoras, resulta cada vez más conveniente la simulación de operaciones unitarias y también de procesos industriales enteros. Un aspecto crucial de las simulaciones por computadora es el cálculo de propiedades termodinámicas y de

equilibrios de fases. Una buena ecuación de estado puede hacer con eficiencia estas tareas usando relativamente poca información adicional<sup>2,10,19</sup>. En lo referente a ELV, se compara favorablemente en muchos aspectos con los métodos duales. Estos últimos tienen como desventajas un mayor número de parámetros, una mala extrapolación de sus parámetros con la temperatura, el uso de estados estándar y condiciones de fase hipotéticas, y resultados anómalos en la región crítica, aparte del hecho de la mayor complejidad involucrada en el manejo de un modelo diferente para cada fase<sup>10,22</sup>. Su uso generalizado se debe, en parte, a deficiencias en las ecuaciones de estado tales como inadecuada predicción de equilibrio líquido-líquido y de ELV en situaciones altamente no ideales. Dado lo anterior, aparece razonable intentar mejorar las ecuaciones de estado con el fin de eliminar sus defectos, particularmente las ecuaciones cúbicas, que tienen las ventajas especiales mencionadas más arriba.

El trabajo realizado en este sentido ha logrado que para el ELV de sustancias puras el desempeño de las ecuaciones de estado cúbicas sea satisfactorio. Su aplicación a mezclas, sin embargo, se ha limitado generalmente a sistemas con componentes no polares o muy poco polares. Para extender su aplicación se ha trabajado en la manera de calcular los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación (24). Sobre esto se profundizará en el siguiente capítulo.

### 3: REGLAS DE MEZCLADO

#### Generalidades.

Las ecuaciones de estado cúbicas son aplicables tanto para fluidos puros como para mezclas. Los dos parámetros  $a$  y  $b$  se calculan como se indica en las ecuaciones (21a), (22a) o (23a) (o de una forma equivalente si se usa otra ecuación de estado cúbica) para una sustancia pura. Estas ecuaciones se originan en la consideración de que la isoterma crítica en un diagrama de presión contra volumen tiene un punto de inflexión en la presión crítica. En este lugar, el punto crítico, se obtiene las tres raíces iguales, el volumen crítico<sup>18</sup>. La expresión matemática de estas circunstancias es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c, P_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c, P_c} = 0 \quad (27)$$

Los resultados son prácticos, ya que no es necesario hacer ajuste alguno con los datos  $PVT$  y por lo general se conocen las condiciones críticas de las sustancias. Para mezclas, sin embargo, éste no es el caso, pues el punto crítico es función de la composición, al igual que las demás propiedades de la mezcla. La estrategia más comúnmente utilizada ha sido entonces promediar de alguna manera los parámetros  $a$  y  $b$  de cada componente puro para obtener los de la mezcla, con la esperanza de que el resultado sea representativo del comportamiento real del fluido. La receta para realizar este promedio recibe el nombre de regla de mezclado.

Una regla de mezclado dice cómo obtener un parámetro de mezcla  $Q$  en función de la composición y de los parámetros de componentes puros de acuerdo con<sup>14</sup>:

$$Q = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j Q_{ij} = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (28)$$

Los índices iguales se refieren al parámetro del componente puro;  $Q_{ij}$  se halla mediante una regla de combinación. Por ejemplo, si se puede utilizar la media aritmética,

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \quad (29)$$



o la media geométrica,

$$Q_{ij} = \sqrt{Q_i Q_j} \quad (30)$$

En ambos casos el cálculo de  $Q$  para la mezcla no requiere de ningún parámetro adicional, basta conocer los valores  $Q_i$  y  $Q_j$  de los componentes puros. Los parámetros de energía se suelen combinar de acuerdo con la ecuación (30), mientras que los parámetros de tamaño se suelen combinar usando la ecuación (29). Aplicando esto a las ecuaciones de estado cúbicas y substituyendo las ecuaciones (29) y (30) en la ecuación (28) se llega a:

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (31)$$

$$a = \left( \sum_i y_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (32)$$

Las ecuaciones (31) y (32) fueron las originalmente propuestas por Van der Waals para su ecuación. Para parejas de hidrocarburos semejantes se pueden usar estas ecuaciones con poco error, pero para otras mezclas esto no es suficiente. Se obtiene errores demasiado grandes si los compuestos son polares, o si presentan grandes diferencias químicas, esto es, elevada no idealidad. Se ha visto la necesidad de añadir nuevos parámetros, pero ya no de componentes puros, sino de parejas de componentes. Esto es, si mezclo A y B, requeriré de un parámetro característico de estos dos componentes, aunque independiente de las proporciones en que los mezcle; la pareja A y C tendrá su propio parámetro, al igual que B y C. Estos parámetros reciben el nombre de parámetros de interacción binaria, pues son el resultado de una interacción entre los compuestos que no está considerada en las propiedades de cada uno por separado. Los parámetros de interacción son adiciones empíricas, y se obtienen de regresiones a partir de tabulaciones de datos experimentales de ELV binario de la mezcla en consideración. Su introducción en el parámetro  $a$  da como resultado:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

y substituyendo en la ecuación (28) aplicada a la constante  $a$  se obtiene:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (33)$$

donde  $k_y$  es el parámetro binario. Obviamente,  $k_{ii} = k_{jj} = 0$ , pues no se aplican a componentes puros; además,  $k_{ij} = k_{ji}$ . A esta regla de mezclado a veces se le da el nombre de regla "clásica". Para una mezcla de  $n$  componentes, se requerirán  $n(n-1)/2$  parámetros binarios. Con esta modificación ya se obtienen resultados aceptables en mezclas de hidrocarburos, y en general en mezclas de compuestos no polares. De hecho, algunos simuladores de proceso comerciales la utilizan. Para  $b$  se usa la ecuación (31). Aparentemente el parámetro de energía es el de mayor peso en la bondad de ajuste de los datos ELV, por lo cual la gran mayoría de los esfuerzos se ha centrado en la obtención de una regla de mezclado apropiada para  $a$ , más que para  $b$ .

Se ha querido extender la aplicación de las ecuaciones de estado cúbicas a cualquier tipo de mezcla variando la forma de promediar la  $a$  e introduciendo diferentes parámetros de interacción binaria. Parte de la idea es también predecir ELV de mezclas multicomponentes sin la introducción de parámetros ternarios, cuaternarios, etc. Esto significa que una vez obtenidos los parámetros binarios, ya no se necesitará de información adicional para calcular equilibrios de mezclas complejas.

#### **Problemas de las reglas de mezclado.**

En prácticamente todas las reglas de mezclado se intenta extender el poder predictivo de la ecuación de estado a mezclas lo más diversas posible. De hecho, una forma válida de comparar los méritos relativos de cada una es ver con cuánta exactitud puede atacar mezclas altamente no ideales, como las de compuestos polares y de compuestos con grandes diferencias en propiedades (como punto de ebullición, tamaño, formación de puentes de hidrógeno, polaridad, etc.). Aún no se ha hallado una que resuelva satisfactoriamente todos los problemas planteados por estas mezclas "difíciles".

Se han propuesto muchas reglas, pero la mayor parte de ellas tiene algún problema o limitación más o menos grave. Hay un número de reglas que involucran no sólo los factores mencionados (composición, parámetros binarios y de componentes puros) sino también el volumen. El hacer esto tiene como principal inconveniente destruir la naturaleza cúbica de la

ecuación de estado sin aportar ventaja alguna que justifique el cambio<sup>2</sup>. Por esta razón no se mencionarán más aquí estas reglas de mezclado dependientes del volumen.

Un problema común es la no invariancia, o "síndrome de Michelsen-Kistenmacher"<sup>12</sup>. Supongamos una mezcla equimolar de A y B. Con  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ , y los parámetros binarios se calcula  $\alpha$ . Ahora supongamos una mezcla de 50% en mol de A, 25% de B y 25% de B. Hemos subdividido el componente B en dos partes iguales en todo; es decir, no hemos hecho nada (desde luego, no hay parámetro de interacción entre B y B). Pues bien, si la regla es no invariante (o sea, que padece del susodicho síndrome), para el segundo caso ¡obtendremos un  $\alpha$  diferente de la primera! Esto puede ser grave, pues se presentan en la práctica situaciones similares. Se ha visto que se predicen resultados muy equivocados en la solubilidad del agua en mezclas de benceno-ciclohexano a 25°C como consecuencia de la variancia<sup>9,22</sup>. Como otro ejemplo, consideremos una mezcla de dióxido de carbono, isopentano y pentano normal. Las propiedades calculadas usando una regla de mezclado "enferma" cambiarán notoriamente si se consideran dos componentes (asignando las mismas propiedades a los pentanos) o tres componentes, lo cual no ocurre en realidad<sup>12</sup>.

Una forma sencilla de averiguar si una regla de mezclado es no invariante consiste en desarrollar algebraicamente la sumatoria que calcula  $\alpha$  para una mezcla binaria de A y B. Luego se hace lo mismo para una mezcla ternaria de A, B; y C. En esta última expresión se cambian todas las  $C$ es por  $B$ es, y se hacen las simplificaciones necesarias, como factorizar y eliminar parámetros de interacción de B con B. Si no se llega finalmente a una expresión idéntica a la obtenida para dos componentes, la regla de mezclado padece del síndrome de Michelsen-Kistenmacher.

Se mencionó en el capítulo anterior que la ecuación de estado virial es teóricamente correcta. También lo es la forma en que se calcula el segundo coeficiente virial de una mezcla gaseosa a partir de los segundos coeficientes viriales de los componentes. Este cálculo se realiza según la ecuación (28). Por inspección se concluye que el segundo coeficiente virial de la mezcla tiene una dependencia cuadrática de la composición. En la sumatoria, cada uno de los coeficientes viriales está multiplicado por dos composiciones o por una elevada al cuadrado. El

efecto global es siempre de segundo grado. Ahora bien, rearreglando una ecuación de estado cúbica, y desarrollándola en series de potencias, se puede llegar a una expresión que equivale aproximadamente al segundo coeficiente virial<sup>2,22</sup>. Esta expresión es

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (34)$$

Ante esto, algunos autores consideran como deseable el que lo equivalente al segundo coeficiente virial en una ecuación de estado sea también cuadrático respecto a la composición; esto es, que

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{mezcla} = \sum_i \sum_j y_i y_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_v \quad (35)$$

lo cual haría la ecuación de estado teóricamente correcta en este aspecto. La legitimidad de esta exigencia, empero, es discutible, pues las ecuaciones de estado cúbicas (salvo la de Van der Waals) son semiempíricas, y no está bien claro cómo o qué tanto afecte los resultados el hecho de que se cumpla o no con esto.

Para saber si una regla de mezclado produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición simplemente se toma la expresión para el cálculo de  $b$ , se le resta la expresión para el cálculo de  $a$  dividida por  $RT$  y se trata de llegar a la ecuación (35). Si no se puede, el segundo coeficiente virial que produce esa regla de mezclado no es cuadrático en composición.

Un aspecto que surge a menudo en relación a los parámetros de interacción es su dependencia con la temperatura. Se ha observado que al ajustarlos a diferentes temperaturas para un mismo binario se obtienen diferentes valores. Esto significa que varían con la temperatura. Para algunas mezclas, esta variación es muy pequeña, para otras es algo mayor y aproximadamente lineal<sup>5,15</sup>. Se han propuesto polinomios que la describan, pero su uso no es generalizado, e implica un aumento en el número de parámetros. La mejora global no es significativa, y la complicación de trabajar con parámetros de interacción dependientes de la temperatura por lo general no se justifica<sup>6</sup>.

Una regla de mezclado conveniente se caracterizaría por:

- ser sencilla;
- tener pocos parámetros;
- ser invariante a la división de un componente en subcomponentes idénticos (síndrome de Michelsen-Kistenmacher);
- tener un segundo coeficiente virial cuadrático en composición;
- predecir igualmente bien ELV de mezclas binarias y multicomponentes;
- predecir igualmente bien ELV de mezclas de compuestos no polares y mezclas de elevada no idealidad;
- predecir con exactitud otras propiedades, como entalpía, entropía, etc.;
- predecir con exactitud equilibrios líquido-líquido y líquido-líquido-vapor.

Tal vez no sea posible lograr que se cumplan todos los requisitos, pero teniendo estas ideas en mente se ha conseguido ampliar bastante el alcance de las ecuaciones de estado cúbicas. En el presente trabajo se estudiarán varias reglas de mezclado atendiendo a su desempeño en la predicción de ELV, que es el área de mayor interés.

#### Principales reglas de mezclado.

A continuación se expondrán algunas reglas de mezclado representativas, sin pretender exhaustividad. Para facilitar su estudio, se pueden clasificar en varios grupos, según sea la característica que más interese. Una clasificación las divide según el número de parámetros binarios que tengan; otra, según sean o no invariantes. También se les puede dividir en reglas que producen un segundo coeficiente virial cuadrático en composición y reglas que no lo hacen. Finalmente, se puede usar como división principal la característica de involucrar o no un modelo de energía de Gibbs, lo cual se detallará más adelante. Las reglas que no lo usen se denominarán reglas "simples". A menos que se indique lo contrario, para todas las reglas y todos los parámetros binarios, serán válidas las siguientes dos ecuaciones:

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (31)$$

$$\text{parámetro}_n = \text{parámetro}_p = 0 \quad (36)$$

**Regla de Van der Waals o regla clásica<sup>3</sup>.**

Esta regla simple es invariante y produce un coeficiente virial cuadrático en composición. Sólo tiene un parámetro, y es probablemente la regla más utilizada, a pesar de que está limitada a mezclas de compuestos no polares. Su expresión matemática es:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad k_{ij} = k_p \quad (33)$$

**Regla clásica de dos parámetros<sup>17</sup>.**

Si a la *b* de la regla clásica se le añade un parámetro, se obtiene otra regla algo mejor sin perturbar las propiedades de la primera. La nueva regla es entonces simple también, invariante, y produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad k_{ij} = k_p \quad (33)$$

$$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_i (1 - \varepsilon_{ij}) \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_p \quad (37)$$

**Regla de Panagiotopoulos y Reid<sup>11</sup>.**

Esta regla simple es no invariante (es decir, padece del síndrome de Michelsen-Kistenmacher), y no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición. Es una regla de dos parámetros:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_p)] \quad k_{ij} \neq k_p \quad (38)$$

La regla de Panagiotopoulos y Reid es enteramente equivalente a las reglas de Adachi y Sugie<sup>16</sup>, de Melhelm y Saini<sup>16</sup>, de Schwartzentruber y Renon<sup>16</sup>, y a la GMR2<sup>15</sup>.

**Regla de Stryjek y Vera tipo Margules<sup>20</sup>.**

Esta regla es simple (no hay que dejarse confundir por el nombre), es no invariante y no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición. Es de dos parámetros:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - y_i k_{ij} - y_j k_{ji}) \quad k_{ij} \neq k_p \quad (39)$$

### Regla de Stryjek y Vera tipo Van Laar<sup>20</sup>.

Esta regla también es simple, no invariante, y no productora de segundos coeficientes viriales cuadráticos en composición. Es de dos parámetros:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \left( 1 - \frac{k_y k_\mu}{x_i k_y + x_j k_\mu} \right) \quad k_y \neq k_\mu \quad (39)$$

### Regla de Sandoval, Wilczek-Vera, y Vera (GMR3)<sup>15</sup>.

Esta regla es simple, no invariante, y no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición. Es de tres parámetros:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \left[ 1 - \bar{k}_y - x_i \Delta k_y - x_j \Delta k_\mu - l_y (x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2) \right] \quad (40)$$

$$\bar{k}_y = \frac{k_y + k_\mu}{2} \quad \Delta k_y = k_y - \bar{k}_y \quad \Delta k_\mu = k_\mu - \bar{k}_y \quad (40a)$$

$$k_y \neq k_\mu \quad l_y = l_\mu \quad (40b)$$

### Regla de Mathias, Klotz, y Prausnitz<sup>9</sup>.

Esta regla es simple e invariante (no está "enferma"), pero no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición. Es de dos parámetros:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_y) + \sum_i y_i \left[ \sum_j y_j (a_i a_j)^{1/2} (k_y - k_\mu)^{1/2} \right]^2 \quad k_y \neq k_\mu \quad (41)$$

### Regla de Huron y Vidal<sup>7</sup>.

Esta regla considera que los verdaderos parámetros de la ecuación de estado cúbica son  $a/b$  (energía) y  $b$  (covolumen), en vez de  $a$  y  $b$ . Los autores muestran que existe relación entre la energía de Gibbs en exceso y las reglas de mezclado, y obtienen una regla a partir de esta relación. De acuerdo con su deducción,  $b$  se calcula como en la ecuación (31), y el parámetro de energía como sigue:

$$\frac{a}{b} = \sum_i y_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_o^E}{\Lambda} \quad (42)$$

Se puede utilizar cualquier modelo de energía de Gibbs en exceso (por ejemplo, alguno de los mencionados en el capítulo anterior) en el lugar de  $g_o^E$ . La constante  $\Lambda$  depende de la ecuación

de estado utilizada (no confundirla con el parámetro de la ecuación de Wilson). Para la ecuación de Van der Waals su valor es la unidad. Para la de Soave, Redlich y Kwong,

$$\Lambda = \ln 2 \quad (43)$$

y para la de PRSV,

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right) \quad (44)$$

El modelo de energía de Gibbs en exceso utilizado determinará si la regla es invariante, así como el número de parámetros binarios a utilizar. Las ecuaciones no producen un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

*Regla de Kurihara, Tochigi, y Kojima<sup>8</sup>.*

Aquí se combinan la media geométrica utilizada para el parámetro de energía en reglas como la clásica y la introducción de la energía de Gibbs en exceso. El modelo utilizado para ésta determina tanto la invariancia como el número de parámetros binarios. Esta regla no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b}{\Lambda} g_{\infty}^E \quad (45)$$

La constante  $\Lambda$  se calcula como en la regla anterior, y para  $b$  se sigue la ecuación (31).

*Regla de Wong y Sandler<sup>22</sup>.*

Esta regla se obtuvo considerando la energía de Helmholtz en exceso, pero se pueden usar las mismas ecuaciones utilizadas para representar la de Gibbs. El número de parámetros binarios es el requerido por el modelo de energía de Gibbs más uno. La regla de mezclado es invariante o no según el modelo utilizado, pero si produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

$$\frac{a}{b} = \sum_i y_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A_{\infty}^E}{\Lambda} \quad (46)$$



$$b = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{1}{RT} \sum_i y_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_{\infty}^E}{\Lambda RT}} \quad (47)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (48)$$

La raya debajo de la energía de Helmholtz es para significar que es por mol y evitar conflictos de notación.  $\Lambda$  significa lo mismo que en las dos reglas anteriores.

La siguiente tabla contiene las reglas de mezclado que van a estudiarse, y resume lo expuesto anteriormente. Para cada una de las reglas que incluyen un modelo de energía de Gibbs en exceso se escogieron cinco modelos diferentes. Los modelos se introducen sin modificaciones, aunque se les puede adecuar para trabajar dentro de una ecuación de estado cúbica<sup>4</sup>. Por ejemplo, los términos de volumen en la ecuación (16a) pueden sustituirse por el parámetro  $b$ , que representa el volumen de las moléculas. El número de términos utilizado en las expansiones de Redlich y Kister es dos y tres. Esto se refleja en la columna de número de parámetros binarios, excepto para la regla de Wong y Sandfer, pues ésta tiene un parámetro adicional ( $k_{ij}$ ). Esta regla, utilizando los modelos de Van Laar, Wilson, y NRTL, y la regla clásica, son las únicas "teóricamente correctas".

Resumen de reglas de mezclado.

No.	Regla de mezclado:	Modelo de energía de Gibbs en exceso:	no. de parámetros:	¿2º coef. virial cuadrático?	¿Invariante?
1	clásica	no	1	sí	sí
2	clásica con dos parámetros	no	2	sí	sí
3	Panagiotopoulos-Reid	no	2	no	no
4	Stryjek-Vera tipo Margules	no	2	no	no
5	Stryjek-Vera tipo Van Laar	no	2	no	no
6	Sandoval-Wilkzek-Vera-Vera	no	3	no	no
7	Mathias-Klotz-Prausnitz	no	2	no	sí
8	Huron-Vidal	Redlich-Kister	2	no	no
9	Huron-Vidal	Redlich-Kister	3	no	no
10	Huron-Vidal	Van Laar	2	no	sí
11	Huron-Vidal	Wilson	2	no	sí
12	Huron-Vidal	NRTL	3	no	sí
13	Kurihara-Tochigi-Kojima	Redlich-Kister	2	no	no
14	Kurihara-Tochigi-Kojima	Redlich-Kister	3	no	no
15	Kurihara-Tochigi-Kojima	Van Laar	2	no	sí
16	Kurihara-Tochigi-Kojima	Wilson	2	no	sí
17	Kurihara-Tochigi-Kojima	NRTL	3	no	sí
18	Wong-Sandler	Redlich-Kister	3	sí	no
19	Wong-Sandler	Redlich-Kister	4	sí	no
20	Wong-Sandler	Van Laar	3	sí	sí
21	Wong-Sandler	Wilson	3	sí	sí
22	Wong-Sandler	NRTL	4	sí	sí

#### 4: AJUSTE DE PARÁMETROS Y CRITERIOS PARA COMPARAR LAS REGLAS DE MEZCLADO

##### Elección de datos experimentales.

En el capítulo anterior se enumeraron varias características deseables en las reglas de mezclado. Para fines prácticos, lo que más interesa es que dé buenos resultados, que arroje cifras lo más parecidas posible a las obtenidas experimentalmente. Este será el criterio fundamental de evaluación a utilizar, recordando que se busca también la generalidad. Este último aspecto implica una predicción acertada de ELV de mezclas multicomponentes de elevada no idealidad. En consecuencia, como patrón de comparación se eligió la mezcla etanol-cloroformo-hexano-acetona y los subconjuntos binarios y ternarios que se obtienen a partir de este cuaternario. Esta es una de las mezclas de mayor número de componentes y de mayor no idealidad que se reportan en el volumen I, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, de Gmehling *et al* de la excelente publicación de DECHEMA, *Chemistry Data Series*.<sup>6</sup> La localización exacta de todos los datos utilizados se tabula más abajo.

La elección de los componentes se basó en la heterogeneidad resultante. Cada uno se puede considerar representativo de una familia de compuestos químicos, y el conjunto abarca varias de las situaciones más difíciles, pero sin producir una separación de fases líquidas. El etanol es representativo de las sustancias que forman puentes de hidrógeno (a veces se refiere a estas sustancias como "de asociación", y los ejemplos más típicos son el agua y los alcoholes), y también se considera polar (su momento dipolar es de 1.7 Debyes<sup>14</sup>). El cloroformo es un compuesto moderadamente polar (1.1 Debyes), el hexano representa a los compuestos no polares, y la acetona a los de elevada polaridad (2.9 Debyes). Además, se presenta la influencia recíproca de la base de Lewis que es la acetona con el protón ácido del cloroformo. Las interacciones resultantes son las comúnmente consideradas como más difíciles de representar, en especial la de etanol-hexano. De hecho, todos los binarios (a excepción de la pareja acetona-etanol) forman azeótropo. Una medida de la no idealidad de los sistemas

binarios seleccionados es el coeficiente de actividad a dilución infinita. Entre más alejado se encuentre este coeficiente de actividad de la unidad, más no ideal será la mezcla líquida. Los correspondientes a las parejas utilizadas son<sup>6</sup>:

<b>Mezcla binaria (1-2):</b>	$\gamma_1^\infty$ :	$\gamma_2^\infty$ :
etanol-cloroformo	4.37	1.75
etanol-hexano	81.28	9.52
etanol-acetona	1.79	2.01
cloroformo-hexano	1.34	2.34
cloroformo-acetona	0.42	0.29
hexano-acetona	5.20	4.24

En la colección de datos citada más arriba ocurre con frecuencia que para un solo sistema se reporte más de un juego de datos experimentales. Cada uno se obtuvo por diferentes experimentadores, o por los mismos experimentadores pero a otras condiciones de presión o temperatura. Es preciso entonces escoger algún conjunto de datos. Los criterios utilizados para realizar esta selección fueron, en orden de prioridad:

- que los datos fueran isotérmicos;
- que las pruebas de consistencia de los datos hechas por los compiladores fueran ambas positivas;
- que la temperatura fuera lo más cercana posible a 55°C;
- que se tuviera el mayor número de puntos experimentales.

El primer punto permite que todos los datos puedan ser tratados de la misma manera. Las pruebas de consistencia orientan sobre la calidad y confiabilidad de los números. Ya que no se estudiará aquí la variación de los parámetros binarios con la temperatura, el tercer punto tiene como objetivo reducir al mínimo el efecto de este factor sobre las predicciones. El último punto permite un mejor ajuste o una mejor comparación. Todos los sistemas seleccionados fueron isotérmicos y todos los binarios fueron consistentes según las dos pruebas que se realizaron. Lo referente a los últimos dos puntos, así como su localización en el volumen I de la colección *Chemistry Data Series* de DECHEMA, se resume en la siguiente tabla:

Sistema:	temperatura (°C):	No. de puntos:	parte:	páginas:
etanol-cloroformo	55	23	2a	292
etanol-acetona	48	14	2a	325
etanol-hexano	35	9	2a	450
cloroformo-acetona	50	31	3+4	104-105
cloroformo-hexano	44	9	6a	424
acetona-hexano	55	9	3+4	224
etanol-cloroformo-acetona	55	36	2c	626-627
etanol-cloroformo-hexano	55	36	2a	651-652
etanol-acetona-hexano	55	21	2a	663
cloroformo-acetona-hexano	55	37	3+4	376-377
etanol-cloroformo-acetona-hexano	55	84	2a	700-701

Los datos experimentales de ELV de mezclas de dos componentes se usaron para ajustar los parámetros binarios de todas las reglas de mezclado. Como ya se mencionó, esto fue necesario debido a que no existen tabulaciones de parámetros para la mayor parte de las reglas, y el valor de estos parámetros varía con el método de ajuste y los puntos experimentales usados como base. Todas las tabulaciones, tanto de mezclas binarias como de multicomponentes, sirvieron de común denominador para la comparación entre las reglas de mezclado.

Los parámetros de los componentes puros varían según que ecuación de estado cúbica se utilice. Para este trabajo se escogió la ecuación de PRSV, que requiere de cuatro parámetros por componente. Los números utilizados fueron los siguientes<sup>13,19</sup>:

Nombre:	temperatura crítica (K):	presión crítica (bar):	factor acéntrico:	parámetro polar (signo según Mathias)*
etanol	513.92	61.48	0.64439	+0.03374
cloroformo	536.55	54.72	0.21754	-0.02899
hexano	507.3	30.1236	0.30075	-0.05104
acetona	508.1	46.96	0.30667	+0.00888

### Elaboración de los programas de optimización y comparación.

Para realizar el trabajo de cálculo, se elaboraron dos tipos de programas de computadora. El primero ejecuta el ajuste de los parámetros binarios y calcula los errores en el ajuste. El segundo utiliza los parámetros obtenidos y compara el ELV que se predice con ellos con el de los datos experimentales. Los programas de optimización ejecutan las siguientes operaciones:

- leer los parámetros de cada componente y los datos experimentales del archivo adecuado,
- realizar la optimización de los parámetros binarios,
- calcular con los parámetros óptimos los errores en cada punto,
- calcular los errores promedio, y
- escribir todos los resultados en un archivo.

Los programas de comparación son similares, pues

- leen los parámetros de cada componente y los datos experimentales del archivo adecuado,
- piden al usuario los valores de los parámetros binarios,
- calculan los errores en cada punto,
- calculan los errores promedio, y

\* Las expresiones de  $\alpha$ , la dependencia de la temperatura del parámetro  $\alpha$  de la ecuación de estado, son equivalentes en las ecuaciones de estado RKSM y PRSV. La única diferencia es el signo del parámetro polar. Se especifica el de Mathias, que es el contrario al de la ecuación que se usa en este trabajo, la de PRSV, porque así lo requiere la rutina de cálculo de puntos de burbuja. Los resultados son enteramente iguales en cualquier caso.

- escriben los resultados en un archivo.

La optimización la lleva a cabo la rutina DUNLSF tomada de la biblioteca de rutinas matemáticas IMSL. El subprograma ejecuta una regresión de mínimos cuadrados no lineales utilizando una modificación del algoritmo de Levenberg-Marquardt y un jacobiano de diferencia finita. Como función objetivo se utiliza la presión de burbuja, pues aprovecha el que la mayor parte de los datos sean isotérmicos, es muy sensible a la variación de los parámetros binarios, y es una variable que se mide con mayor precisión que otras (como las composiciones). Concretamente, se minimiza la mitad de la suma del cuadrado de los errores (tal como se definen en la ecuación 49) en cada punto experimental:

$$\min \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N^p} f_i(\text{parámetros})^2$$

donde la función de los parámetros es el error en el cálculo de la presión de burbuja dado en la ecuación (49).

El empleo de la función objetivo y de la rutina DUNLSF se basa en los programas realizados por el Ingeniero Batres para su tesis de licenciatura<sup>2</sup>. El subprograma de cálculo de presiones de burbuja se debe al Ingeniero Barragán, y es parte de su trabajo de tesis de maestría<sup>1</sup>. Se emplea tanto en la optimización como en el cálculo de los errores en cada punto. Ya que las subrutinas de IMSL están pensadas para usarse principalmente en Fortran y el subprograma de presiones de burbuja está escrito en Fortran, los programas completos de optimización y comparación también están escritos en este lenguaje. El compilador utilizado fue el F77L versión 4.00 de Lahey.

Para cada tabulación experimental existe una temperatura y una lista de presiones y composiciones de equilibrio. A cada presión le corresponde una composición de líquido y otra del vapor. Tomando la temperatura y una composición del líquido se puede calcular la presión de burbuja correspondiente y la composición de esa burbuja. El resultado prácticamente nunca coincide con lo reportado en la tabla, pero se le aproxima más o menos. La medida de esta desviación se le conoce como error. Para la presión se usó el siguiente error:



$$error = \frac{P_{calculada} - P_{experimental}}{P_{experimental}} \times 100 \quad (49)$$

y para la composición:

$$error = y_{calculada} - y_{experimental} \quad (50)$$

Los programas además localizan en cada tabulación cuál fue el error de mayor valor absoluto de todo el conjunto de datos. A éste se le llama error máximo:

$$error\ máximo = |máximo\ error| \quad (51)$$

El error promedio del conjunto de resultados es:

$$error\ promedio = \frac{\sum_{i=1}^{NP} |error_i|}{NP} \quad (52)$$

donde  $NP$  es el número de puntos experimentales. El error estándar es:

$$error\ estándar = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NP} (error_i)^2}{NP}} \quad (53)$$

y la tendencia de los resultados (*bias*) es:

$$tendencia = \frac{\sum_{i=1}^{NP} error_i}{NP} \quad (54)$$

Con estas cantidades podemos obtener una idea exacta y resumida de lo mucho o poco que se parece el conjunto de los números calculados a los experimentales. El error máximo indica que todos los errores son cuando más iguales a él. El promedio da una idea general de la desviación, aunque es más interesante el error estándar, pues la técnica de optimización minimiza un vector de errores al cuadrado. La tendencia indica si los errores son principalmente por exceso o por defecto. Estos errores, resultado principal de los programas, son la herramienta que permite evaluar el desempeño de las reglas de mezclado en forma cuantitativa.

## 5: ANÁLISIS DE RESULTADOS

### Tablas de errores máximos.

En el apéndice A se encuentran, para las veintidós reglas de mezclado consideradas, todos los parámetros de interacción binaria obtenidos, así como los errores máximos, promedios y estándares, y las tendencias de los errores para los once sistemas. Ya que lo que nos interesa es la generalidad, una forma válida de seleccionar las reglas más poderosas es ver cuáles fueron las peores predicciones de cada una. Las reglas cuyos mayores errores sean consistentemente más bajos serán las preferidas, pues su desempeño será mejor y más confiable para un número grande de sistemas diferentes.

El análisis de los resultados se facilita grandemente si se destila de la masa de números aquéllos que permitan hacer un estudio en la forma antedicha. Así se obtienen las dos tablas de errores máximos que se presentan más adelante. En la primera se estudian los sistemas binarios. Para la mayoría de los casos los errores más grandes ocurren en el sistema hexano-etanol, por lo que se reportan los errores en este sistema. Después se incluye el binario con los errores más grandes (aparte de sistema hexano-etanol) para cada regla de mezclado. La segunda tabla informa sobre los errores del sistema cuaternario y del sistema ternario de mayor error. Ambas tablas incluyen los errores máximo y estándar, que facilitan los juicios que se harán a continuación. Ya que la función objetivo es la presión, se debe dar mayor peso a esta variable, pero sin perder de vista que la composición debe tener poco error también. Para identificar en cuál binario o ternario ocurrió el máximo error, junto a la cifra se encuentran las iniciales de los componentes del sistema: e para etanol, a para acetona, c para cloroformo, y h para hexano. Para saber qué regla corresponde a cada número, se puede consultar la tabla al final del capítulo de reglas de mezclado.

Una rápida comparación entre las dos tablas revela un hecho poco atendido en la literatura sobre reglas de mezclado, y es que una predicción aceptable de ELV en un sistema binario no garantiza resultados razonables en mezclas multicomponentes. De hecho, hay casos

de reglas que arrojan errores decorosos en las mezclas binarias pero fracasan estrepitosamente en las multicomponentes. De aquí se desprende que una evaluación certera de las reglas debe considerar su desempeño en sistemas de al menos tres componentes.

Cabe recordar que las tablas no son una muestra de los errores típicos que se obtienen, sino de los errores más grandes que produjeron las diferentes reglas de mezclado. Para todos los casos, el desempeño promedio es apreciablemente mejor.

Tabla de errores máximos. Sistemas binarios.

No.	hexano-etanol				demás binarios			
	error máximo		error estándar		error máximo		error estándar	
	P%	y	P%	y	P%	y	P%	y
1	20.44	.1210	13.86	.0862	9.17ce	.0543ce	5.70ce	.0379ce
2	12.83	.0890	6.93	.0532	4.09ah	.0369ah	2.66ah	.0242ah
3	6.10	.0531	3.22	.0291	1.09ch	.0220ac	0.54ch	.0137ac
4	6.10	.0531	3.22	.0291	1.09ch	.0220ac	0.54ch	.0137ac
5	8.68	.1191	3.97	.0559	3.45ce	.0223ac	1.77ce	.0139ac
6	1.35	.0365	0.86	.0179	0.99ce	.0205ac	0.48ce	.0124ac
7	6.10	.0531	3.22	.0291	1.09ch	.0220ac	0.54ch	.0137ac
8	4.90	.0474	2.77	.0261	1.28ch	.0218ac	0.70ch	.0135ac
9	3.35	.0237	1.53	.0173	1.02ce	.0383ch	0.47ce	.0210ch
10	4.37	.0446	2.64	.0249	2.61ce	.0224ac	1.34ce	.0140ac
11	6.88	.0620	4.12	.0368	3.17ce	.0229ac	1.70ce	.0143ac
12	0.65	.0214	0.34	.0131	2.41ce	.0223ac	1.24ce	.0139ac
13	3.08	.0409	1.56	.0207	1.11ce	.0218ac	0.57ch	.0135ac
14	2.38	.0296	1.16	.0168	1.02ce	.0331ch	0.47ce	.0181ch
15	4.97	.0329	2.29	.0189	3.08ce	.0224ac	1.56ce	.0140ac
16	9.01	.0385	3.79	.0276	3.46ce	.0230ac	1.81ce	.0144ac
17	4.73	.0317	2.14	.0174	2.88ce	.0223ac	1.46ce	.0139ac
18	4.68	.0457	2.63	.0252	1.23ch	.0216ac	0.67ch	.0134ac
19	3.22	.0231	1.48	.0170	1.02ce	.0371ch	0.45ce	.0203ch
20	2.79	.0449	1.43	.0234	1.12ch	.0221ac	0.50ch	.0138ac
21	3.32	.0281	2.11	.0193	3.56ce	.0229ac	1.89ce	.0143ac
22	0.72	.1487	0.40	0.1032	1.26ce	.0233ac	0.50ac	.0155ac

Tabla de errores máximos. Sistemas multicomponentes.

No.	sistema cuaternario				sistemas ternarios			
	error máximo		error estándar		error máximo		error estándar	
	P%	y	P%	y	P%	y	P%	y
1	71.18	.3864	17.90	.1571	17.25ech	.1173ech	10.78ech	.0637ech
2	13.17	.0678	6.34	.0332	12.06ech	.0708ace	5.81ach	.0388ech
3	4.13	.0768	1.88	.0258	9.86ech	.0616ace	6.56ech	.0270ech
4	14.32	.0916	8.57	.0307	16.05ach	.0918ech	10.82ach	.0420ach
5	29.90	.1227	20.40	.0587	21.19ach	.1372ech	14.34ach	.0676ach
6	3.65	.0739	1.77	.0253	8.73ech	.0633ech	6.01ech	.0265ech
7	5.00	.0655	2.39	.0214	8.45ech	.0611ace	4.67ach	.0272ach
8	18.96	.0693	13.06	.0312	19.24ach	.0663ach	12.61ach	.0391ach
9	18.26	.0689	12.08	.0319	19.34ach	.0636ach	12.69ach	.0385ach
10	80.76	.1920	47.30	.0820	56.36ach	.1592ach	34.50ach	.0956ach
11	7.72	.0534	3.29	.0132	5.78ech	.0646ace	2.24ace	.0210ech
12	7.69	.0443	3.78	.0169	10.39ace	.0499ace	6.34ace	.0255ace
13	7.63	.0723	4.85	.0228	7.65ach	.0569ace	4.46ach	.0265ach
14	7.46	.0716	4.19	.0232	7.87ach	.0579ace	4.51ach	.0264ach
15	24.48	.1060	17.63	.0447	16.48ach	.0966ach	12.96ach	.0556ach
16	4.26	.0686	2.10	.0149	7.26ach	.0619ace	5.12ach	.0243ech
17	8.48	.0665	4.45	.0276	11.64ech	.0613ech	6.87ech	.0336ech
18	14.97	.0725	10.11	.0294	16.51ach	.0655ach	10.69ach	.0373ach
19	20.29	.0733	14.07	.0279	20.87ach	.0634ach	14.26ach	.0311ach
20	46.15	.1392	32.39	.0564	25.99ach	.0986ach	17.38ach	.0588ach
21	3.69	.0530	1.18	.0119	4.89ace	.0640ace	2.33ace	.0210ech
22	18.60	.1643	9.33	.0563	24.24ech	.2316ech	17.25ech	.1007ech

### **Reglas de mezclado simples.**

Revisando la tabla de errores máximos en los sistemas multicomponentes se concluye rápidamente que de las reglas de mezclado simples (números 1 al 7), las números 1, 2, 4, y 5 dan resultados deficientes (errores mayores al 10%). La 3, la 6, y la 7 son apreciablemente mejores. Sus predicciones para el sistema cuaternario son mejores que las del ternario peor representado. Las reglas 3 y 7 son equivalentes para sistemas binarios, y su principal diferencia está en que la 7 es invariante y la 3 no lo es. Sin embargo, este hecho no parece reflejarse con claridad en los resultados. Aún más, un estudio detallado de los errores completos (esto es, de los que se pueden consultar en el apéndice A) muestra que para la mayor parte de los casos resulta preferible la regla 3 en la predicción de presiones de burbuja. Por otra parte, un análisis similar concluye que la regla 6 resulta superior a las otras en más casos de predicción de presión. Las diferencias en predicción de composición del vapor de las tres reglas son suficientemente poco importantes para ser tomadas en consideración. La mejor regla resultó ser variante y de segundo coeficiente virial no cuadrático en composición, y también con el mayor número de parámetros (tres).

### **Reglas de mezclado con modelo de energía de Gibbs.**

Resulta evidente que no sirve la implementación de los modelos de Van Laar y Redlich-Kister en la regla de Huron y Vidal. Los modelos de Wilson y NRTL resultan adecuados, aunque el de Wilson es preferible, pues no dió algún resultado "disparado", mientras que NRTL produjo un error en presión grande (10.39%) en el sistema acetona-cloroformo-etanol. Un estudio más detallado de los demás datos multicomponentes no aporta mayores elementos de decisión (aunque el desempeño de NRTL en el sistema hexano-etanol es substancialmente mejor).

En la regla de Kurihara-Tochigi y Kojima el modelo de Van Laar se muestra nuevamente inadecuado, mientras que el de Redlich-Kister da mejores resultados (el hecho de usar dos o tres constantes no parece afectar significativamente el ajuste de la expansión). Sin embargo, el modelo de Wilson resulta claramente superior a los demás.

En la regla de Wong y Sandler el modelo de Wilson es claramente el mejor. El modelo de NRTL, que es el modelo con el que los autores probaron su regla, arroja valores muy equivocados.

Comparando entre sí las reglas de mezclado con los modelos que mejores números proporcionan, se llega finalmente a la conclusión de que la regla de Wong y Sandler con el modelo de Wilson es superior a las demás en la mayor parte de los casos. De hecho, esta es la única regla que nunca da errores en presión mayores al 5%. Puede resultar significativo el hecho de que es teóricamente correcta, es decir, es invariante y produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición. Las otras reglas que dan resultados razonables también son invariantes, mas no llenan el requisito del segundo coeficiente virial. El modelo de Wilson parece ser particularmente adecuado para usarse dentro de reglas de mezclado, pues en las tres que se probó es de alguna manera superior.

El modelo de Van Laar, que es invariante, no tuvo éxito en regla alguna. Su ampliación a multicomponentes puede ser en gran medida responsable, pero finalmente el modelo está pensado para utilizarse solamente en mezclas binarias. Las expansiones de Redlich y Kister, que no son invariantes, tampoco funcionan (salvo en la regla de Kurihara, Tochigi y Kojima, en que dan resultados "mediocres"), y todo parece indicar que un aumento en el número de constantes no ayudará gran cosa. Simplemente son inadecuadas para multicomponentes en la forma en que se aplicaron, y nada invita a pensar que se pueda encontrar una forma de acondicionarlas para trabajar bien en estos casos.

### **Las mejores reglas de mezclado.**

De entre todas las reglas, las más poderosas son, de las reglas simples, la de Panagiotopoulos y Reid (la número 3), la de Mathias, Klotz y Prausnitz (la número 7), y la de Sandoval, Wilczek-Vera, y Vera (la número 6), y de las reglas con modelo de energía de Gibbs, la de Huron y Vidal con Wilson (la número 11), la de Huron y Vidal con NRTL (la número 10), y la de Wong y Sandler con Wilson (la número 21). Cabe reiterar que estas conclusiones no pueden deducirse a partir del estudio de los resultados con sistemas binarios.

Resulta forzoso probar las reglas en sistemas multicomponentes. Los sistemas ternarios parecen ser adecuados, pues en muchos casos las mayores desviaciones ocurren en uno de éstos y no en el sistema de cuatro componentes.

Las tres reglas simples resultan de manera global inferiores a la regla 11, pero, sorprendentemente, sus predicciones de presión de burbuja para el sistema cuaternario son muy superiores a las que hace la regla de Huron y Vidal con Wilson, que hace aquí su papel más deficiente. A pesar de esto, si por alguna razón lo que se desea es tener solamente dos parámetros binarios, probablemente lo mejor será usar la regla 11. Por otra parte, en reglas de tres parámetros, la 21 es superior en composición, en presión, y en el sistema cuaternario a la 6, la mejor de las simples. Este resultado es acorde con lo esperado teóricamente. La regla 10 calcula mejores composiciones que la 6, pero sus predicciones de presión no son siempre mejores.

#### **Observaciones generales.**

Del estudio de las reglas de mezclado y su desempeño (especialmente en las mezclas multicomponentes) resaltan varios aspectos interesantes. Dividiendo las reglas en variantes e invariantes, no es muy patente el perjuicio producido por la no invariancia. Se puede atribuir esto a que el ser variante tiene grados, lo que por lo general no se menciona. Las reglas son intrínsecamente más o menos variantes: la diferencia entre la  $\alpha$  calculada con ciertos componentes y la  $\alpha$  calculada subdividiendo uno o varios en subcomponentes idénticos puede ser más pequeña o más grande. También es razonable suponer que las reglas 3 y 6 tienen otras bondades que la compensan en cierta medida. Más aún, cabe observar que puede haber situaciones en que el defecto tenga mayor o menor prominencia. El sistema elegido no parece ser particularmente adecuado para hacer resaltar esta característica, como lo hacen los sistemas mencionados anteriormente (agua-benceno-ciclohexano, pentano normal, isopentano, dióxido de carbono), en los cuales se ha comprobado que la regla 7 es superior<sup>9</sup>. Es decir, los errores en que incurre una regla de mezclado tienen orígenes muy diversos, y los más grandes no siempre son por el ser variante. En este trabajo se buscó poner a prueba las ecuaciones en



situaciones difíciles, trayendo al panorama muchas fuentes de error, pero no todas son igualmente evidentes. Como resultado, ha sido enmascarada la contribución de la variancia, particularmente ante el efecto de la no idealidad de la fase líquida, que generalmente se reconoce como uno de los aspectos más críticos con los que se enfrenta una regla de mezclado.

Resulta difícil emitir un juicio relativo al requerimiento teórico de producir un segundo coeficiente virial cuadrático en composición únicamente en base a los resultados obtenidos; de las ocho ecuaciones que cumplen con el requisito sólo una arrojó buenos resultados. Por otra parte, esta regla resultó ser la mejor de todas, y también es invariante. Se puede suponer que parte de su fortuna se debe a la corrección de estos dos inconvenientes. Entonces, el efecto acumulativo de eliminar dos fuentes de error se deja ver con más facilidad que cada fuente por separado. Esto puede llevarnos a pensar que tal vez no sea pedir demasiado a las ecuaciones cúbicas, ecuaciones semi-empíricas (o semi-teóricas, si se prefiere), que estén a la altura de condicionales teóricos.

Con frecuencia se menciona que en las reglas de mezclado que incluyen modelos de energía de Gibbs en exceso se pueden utilizar parámetros ajustados calculando el ELV por métodos duales. Los parámetros óptimos calculados en este trabajo para el mismo modelo en diferentes reglas de mezclado son lo suficientemente diferentes entre sí como para no recomendar en absoluto esta práctica.

La introducción de los modelos de energía de Gibbs en exceso a las reglas de mezclado ha producido reglas muy buenas, pero no necesariamente las hace siempre mejores a las simples. Se requiere probar cada una en mezclas multicomponentes antes de utilizarla para tener cierta garantía de un buen rendimiento. Se observa cómo el modelo NRTL, muy utilizado por su eficacia en el cálculo de ELV por método dual, no siempre resulta confiable dentro de las reglas de mezclado para mezclas multicomponentes.

El hecho de que para muchas reglas (sobre todo para las mejores) los errores máximos no ocurrieran en el sistema cuaternario apoya la suposición de que se puede predecir correctamente el comportamiento de mezclas multicomponentes a partir de parámetros

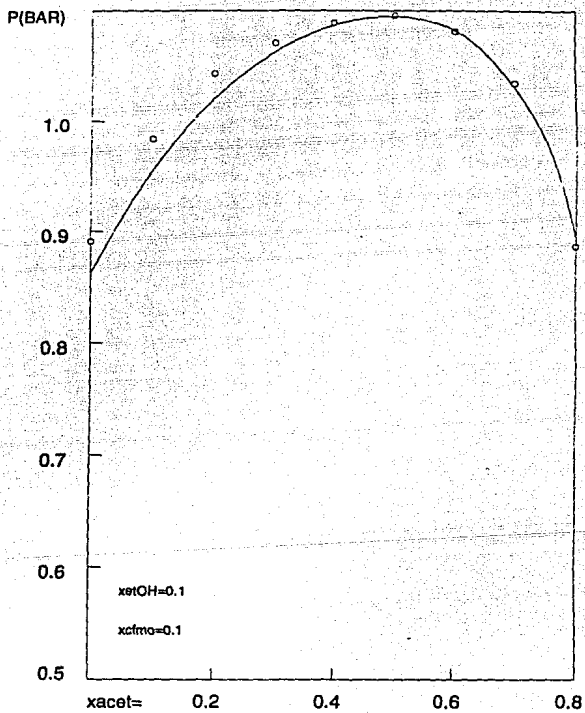
binarios. La mejor regla tiene errores máximos en presión de tamaño muy semejante en los binarios, ternarios, y en el cuaternario, lo cual parece decir que los parámetros binarios pueden resultar suficientes. Podríamos pensar que más que multiplicar el número de parámetros se precisa mejorar las bases teóricas de las reglas de mezclado y los modelos que se les introduce.

### **Gráficas de equilibrio para la mejor regla.**

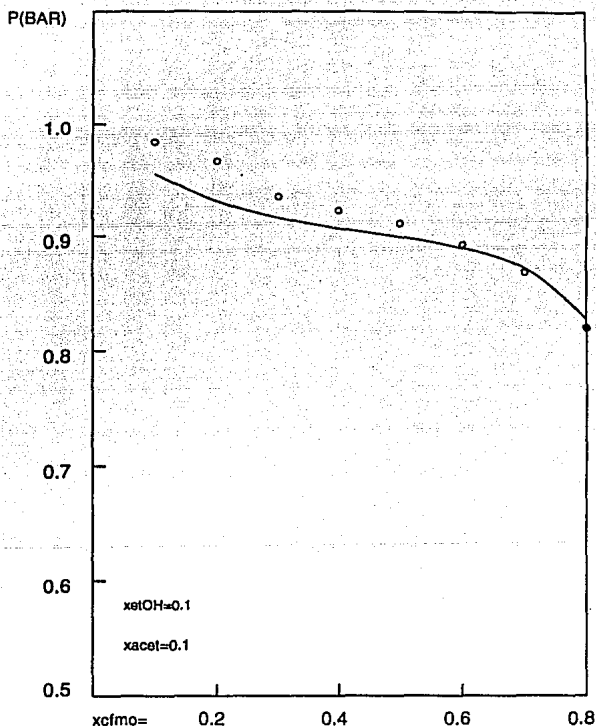
Es frecuente la presentación de los errores en gráficas  $P-x$  cuando se estudian sistemas binarios. Sin embargo, se pueden representar de una forma similar los resultados multicomponentes si en las abscisas se grafica la composición de dos sustancias manteniendo el resto de composiciones constante. Una serie de gráficas así nos puede dar una idea visual del comportamiento de una regla de mezclado respecto a los datos experimentales. Se consideró interesante hacer esta representación para la mejor regla de mezclado, la de Wong y Sandler con el modelo de Wilson, y con el sistema cuaternario. Además, se incluyen tres gráficas  $P-x$  de los sistemas binarios etanol-hexano (el de mayor no idealidad), etanol-cloroformo (en el que la regla obtuvo el mayor error en los binarios), y acetona-hexano (el de mayor no idealidad después del sistema etanol-hexano), también usando la regla de Wong y Sandler con Wilson..

En las gráficas resulta notorio que los mayores desajustes ocurren cuando la mezcla cuaternaria tiene una elevada proporción de etanol (gráficas 4, 5, y 6 excepto la 5) o de hexano (gráficas 1,2, y 4). La gráfica 3, con baja proporción de ambos, es la que se ve que tiene los menores errores. En forma global, el ajuste aparece satisfactorio.

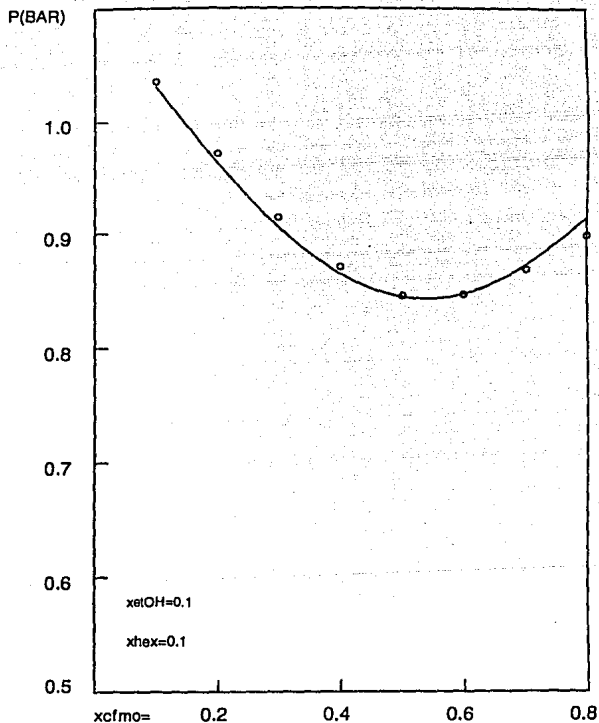
Los círculos representan los puntos experimentales; las líneas continuas representan las presiones de burbuja calculadas con la regla de Wong-Sandler con Wilson. Para el sistema cuaternario etanol-cloroformo-acetona-hexano, dentro del recuadro se anotan los componentes cuyas composiciones permanecen constantes en toda la gráfica.



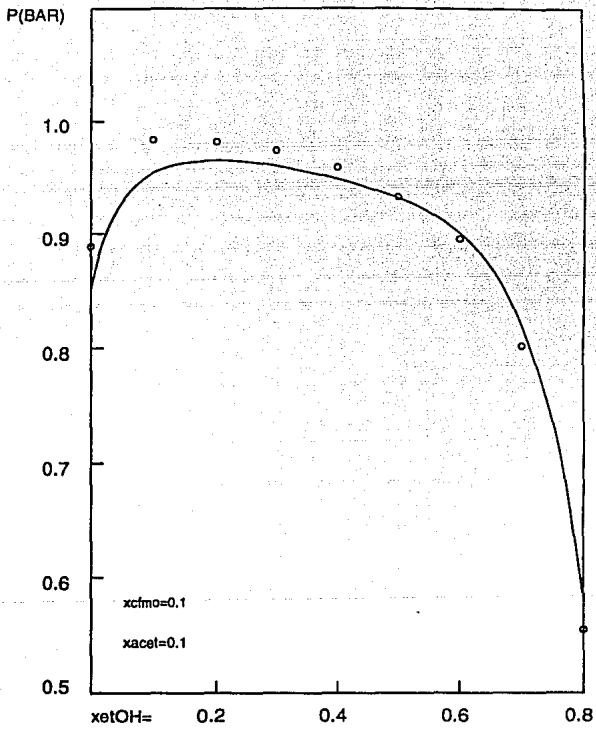
Gráfica 1. Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario etanol, cloroformo, acetona y hexano a 55°C. — = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, páginas 700-701<sup>6</sup>.



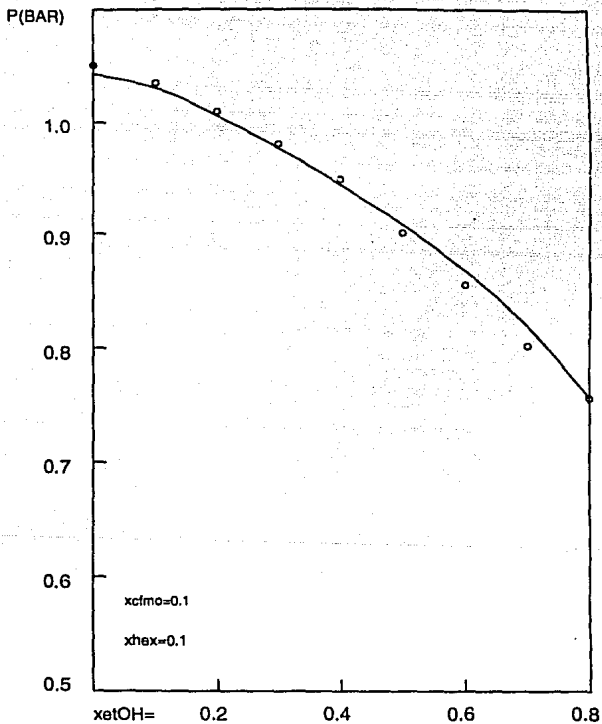
Gráfica 2. Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario etanol, cloroformo, acetona y hexano a 55°C. — = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, páginas 700-701<sup>6</sup>.



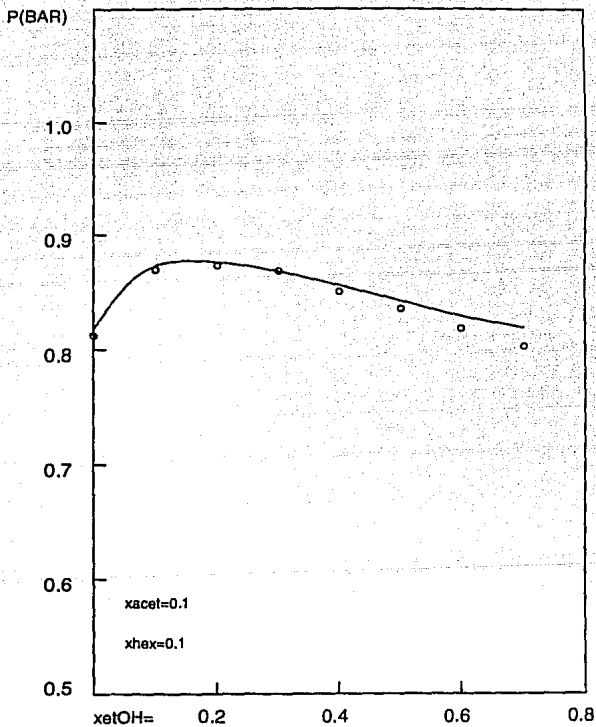
Gráfica 3. Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario etanol, cloroformo, acetona y hexano a 55°C. — = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, páginas 700-701<sup>6</sup>.



Gráfica 4. Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario etanol, cloroformo, acetona y hexano a 55°C. — = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, páginas 700-701<sup>6</sup>.

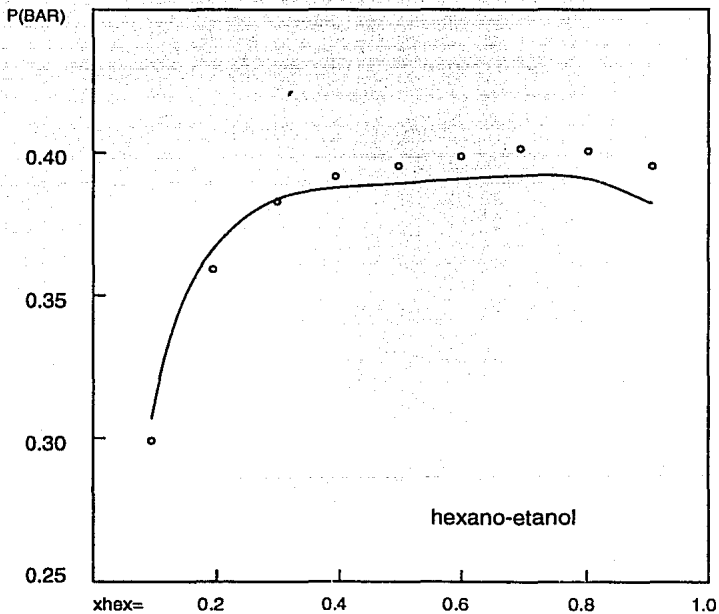


Gráfica 5. Equilibrio liquido-vapor para el sistema cuaternario etanol, cloroformo, acetona y hexano a 55°C. — = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, páginas 700-701<sup>6</sup>.



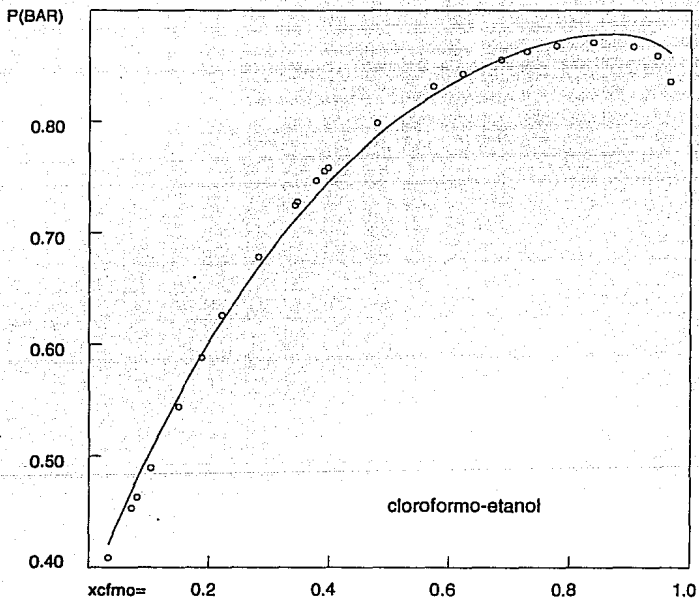
Gráfica 6. Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario etanol, cloroformo, acetona y hexano a 55°C. — = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, páginas 700-701<sup>6</sup>.





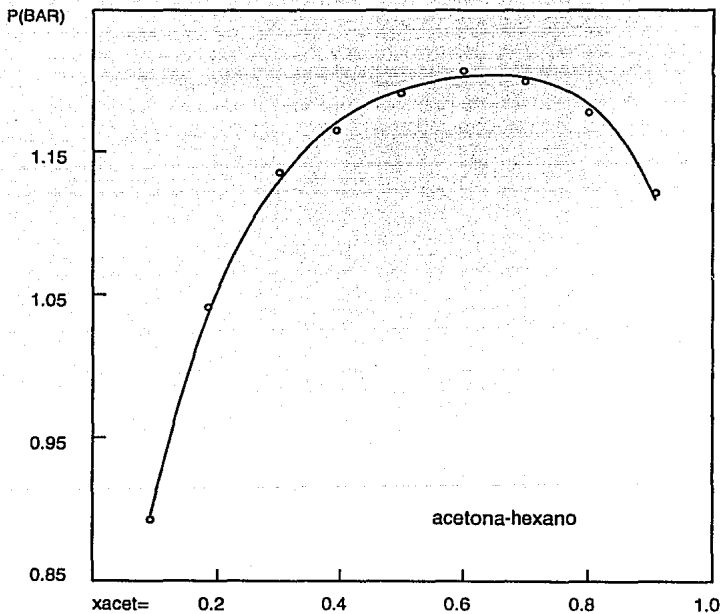
Gráfica 7. Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario hexano-etanol, a 35°C.

— = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, página 450<sup>6</sup>.



Gráfica 8. Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario cloroformo-etanol, a 55°C.

— = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 2a, página 292<sup>6</sup>.



Gráfica 9. Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario acetona-hexano, a 55°C.

— = calculado con la regla de mezclado de Wong y Sandler; ° = datos experimentales en DECHEMA, parte 3+4, página 224<sup>6</sup>.

## 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Del conjunto de reglas de mezclado analizadas, la mejor, sin duda, es la de Wong y Sandler utilizando el modelo de Wilson de energía de Gibbs en exceso. El error máximo en presión fue del 4.89% al comparar con los 309 puntos experimentales, y sus predicciones de composición fueron razonablemente buenas. Su éxito se puede atribuir principalmente a sus características principales: está exenta de los problemas teóricos que aquejan a las otras reglas (es invariante a la división de uno o más componentes en subcomponentes idénticos y produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición), y da cuenta de la no idealidad de la fase líquida con la inclusión de un modelo de energía de Gibbs en exceso. Se recomienda ampliamente por sobre todas las demás reglas de mezclado.

Si por alguna razón se desea evitar el empleo de la regla de Wong-Sandler-Wilson, se pueden usar las de los siguientes autores (de conformidad con los criterios señalados en capítulos anteriores) en el siguiente orden: a) Huron y Vidal con el modelo de Wilson, b) Sandoval, Wilczek-Vera, y Vera (GMR3); c) Panagiotopoulos y Reid; Mathias, Klotz, y Prausnitz; Huron y Vidal con el modelo NRTL; y Kurihara, Tochigi, y Kojima con el modelo de Wilson. No se recomienda ninguna de las demás si lo que se desea es cierta confianza en obtener resultados aceptables en mezclas multicomponentes de elevada no idealidad en la fase líquida. Sin embargo, se debe señalar que en la literatura se muestran casos en los cuales las reglas seleccionadas no son tan generales como pudiera parecer. En particular, las reglas de Huron-Vidal-NRTL y Panagiotopoulos-Reid mostraron un comportamiento deficiente en el sistema no polar nitrógeno-butano normal, sistema en el cual la regla clásica de dos parámetros se desempeñó mejor<sup>17</sup>. No hay que olvidar que la regla clásica es teóricamente correcta, y que para hidrocarburos y sistemas no polares da resultados buenos. En el presente estudio se ve que su variedad con dos parámetros preserva la corrección de la regla y mejora dramáticamente los números que se obtienen, aunque no de forma suficiente como para competir con las reglas mencionadas más arriba en sistemas con características similares a los

estudiados. Si se sabe que sólo se trabajará con sustancias poco polares, la regla clásica de dos parámetros es la indicada.

Se recomienda optar por la regla de Mathias-Klotz-Prausnitz por sobre la de Panagiotopoulos-Reid sólo en sistemas en los cuales se prevea un marcado efecto por variancia (por ejemplo, en sistemas ternarios con dos componentes similares y un tercero diferente). En este estudio, en el que no hubo un sistema así, la primera resultó inferior a la segunda en la predicción de presiones de burbuja (las predicciones de composición no favorecen claramente a ninguna). Ambas tienen la ventaja de que existen muchos parámetros binarios reportados<sup>11</sup>. Como ambas reglas son iguales en sistemas binarios, sus parámetros son idénticos, salvo por su identificación; esto es,  $k_{12}$  de una regla es  $k_{21}$  de la otra, y viceversa.

Queda claro que toda regla de mezclado debe probar su validez en mezclas multicomponentes. Muchos estudios se limitan a reportar los errores en mezclas binarias, lo cual, como se demostró, es enteramente insuficiente.

Estas conclusiones son dignas de confianza, dadas las precauciones que se tomaron para evaluar las reglas en condiciones de igualdad, en situaciones exigentes, y en sistemas multicomponentes. Sin embargo, aún hay espacio para su ratificación con estudios sobre aspectos que deliberadamente no se tomaron en cuenta, por considerarse fuera del alcance de este trabajo. A guisa de ejemplo, estos estudios pueden considerar: efectos de grandes variaciones de presión y temperatura sobre los parámetros de interacción binaria, comportamiento de las reglas en condiciones cercanas al punto crítico, predicción de propiedades termodinámicas como la entalpía y la entropía, optimización simultánea de varias funciones objetivo, avances en la predicción de equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor, etc.

Se puede entrever que el perfeccionamiento futuro de las reglas de mezclado (y por ende, de las ecuaciones de estado cúbicas) se encuentra en la dirección de mejoras en los aspectos teóricos, y más aún, en la obtención de nuevos modelos. La inclusión de la energía de Gibbs en exceso cambió la idea del significado de las reglas de mezclado, giro benéfico que ha producido reglas más poderosas, con menos inconvenientes y con mayor sustento teórico. En

las palabras de J. Vidal, "Los usuarios no pueden quedar satisfechos por mucho tiempo con mejoras empíricas marginales. Deben estar atentos a innovaciones que puedan conducir a una nueva generación de modelos. Al mismo tiempo, aquéllos que proponen tales innovaciones deben entender el reto que surge del desempeño actual de los modelos convencionales"<sup>21</sup>.

## APÉNDICE A: PARÁMETROS Y ERRORES

La siguiente tabla contiene todos los parámetros de interacción binaria calculados. El número de regla se refiere a la tabla que se encuentra al final del capítulo de reglas de mezclado. Para todas las tablas de este apéndice, los parámetros del modelo NRTL que tienen unidades están en kJ/mol. También para todo el apéndice, los componentes de las mezclas están representados por su letra inicial:

A=acetona                      E=etanol  
C=cloroformo                      H=hexano

La primera letra se refiere al componente uno, la segunda al componente dos, etc.

Binario → Regla ↓	C-E:	A-E:	H-E:	A-C:	C-H:	A-H:
1: $k_{12}$ =	0.055948	0.022162	0.046736	-0.059312	0.001263	0.101823
2: $k_{12}$ =	0.436739	0.080193	0.449970	0.115763	-0.193156	-0.020266
$\epsilon_{12}$ =	0.442700	0.066080	0.444841	0.197188	-0.224350	-0.151848
3: $k_{12}$ =	0.023284	0.017088	-0.000533	-0.064625	-0.001298	0.125298
$k_{21}$ =	0.096713	0.030027	0.131068	-0.053857	0.003305	0.081934
4: $k_{12}$ =	0.096713	0.030027	0.131068	-0.053857	0.003305	0.081934
$k_{21}$ =	0.023284	0.017088	-0.000533	-0.064625	-0.001298	0.125298
5: $k_{12}$ =	0.038087	0.018116	0.029885	-0.064795	0.000580	0.129525
$k_{21}$ =	0.126223	0.032908	1.558887	-0.054459	1946.092	0.085747
6: $k_{12}$ =	0.097796	0.031086	0.168299	-0.049537	0.011433	0.082368
$k_{21}$ =	0.023959	0.017611	0.018412	-0.060875	0.009747	0.125714
$h_{12}$ =	-0.001857	-0.001702	-0.057780	-0.009449	-0.021694	-0.000944
7: $k_{12}$ =	0.096713	0.030027	0.131068	-0.053857	0.003305	0.081934
$k_{21}$ =	0.023284	0.017088	-0.000533	-0.064625	-0.001298	0.125298
8: A=	1.186041	0.799618	2.856351	-0.907957	0.694837	1.916849
B=	0.534765	0.008833	0.247259	0.131652	0.215245	0.092481
9: A=	1.201954	0.793417	2.686829	-0.958722	0.458100	1.914228
B=	0.538260	0.008093	0.218140	0.129552	0.148562	0.091846
C=	-0.041375	0.015017	0.483482	0.083004	0.448660	0.006239
10: A=	0.827495	0.790766	2.605483	-1.049608	0.514831	1.827449
B=	1.9967182	0.808685	3.159043	-0.796135	1.020841	2.014510

Binario→ Repla↓	C-E:	A-E:	H-E:	A-C:	C-H:	A-H:
11: $\Lambda_{12}$ =	1.033226	0.660495	0.0	1.151766	1.217027	0.298073
$\Lambda_{21}$ =	0.101125	0.615915	0.0	1.920717	0.281936	0.196674
12: $\Delta g_{12}$ =	-1.172740	1.315321	2.246095	-4.050221	2.805208	1.817814
$\Delta g_{21}$ =	3.105998	1.159289	2.926617	2.132981	1.007616	2.890366
$\alpha_{12}$ =	-0.651133	0.599809	-0.824482	0.132864	1.406850	-0.242331
13: $A$ =	1.011725	0.402061	1.128815	-0.945525	0.017590	1.543686
$B$ =	0.548859	0.061722	0.877308	0.133504	0.032688	0.012499
14: $A$ =	1.028152	0.399040	1.050139	-0.996219	-0.169727	1.549920
$B$ =	0.552468	0.061362	0.863908	0.131407	-0.020585	0.014015
$C$ =	-0.042706	0.007312	0.220360	0.082888	0.355690	-0.014833
15: $A$ =	0.672392	0.346032	0.610399	-1.089020	0.009987	1.531253
$B$ =	1.898155	0.477095	3.998565	-0.831592	3579.337	1.556303
16: $\Lambda_{12}$ =	1.231206	1.093996	1.335926	1.179570	2.009365	0.379291
$\Lambda_{21}$ =	0.094888	0.563242	0.0	1.937814	0.321510	0.347554
17: $\Delta g_{12}$ =	-0.865929	1.154271	-0.484730	-4.256964	40.16014	1.844767
$\Delta g_{21}$ =	2.427291	0.132065	1.852350	2.251311	1.640673	2.150553
$\alpha_{12}$ =	-1.003145	0.863589	-2.282689	0.122956	46.41048	-0.146468
18: $A$ =	1.030609	0.939914	3.014254	-1.160707	0.486393	2.109329
$B$ =	0.640934	0.027304	0.419111	0.152722	0.169369	0.066285
$k_{12}$ =	0.119353	-0.025536	0.045727	0.029870	0.107619	0.071504
19: $A$ =	1.916663	1.896595	2.854765	-1.276314	0.301704	2.214972
$B$ =	0.657014	-0.004101	0.383225	0.151580	0.114093	0.089372
$C$ =	-0.026132	0.118593	0.530709	0.092671	0.507101	-0.032080
$k_{12}$ =	-0.206890	-0.433751	0.035787	0.051196	0.078731	0.040211
20: $A$ =	2.400685	0.906035	0.539089	-1.386848	0.575933	2.029737
$B$ =	3.815334	0.961765	7.546194	-1.088621	1.144636	2.154514
$k_{12}$ =	-0.662625	-0.022986	0.640863	0.052177	0.004295	0.077869
21: $\Lambda_{12}$ =	1.140652	0.657211	0.354426	1.157768	0.530047	0.346755
$\Lambda_{21}$ =	0.062076	0.553251	0.0	1.988746	0.069343	0.540408
$k_{12}$ =	0.072933	-0.004420	0.313571	-0.044079	-0.407625	0.323170
22: $\Delta g_{12}$ =	2.709359	30.69744	1.013633	5.007940	1.794314	-0.334165
$\Delta g_{21}$ =	5.035794	3.153909	0.8847386	4.034485	2.955534	5.872821
$\alpha_{12}$ =	-0.408342	-0.665418	-47.30655	0.819251	-1.028171	-0.026339
$k_{12}$ =	-1.051663	-1.058842	0.608560	-1.111487	-0.795928	0.077550



La siguiente tabla contiene los errores en presión para los sistemas binarios. Los errores son los descritos por las ecuaciones (49), (51), (52), (53), y (54).

<b>Binario→ Regla; error P%↓</b>	<b>C-E:</b>	<b>A-E:</b>	<b>H-E:</b>	<b>A-C:</b>	<b>C-H:</b>	<b>A-H:</b>
1; máximo	9.1652	1.6355	20.4356	1.0911	1.0838	4.6409
promedio	5.2517	1.0205	12.8043	0.5945	0.4840	2.3885
estándar	5.7025	1.1358	13.8640	0.6642	0.5902	2.7278
tendencia	-1.2652	-0.1802	-8.1536	-0.0859	-0.1227	0.0612
2; máximo	1.9606	0.4540	12.8330	0.8417	0.8817	4.0858
promedio	0.9568	0.2515	6.2310	0.3138	0.2320	2.2870
estándar	1.1220	0.2829	6.9310	0.3745	0.3386	2.6588
tendencia	-0.2998	-0.0628	-2.6464	0.0266	-0.0570	0.1243
3; máximo	0.9257	0.3193	6.0951	0.7550	1.0917	0.4745
promedio	0.4172	0.1720	2.8397	0.3226	0.4408	0.3133
estándar	0.4868	0.1945	3.2237	0.3977	0.5375	0.3336
tendencia	-0.0096	-0.0151	-0.6448	-0.1078	-0.1268	-0.0026
4; máximo	0.9257	0.3193	6.0951	0.7550	1.0917	0.4745
promedio	0.4172	0.1720	2.8397	0.3226	0.4408	0.3133
estándar	0.4868	0.1945	3.2237	0.3977	0.5375	0.3336
tendencia	-0.0096	-0.0151	-0.6448	-0.1078	-0.1268	-0.0026
5; máximo	3.4543	0.4612	8.6779	0.7636	0.8815	0.7139
promedio	1.4790	0.1266	3.0859	0.3440	0.3563	0.3572
estándar	1.7676	0.1867	3.9724	0.4108	0.4398	0.4259
tendencia	0.4020	0.0372	-0.3934	-0.1146	0.0016	0.0280
6; máximo	0.9915	0.3789	1.3506	0.5229	0.2350	0.4437
promedio	0.4095	0.1372	0.7309	0.3005	0.1538	0.3146
estándar	0.4804	0.1773	0.8618	0.3313	0.1663	0.3324
tendencia	0.0146	0.0096	-0.0002	-0.0301	-0.0072	0.0001
7; máximo	0.9257	0.3193	6.0951	0.7550	1.0917	0.4745
promedio	0.4172	0.1720	2.8397	0.3226	0.4408	0.3133
estándar	0.4868	0.1945	3.2237	0.3977	0.5375	0.3336
tendencia	-0.0096	-0.0151	-0.6448	-0.1078	-0.1268	-0.0026
8; máximo	1.1025	0.3258	4.9044	0.7370	1.2782	0.5942
promedio	0.4064	0.1686	2.4818	0.3140	0.5807	0.3091
estándar	0.4991	0.1921	2.7742	0.3876	0.7046	0.3503
tendencia	0.0551	-0.0128	-0.4004	-0.1014	-0.1737	-0.0125

<b>Binario→ Regla; error P%↓</b>	<b>C-E:</b>	<b>A-E:</b>	<b>H-E:</b>	<b>A-C:</b>	<b>C-H:</b>	<b>A-H:</b>
9; máximo	1.0223	0.3767	3.3460	0.5560	0.6512	0.5823
promedio	0.3963	0.1393	1.1348	0.3042	0.1763	0.3146
estándar	0.4687	0.1778	1.5344	0.3383	0.2730	0.3499
tendencia	0.0096	0.0083	-0.0459	-0.0383	-0.0350	-0.0109
10; máximo	2.6079	0.3268	4.3669	0.7720	1.1218	0.5585
promedio	1.1102	0.1682	2.3464	0.3553	0.4049	0.3112
estándar	1.3379	0.1918	2.6367	0.4192	0.4994	0.3459
tendencia	0.3324	-0.0125	-0.3075	-0.1184	-0.1172	-0.0099
11; máximo	3.1655	0.3655	6.8824	0.8175	1.0676	1.4905
promedio	1.4343	0.1359	3.8521	0.3793	0.3716	0.7657
estándar	1.6962	0.1737	4.1203	0.4452	0.4650	0.8804
tendencia	0.3400	0.0084	-2.3226	-0.1285	-0.1039	0.0145
12; máximo	2.4142	0.3803	0.6521	0.7663	0.3891	0.4594
promedio	1.0290	0.1317	0.2984	0.3471	0.1759	0.3186
estándar	1.2379	0.1731	0.3425	0.4131	0.2124	0.3367
tendencia	0.3134	0.0127	-0.0006	-0.1157	-0.0112	-0.0012
13; máximo	1.1072	0.3413	3.0790	0.7367	1.0588	0.4856
promedio	0.4075	0.1521	1.3442	0.3140	0.4560	0.3127
estándar	0.5007	0.1810	1.5609	0.3874	0.5656	0.3347
tendencia	0.0568	-0.0014	-0.1643	-0.1013	-0.1378	-0.0043
14; máximo	1.0244	0.3773	2.3838	0.5560	0.5350	0.5129
promedio	0.3958	0.1383	0.9150	0.3042	0.1438	0.2995
estándar	0.4684	0.1776	1.1556	0.3383	0.2271	0.3325
tendencia	0.0099	0.0088	-0.0268	-0.0383	-0.0282	-0.0081
15; máximo	3.0808	0.3864	4.9699	0.7719	0.8498	0.4852
promedio	1.2977	0.1300	1.7235	0.3544	0.3774	0.3127
estándar	1.5606	0.1729	2.2934	0.4186	0.4645	0.3347
tendencia	0.3769	0.0148	-0.1033	-0.1182	-0.0003	-0.0043
16; máximo	3.4585	0.3938	9.0051	0.8230	1.1512	0.9152
promedio	1.5253	0.1273	3.1579	0.3815	0.3947	0.4340
estándar	1.8129	0.1722	3.7916	0.4480	0.4945	0.5296
tendencia	0.3642	0.0175	-0.7406	-0.1297	-0.1156	0.0249
17; máximo	2.8824	0.3948	4.7258	0.7661	1.3053	0.4669
promedio	1.2019	0.1276	1.6032	0.3463	0.5700	0.3149
estándar	1.4550	0.1726	2.1396	0.4126	0.6952	0.3342
tendencia	0.3607	0.0175	-0.0861	-0.1155	-0.4796	-0.0022
18; máximo	1.0408	0.3237	4.6838	0.7227	1.2271	0.4639
promedio	0.4041	0.1656	2.3598	0.3109	0.5520	0.3231
estándar	0.4822	0.1888	2.6342	0.3809	0.6734	0.3410
tendencia	0.0295	-0.0112	-0.3752	-0.0978	-0.1654	-0.0020

<b>Binario→ Regla; error P%↓</b>	<b>C-E:</b>	<b>A-E:</b>	<b>H-E:</b>	<b>A-C:</b>	<b>C-H:</b>	<b>A-H:</b>
19; máximo	1.0152	0.3416	3.2224	0.5533	0.6270	0.5048
promedio	0.3785	0.1424	1.1067	0.3025	0.1678	0.3011
estándar	0.4522	0.1736	1.4829	0.3365	0.2632	0.3347
tendencia	0.0079	0.0006	-0.0442	-0.0382	-0.0336	-0.0078
20; máximo	1.0862	0.3266	2.7883	0.7556	1.1168	0.4595
promedio	0.2833	0.1634	1.1699	0.3419	0.4019	0.3237
estándar	0.3732	0.1873	1.4269	0.4076	0.4962	0.3411
tendencia	0.0162	-0.0098	-0.1014	-0.1131	-0.1160	-0.0015
21; máximo	3.5579	0.3795	3.3169	0.8119	0.5554	0.4906
promedio	1.5860	0.1287	1.9302	0.3785	0.2031	0.3826
estándar	1.8862	0.1709	2.1137	0.4433	0.2671	0.3978
tendencia	0.3423	0.0141	-0.8897	-0.1276	-0.0201	0.0034
22; máximo	1.2555	0.1648	0.7226	0.6774	0.2738	0.4596
promedio	0.1681	0.0592	0.3197	0.4659	0.1544	0.3236
estándar	0.3050	0.0741	0.3988	0.4992	0.1790	0.3411
tendencia	0.0166	0.0041	-0.0015	-0.0346	-0.0058	-0.0015

La siguiente tabla contiene los errores en composición del vapor para los sistemas binarios, y se refieren al componente 1 del sistema. Los errores son los descritos por las ecuaciones (50), (51), (52), (53), y (54).

Binario→ Regla; error ( $\nu$ )↓	C-E:	A-E:	H-E:	A-C:	C-H:	A-H:
1; máximo	0.0543	0.0076	0.1210	0.0233	0.0160	0.0350
promedio	0.0343	0.0043	0.0769	0.0151	0.0074	0.0218
estándar	0.0379	0.0049	0.0862	0.0165	0.0093	0.0236
tendencia	-0.0069	0.0002	-0.0406	-0.0028	-0.0064	0.0095
2; máximo	0.0145	0.0102	0.0890	0.0199	0.0093	0.0369
promedio	0.0073	0.0052	0.0456	0.0112	0.0054	0.0215
estándar	0.0086	0.0058	0.0532	0.0123	0.00062	0.0242
tendencia	0.0016	0.0007	-0.0195	-0.0007	-0.0049	0.0091
3; máximo	0.0058	0.0099	0.0531	0.0220	0.0126	0.0143
promedio	0.0030	0.0046	0.0234	0.0124	0.0059	0.0063
estándar	0.0035	0.0053	0.0291	0.0137	0.0074	0.0081
tendencia	0.0007	0.0006	-0.0152	0.0004	-0.0053	0.0031
4; máximo	0.0058	0.0099	0.0531	0.0220	0.0126	0.0143
promedio	0.0030	0.0046	0.0234	0.0124	0.0059	0.0063
estándar	0.0035	0.0053	0.0291	0.0137	0.0074	0.0081
tendencia	0.0007	0.0006	-0.0152	0.0004	-0.0053	0.0031
5; máximo	0.0198	0.0092	0.1191	0.0223	0.0133	0.0159
promedio	0.0114	0.0038	0.0450	0.0126	0.0064	0.0083
estándar	0.0125	0.0046	0.0559	0.0139	0.0078	0.0094
tendencia	-0.0006	0.0007	0.0113	0.0002	-0.0047	0.0033
6; máximo	0.0053	0.0098	0.0365	0.0205	0.0143	0.0141
promedio	0.0029	0.0043	0.0150	0.0111	0.0067	0.0064
estándar	0.0034	0.0050	0.0179	0.0124	0.0083	0.0082
tendencia	0.0007	0.0006	-0.0150	0.0001	-0.0059	0.0032
7; máximo	0.0058	0.0099	0.0531	0.0220	0.0126	0.0143
promedio	0.0030	0.0046	0.0234	0.0124	0.0059	0.0063
estándar	0.0035	0.0053	0.0291	0.0137	0.0074	0.0081
tendencia	0.0007	0.0006	-0.0152	0.0004	-0.0053	0.0031
8; máximo	0.0058	0.0100	0.0474	0.0218	0.0161	0.0150
promedio	0.0029	0.0046	0.0204	0.0123	0.0069	0.0059
estándar	0.0033	0.0053	0.0261	0.0135	0.0089	0.0078
tendencia	0.0006	0.0006	-0.0145	0.0004	-0.0055	0.0031

<b>Binario→ Regla; error (γ)↓</b>	<b>C-E:</b>	<b>A-E:</b>	<b>H-E:</b>	<b>A-C:</b>	<b>C-H:</b>	<b>A-H:</b>
9; máximo	0.0064	0.0093	0.0237	0.0188	0.0383	0.0150
promedio	0.0032	0.0041	0.0161	0.0105	0.0172	0.0060
estándar	0.0039	0.0048	0.0173	0.0116	0.0210	0.0079
tendencia	0.0010	0.0005	-0.0154	-0.0004	-0.0095	0.0030
10; máximo	0.0157	0.0100	0.0446	0.0224	0.0111	0.0148
promedio	0.0082	0.0046	0.0192	0.0128	0.0055	0.0059
estándar	0.0091	0.0053	0.0249	0.0140	0.0066	0.0079
tendencia	-0.0003	0.0006	-0.0140	0.0002	-0.0050	0.0031
11; máximo	0.0189	0.0098	0.06220	0.0229	0.0111	0.0228
promedio	0.0109	0.0043	0.0312	0.0130	0.0055	0.0131
estándar	0.0118	0.0050	0.0368	0.0143	0.0065	0.0143
tendencia	-0.0004	0.0006	-0.0214	0.0002	-0.0050	0.0037
12; máximo	0.0147	0.0097	0.0214	0.0223	0.0137	0.0142
promedio	0.0074	0.0042	0.0120	0.0127	0.0071	0.0063
estándar	0.0083	0.0050	0.0131	0.0139	0.0085	0.0081
tendencia	-0.0002	0.0006	-0.0120	0.0002	-0.0053	0.0031
13; máximo	0.0058	0.0099	0.0409	0.0208	0.0137	0.0144
promedio	0.0029	0.0044	0.0152	0.0123	0.0063	0.0062
estándar	0.0033	0.0052	0.0207	0.0135	0.0080	0.0080
tendencia	0.0006	0.0006	-0.0147	0.0004	-0.0056	0.0031
14; máximo	0.0065	0.0096	0.0296	0.0188	0.0331	0.0143
promedio	0.0032	0.0042	0.0151	0.0105	0.0148	0.0059
estándar	0.0039	0.0049	0.0168	0.0116	0.0181	0.0077
tendencia	0.0011	0.0006	-0.0151	-0.0004	-0.0087	0.0032
15; máximo	0.0179	0.0097	0.0329	0.0224	0.0139	0.0144
promedio	0.0099	0.0042	0.0160	0.0128	0.0066	0.0062
estándar	0.0108	0.0049	0.0189	0.0140	0.0081	0.0080
tendencia	-0.0004	0.0006	-0.0067	0.0002	-0.0050	0.0031
16; máximo	0.0199	0.0096	0.0385	0.0230	0.0106	0.0177
promedio	0.0117	0.0042	0.0250	0.0131	0.0053	0.0095
estándar	0.0128	0.0049	0.0276	0.0144	0.0063	0.0105
tendencia	-0.0005	0.0007	-0.0102	0.0002	-0.0048	0.0033
17; máximo	0.0169	0.0096	0.0317	0.0223	0.0158	0.0143
promedio	0.0091	0.0042	0.0150	0.0127	0.0080	0.0063
estándar	0.0100	0.0049	0.0174	0.0139	0.0094	0.0081
tendencia	-0.0003	0.0007	-0.0084	0.0002	-0.0067	0.0031
18; máximo	0.0051	0.0097	0.0457	0.0216	0.0154	0.0144
promedio	0.0029	0.0045	0.0194	0.0121	0.0066	0.0064
estándar	0.0034	0.0052	0.0252	0.0134	0.0086	0.0082
tendencia	0.0009	0.0005	-0.0144	0.0004	-0.0054	0.0026

Binario→ Regla; error (y)↓	C-E:	A-E:	H-E:	A-C:	C-H:	A-H:
19; máximo	0.0062	0.0070	0.0231	0.0188	0.0371	0.0142
promedio	0.0028	0.0028	0.0159	0.0104	0.0166	0.0056
estándar	0.0032	0.0035	0.0170	0.0115	0.0203	0.0076
tendencia	0.0001	-0.0016	-0.0152	-0.0003	-0.0093	0.0026
20; máximo	0.0056	0.0097	0.0449	0.0221	0.0111	0.0143
promedio	0.0022	0.0045	0.0183	0.0125	0.0056	0.0064
estándar	0.0028	0.0052	0.0234	0.0138	0.0066	0.0082
tendencia	-0.0014	0.0005	0.0071	0.0003	-0.0050	0.0027
21; máximo	0.0201	0.0095	0.0281	0.0229	0.0155	0.0151
promedio	0.0123	0.0042	0.0166	0.0130	0.0080	0.0067
estándar	0.0133	0.0049	0.0193	0.0143	0.0094	0.0081
tendencia	-0.0004	0.0006	-0.0080	0.0002	-0.0055	0.0035
22; máximo	0.0075	0.0090	0.1487	0.0233	0.0165	0.0143
promedio	0.0031	0.0035	0.0960	0.0141	0.0081	0.0064
estándar	0.0036-	0.0044	0.1032	0.0155	0.0100	0.0082
tendencia	0.0023	-0.0020	-0.0515	-0.0012	-0.0070	0.0027

La siguiente tabla contiene los errores en presión para los sistemas multicomponentes.

Nuevamente, los errores son los descritos por las ecuaciones (49), (51), (52), (53), y (54).

Mezcla→ Regla; error P%↓	A-C-E:	E-C-II:	A-E-H:	A-C-II:	E-C-A-II:
1; máximo	6.6096	17.2514	11.7438	6.6624	71.1827
promedio	1.4072	10.3761	5.7769	3.2904	13.6018
estándar	2.0203	10.7846	6.7583	3.6810	17.9040
tendencia	-0.3648	-10.3761	-5.7025	3.0493	-2.3205
2; máximo	4.9270	12.0564	10.8248	10.0083	13.1663
promedio	1.6998	3.7584	3.4581	5.0890	5.2774
estándar	2.0739	4.7471	4.5723	5.8126	6.3413
tendencia	1.5702	-1.3603	2.8495	4.8829	5.0827
3; máximo	3.2419	9.8599	4.9729	6.7585	4.1338
promedio	1.2226	6.3447	2.4481	3.1539	1.5688
estándar	1.5025	6.5600	2.7261	3.5856	1.8790
tendencia	1.1820	-6.3447	-2.4481	3.1400	-0.7403
4; máximo	2.4578	14.7229	16.0476	3.2714	14.3165
promedio	0.7049	10.4773	10.3042	1.1340	8.0519
estándar	0.9460	10.7633	10.8233	1.3744	8.5741
tendencia	0.4698	-10.4773	-10.3042	0.8793	-8.0519
5; máximo	6.0632	8.0657	21.1919	14.9669	29.8987
promedio	3.7503	3.8741	14.0878	7.2531	19.9393
estándar	4.0939	4.4921	14.3396	8.2588	20.4048
tendencia	3.4229	1.9201	14.0878	7.2531	19.9393
6; máximo	3.2605	8.7254	5.6277	6.6061	3.6491
promedio	1.2795	5.7716	2.0232	3.2434	1.5260
estándar	1.5497	6.0104	2.5088	3.6517	1.7734
tendencia	1.2586	-5.7716	-2.0232	3.2434	0.0306
7; máximo	5.3568	8.4499	7.6666	6.8982	4.9990
promedio	2.0955	2.9283	4.4003	3.1921	1.9283
estándar	2.5210	3.4330	4.6684	3.6278	2.3905
tendencia	2.0720	-2.8770	-4.4003	3.1431	0.9877
8; máximo	10.1413	12.8677	19.2437	6.8835	18.9639
promedio	5.2865	7.5934	12.1012	2.8945	12.5225
estándar	5.7638	8.2921	12.6116	3.4413	13.0632
tendencia	5.2865	7.5499	12.1012	2.8697	12.5225

Mezcla→ Regla; error P%↓	A-C-E:	E-C-H:	A-E-H:	A-C-H:	E-C-A-H:
9; máximo	9.7691	11.3885	19.3360	5.6958	18.2646
promedio	5.1440	7.0791	12.1667	2.4588	11.5318
estándar	5.5809	7.5960	12.6852	2.9034	12.0753
tendencia	5.1440	7.0791	12.1667	2.3946	11.5318
10; máximo	11.5740	31.9500	56.3562	16.0330	80.7598
promedio	7.1854	21.9216	32.8687	7.2328	45.2997
estándar	7.5969	22.6295	34.4954	8.2143	47.2969
tendencia	7.1854	21.9216	32.8687	7.1111	45.2997
11; máximo	4.6801	5.7771	4.9824	3.4588	7.7155
promedio	1.9387	1.8040	1.2022	1.3843	2.8216
estándar	2.2398	2.2229	1.8365	1.5421	3.2881
tendencia	1.9387	1.7381	0.7680	0.9567	2.7735
12; máximo	10.3867	5.6397	4.0923	2.9600	7.6887
promedio	5.9265	3.4831	2.3738	0.8751	2.9632
estándar	6.3399	3.8688	2.5801	1.0815	3.7791
tendencia	5.9265	3.4166	-2.3738	-0.6755	2.8897
13; máximo	7.2404	6.7165	7.6524	3.6159	7.6282
promedio	3.6025	1.9291	3.8475	1.2025	4.5598
estándar	3.9657	2.3780	4.4590	1.5633	4.8535
tendencia	3.6025	0.6175	3.3000	0.9240	4.5279
14; máximo	6.8902	6.6574	7.8742	3.5117	7.4632
promedio	3.4638	1.7523	3.8678	0.9931	3.8660
estándar	3.7928	2.1702	4.5138	1.2852	4.1899
tendencia	3.4638	0.2411	3.3375	0.5426	3.8290
15; máximo	7.5036	11.3500	16.4767	8.6219	24.4809
promedio	4.6287	6.0144	12.8275	3.2895	17.3198
estándar	5.0460	6.7974	12.9606	4.0005	17.6305
tendencia	4.5681	5.8018	12.8275	3.0522	17.3198
16; máximo	5.0652	4.7902	7.2598	4.4593	4.2643
promedio	2.3193	2.4255	4.8842	1.7530	1.6810
estándar	2.6109	2.7432	5.1187	2.0318	2.0984
tendencia	2.3193	-2.3245	-4.8842	1.5604	-1.1446
17; máximo	11.1617	11.6360	8.4809	9.0593	8.4827
promedio	6.4107	6.0804	4.6612	2.7122	3.4651
estándar	6.8335	6.8716	5.0707	3.3137	4.4500
tendencia	6.4107	5.7524	-4.6612	-2.5923	2.7794



Mezcla→ Regla; error P%↓	A-C-E:	E-C-H:	A-E-H:	A-C-H:	E-C-A-H:
18; máximo	8.3384	8.7413	16.5098	5.7147	14.9667
promedio	4.2340	4.7970	10.2518	2.2657	9.6653
estándar	4.6470	5.3256	10.6899	2.7472	10.1057
tendencia	4.2340	4.5546	10.2518	2.1973	9.6653
19; máximo	14.2983	11.2633	20.8694	4.7797	20.2919
promedio	7.6557	6.9506	13.8076	1.9477	13.4732
estándar	8.3049	7.5073	14.2572	2.3525	14.0697
tendencia	7.6557	6.9506	13.8076	1.8181	13.4732
20; máximo	18.7055	23.6688	25.9896	13.9380	46.1527
promedio	11.7470	15.4860	17.0755	6.0725	31.8667
estándar	12.4162	15.9503	17.3796	6.9846	32.3905
tendencia	11.7470	15.4860	17.0755	5.9051	31.8667
21; máximo	4.8886	3.9213	2.4758	4.1611	3.6855
promedio	2.0381	1.6920	0.6315	1.7663	0.9200
estándar	2.3347	1.8921	0.9267	1.9700	1.1808
tendencia	2.0381	-1.5057	0.2088	-1.7302	-0.5986
22; máximo	14.9060	24.2388	17.3278	13.0523	18.5991
promedio	8.7181	16.7046	6.9711	5.4489	7.6273
estándar	9.2919	17.2455	8.4612	6.4677	9.3313
tendencia	8.7181	-16.7046	-5.5414	5.4139	-7.1541

La siguiente tabla contiene los errores en composición del vapor para los sistemas ternarios. Los errores son los descritos por las ecuaciones (50), (51), (52), (53), y (54). Comp 1 se refiere a los errores en el primer componente de la mezcla (en el orden en el que están en el encabezado), y comp 2 a los errores en el segundo componente.

Sistema →	ACE:		ECH:		AEH:		ACH:	
Regla; error (y)↓	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2
1; máx. prom. estándar tend.	0.0274 0.0110 0.0130 -0.0052	0.0708 0.0155 0.0218 -0.0098	0.1173 0.0554 0.0637 0.0220	0.0587 0.0245 0.0291 0.0175	0.0927 0.0442 0.0506 0.0442	0.0688 0.0214 0.0283 -0.0006	0.0526 0.0193 0.0236 -0.0002	0.0262 0.0100 0.0121 0.0024
2; máx. prom. estándar tend.	0.0316 0.0094 0.0116 -0.0014	0.0708 0.0095 0.0148 -0.0059	0.0676 0.0325 0.0388 0.0190	0.0355 0.0188 0.0212 0.0111	0.0688 0.0306 0.0359 0.0264	0.0477 0.0181 0.0222 -0.0070	0.0657 0.0253 0.0304 0.0069	0.0440 0.0134 0.0165 0.0022
3; máx. prom. estándar tend.	0.0268 0.0083 0.0101 -0.0034	0.0616 0.0065 0.0122 -0.0027	0.0590 0.0224 0.0270 0.0065	0.0492 0.0158 0.0200 0.0156	0.0515 0.0246 0.0269 0.0246	0.0317 0.0119 0.0143 -0.0109	0.0485 0.0213 0.0253 -0.0025	0.0285 0.0109 0.0126 0.0007
4; máx. prom. estándar tend.	0.0256 0.0068 0.0085 -0.0032	0.0629 0.0066 0.0121 -0.0027	0.0918 0.0347 0.0419 0.0039	0.0740 0.0266 0.0333 0.0164	0.0872 0.0351 0.0420 0.0231	0.0622 0.0264 0.0295 -0.0090	0.0350 0.0130 0.0158 -0.0036	0.0155 0.0067 0.0077 0.0028
5; máx. prom. estándar tend.	0.0412 0.0123 0.0149 0.0046	0.0485 0.0123 0.0155 0.0036	0.1372 0.0419 0.0523 -0.0264	0.0496 0.0255 0.0298 0.0247	0.1211 0.0574 0.0676 0.0182	0.0894 0.0283 0.0357 -0.0283	0.0847 0.0360 0.0425 -0.0065	0.0508 0.0199 0.0241 0.0097
6; máx. prom. estándar tend.	0.0261 0.0079 0.0098 -0.0033	0.0627 0.0063 0.0121 -0.0028	0.0633 0.0212 0.0265 0.0062	0.0517 0.0151 0.0195 0.0141	0.0421 0.0231 0.0248 0.0231	0.0292 0.0130 0.0153 -0.0112	0.0466 0.0208 0.0248 -0.0025	0.0253 0.0099 0.0116 0.0008
7; máx. prom. estándar tend.	0.0259 0.0130 0.0148 -0.0053	0.0611 0.0092 0.0141 -0.0033	0.0456 0.0189 0.0207 0.0101	0.0335 0.0144 0.0172 0.0136	0.0482 0.0244 0.0272 0.0244	0.0377 0.0127 0.0159 -0.0105	0.0504 0.0207 0.0246 -0.0007	0.0317 0.0106 0.0127 0.0011
8; máx. prom. estándar tend.	0.0349 0.0153 0.0184 0.0105	0.0519 0.0105 0.0145 0.0019	0.0252 0.0082 0.0108 -0.0032	0.0420 0.0248 0.0271 0.0244	0.0663 0.0343 0.0391 0.0342	0.0345 0.0135 0.0162 -0.0065	0.0254 0.0122 0.0143 0.0019	0.0453 0.0228 0.0255 0.0227

Sistema →	ACE:		ECH:		AEH:		ACH:	
Regla; error ( $\nu$ )↓	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2
9; máx. prom. estándar tend.	0.0344 0.0142 0.0173 0.0102	0.0529 0.0098 0.0141 0.0019	0.0262 0.0084 0.0115 -0.0015	0.0443 0.0228 0.0250 0.0228	0.0636 0.0343 0.0385 0.0343	0.0239 0.0110 0.0127 -0.0059	0.0244 0.0103 0.0124 0.0029	0.0459 0.0231 0.0257 0.0222
10; máx. prom. estándar tend.	0.0496 0.0198 0.0230 0.0038	0.0534 0.0168 0.0205 0.0021	0.1489 0.0473 0.0597 0.0060	0.1026 0.0556 0.0624 0.0067	0.1592 0.0829 0.0956 0.0110	0.1107 0.0562 0.0658 -0.0129	0.0862 0.0341 0.0401 0.0013	0.0535 0.0201 0.0246 0.0088
11; máx. prom. estándar tend.	0.0240 0.0101 0.0119 -0.0037	0.0646 0.0080 0.0135 -0.0045	0.0530 0.0164 0.0210 0.0117	0.0405 0.0122 0.0153 0.0003	0.0205 0.0117 0.0128 0.0094	0.0183 0.0077 0.0093 0.0008	0.0304 0.0112 0.0138 -0.0034	0.0168 0.0071 0.0085 0.0035
12; máx. prom. estándar tend.	0.0454 0.0222 0.0255 -0.0047	0.0499 0.0177 0.0214 -0.0018	0.0399 0.0098 0.0133 0.0027	0.0378 0.0171 0.0208 0.0104	0.0329 0.0174 0.0191 0.0174	0.0284 0.0105 0.0128 -0.0089	0.0241 0.0079 0.0097 -0.0052	0.0197 0.0073 0.0091 0.0053
13; máx. prom. estándar tend.	0.0331 0.0141 0.0169 0.0109	0.0569 0.0086 0.0132 -0.0008	0.0496 0.0130 0.0179 -0.0031	0.0314 0.0155 0.0179 0.0150	0.0565 0.0229 0.0265 0.0229	0.0213 0.0079 0.0093 -0.0020	0.0306 0.0115 0.0136 -0.0038	0.0468 0.0230 0.0256 0.0230
14; máx. prom. estándar tend.	0.0329 0.0131 0.0159 0.0106	0.0579 0.0081 0.0129 -0.0008	0.0525 0.0152 0.0200 -0.0019	0.0441 0.0140 0.0170 0.0139	0.0556 0.0229 0.0264 0.0229	0.0235 0.0081 0.0098 -0.0017	0.0253 0.0098 0.0116 -0.0030	0.0473 0.0232 0.0261 0.0227
15; máx. prom. estándar tend.	0.0435 0.0142 0.0169 0.0048	0.0493 0.0121 0.0159 0.0014	0.0632 0.0234 0.0278 0.0147	0.0485 0.0223 0.0273 0.0150	0.0966 0.0480 0.0556 0.0153	0.0568 0.0255 0.0290 -0.0233	0.0604 0.0230 0.0271 -0.0029	0.0356 0.0147 0.0171 0.0108
16; máx. prom. estándar tend.	0.0239 0.0115 0.0133 -0.0046	0.0619 0.0086 0.0139 -0.0034	0.0485 0.0201 0.0243 0.0034	0.0321 0.0117 0.0136 0.0101	0.0430 0.0182 0.0217 0.0166	0.0396 0.0151 0.0180 -0.0069	0.0373 0.0146 0.0181 -0.0030	0.0193 0.0076 0.0093 0.0025
17; máx. prom. estándar tend.	0.0480 0.0234 0.0268 -0.0050	0.0508 0.0194 0.0230 -0.0006	0.0593 0.0237 0.0278 -0.0124	0.0613 0.0276 0.0336 0.0175	0.0443 0.0204 0.0232 0.0204	0.0418 0.0178 0.0212 -0.0106	0.0277 0.0098 0.0124 0.0013	0.0382 0.0161 0.0205 0.0133

Sistema →	ACE:		ECH:		AEH:		ACH:	
Regla; error ( $\rho$ )↓	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2	comp 1	comp 2
18; máx prom.	0.0300	0.0474	0.0319	0.0411	0.0655	0.0287	0.0275	0.0461
estándar	0.0121	0.0111	0.0100	0.0277	0.0327	0.0120	0.0117	0.0231
tend.	0.0146	0.0147	0.0141	0.0294	0.0373	0.0140	0.0138	0.0257
	0.0066	0.0052	-0.0039	0.0277	0.0327	-0.0068	-0.0003	0.0230
19; máx prom.	0.0323	0.0409	0.0304	0.0408	0.0634	0.0296	0.0222	0.0474
estándar	0.0151	0.0155	0.0100	0.0189	0.0239	0.0138	0.0098	0.0237
tend.	0.0177	0.0195	0.0133	0.0216	0.0311	0.0157	0.0118	0.0265
	0.0078	0.0109	-0.0053	0.0185	0.0209	-0.0099	0.0017	0.0231
20; máx prom.	0.0658	0.0860	0.0759	0.0905	0.0986	0.0677	0.0765	0.0455
estándar	0.0319	0.0291	0.0318	0.0425	0.0526	0.0289	0.0297	0.0188
tend.	0.0356	0.0349	0.0374	0.0482	0.0588	0.0345	0.0351	0.0225
	0.0122	-0.0037	-0.0202	-0.0001	0.0013	-0.0258	0.0016	0.0095
21; máx prom.	0.0222	0.0640	0.0402	0.0402	0.0300	0.0182	0.0159	0.0242
estándar	0.0104	0.0083	0.0181	0.0090	0.0081	0.0083	0.0056	0.0093
tend.	0.0121	0.0137	0.0210	0.0131	0.0112	0.0099	0.0073	0.0117
	-0.0039	-0.0042	0.0048	0.0056	0.0075	-0.0072	-0.0040	0.0068
22; máx prom.	0.0666	0.0752	0.2316	0.1123	0.1240	0.1363	0.0867	0.0525
estándar	0.0299	0.0289	0.0816	0.0590	0.0405	0.0519	0.0361	0.0216
tend.	0.0335	0.0332	0.1007	0.0655	0.0537	0.0599	0.0432	0.0254
	-0.0035	0.0024	0.0286	-0.0176	-0.0297	-0.0205	-0.0022	0.0065

Por último, la siguiente tabla contiene los errores en composición del vapor para el sistema cuaternario. Nuevamente, los errores son los descritos por las ecuaciones (50), (51), (52), (53), y (54).

Sistema → Regla; error ( $\nu$ )↓	etanol-cloroformo-acetona-hexano		
	etanol	cloroformo	acetona
1; máximo	0.1483	0.3495	0.3864
promedio	0.0546	0.1102	0.1329
estándar	0.0692	0.1332	0.1571
tendencia	0.0500	-0.1102	-0.1329
2; máximo	0.0654	0.0443	0.0678
promedio	0.0128	0.0116	0.0278
estándar	0.0179	0.0150	0.0332
tendencia	0.0003	-0.0010	0.0156
3; máximo	0.0768	0.0272	0.0545
promedio	0.0122	0.0073	0.0221
estándar	0.0159	0.0096	0.0258
tendencia	-0.0090	0.0049	0.0183
4; máximo	0.0916	0.0626	0.0611
promedio	0.0256	0.0178	0.0232
estándar	0.0307	0.0236	0.0272
tendencia	-0.0127	0.0171	0.0220
5; máximo	0.0966	0.0887	0.1227
promedio	0.0377	0.0177	0.0489
estándar	0.0420	0.0232	0.0587
tendencia	-0.0377	0.0004	0.0068
6; máximo	0.0739	0.0267	0.0494
promedio	0.0124	0.0074	0.0217
estándar	0.0158	0.0097	0.0253
tendencia	-0.0089	0.0041	0.0172
7; máximo	0.0655	0.0373	0.0459
promedio	0.0074	0.0149	0.0175
estándar	0.0110	0.0176	0.0214
tendencia	-0.0038	0.0104	0.0098
8; máximo	0.0693	0.0364	0.0668
promedio	0.0124	0.0209	0.0282
estándar	0.0159	0.0226	0.0312
tendencia	-0.0103	0.0207	0.0264
9; máximo	0.0389	0.0415	0.0643
promedio	0.0111	0.0198	0.0290
estándar	0.0144	0.0216	0.0319
tendencia	-0.0091	0.0198	0.0280

Sistema →	etanol-cloroformo-acetona-hexano		
Regla; error (y)↓	etanol	cloroformo	acetona
10; máximo	0.1558	0.1585	0.1920
promedio	0.0669	0.0378	0.0645
estándar	0.0820	0.0523	0.0801
tendencia	0.0020	-0.0156	-0.0082
11; máximo	0.0534	0.0303	0.0421
promedio	0.0096	0.0070	0.0098
estándar	0.0132	0.0093	0.0128
tendencia	0.0072	-0.0002	-0.0011
12; máximo	0.0443	0.0370	0.0414
promedio	0.0135	0.0162	0.0087
estándar	0.0169	0.0196	0.0116
tendencia	0.0067	0.0126	-0.0017
13; máximo	0.0723	0.0371	0.0531
promedio	0.0110	0.0180	0.0204
estándar	0.0144	0.0196	0.0228
tendencia	-0.0088	0.0179	0.0183
14; máximo	0.0716	0.0434	0.0515
promedio	0.0106	0.0171	0.0208
estándar	0.0141	0.0188	0.0232
tendencia	-0.0077	0.0170	0.0194
15; máximo	0.0711	0.0755	0.1060
promedio	0.0300	0.0148	0.0367
estándar	0.0347	0.0202	0.0447
tendencia	-0.0229	0.0004	0.0047
16; máximo	0.0686	0.0266	0.0253
promedio	0.0104	0.0122	0.0096
estándar	0.0149	0.0140	0.0117
tendencia	-0.0033	0.0114	0.0059
17; máximo	0.0665	0.0533	0.0396
promedio	0.0170	0.0234	0.0116
estándar	0.0218	0.0276	0.0149
tendencia	0.0046	0.0209	-0.0072
18; máximo	0.0725	0.0411	0.0655
promedio	0.0126	0.0227	0.0264
estándar	0.0159	0.0244	0.0294
tendencia	-0.0114	0.0227	0.0244

<b>Sistema →</b>	<b>etanol-cloroformo-acetona-hexano</b>		
<b>Regla; error (y)↓</b>	<b>etanol</b>	<b>cloroformo</b>	<b>acetona</b>
19; máximo	0.0733	0.0401	0.0628
promedio	0.0159	0.0202	0.0249
estándar	0.0194	0.0217	0.0279
tendencia	-0.0150	0.0202	0.0212
20; máximo	0.0913	0.1389	0.1392
promedio	0.0469	0.0358	0.0466
estándar	0.0516	0.0451	0.0564
tendencia	-0.0209	-0.0036	0.0017
21; máximo	0.0530	0.0352	0.0249
promedio	0.0088	0.0061	0.0085
estándar	0.0119	0.0089	0.0107
tendencia	0.0061	0.0021	0.0036
22; máximo	0.1643	0.0657	0.0976
promedio	0.0494	0.0243	0.0448
estándar	0.0563	0.0290	0.0524
tendencia	-0.0279	0.0110	0.0382

## APÉNDICE B: DERIVADAS PARCIALES

Para calcular la fugacidad de un componente en una fase se necesitan, según la ecuación (25), las derivadas parciales (respecto al número de moles de ese componente y manteniendo constantes temperatura, presión, y el resto de moles) de los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado cúbica. Las expresiones de las derivadas se incluyen aquí, pues su obtención suele ser tediosa. Salvo que se indique lo contrario, para el parámetro  $b$ ,

$$\left(\frac{\partial nb}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_i \quad (\text{B1})$$

o, en notación abreviada,

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = b_i \quad (\text{B1})$$

Se anota la derivada respecto a  $l$ -ésimo componente para conservar los subíndices  $i$  e  $j$  en las dobles sumatorias.

*Regla de Van der Waals o regla clásica.*

$$\frac{1}{n} \frac{\partial an^2}{\partial n_i} = 2 \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B2})$$

*Regla clásica de dos parámetros.*

$$\frac{1}{n} \frac{\partial an^2}{\partial n_i} = 2 \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B2})$$

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = \sum_j y_j (b_i + b_j) (1 - \varepsilon_{ij}) - b \quad (\text{B3})$$

*Regla de Panagiotopoulos y Reid.*

$$\frac{1}{n} \frac{\partial an^2}{\partial n_i} = \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j} [(2 - k_{ij} - k_{ji}) + (y_j - 2y_i)(k_{ji} - k_{ij})] - \sum_l \sum_j y_l^2 y_j \sqrt{a_l a_j} (k_{lj} - k_{jl}) \quad (\text{B4})$$

*Regla de Stryjek y Vera tipo Margules.*

$$\frac{1}{n} \frac{\partial an^2}{\partial n_i} = 2 \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - 2y_i k_{ij} - y_j k_{ji}) - 2 \sum_l \sum_j y_l^2 y_j \sqrt{a_l a_j} k_{lj} \quad (\text{B5})$$



Regla de Stryjek y Vera tipo Van Laar.

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_i} = 2 \sum_j y_j \sqrt{a_j} \left[ 1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{y_i k_{ij} + y_j k_{ji}} \left( 1 - \frac{y_i k_{ij}}{y_i k_{ij} + y_j k_{ji}} \right) \right] - \sum_j \sum_j y_j y_j \sqrt{a_j} k_{ij} k_{ji} \left( \frac{1}{y_i k_{ij} + y_j k_{ji}} \right) \quad (B6)$$

Regla de Sandoval, Wilczek-Vera, y Vera (GMR3).

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_i} = 2 \sum_j y_j \sqrt{a_j} \left[ 1 - \bar{k}_{ij} - 2 y_j \Delta k_{ij} - y_j \Delta k_{ji} - l_{ij} (2 y_i - 3 y_i^2 + y_j - y_j^2) \right] + 2 \sum_j \sum_j y_i^2 y_j \sqrt{a_j} \left[ \Delta k_{ij} + l_{ij} (1 - 2 y_i) \right] \quad (B7)$$

Regla de Mathias, Klotz, y Prausnitz.

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_i} = \sum_j y_j \sqrt{a_j} (2 - k_{ij} - k_{ji}) + \left[ \sum_j y_j (a_j)^{1/4} (k_{ij} - k_{ji})^{3/2} \right]^2 + \sum_j y_i \left[ \sum_j y_j (a_j)^{1/4} (k_{ij} - k_{ji})^{3/2} \right]^2 \left\{ 3 (a_i)^{1/4} (k_{ii} - k_{ii})^{3/2} - 2 \left[ \sum_j y_j (a_j)^{1/4} (k_{ij} - k_{ji})^{3/2} \right] \right\} \quad (B8)$$

Regla de Huron y Vidal.

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_i} = b \frac{a_i}{b_i} + b_i \sum_j y_j \frac{a_j}{b_j} - \frac{b}{\Lambda} \frac{\partial n g_{\infty}^E}{\partial n_i} - g_{\infty}^E \frac{b_i}{\Lambda} \quad (B9)$$

La constante  $\Lambda$  está definida por las ecuaciones (43) y (44) para las ecuaciones RKSM y PRSV; no debe confundirse con el parámetro de la ecuación de Wilson. Las expresiones para la derivada de la energía de Gibbs en exceso a presión infinita se dan más abajo para diferentes modelos.

Regla de Kurihara, Tochigi, y Kojima.

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_i} = 2 \sum_j y_j \sqrt{a_j} - \frac{b}{\Lambda} \frac{\partial n g_{\infty}^E}{\partial n_i} - g_{\infty}^E \frac{b_i}{\Lambda} \quad (B10)$$

Se aplican los mismos comentarios que para la regla anterior.

Regla de Wong y Sandler.

$$\frac{1}{n} \frac{\partial an^2}{\partial n_i} = RT \left( b \frac{\partial nD}{\partial n_i} + D \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \quad (\text{B11})$$

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = \frac{1}{1-D} \cdot \frac{1}{n} \frac{\partial Qn^2}{\partial n_i} - \frac{Q}{(1-D)^2} \left( 1 - \frac{\partial nD}{\partial n_i} \right) \quad (\text{B12})$$

donde:

$$D = \frac{1}{RT} \left( \sum_i y_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A_w^E}{\Lambda} \right) \quad (\text{B13})$$

$$Q = \sum_i \sum_j y_i y_j \left[ \frac{\left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} \right] (1 - k_{ij}) \quad (\text{B14})$$

$$\frac{\partial nD}{\partial n_i} = \frac{1}{RT} \left( \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial n A_w^E}{\partial n_i} \right) \quad (\text{B15})$$

$$\frac{1}{n} \frac{\partial Qn^2}{\partial n_i} = \sum_j y_j \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (\text{B16})$$

La raya debajo de la energía de Helmholtz es para significar que es por mol y evitar conflictos de notación. La regla de mezclado puede expresarse en función de las variables D y Q. Las ecuaciones (46), (47), y (48) quedan como:

$$a = bDRT \quad (\text{B17})$$

$$b = \frac{Q}{1-D} \quad (\text{B18})$$

Se aplican los mismos comentarios hechos más arriba, en la regla de Huron y Vidal.

En las tres últimas reglas se introduce un modelo de energía de Gibbs o de Helmholtz en exceso a presión infinita, y se usan los modelos de energía de Gibbs en exceso convencionales. Cabe recordar (ecuación 10) que

$$\frac{\partial ng^E}{\partial n_i} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{B19})$$

por lo cual no es necesario obtener la derivada si se tiene la expresión del coeficiente de actividad.

#### *Expansión de Redlich-Kister.*

De acuerdo con la ecuación (15), para calcular la energía de Gibbs en exceso de una mezcla multicomponente, se suma la de cada binario. Derivando ambos miembros de la ecuación respecto al número de moles del  $i$ -ésimo componente, se obtiene que la parcial de la energía de Gibbs en exceso total es la suma de la misma parcial para todos los binarios que forman la mezcla y que contienen al componente  $i$  (tanto para este modelo como para el de Van Laar se hicieron estas consideraciones). Para una pareja  $i, j$  cualquiera de la mezcla multicomponente:

$$\frac{\partial ng_{ij}^E}{\partial n_i} = Ay_j(1-y_i) + 2By_jy_j(1-y_i+y_j) - By_j^2 + Cy_j^3 + 3Cy_jy_j(y_i - y_i^2 - \frac{1}{3}y_j + 2y_jy_j - y_j^2) \quad (\text{B20})$$

La parcial respecto a  $j$  se obtiene cambiando todos los subíndices  $i$  por  $j$  y todos los  $j$  por  $i$ . Para que esto sea posible, y para que el modelo funcione mejor en mezclas multicomponentes:

$$A_y = A_{ij} \quad B_{ij} = -B_{ji} \quad C_{ij} = C_{ji} \quad (\text{B21})$$

De esta forma, un cambio de nombre (por ejemplo, que el componente que antes era  $i$  se le llame  $j$  y viceversa) no afecta el valor de la energía de Gibbs en exceso calculada. Si sólo se van a utilizar dos constantes, se eliminan los dos últimos términos de la ecuación (B20), es decir, se hace  $C=0$ .

*Modelo de Van Laar.*

$$\frac{\partial ng_v^E}{\partial n_i} = A_v \left( \frac{y_j B_v}{y_i A_v + y_j B_v} \right)^2 \quad \frac{\partial ng_v^E}{\partial n_j} = B_v \left( \frac{y_j A_v}{y_i B_v + y_j A_v} \right)^2 \quad (\text{B22})$$

La A corresponde al componente i y la B al componente j. Los subíndices las diferencian de las constantes de otras parejas en la mezcla. Una manera más sencilla de expresarlo es:

$$\frac{\partial ng_v^E}{\partial n_i} = k_v \left( \frac{y_j k_{ij}}{y_i k_{ij} + y_j k_{ji}} \right)^2 \quad (\text{B23})$$

y para calcular la parcial respecto al componente j, se invierten todos los índices.

*Modelo de Wilson.*

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial ng^E}{\partial n_i} = -\ln \left( \sum_j y_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_j \frac{y_j \Lambda_{ji}}{\sum_j y_j \Lambda_{ij}} \quad (\text{B24})$$

*Modelo NRTL.*

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial ng^E}{\partial n_i} = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} y_j}{\sum_i G_{ii} y_i} + \sum_j \frac{y_j G_{vj}}{\sum_i G_{vi} y_i} \left( \tau_{vj} - \frac{\sum_i y_i \tau_{vi} G_{vi}}{\sum_i G_{vi} y_i} \right) \quad (\text{B25})$$

(Ver el capítulo de ELV para la definición de las constantes en ambos modelos.)

## APÉNDICE C: NOMENCLATURA

En la siguiente lista se incluyen los símbolos más comúnmente empleados en este trabajo.

Otros más especializados se definen cuando se utilizan en el texto.

*A, B, C* constantes del modelo de Redlich-Kister

*A, B* constantes del modelo de Val Laar

*a* constante del modelo de Wilson

*A* energía de Helmholtz

*A* parámetro *a* de las ecuaciones de estado cúbicas, adimensional

*a* parámetro de las ecuaciones de estado cúbicas

*B, C, D* segundo, tercer, cuarto coeficiente virial

*B* parámetro *b* de las ecuaciones de estado cúbicas, adimensional

*b* parámetro de las ecuaciones de estado cúbicas

*D* función en la regla de mezclado de Wong y Sandler

*f* fugacidad

*f* función

*g* energía de Gibbs (molar)

*G* energía de Gibbs (total)

*G* función en el modelo NRTL

*k* parámetro binario

*l* parámetro binario

*m* función del factor acéntrico (ecuación RKSM)

*N* número de componentes

*n* número de moles

*NP* número de puntos

*p* parámetro polar (ecuación RKSM)

*P* presión

$Q$	función en la regla de mezclado de Wong y Sandler
$Q$	parámetro cualquiera
$R$	constante de los gases
$T$	temperatura
$u$	parámetro de las ecuaciones de estado cúbicas
$v$	volumen molar
$V$	volumen total
$w$	parámetro de las ecuaciones de estado cúbicas
$x$	fracción mol en fase líquida
$y$	fracción molar en fase gaseosa
$Z$	factor de compresibilidad
$\alpha$	constante del modelo NRTL
$\alpha$	función de la temperatura reducida, parámetro polar y factor acéntrico
$\gamma$	coeficiente de actividad
$\Delta$	función de los parámetros $u$ y $w$ de las ecuaciones de estado cúbicas
$\Delta g$	diferencia de energías en el modelo NRTL
$\epsilon$	parámetro binario
$\kappa_0$	función del factor acéntrico (ecuación PRSV)
$\kappa_1$	parámetro polar (ecuación PRSV)
$\Lambda$	constante de las ecuaciones de estado cúbica
$\Lambda$	constante del modelo de Wilson
$\mu$	potencial químico
$\tau$	constante del modelo NRTL
$\phi$	coeficiente de fugacidad
$\omega$	factor acéntrico

subíndices:

*c*      condición crítica

*i*      del i-ésimo componente

*j*      del j-ésimo componente

*P, T, n, et*      manteniendo constantes la presión, la temperatura, y el resto de moles

*R*      variable reducida

$\infty$       a presión infinita

superíndices:

*E*      en exceso

*gi*      del gas ideal

*l*      del líquido

*R*      residual

*si*      solución ideal

*v*      del vapor

$\sim$       en los parámetros binarios, promedio

$\bar{\phantom{x}}$       propiedad molar parcial

$\infty$       a dilución infinita

## BIBLIOGRAFÍA

1. Barragán Aroche J. F.-*Desarrollo de programas de cálculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes*, tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 1993.
2. Batres Prieto R.-*Cálculo de parámetros en una ecuación de estado cúbica para mezclas multicomponentes*, tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1993.
3. Bazúa Rueda E., -*Notas del curso "equilibrio físico"*, Facultad de Química, UNAM, 1992.
4. Bazúa Rueda E.-"Algunos estudios recientes en la termodinámica de sustancias polares", *Segundo coloquio sobre fisicoquímica de fluidos*, IMP, CCT, UAM; publicación no. 78HF/252, 14 de abril de 1978.
5. Chang T., Rousseau R. W., Ferrell J. K.-"Use of the Soave Modification of the Redlich-Kwong Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Systems Containing Methanol", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**: 462-468 (1983).
6. Gmehling J., Onken U.-*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: DECHEMA Data Series*, DECHEMA, Frankfurt, 1977.
7. Huron M. J., Vidal J.-"New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, **3**: 255-271 (1979).
8. Kurihara K., Tochigi K., Kojima K.-"Mixing Rule Containing Regular-Solution and Residual Excess Free Energy", *J. Chem. Eng. Japan*, **20** (3): 227-231 (1987).
9. Mathias P. M., Klotz H. C., Prausnitz J. M.-"Equation-of-State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: the Problem of Invariance", *Fluid Phase Equilibria*, **67**: 31-44 (1991).
10. Mathias P. M.-"A Versatile Phase Equilibrium Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22** (3): 385-391 (1983).
11. Melhem G. A., Saini R., Goodwin B. M.-"A Modified Peng-Robinson Equation of State", *Fluid Phase Equilibria*, **47**: 189-237 (1989).



12. Michelsen M. L., Kistenmacher H.-"On Composition-Dependent Interaction Coefficients", *Fluid Phase Equilibria*, **58**: 229-230 (1990).
13. Proust P., Vera J. H.-"PRSV; The Stryjek-Vera Modification of the Peng-Robinson Equation of State Parameters for Other Pure Compounds of Industrial Interest", *Can. J. Chem. Eng.*, **67**: 170-173 (Feb., 1989).
14. Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.-The Properties of Gases and Liquids, fourth edition, McGraw-Hill Book Co., 1987.
15. Sandoval R., Wilczek-Vera G., Vera J. H.-"Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State", *Fluid Phase Equilibria*, **52**: 119-126 (1989).
16. Schwartzenzuber J., 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).
17. Shibata S. K., Sandler S. I.-"Critical Evaluation of Equation of State Mixing Rules for the Prediction of High-Pressure Phase Equilibria", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**: 1893-1898 (1989).
18. Smith J. M., Van Ness H.C.-*Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, cuarta edición (segunda edición en español), McGraw-Hill, México, 1989.
19. Stryjek R., Vera J. H.-"PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, **64**: 323-333 (April, 1986).
20. Stryjek R., Vera J. H. -"PRSV- An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, **64**: 334-340 (April, 1986).
21. Vidal J.-"Cubic Equations of State for Reservoir Engineering and Chemical Process Design", *Fluid Phase Equilibria*, **52**: 15-30 (1989).
22. Wong D. S. H., Sandler S. I.-"A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State", *AIChE J.*, **38** (5): 671-680 (May, 1992).