

00579  
2



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"DESARROLLO DE UNA REGLA DE MEZCLADO POR  
CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA LA ECUACION DE  
PRSV."

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA:  
ORIENTACION PROCESOS.

P R E S E N T A

ANDONI JOSEP / AUSTRICH SENOSIAIN

DIRECTOR DE TESIS: DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA



MEXICO, D. F.

2002

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

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

# INDICE

1)	Resumen.....	4
2)	Introducción.....	5
2)	Antecedentes.....	7
3)	Modelo propuesto.....	16
4)	Evaluación de los parámetros del modelo.....	20
	-Técnica matemática.	
	-Selección de grupos funcionales.	
	-Selección de datos de ELV.	
	-Validación del modelo.	
	-Ajuste de parámetros de compuesto puro.	
	-Ajuste de parámetros binarios.	
	-Parámetro de interacción parafina-parafina.	
	-Parámetro de interacción parafina-aromático.	
	-Parámetro de interacción parafina-alcohol.	
	-Parámetro de interacción grupo funcional-otro grupo funcional.	
5)	Resultados.....	41
6)	Conclusiones.....	49
7)	Bibliografía.....	50
8)	Apéndices.....	59
	8.1) Fugacidades de los modelos.	
	8.2) Prueba de que la función objetivo es unimodal convexa para cuando se optimiza un parámetro de interacción binaria.	
	8.3) Prueba de que la función objetivo es unimodal convexa para cuando se optimizan dos parámetros de interacción binaria.	
	8.4) Archivos de datos de ELV.	
	8.5) Errores al calcular el ELV y no utilizar parámetros de interacción.	
	8.6) Parámetros de interacción binaria y tipo Margules, y sus errores.	
	8.7) Parámetros de interacción grupal para la primera opción y sus errores.	
	8.8) Errores al emplear las cuatro opciones para evaluar el ELV.	
	8.9) Juego de parámetros para los modelos propuestos.	

# NOMENCLATURA

- a = Parámetro energético en la ecuación de estado PRSV
- $a_{mn}$  = Parámetro de interacción entre el grupo m y el n en el modelo de UNIFAC
- A =  $aP/RT$  definida en el apéndice 1
- b = Parámetro volumétrico en la ecuación de estado PRSV
- B =  $bP/RT$  definida en el apéndice 1
- $D_i = Tc_i \omega_i / T$  definida en el apéndice 1
- $e_i = Tc_i (\omega_i / Pc_i)^{0.5}$  definida en el apéndice 1
- E = Ecuación definida en el apéndice 1
- f = Fugacidad
- F(x) = Función error
- F = Estimador del valor de los datos experimentales
- g = Energía libre
- H = Entalpía
- $K_0$  = Polinomio en  $\omega$  que para la presión de vapor de fluidos normales en la ec. de PRSV
- $K_1$  = Parámetro polar de Mathias
- $k_{ij}$  = Parámetro de interacción binaria de la molécula i con la j
- k = Constante
- L = Ecuación definida en el apéndice 1
- m = Parámetro en la ecuación de  $\alpha$
- $n_i$  = Número de moles de i
- P = Presión
- $P_c$  = Presión crítica o presión calculada
- $P_e$  = Presión experimental
- $P_R$  = Presión reducida ( $P/P_c$ )
- $q_i = Tc_i/Pc_i$  definida en el apéndice 1
- Q = Ecuación definida en el apéndice 1
- $Q_i$  = Parámetro de área del grupo i
- R = Constante Universal de los gases
- T = Temperatura
- $T_c$  = Temperatura crítica
- $T_R$  = Temperatura reducida ( $T/T_c$ )
- $u_k$  = Número de grupos k en la molécula i
- v = Volumen molar
- $x_i$  = Fracción molar del componente i en la fase líquida
- $X_i$  = Fracción grupal de i en la mezcla
- $y_i$  = Fracción molar del componente i en la fase vapor
- z = Función de partición o factor de compresibilidad
- $\alpha$  = Parámetro de correlación de la presión de vapor en la "a" de la ec. PRSV
- $\gamma$  = Coeficiente de actividad de una molécula
- $\delta_{ij}$  = Parámetro de la regla de Margules para estimar el parámetro de interacción binaria
- $\phi$  = Coeficiente de fugacidad
- $\mu$  = Potencial químico

$\omega$  = Factor acéntico

$\Omega_a = 0.457235$

$\Omega_b = 0.077796$

$\Delta$  = Constante numérica de la regla de Huron-Vidal, depende de la ec. de estado

$\Gamma_i$  = Coeficiente de actividad del grupo  $i$

$\Theta_m$  = Fracción de área del grupo  $m$  en la molécula

$\Psi_{ij}$  = Parámetro energético entre el grupo  $i$  y el  $j$  en el modelo de UNIFAC

### GRUPOS FUNCIONALES:

CH<sub>3</sub> = grupo formado por un carbono parafínico y tres hidrógenos

CH<sub>2</sub> = grupo formado por un carbono parafínico y dos hidrógenos

CH = grupo formado por un carbono parafínico y un hidrógeno

C = grupo formado por un carbono parafínico o nafténico

Ar-CH = grupo formado por un carbono aromático y un hidrógeno

Ar-CH<sub>3</sub> = grupo formado por un metilo pegado a un carbono aromático

Ar-CH<sub>2</sub> = grupo CH<sub>2</sub> pegado a un carbono aromático

CH<sub>3</sub>-CO = grupo cetónico unido a un metilo

CH<sub>2</sub>-CO = grupo cetónico unido a un CH<sub>2</sub>

Ny-CH<sub>2</sub> = grupo CH<sub>2</sub> en un anillo nafténico

Ny-CH = grupo CH en un anillo nafténico

CH<sub>3</sub>-OH = metanol

CH<sub>2</sub>-OH = grupo alcohol unido a un CH<sub>2</sub>

CH-OH = grupo alcohol unido a un CH

C-OH = grupo alcohol unido a un carbono

OH = grupo alcohol

## RESUMEN

En este trabajo se propone una forma alterna para el cálculo del equilibrio líquido vapor (ELV) basada en el concepto de contribución de grupos para determinar las interacciones entre moléculas. El problema del ELV es de importancia dentro de la industria química ya que los procesos de separación representan en costos de capital de inversión de una planta entre el 50 y el 90%; además de representar un alto costo en el consumo de energía.

Dentro de los procesos de separación más socorridos está la destilación, que para efectuar su diseño requiere de un modelo que represente el ELV para las mezclas multicomponentes presentes en la planta de proceso. El modelo puede estar representado por una ecuación de estado y su regla de mezclado. Dentro de las ecuaciones de estado más exitosas en los últimos tiempos se tienen las cúbicas en volumen, entre las cuales destaca la de Peng-Robinson-Stryjeck-Vera (PRSV).

Las reglas de mezclado tradicionales utilizan parámetros moleculares para corregir su predicción del ELV, pero una alternativa interesante consiste en utilizar grupos funcionales para describir las interacciones moleculares. Para ello se utilizó la regla de Huron-Vidal junto con la parte residual del modelo UNIFAC y la ecuación de estado PRSV, determinándose por optimización los parámetros de interacción grupal, lo que genera un método predictivo para el ELV.

Se comparan estos resultados con los métodos tradicionales para las mezclas binarias ternarias y cuaternarias, resultando competitivo con los métodos correlativos para mezclas binarias. En cuanto a las mezclas terciarias y cuaternarias los errores del modelo propuesto permanecen en los mismos valores, mientras que en los otros métodos tienden a crecer estos errores.

## INTRODUCCION.

En este trabajo se propone una forma alterna para el cálculo del equilibrio líquido vapor (ELV), que utiliza el concepto de contribución de grupos para determinar las interacciones entre moléculas. Este problema es de importancia dentro de la industria química ya que los procesos de separación representan en costos de capital de inversión en una planta entre el 50 y el 90%; además de representar un alto costo en el consumo de energía (1).

También es sabido que dentro de la industria química, de refinación del petróleo y de la petroquímica; el proceso de separación más usado es la destilación. Este proceso de separación tiene tal importancia que en Estados Unidos durante 1976 el consumo de energía por esta operación unitaria, en las industrias antes mencionadas, representó el 3% del consumo total de energía de ese país. Es decir, que esta operación unitaria consumió el equivalente en energía a un millón de barriles de crudo por día.

El hecho de que sea un proceso tan socorrido obedece fundamentalmente a:

1. La separación es sencilla debido a que las fases, líquida y de vapor, tienen diferentes densidades y grandes tensiones superficiales.
2. Las fases son fluidas fáciles de generar y manejar, sin necesidad de bombas o compresores dentro del dispositivo de separación.
3. Se pueden diseñar con una computadora sin tener que construir una planta piloto y con la certeza de que el equipo operará, quizás no con la eficiencia esperada, pero con un rendimiento aceptable debido a la gran flexibilidad del mismo.

Dos desventajas que se ciernen sobre el proceso de destilación son: el alto costo de energía, que actualmente es una área de investigación, y la cerrada competencia internacional que hace que los diseños poco eficientes o de alto consumo de energía queden cada vez más fuera de la misma, por lo que los diseños deben cada vez más, acercarse a predecir correctamente las condiciones de operación.

El trabajo en el área de diseño de las torres de destilación ha sido tan importante que se estima que durante las décadas de 1950 a 1970 se logró un ahorro de 0.75 dólares por cada dólar invertido en equipo de destilación. Ello es debido a los avances que en materia de tecnología se hicieron durante estos 20 años. Si se hiciera un estudio semejante para los 20 años siguientes, seguramente se encontrarían resultados más altos en cuanto al ahorro debido al uso de computadoras en simulación de procesos (1).

Una estrategia para el diseño básico de estos equipos es realizarlo en dos etapas:

1. Cálculo de las etapas de separación ideales, suponiendo que el proceso alcanza el equilibrio en cada una de ellas; es decir, con una eficiencia de plato del 100%.
2. Seleccionando los internos de la torre, se calcula la eficiencia de separación de cada etapa, con lo que se corrige el número de etapas y se efectúa el diseño hidráulico del equipo.

Para resolver el primer punto se requiere de un modelo que represente el ELV para las mezclas multicomponentes presentes en la planta de proceso. El modelo puede estar representado por una ecuación de estado y su regla de mezclado. Dentro de las ecuaciones de estado de mayor éxito en los últimos tiempos se tienen las cúbicas en volumen, entre las cuales destaca la de Peng-Robinson-Stryjeck-Vera (PRSV).

Las reglas de mezclado tradicionales utilizan parámetros moleculares para corregir su predicción del ELV, pero una alternativa interesante consiste en utilizar grupos funcionales para describir las interacciones moleculares.

## ANTECEDENTES.

El problema del equilibrio físico de acuerdo con Prausnitz (2), se puede dividir en tres etapas:

1. Modelación matemática del problema.
2. Solución matemática del problema.
3. Transformación de esta solución matemática a variables medibles y con sentido físico.

Las dos primeras etapas se encuentran resueltas. La primera de ellas se realiza especificando algunas variables, como por ejemplo la composición de la fase líquida y la temperatura y se pasa a despresurizar el sistema hasta que aparezca la primera burbuja. A este problema se le conoce como el cálculo de la presión de burbuja. Si se fijan otras condiciones se tiene el problema de la temperatura de burbuja o de la presión de rocío o el flash isoentálpico, etc.

La segunda etapa se resuelve aplicando los principios fundamentales de la física. En este caso de la termodinámica, la cual a partir de la regla de las fases, se conoce el número de variables independientes que es necesario fijar. En segundo lugar para atacar el problema del equilibrio físico se definen las propiedades molares parciales; siendo la más importante el potencial químico, el cual es igual para todas las fases en equilibrio.

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad (1)$$

La ecuación 1 es la solución matemática del problema; sin embargo, es necesario traducir esta solución a variables con sentido físico y, por lo tanto sujetas a una medición directa como son: composición, presión, temperatura, etc.

Esta tercera etapa es la que aún no se encuentra resuelta. Para su solución se han utilizado funciones o formas alternas a la igualdad de potenciales químicos como son la igualdad de fugacidades, que es una función introducida por Lewis (3) para utilizar relaciones obtenidas al usar la ecuación del gas ideal y permitir un manejo más sencillo. Esto y la definición de los coeficientes de fugacidad, permite calcular el equilibrio a través de una ecuación de estado aplicable a las fases líquida vapor (ec. 2 y ec. 3).

$$f_i^v = f_i^l \quad (2)$$

$$y_i \phi_i^v = x_i \phi_i^l \quad (3)$$

La solución del equilibrio de fases vía ecuaciones de estado, ha sido muy socorrida últimamente, Smith (3) en 1975, anotaba lo siguiente:

"... las  $\phi_i$  se expresan analíticamente como funciones de T, P y la composición. Esto requiere una ecuación de estado que represente con exactitud las propiedades volumétricas de ambas fases, líquida y de vapor, para intervalos de temperaturas,

presiones y composiciones de interés. Tomando una ecuación de estado, la ecuación (7-40) o la ecuación (D4-7), proporciona la expresión de  $\phi_i$  como función de T, P y la composición o de T, V y la composición.

$$\ln \phi = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (7-40)$$

$$\ln \phi_i = \int_0^C \left( \left[ \frac{\partial n(Z)}{\partial n_i} \right]_{T,nV,n_j} - 1 \right) \frac{dV}{V} - \ln Z \quad (D4-7)$$

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BoRT - Ao - Co/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp\left(\frac{-\gamma}{V^2}\right) \quad (3-34)$$

Sólo la ecuación de Benedict-Webb-Rubin [ecuación (3-34)] ha sido considerada seriamente para este propósito; su aplicación se ha limitado a hidrocarburos ligeros y a unos cuantos gases comunes." (Fin de la cita)

De este escrito de hace más de dos décadas a la actualidad, el desarrollo de las ecuaciones de estado para el cálculo del equilibrio líquido-vapor ha ocasionado un serio cambio en la forma de pensar. En el mismo libro editado en 1987 (4), doce años después, se dedica el capítulo catorce al cálculo del ELV con ecuaciones de estado.

Este cambio de actitud se debió a que las ecuaciones de estado cúbicas en volumen no predecían correctamente la presión de vapor de compuesto puro, y por lo tanto fallaban en la predicción del ELV de mezclas. Por otra parte las reglas de mezclado se encontraban poco desarrolladas.

A partir de la modificación de Soave (5) a la ecuación de Redlich-Kwong (6), las ecuaciones sencillas como las cúbicas en volumen predijeron la presión de vapor de compuestos puros en fluidos no polares con poco error, lo que permitió predecir el equilibrio de las mezclas sencillas de hidrocarburos, donde las diferencias configuracionales y de potencial no son grandes. Una mejora posterior se logró generando un modelo que contiene un parámetro de correlación de la presión de vapor, al cual Mathias (7) le llamó parámetro polar, con lo cual se logra mejorar la predicción de la presión de vapor de compuestos polares y asociados.

Además de estos acercamientos, existieron los que intentaron mejorar la predicción de la densidad en la fase líquida. Este problema se atacó de dos maneras: la primera fue modificando el denominador de la parte atractiva, manteniendo la ecuación cúbica de dos parámetros, donde destaca la ecuación de Peng-Robinson (8), logrando mejorar la densidad a temperaturas más cercanas a la  $T_c$  y disminuyendo la  $Z_c$  en relación a la de Soave. Las predicciones del ELV son más o menos iguales, sin complicar el cálculo.

La otra estrategia de ataque fue manteniendo cúbicas en volumen las ecuaciones de estado, tratar de lograr una mayor flexibilidad por medio de un tercer parámetro que crea un  $Z_c$  variable, logrando mejorar las predicciones de compuesto puro cerca del punto

crítico. Desafortunadamente, el cálculo del ELV resultó más complicado sin mejorarlo. Entre ellas se tienen la de Fuller (9) que mejora la predicción de las densidades de líquido, al utilizar un tercer parámetro "c", la de Schmidt-Wenzel (10) que es un híbrido entre la de Peng-Robinson y Redlich-Kwong, la ecuación de Harmens-Knapp (11), la de Patel-Teja (12), etc. (Han 13).

Debido al trabajo de Pénélox (14), que retoma la idea de volúmenes desplazados de Martin (15), el problema de la densidad de líquido disminuyó en importancia. Otro grupo de investigadores trabajan en el desarrollo de ecuaciones no cúbicas de estado, siguiendo la idea de van der Waals (16) de separar los efectos de la ecuación de estado en repulsivos y atractivos. Ya que la ecuación de Carnahan-Starling (17) predice los resultados de los programas de computadora de los modelos estadísticos de esferas duras, la utilizaron para el término repulsivo y empezaron a agregarle diferentes términos atractivos de acuerdo con la teoría de perturbación (18, 19, 20).

Un acercamiento parecido es el seguido por Sandler (21), entre otros; que a partir de la función de partición de van der Waals generan, dependiendo del número de coordinación y del volumen excluido, tanto las ecuaciones de estado, donde está separado el término atractivo del repulsivo, como los modelos de solución.

Ambos acercamientos, el perturbativo y el de la función de partición de van der Waals, generan modelos altamente prometedores que aún no alcanzan todo su potencial.

La otra característica para mejorar el ELV se encuentra en las reglas de mezclado. Estas parten de que a nivel macroscópico las propiedades de una mezcla fluida son homogéneas e iguales a las de un fluido hipotético cuyos parámetros resultan de la mezcla de las propiedades, parámetros o características de los componentes individuales. Cuando esta homogeneidad se extiende al nivel microscópico se tiene un arreglo al azar y se conoce como la teoría de un solo fluido. Para obtener las propiedades de este fluido hipotético se utilizan las reglas de mezclado, las cuales calculan los parámetros de la ecuación de estado a partir de los parámetros de los componentes puros que forman la mezcla.

Las más simples de todas ellas son las conocidas como reglas de mezclado de van der Waals (22), que consisten en una media aritmética para el parámetro repulsivo, y una media geométrica ponderada para el parámetro atractivo. Su soporte teórico se encuentra en el trabajo de Leland (23), quien obtuvo estas reglas de mezclado a partir de la teoría de distribuciones radiales, y son totalmente congruentes con la regla de mezclado del segundo coeficiente virial.

Benedict y Kobe (cf. 24) introducen una corrección a esta regla a través del parámetro de interacción binario que resultó función de la temperatura y que se obtenía directamente de los datos de ELV.

Se consideraron otras mejoras al hacer este parámetro función de la composición, y así surgen las reglas de tipo Margules (25), ya que todas ellas para el caso de mezclas binarias se reducen a esta, como son las de Panagiotopoulos-Reid (26), Adachi-Sugie

(27), Stryjeck-Vera (28), Sandoval-Vera (25), etc. Existen otras reglas que siendo función de la composición no se pueden reducir a las de Margules ni en el caso de mezclas binarias como son las de Kobadi-Danner (29), Michel et al. (30), Schwartzentruber-Renon (31). Todas éstas derivadas de la original de van der Waals.

Estas reglas adolecen de la deficiencia de no ser consistentes como lo demuestra Michelsen (32) y Mathias (33). Es decir, si una mezcla binaria se divide en una ternaria ficticia donde el tercer componente es el mismo que el segundo, pero que para efectos de cálculo se trata como independiente y con los mismos parámetros, resulta que no predicen el mismo ELV.

Otro acercamiento es obtener las reglas de mezclado a partir de estados correspondientes, las cuales pueden seguir el desarrollo de un fluido, de dos o de tres.

Según Anderko (34) no se obtiene ninguna ventaja de las que suponen composiciones locales distintas, es decir dos o más fluidos.

Hasta la aparición del artículo Huron y Vidal (35), los modelos que utilizan ecuaciones de estado y los que se basan en energías libres de exceso se habían mantenido separados. En este artículo a partir de las ecuaciones de la termodinámica y haciendo las consideraciones siguientes:

1. La energía libre de exceso evaluada con una ecuación de estado a presión infinita es igual a la calculada con un modelo de coeficientes de actividad.
2. El covolumen "volumen b" es igual al volumen "v" a presión infinita.
3. El volumen de exceso es despreciable.

Se juntan los modelos de energía de exceso con las ecuaciones de estado, generando una nueva regla de mezclado (ec. 4).

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum x_i \left( \frac{a_i}{b_i} - \frac{g^E}{\Delta} \right) \quad (4)$$

A partir de este momento existen tres principales desarrollos dentro del área. Por un lado se pretende encontrar una regla semejante pero eliminando las restricciones mencionadas. Otros autores pretendieron modificar la regla de forma tal que los parámetros ya calculados para el modelo de coeficientes de actividad se utilizarían también para la ecuación de estado y el tercer grupo que pretendió juntar los modelos predictivos de solución (ASOG o UNIFAC) con una ecuación de estado.

Entre los primeros se encuentra los desarrollos que obtienen una regla semejante cuando la presión tiende a cero. Ponce (36), a partir de esta consideración, simplifica la ecuación de estado y evalúa los parámetros a dilución infinita. Michelsen (37) realiza un desarrollo complicado, obteniendo una función que supone lineal y llega a la regla de Huron y Vidal con un término más, que es una media ponderada del parámetro b. Heideman (38) iguala la energía libre de Gibbs en exceso con la de Helmholtz, a presión que tiende a cero, y realiza un desarrollo semejante a la de Michelsen. Mollerup (39) elimina las dos últimas restricciones en el desarrollo de Huron y Vidal y llega a una

expresión muy semejante a la de Michelsen. Schwartzenruber et al. (40) encuentra una forma directa de calcular los parámetros de interacción binaria a partir de UNIFAC. Dentro de estos desarrollos quizás el más destacado es debido a Wong Sandler (41), el cual iguala las energías libres de Helmholtz (que tiene una variación más suave con la presión que la de Gibbs) cuando la presión tiende a cero, y obliga al parámetro "b" a que obedezca la regla del segundo virial. Estos autores (42) refieren que usando los valores de los parámetros de correlación de los modelos de coeficiente de actividad logra predicciones del equilibrio comparables con el método dual, además de su consistencia con el segundo virial.

Este último desarrollo como se ve, logró los dos primeros objetivos, pero antes de estos autores hubo intentos de modificar la regla de Huron y Vidal creando una función "F" que modifica el tercer término de la regla de mezclado y logra utilizar directamente los valores de los parámetros de los modelos de coeficiente de actividad (43, 44); sin embargo, estas modificaciones generaron inconsistencias (45).

Schwartzenruber et al. utilizando la regla de Huron-Vidal y los parámetros existentes de UNIFAC, calculó el término de coeficiente de actividad infinito y los resultados los comparó a alta presión (46).

Otros investigadores se dieron a la tarea de calcular, usando la regla de Huron y Vidal, los parámetros de ASOG que dieran el mejor coeficiente de actividad a presión infinita. Entre los primeros autores se encuentran Tochigi et al. (47) los cuales encontraron que estos parámetros eran función de la temperatura, más adelante Pandit y Singh (48) continuando su estudio amplían los grupos funcionales pero modifica el número de coordinación a valores distintos de los de una simple adición.

Sueng y Chen (49) utilizando la ecuación de Patel-Teja, le unieron el modelo de UNIFAC, logrando predecir tanto equilibrios líquido-vapor, como equilibrios líquido-líquido.

Tochigi et al. (50) utilizan la ecuación de Soave y Peng-Robinson acoplándoles UNIFAC con la regla de Huron-Vidal modificada, comparando estos resultados con los de sus trabajos anteriores y concluye:

1. Los parámetros son función de la temperatura.
2. El error predicho por ASOG o UNIFAC con una ecuación de estado es aproximadamente igual.

De especial mención es el trabajo de Lermite y Vidal (51) quienes utilizaron la regla de Huron-Vidal con las mismas ecuaciones que usó Tochigi, evaluando los parámetros de la parte residual de UNIFAC únicamente. Es de hacer notar que para el caso de los alcoholes tuvieron que modificar estas ecuaciones, agregándoles otro término alfa para que pudiesen predecir correctamente la presión de vapor. Cuando la presión de vapor era mal calculada por la ecuación de estado, al no hacer extensiva esta corrección a otros compuestos el error se incrementó. En el caso del hexadecano con hexanos ramificados dio errores de hasta un 20% en el cálculo de la presión de vapor, a pesar de la existencia de parámetros de interacción entre los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ .

Como lo demuestra Prausnitz (52), estos últimos desarrollos se basan en que una ecuación de estado puede generar la parte combinatoria de acuerdo con el modelo de celdilla.

Por lo tanto, en una ecuación del tipo de van der Waals los efectos energéticos sólo aparecen en la llamada parte atractiva y concretamente en el parámetro "a", de ahí la conveniencia de que la parte residual del modelo de UNIFAC modifique tan sólo a este parámetro. La parte combinatoria del modelo la aporta el resto de la ecuación de estado, es decir la parte repulsiva de la misma.

Recordando que el modelo de UNIFAC sigue el desarrollo teórico de UNIQUAC (53), el cual parte de la separación de la función de partición en dos términos; uno debido a la celdilla, de tamaño fijo y en la cual se aloja una molécula pequeña o un segmento de una molécula mayor, y otro debido a la rejilla.

$$Z = (Z_{\text{celdilla}})(Z_{\text{rejilla}})$$

Y siguiendo el desarrollo de Guggenheim (54), los efectos de la mezcla se encuentran solamente en la función de partición que se obtiene de la rejilla, la cual está constituida por dos porciones, la primera que se conoce como la parte combinatoria y que se basa en el hecho de un mezclado al azar del tipo de esferas duras u orientado a partir de una composición local y una parte residual en la cual se toman en cuenta los campos de potencial de las partículas y, por lo tanto los efectos electrostáticos que existen entre ellos. Las distribuciones energéticas dentro de la celdilla son las mismas de componente puro o de mezcla, por lo que no se toman en cuenta para evaluar energías libres de exceso.

Además, este modelo retoma la aproximación cuasiquímica con la suposición de composición local del tipo de Wilson, diferenciándose con ésta en que para este autor la composición local es función del volumen, mientras que para Abrams y Prausnitz (53) es función del área superficial de la molécula. También modifica la expresión para el número total de coordinación de la molécula (no de la celdilla), al incorporar una corrección que permite manejar moléculas cíclicas y muy polares.

Una suposición más o menos válida es la de fijar el número de coordinación de cada celdilla en 10, pero comete el error de suponer que el volumen y el área de referencia son independientes del número de coordinación, tomando arbitrariamente los del grupo CH<sub>2</sub>. Como Vera (55) lo demuestra, estas tres variables están relacionadas, y determinando una las otras dos quedan fijas. Los valores que encuentra Vera, para el área y el volumen de referencia, son superiores a los utilizados por Abrams.

Otro punto débil de este desarrollo es el usar el acercamiento cuasiquímico junto con la composición local, ya que del desarrollo de la función de partición radial, McDermott (56) demostró que solamente cuando el ordenamiento es al azar se cumplen las restricciones necesarias para la suposición cuasiquímica, por lo tanto el tener suposición cuasiquímica y orden local resulta una contradicción.

Maurer y Prausnitz (57) señalan que el acercamiento de función radial, usado por McDermott, implica la teoría de un fluido, y por lo tanto sus conclusiones no aplican a UNIQUAC. Para demostrar su observación realizan un ciclo parecido al que usó Van Laar en la obtención de su ecuación. Sin embargo, Panayiotou y Vera (58) modifican la ecuación que da origen al nombre de acercamiento cuasiquímico, cumpliendo las restricciones encontradas por McDermott.

También Absuleme y Vera (59) señalan que este modelo usa los valores de Bondi para las áreas y volúmenes moleculares que son evaluados a partir de puras consideraciones geométricas, donde el término importante es el volumen alrededor del grupo  $k$ , donde la interacción se presente. Esta evaluación a partir de puras consideraciones geométricas no está totalmente justificada. Esto se aprecia claramente cuando aparecen oxígenos en los grupos, caso concreto con el grupo OH.

Al transportar este modelo de UNIQUAC a contribución de grupos, Fredenslund tuvo que modificar el área grupal a un valor ficticio de acuerdo con Bondi de 1.2. Ya que la interrelación debida a potenciales sólo afectaba a los vecinos, y por la forma de la ecuación cuando las áreas superficiales resultan muy pequeñas no importa que valor tenga el parámetro energético, ya que no se alcanza a producir una modificación muy importante en el coeficiente de actividad grupal.

Esta primera versión de UNIFAC tenía varias limitaciones, las cuales fueron enumeradas por Georgeton y Sommerfeld (60) y Wilcox (61):

1. Las moléculas que forman las mezclas, y los grupos que forman las moléculas deben ser conocidos.
2. Se deben tener evaluados todos los parámetros de interacción  $a_{ij}$  de los grupos.
3. No deben existir en la mezcla ni electrólitos ni gases incondensables.
4. Cuando las moléculas son grandes (mayores a doce átomos de carbono) o con polímeros, los resultados no son cuantitativos.
5. Todos los compuestos deben de estar por debajo de su punto crítico.
6. Los intervalos de trabajo son:
  - $25^{\circ} \text{C} < T < 150^{\circ} \text{C}$
  - $P < 6 \text{ atm.}$
7. Las predicciones de equilibrio líquido-líquido son sólo cualitativas (debido a la temperatura).
8. No más de 10 grupos funcionales.
9. No distingue entre isómeros.

Los intentos de mejorar UNIFAC se pueden dividir en tres áreas principales:

1. Mejor selección de los grupos funcionales.
2. Mejorar la predicción de la parte combinatoria de la ecuación.
3. Mejorar la parte residual.

Entre los primeros se encuentra un desarrollo posterior de Fredenslund et al. (62), en el cual para resolver el problema del valor ficticio de 1.2 para el grupo OH, lo agrupó junto a los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ) y con ellos genera un R o Q de grupo según tenga metilos o metilenos unidos al OH. El  $a_{ij}$  que determina es el mismo para toda la familia

con excepción del metanol y el etanol (aunque para este último alcohol se puede usar el mismo parámetro que para el resto de la serie).

Además hicieron al parámetro de interacción función lineal del inverso de la temperatura. La mayor parte del trabajo realizado para mejorar a UNIFAC se encuentra en la segunda área, es decir en mejorar la predicción de la parte combinatoria de la misma, como ejemplos de ello se tiene a SUPERFAC y a MUNIFAC (63), o a los trabajos de Donahue et al. (64), Kikic et al. (65), Larsen et al. (66), Sheng et al. (67), etc. Fundamentalmente, el cambio consiste en hacer que el volumen reducido de van der Waals, en la ecuación para evaluar la fracción de área grupal, se cambie por el volumen molar y se eleve a un exponente fraccionario o manteniéndose el mismo volumen reducido se eleve a un exponente fraccionario o un exponente que será variable de acuerdo con la fuerza de la interacción.

En cuanto a la mejora de la parte residual, que es la más relacionada con el rango de aplicación, se suelen hacer los parámetros " $a_{ij}$ " como función de la temperatura (68).

Es de especial mención el caso de UNIWAALS (69), en el cual se desarrolló la energía de Gibbs de la ecuación de van der Waals, para mezcla y para componente puro, sustituyéndose en la expresión de energía de Gibbs en exceso e igualando con la ecuación de UNIFAC para esta misma energía. De ahí se evalúan los parámetros de mezcla.

De todo lo anterior se puede extraer:

1. Para usar una ecuación de estado en el cálculo del ELV, es indispensable que esta prediga correctamente la presión de vapor ya que los errores que se tengan en la predicción de la presión de burbuja de la mezcla serán iguales o mayores a los de componente puro.
2. Una ecuación de estado del tipo de van der Waals genera la parte combinatoria del modelo de celdilla en su término repulsivo. Por lo tanto, al mezclar con la regla de Huron y Vidal una ecuación de estado y UNIFAC tan sólo se debe considerar la parte residual de este mismo en la evaluación del parámetro atractivo.
3. El modelo de UNIFAC adolece de deficiencias propias y heredadas de UNIQUAC. Las primeras se encuentran enumeradas anteriormente y de las cuales el presente trabajo tratará de eliminar la 4, 6, 8 y 9.
4. Se debe tener presente que los parámetros de interacción asumen las deficiencias propias del modelo, lo que ocasiona que éstos no sean independientes entre sí, es decir,  $a_{ij}$  para un par de grupos será función del valor que tenga  $a_{ji}$ . Además se utilizarán los valores de Bondi, lo que ocasiona problemas con los alcoholes.
5. Los parámetros de interacción son función de la temperatura.

Por lo tanto si se desea usar la regla de Huron-Vidal, junto con la parte residual de UNIFAC para predecir los ELV, la selección de la ecuación de estado es fundamental. De acuerdo con Han et al. (13) y Chao et al. (70), resulta que las ecuaciones de Redlich-Kwong-Soave (RKS) y de Peng-Robinson (PR) son de las mejores ecuaciones para predecir el ELV. Si se junta lo anterior con lo sucedido en el trabajo de Lermite y Vidal

(51), en el cual, la principal deficiencia esta en la predicción de la presión de vapor para parafinas de alto peso molecular, y recordando los trabajos de Soave (71) y Orbey Vera (72), en los cuales se demuestra, que independiente del término repulsivo, y de la parte del denominador del atractivo, si se ajusta el parámetro atractivo, la ecuación de estado predice adecuadamente la presión de vapor. Una mejora a las ecuaciones de RKS o de PR se muestran como dos excelentes candidatas.

El utilizar una ecuación de estado no cúbica, que tenga un mejor fundamento en mecánica estadística, resulta tentador, pero representa un esfuerzo mayor y quizás de magros resultados, ya que en las comparaciones entre ecuaciones de estado realizadas en los artículos antes mencionadas de Han et al. y Chao et al., dan como mejores ecuaciones a RKS y PR.

Para elegir qué mejora es necesaria realizar a una de estas ecuaciones, se debe tener presente que las modificaciones para mejorar la predicción del ELV parten de correlacionar un parámetro polar, o más parámetros, a partir de datos de presión de vapor de compuestos puros.

Para decidir si es mejor las que conservan el desarrollo original de Soave, o las que correlacionan un polinomio directamente, es necesario recordar que Soave (5) trabajó con fluidos normales y encontró que graficando la raíz cuadrada de la temperatura reducida contra el valor de la raíz cuadrada de  $\alpha$ , en donde  $\alpha$  es la corrección del parámetro  $a$  ( $a=a\alpha$ ), se tenía una recta de pendiente negativa, y encontró que la pendiente de esta recta era una función del factor acéntrico de Pitzer. Este desarrollo permitió trabajar los fluidos normales sin la necesidad de correlacionar directamente de las curvas de presión de vapor. Al desarrollar su ecuación Peng y Robinson (8) hicieron un desarrollo semejante, pero aproximándose más al tratamiento de Grabowski-Daubert. Esto lo crítica Vera y retomando las ideas de Soave y Mathias genera la ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) (73) y sus reglas de mezclado (74, 75), reportando una buena cantidad de parámetros polares. Además de realizar la observación de que el ajuste sobre el parámetro polar debe de ir de 0.7 Tc al punto triple.

Esto generó una ecuación que sólo tiene un parámetro de ajuste de la curva de vapor y que predice tan bien como las que tienen polinomios de tercero y cuarto orden. Según los autores, en este momento es una de las mejores ecuaciones de estado que se tienen para predecir las presiones de vapor y el ELV.

De lo anterior se concluye que una mejor opción para desarrollar una ecuación de estado que prediga el ELV a partir de reglas de mezclado formadas por contribución de grupos será:

1. Usar la ecuación PRSV.
2. Utilizar la regla de Hurón y Vidal para el parámetro atractivo.
3. Usar el término residual de UNIFAC, para evaluar el coeficiente de actividad a presión infinita de la regla de mezclado de Hurón y Vidal.

## MODELO PROPUESTO.

El modelo propuesto en el presente trabajo, consiste en el uso de la ecuación de estado de PRSV junto con la regla de mezclado tradicional de van der Waals para el parámetro repulsivo y la regla de Huron-Vidal para el parámetro atractivo.

La modificación a la ecuación de Peng-Robinson propuesta por Stryjeck-Vera, como se mencionó en el capítulo anterior, resulta atractiva debido a que:

1. Es una ecuación cúbica en volumen lo que permite soluciones analíticas para las raíces de la ecuación o usando métodos numéricos estos convergen fácilmente.
2. Da buenas predicciones en la presión de vapor de compuesto puro, lo cual es fundamental en el cálculo del ELV.
3. Es una ecuación sobre la cual se han trabajado distintas reglas de mezclado dependientes de la composición, dando cada vez mejores resultados, contra las cuales comparar.

La ecuación de estado para compuesto puro se encuentra representada por las ecuaciones de la 1 a la 8, donde el subíndice  $i$  se ignora.

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

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (3)$$

$$a_{ci} = \Omega_a \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (4)$$

$$\alpha_i = (1 + m_i(1 - Tr_i^{0.5}))^2 \quad (5)$$

$$m_i = K_{oi} + K_{ii}(1 + Tr_i^{0.5})(0.7 - Tr_i) \quad (6)$$

$$K_{oi} = 0.378893 + 1.4897153 \omega_i - 0.17131848 \omega_i^2 + 0.0196554 \omega_i^3 \quad (7)$$

$$\Omega_a = 0.457235 \text{ y } \Omega_b = 0.077796 \quad (8) \text{ y } (9)$$

Para poder utilizar esta ecuación en mezclas se hace la aproximación de un fluido hipotético, en donde las propiedades del mismo están dadas por las reglas de mezclado para los parámetros a y b.

Las reglas de mezclado más conocidas son las de van der Waals las cuales están representadas por las ecuaciones 10 y 11.

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (10)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) \quad (11)$$

en donde:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (12)$$

Cuando no se tiene parámetro de interacción binaria, es decir el  $k_{ij}$  es igual a cero, se tiene la regla tradicional de van der Waals. Cuando se tiene un parámetro de interacción binaria esté se determina correlacionando datos experimentales de ELV, que para una temperatura dada tiene un valor único. Para reglas dependientes de la composición, los parámetros también se calculan por correlación de datos experimentales del ELV, pero se determinan dos o más valores. Por ejemplo con la regla de Margules, que es dependiente de la composición, se tiene:

$$k_{ij} = \delta_{ij} x_i + \delta_{ji} x_j \quad (13)$$

o la regla modificada de Panagiotopoulos-Reid:

$$k_{ij} = \frac{(\delta_{ij} + \delta_{ji})}{2} + (\delta_{ij} - \delta_{ji}) \frac{x_i}{2} + (\delta_{ji} - \delta_{ij}) \frac{x_j}{2} \quad (14)$$

Cuando se tiene una mezcla binaria resulta igual a la de Margules, pero para mezclas multicomponentes varía. En resumen, los modelos "tradicionales" se encuentran representados por las ecuaciones 1 a 12, donde  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria, que se obtiene a partir de datos experimentales del ELV.

Dentro de las reglas dependientes de la composición se tienen: la de Margules (ec. 13) y la de Panagiotopoulos-Reid (ec. 14), las cuales modifican el cálculo de la  $k_{ij}$  haciéndola función de la composición, e introducen dos parámetros.

El modelo que se propone en este trabajo esta formado por la ec. PRSV con la regla de mezclado de Huron-Vidal (ecs. 15 y 16), en donde se relacionan los dos parámetros de la ecuación de estado con el coeficiente de actividad, lo que establece un puente de unión entre las ecuaciones de estado y la parte residual de UNIFAC, que es un modelo de solución predictivo.

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \left( \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT \ln \gamma_i}{\Delta} \right) \quad (15)$$

$$\Delta = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right) \quad (16)$$

Por lo tanto, el coeficiente de actividad que aparece en esta regla de mezclado se iguala con el calculado por la parte residual de UNIFAC. (ecs. 17 a 21).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R = \sum_j u_j^i (\Gamma_i - \Gamma_j^i) \quad (17)$$

El presente trabajo se diferencia de los anteriores en dos puntos principales: la selección de la ecuación de estado, y en que los parámetros de interacción grupal se evalúan a partir de datos experimentales de ELV.

$$\Gamma_i = Q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \psi_{mj} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \psi_{jm}}{\sum_n \Theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (18)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (19)$$

$$X_k = \frac{\sum_j x_j u_{kj}}{\sum_j x_j \sum_n u_{nj}} \quad (20)$$

$$\psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (21)$$

Recordando la idea central de UNIFAC, la cual consiste en que las características de una mezcla están dadas por los grupos funcionales que forman la molécula. Por ejemplo al mezclar butano con etanol, cuyas fórmulas empíricas son respectivamente  $C_4H_{10}$  y  $C_2H_6O$  y cuyas fórmulas semidesarrolladas son  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$  y  $CH_3-CH_2-OH$ . Por lo que en esta mezcla se tienen los grupos funcionales  $CH_3$ ,  $CH_2$  y  $OH$  o  $CH_2-OH$ , según sea la definición del grupo alcohol. Pude decirse que la molécula de butano esta formada por dos grupos  $CH_3$  y dos grupos  $CH_2$ , mientras que el etanol estará formado por un grupo  $CH_3$ , un grupo  $CH_2$  y un grupo  $OH$ . Resultando que la fase líquida se puede visualizar como una mezcla de grupos funcionales. Por lo que se puede entonces hablar de fracciones grupales (ec. 20), o de coeficientes de actividad grupales (ec. 19).

Por ejemplo: una mezcla de 0.75 de n-butano y de 0.25 de etanol, tiene las fracciones grupales que se calculan de acuerdo con la tabla I.

**TABLA I.- FRACCIONES GRUPALES DEL EJEMPLO.**

Comp.	$x_i$	$u_{CH_3}$	$u_{CH_2}$	$u_{OH}$	$x_i u_{CH_3,i}$	$x_i u_{CH_2,i}$	$x_i u_{OH,i}$	$\Sigma u_{n,i}$	$x_i \Sigma u_{n,i}$
Butano	0.75	2	2	0	1.5	1.5	0	4	3.0
Etanol	0.25	1	1	1	0.25	0.25	0.25	3	0.75
<b>TOTALES</b>					1.75	1.75	0.25		3.75

Lo que da las fracciones grupales:

- 1) Para el grupo metilo  $1.75/3.75 = 0.467$
- 2) Para el grupo metileno  $1.75/3.75 = 0.467$
- 3) Para el grupo alcohol  $0.25/3.75 = 0.066$

El parámetro  $u_{ij}$  indica el número de grupos funcionales del tipo  $j$  que existen en la molécula  $i$ . El coeficiente de actividad se calcula por la sumatoria de los coeficientes de actividad grupales  $\Gamma_i$  en la mezcla menos los coeficientes de actividad grupales de componente puro  $\Gamma_i^0$ , multiplicándolos por el número de estos grupos que tenga la molécula.

La ecuación 21 da una medida relacionada con la energía de interacción que existe entre el grupo  $i$  (por ejemplo el  $CH_3$ ) y el grupo  $j$  (por ejemplo  $OH$ ). Y el parámetro  $Q_m$  representa el área que tiene el grupo  $m$ , por lo que la ecuación 19 da la fracción en área que corresponde al grupo  $m$  en la mezcla.

La parte central del trabajo consiste precisamente en definir los grupos funcionales y en obtener los valores de los parámetros  $a_{ij}$ .

En el apéndice 1 se encuentran las ecuaciones de fugacidad con las que se evaluaron los ELV, para los diferentes modelos.

## EVALUACION DE LOS PARAMETROS DEL MODELO.

En el capítulo anterior se propuso un modelo alterno para evaluar el ELV, el cual consiste en insertarle a la ecuación de estado PRSV la parte residual de UNIFAC a través de la regla de mezclado propuesta por Huron y Vidal. Aunque resulte atractiva la idea de utilizar los parámetros de interacción grupal de UNIFAC, se sabe de trabajos anteriores, que con esta regla de mezclado el resultado es muy pobre, por lo tanto es necesario determinar estos parámetros de interacción grupal. Para realizar esto se debe tener en cuenta:

- Se requiere de una técnica matemática para obtener el valor de los parámetros que mejor ajusten cierta información experimental.
- Es necesario escoger que grupos funcionales se trabajarán.
- Seleccionar un grupo de datos binarios de ELV, donde aparezcan estos grupos, para efectuar el ajuste de los parámetros.
- Validar su capacidad predictiva comparándolo con otro grupo de datos experimentales.
- Comparar este modelo contra otros modelos que se utilizan para calcular el ELV. El primer modelo contra el cual se compara es el de un parámetro de interacción binaria en la ecuación de PRSV y el segundo modelo es de dos parámetros de interacción binaria dependientes de la composición, con la misma ecuación de estado.

### TECNICA MATEMATICA:

La evaluación de parámetros en un modelo no lineal se puede ver como un problema en el cual se busca un valor extremo, es decir, se tiene un problema de optimización no lineal. Como todo problema de optimización requiere de definir una función objetivo para lo cual se tomo en cuenta:

1. Normalizando la función objetivo, se evita tener sesgos.
2. Debe ser la misma función objetivo para todos los archivos seleccionados.
3. De ser posible debe ser continua, sin soluciones degeneradas y unimodal convexa.

La función objetivo, para una estimación de parámetros por medio de un algoritmo de presión de burbuja, de acuerdo con Prausnitz et al. (76) y con la primera condición, se plantea que sea:

$$\sum \left( \frac{P_e - P_c}{P_e} \right)^2 + \left( \frac{Y_e - Y_c}{Y_c} \right)^2 + \dots + \left( \frac{H_e - H_c}{H_e} \right)^2 \quad (22)$$

donde se busca que la diferencia entre el valor de las variables calculadas y su valor real sea mínima. Las variables de interés en el cálculo de una presión de burbuja son la presión, la composición de la fase vapor, la entalpía de exceso, la energía libre de exceso, las densidades de líquido y de vapor, etc.

Debido a que en los archivos de datos de ELV no se suelen reportar todas estas variables, normalmente sólo se reportan la presión y en ocasiones la composición de la fase vapor, se trunca la sumatoria en el primer término.

Por lo tanto la función objetivo con la que se trabajó fue:

$$F(x) = \sum \left( \frac{P_e - P_c}{P_e} \right)^2 \quad (23)$$

La desventaja de esta función es que es muy sensible para comparar errores de diferentes modelos, esto es debido a que es una función cuadrática. Para efectos de comparar los resultados con un parámetro de interacción binaria, con dos y con UNIFAC se uso la siguiente función error:

$$F(x) = \sum \left| \frac{P_e - P_c}{P_e} \right| * 100 \quad (24)$$

En relación al tercer punto sobre las características de la función objetivo se tiene que:

1. Cuando se optimiza el parámetro de interacción binario "k<sub>ij</sub>" el vector a optimizar es unidimensional. En este caso sí para todo valor de la variable independiente la segunda derivada de la función objetivo es mayor que cero, la función será unimodal y convexa (77), lo cual se demuestra en la siguiente ecuación (ver apéndice 2):

$$\frac{\partial^2 F(k)}{\partial k^2} = 2 \sum_i \left( \frac{- \sum_m \sum_j x_m x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P_e^2 (v^2 + 2bv - b^2)} \right)_i^2 \quad (25)$$

2. Cuando el vector a optimizar es de dos o más miembros el criterio que asegura que se tiene una función unimodal convexa, es que el Hessiano de la función objetivo sea una matriz positiva definida (77). Para el caso de tener dos parámetros binarios, del tipo de Margules se llega a las dos siguientes relaciones (ver apéndice 3) que dan una matriz positiva definida con lo cual se puede concluir que la función es unimodal.

$$\sum_i \left( \frac{- \sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P_e (v^2 + 2bv - b^2)} \right)_i > 0 \quad (26)$$

$$\sum_i \left( \frac{-\sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P_e^2 (v^2 + 2bv - b^2)} \right)_k * \sum_i \left( \frac{-\sum_m \sum_j x_m x_j^2 (a_m a_j)^{0.5}}{P_e^2 (v^2 + 2bv - b^2)} \right)_i -$$

$$\sum_i \left( \frac{(-\sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5})(-\sum_m \sum_j x_m x_j^2 (a_m a_j)^{0.5})}{P_e^2 (v^2 + 2bv - b^2)^2} \right)_i = 0 \quad (27)$$

3. Para el caso en que se uso la parte residual de UNIFAC, el desarrollo matemático se complica. Para apreciar el tipo de función que se obtiene se puede ver en la tabla I, los parámetros que se obtienen al tratar la mezcla hexano-benceno a 25 °C (NC6BEM25.DAT). En ella se ve el valor de los parámetros  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$ , donde la  $i$  se refiere al grupo parafínico (CH<sub>x</sub>) y la  $j$  al grupo aromático (Ar-CH), junto con el error que producen estos parámetros al evaluarlos contra los datos experimentales.

**TABLA I. ERRORES PARA DISTINTOS VALORES DE LOS  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$  PARA LA MEZCLA HEXANO BENCENO A 25 C**

No	Aij	Aji	ERROR	No	Aij	Aji	ERROR
1	0	0	11.5	11	500	-408.5	32.1
2	109.87	-18.37	0.2	12	-408.5	500	29.6
3	45.75	45.75	1.01	13	91.5	20	19.5
4	91.5	0	0.63	14	91.5	40	17.7
5	0	91.5	0.87	15	91.5	60	15.9
6	60	31.5	0.99	16	91.5	80	14.1
7	31.5	60	0.99	17	91.5	100	12.3
8	91.45	91.45	16.5	18	91.5	200	2.86
9	200	-108.5	4.7	19	91.5	300	6.9
10	-108.5	200	5.6	20	91.5	400	16.2

Como se observa en la primera fila de la tabla I el error corresponde cuando se tienen los  $a_{ij} = a_{ji} = 0$ , la segunda fila tiene los parámetros que dan el error mínimo. Los siguientes cinco valores tienen la misma suma de  $a_{ij} + a_{ji}$  que el valor óptimo y, como se aprecia, la diferencia en el error es pequeña en comparación a cuando la suma es el doble, como sucede con el octavo valor. Del noveno al décimo segundo, también se mantiene fija la suma de  $a_{ij} + a_{ji}$  pero con valores más alejados entre sí, el error tiende a aumentar lo que significa que la región donde el error es aproximadamente el mismo es un valle más o menos localizable. Del décimo tercer valor en adelante se fijó el valor de  $a_{ij}$  y se exploran distintos valores para el otro parámetro, y es notorio que la función presenta cuando menos dos mínimos y un máximo en esta región.

De todo lo anterior se concluye que la función objetivo estudiada es multimodal con valles, es decir presenta soluciones degeneradas y óptimos locales.

Tomando en cuenta lo anterior se tiene que para el caso de un parámetro de interacción binaria, un método de eliminación de regiones siempre llevará al óptimo. De ser la función de tipo parabólico un método de segundo orden (Newton-Raphson) o un ajuste cuadrático llevaría al óptimo en un número de interacciones más rápida, pero esta última condición no se ha demostrado y debido a que en la práctica el tiempo de cómputo para llegar al óptimo por sección dorada fue pequeño, se eligió este método.

Además, para los casos de los parámetros de UNIFAC o los de tipo Margules se requiere un método multivariable. Aunque los métodos cuasinewton o los del gradiente suelen ser más rápidos que los directos, también suelen ser más inestables, por lo que se decidió escoger un método directo. De estos se eligió el Simplex debido a la prudencia con que el método avanza rumbo al óptimo.

### SELECCION DE GRUPOS FUNCIONALES:

Una vez seleccionadas las técnicas de optimización, se pasó a elegir el conjunto de grupos funcionales, que no es otra cosa más que la clase de sustancias a estudiar. La decisión un tanto arbitraria, obedeció a la utilidad de los grupos y a la problemática que representan para dar una buena predicción. Por lo tanto se mezclaron grupos que generan fluidos normales, con grupos polares, con grupos que presentan puentes de hidrógeno y líquidos asociados. Los grupos funcionales con los que se trabajó fueron:

- 1) Parafinas
- 2) Aromáticos.
- 3) Nafténicos.
- 4) Alcoholes
- 5) Cetonas.
- 6) Compuestos clorados.

La conformación de estos grupos para formar una molécula se ilustró en el capítulo anterior.

### SELECCION DE DATOS DE ELV:

Para la selección del conjunto de datos de ELV, a partir de los cuales se determinarán los parámetros de interacción, se tomó en cuenta:

1. Utilizar archivos de datos binarios isotérmicos para evaluar los parámetros grupales de UNIFAC, para los parámetros binarios de interacción de las moléculas y para los de tipo Margules. La razón de esto es que todos ellos son función de la temperatura, y de evaluarlos en archivos isobáricos, este efecto quedaría encubierto.
2. Para poder determinar el efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción se requiere tener archivos de datos isotérmicos a diferente temperatura, pero con los mismos componentes.
3. Como se verá más adelante, para probar el método se usaron archivos ternarios y cuaternarios, pero los métodos de ajuste de parámetro de interacción tradicional requieren que se evalúen los parámetros binarios de todas las posibles combinaciones de los componentes que entran en juego en una mezcla multicomponente, a la misma presión y temperatura. Por lo tanto algunos archivos binarios elegidos deben cumplir esta condición (ver apéndice 4).

### VALIDACION DEL MODELO:

Para evaluar el carácter predictivo de este método, se seleccionaron distintos tipos de pruebas. En primer lugar se decidió probar el modelo trabajando archivos de tipo isobárico, y determinar su error. Una prueba un poco más rigurosa fue el determinar el error en mezclas ternarias y cuaternarias y también se probó el valor predictivo del modelo a alta presión. Ya que una de las restricciones del modelo de UNIFAC es la baja presión a la cual trabaja y una de las ventajas de las ecuaciones de estado es su capacidad de trabajar bien a altas presiones, al tener un modelo híbrido conviene saber qué carácter o comportamiento tendrá con la presión.

Por último se desea comparar este modelo contra otros. Para ello se seleccionó la misma ecuación de estado y se evaluaron los parámetros de interacción binaria, tanto los sencillos como los que son función de la composición. Para la predicción de mezclas ternarias y cuaternarias se usó el desarrollo de Panagiotopoulos-Reid.

### AJUSTE DE PARAMETROS DE COMPUESTO PURO:

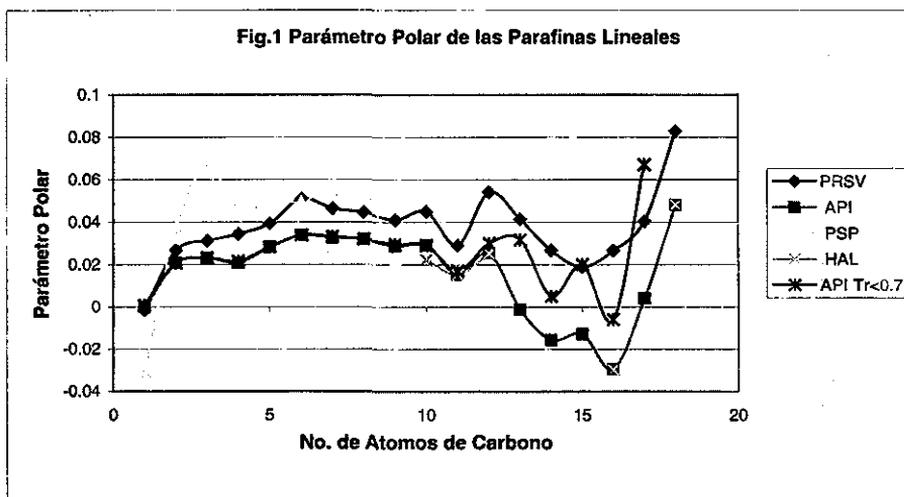
El grupo de archivos binarios sobre los que se estimaron los parámetros fue de 158 (ver apéndice 3), repartido por grupos funcionales, de acuerdo con la tabla I del siguiente capítulo.

Al examinar el apéndice 3, se ve que no todos los compuestos que aparecen en ella tienen determinado su parámetro polar en el artículo de Stryjek-Vera (73), para determinarlo fue necesario implementar una subrutina que calculara el parámetro polar a

partir de datos experimentales de la presión de vapor de componente puro. Para probar dicha subrutina se compararon los calculados con ella contra los reportados en el artículo arriba mencionado. En las parafinas lineales el resultado se encuentra en la fig. 1, como se aprecia la tendencia es exactamente la misma pero los valores difieren. Ya que en otro artículo (75) estos mismos autores recomiendan que los valores experimentales que se usen sean del punto triple a 0.7 de la temperatura crítica, se estimaron nuevamente estos parámetros lográndose un mejor ajuste (fig. 1).

Como se aprecia de la figura 1, el ajuste no es lo que se desearía pero en una comunicación personal con el Dr. Vera se vio que dicha divergencia podía muy bien deberse a los distintos datos de presiones de vapor usados. Como muestra de la aseveración siguiente se comparan datos obtenidos de otra fuente (fig. 1).

Una vez teniendo validada la forma de calcular estos parámetros polares se procedió a estimar los de los compuestos no reportados lo que generó los archivo de datos del apéndice 9. La diferencia entre ellos, es la forma en que se definen los grupos funcionales.



### AJUSTE DE PARAMETROS BINARIOS:

Debido a que hasta este momento no se tiene una metodología exacta para definir a los grupos funcionales, la determinación de los mismos es un proceso de optimización. En el presente trabajo se usaron cuatro conjuntos de grupos funcionales, cuya diferencia se encuentra en los alcoholes.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

El problema fundamental del presente trabajo se encontró al usar la parte residual de UNIFAC ya que consiste en optimizar de 8 a 9 grupos funcionales en un total de 154 archivos binarios, lo cual genera una función objetivo de 38 a 46 parámetros, para ser evaluados en cerca de 2000 ELV y esto es suponiendo que los parámetros de interacción grupal no son función de la temperatura. Si suponemos una dependencia lineal con la temperatura el número aumenta de 46 a 92 parámetros o variables a optimizar.

Cualquier intento de realizar esta optimización simultáneamente tendría muy pocas posibilidades de éxito. Por lo tanto se eligió una estrategia distinta la cual consiste en:

1. Obtener los valores óptimos de interacción de los grupos parafínicos entre sí.
2. Con los valores de 1, obtener los valores óptimos de los grupos parafínicos con otros grupos.
3. Con los valores de 1 y 2, obtener los valores de los grupos no parafínicos entre sí.

En la tabla del apéndice 7 se muestran los resultados de los errores obtenidos al comparar el modelo contra los datos experimentales.

#### Parámetro de Interacción Parafina-Parafina:

De lo anterior se desprende que la primera interacción a estudiar sería la del grupo CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>. Con ésta resuelta se partiría a estudiar las interacciones CH/CH<sub>3</sub> y CH/CH<sub>2</sub>. Para realizar esto se escogieron los archivos binarios:

Butano / hexano de -20 a 20 °C (5 archivos),  
Hexano / hexadecano de 20 a 60 °C (5 archivos),  
2,3 dimetilbutano / hexano a 25 °C,  
2,3 dimetilbutano / hexadecano a 20 °C.

Si se observan los resultados de la optimización en el apéndice 7 y se comparan con los errores obtenidos al suponer que los parámetros de interacción son cero (apéndice 5), se aprecia que la mejora no va más allá de reducir el error de un 3.7% a un 1.44%.

Este resultado al compararlo con el trabajo de Lermite-Vidal (51), en el cual los errores al trabajar el hexadecano eran de cerca de un 20%, con todo y evaluar interacciones entre los grupos parafínicos, es fácil concluir que la interacción entre estos grupos es de poca importancia y lo que determina el error es la capacidad de predecir la presión de vapor de la ecuación de estado.

Por lo tanto se utilizaron los valores de  $a_{ij} = a_{ji} = 0$ , para todas las interacciones parafina-parafina.

#### Parámetro de Interacción Parafina-Aromático:

La primera interacción parafina/grupo funcional que se estudio fue la del benceno, para la cual se escogieron los trece archivos isotérmicos del apéndice 4, que comienzan con

el NC6BEM20.DAT al DMC4BE50.DAT. Los resultados de la optimización se encuentran en la tabla II y en el apéndice 7.

Como se discutió en la primera parte del presente capítulo, la función es multimodal por lo tanto al partir de valores distintos del  $a_{ij} = a_{ji} = 0$  se encuentra que el óptimo no coincide necesariamente con el reportado en la tabla II. Sin embargo en la mayoría de los valores que se obtienen, la suma de los parámetros es aproximadamente constante para cada archivo, es decir al sumar el  $a_{ij} + a_{ji}$  el resultado da, más o menos, el mismo valor (ver tabla I y II).

En la tabla II se presentan los parámetros que se obtienen por la optimización. El valor de su suma y el valor de cada parámetro si la suma se divide entre los dos parámetros. En la tabla III se comparan los tres tipos de errores: sin parámetros, cuando los parámetros se obtienen de la optimización y los obtenidos en la tabla II. Por lo tanto en las tablas II y III se observa que los parámetros de interacción  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$  se encuentra relacionados y cualquier combinación de ellos que sume el mismo valor óptimo y que se encuentre dentro de una cierta región, minimizan la función objetivo.

**TABLA II. VALORES OPTIMOS DE LOS PARAMETROS  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$ , SU SUMA Y EL VALOR MEDIO PARA CADA PARAMETRO.**

Nombre del Archivo	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$a_{ij} + a_{ji}$	$a_{ij} = a_{ji}$
NC6BEM20.DAT	217.63	-84.33	133.3	48.46
NC6BEM24.DAT	139.49	-42.48	97.31	42.67
NC6BEM25.DAT	109.87	-18.37	91.5	42.86
NC6BEM25.PDA	113.5	-21.13	92.37	42.75
NC6BEM25.2PD	628.92	-219.15	409.77	53.85
NC6BEM30.DAT	125.8	-33.75	92.05	41.74
NC6BEM35.DAT	121.63	-30.78	90.85	41.62
NC6BEM40.DAT	123.9	-33.62	90.28	40.96
NC6BEM60.DAT	45.54	34.56	80.1	39.64
NC6BEM70.DAT	185.96	-89.6	96.36	35.17
DMC4BE10.DAT	133.87	-29.46	104.41	45.92
DMC4BE30.DAT	91.7	-0.051	91.2	43.809
DMC4BE50.DAT	77.9	7.03	84.93	41.18

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

De los trece archivos que se examinaron tres de ellos (filas 3, 4 y 5 de la tabla III) tenían los mismos componentes (hexano/benceno) a la misma temperatura 25 °C. En dos de ellos la diferencia en los parámetros y en los errores es pequeña, en cambio en el tercero la diferencia es desastrosa, de ahí se vio la necesidad de dar un peso a la calidad de los datos. Para ello se tomo en cuenta el número de datos del archivo, si se les hizo pruebas de consistencia termodinámica y como salió de ella. Por fortuna los datos reportados en el libro de DECHEMA, en una gran proporción reportan el resultado de las pruebas diferencial e integral de consistencia termodinámica.

El factor que servía para determinar el peso de los datos era "F", y seguía la siguiente regla.

- F = 1 si aprobaba las dos pruebas de consistencia termodinámica.
- F = 0.75 si tan sólo aprobaba una de las dos pruebas.
- F = 0.5 si no fue sometido a pruebas de consistencia.
- F = 0.25 si no aprobaba ninguna prueba.
- F = 0.0 si no aprueba las pruebas y el resultado esta disparado de acuerdo a las tendencias.

**TABLA III. COMPARACION DE ERRORES DE LOS PARAMETROS DE LA TABLA II.**

Nombre del Archivo	Error s/par.	Error $a_{ij}$ y $a_{ji}$ óptimos	Error $a_{ij} = a_{ji}$
NC6BEM20.DAT	11.7	0.73	1.6
NC6BEM24.DAT	13.9	0.23	0.7
NC6BEM25.DAT	11.5	0.3	0.6
NC6BEM25.PDA	11.3	0.37	0.6
NC6BEM25.2PD	17.6	3.23	6.3
NC6BEM30.DAT	13.3	0.2	0.6
NC6BEM35.DAT	13.1	0.25	0.6
NC6BEM40.DAT	12.7	0.23	0.6
NC6BEM60.DAT	8.5	0.43	0.4
NC6BEM70.DAT	9.6	0.18	0.8
DMC4BE10.DAT	12.7	0.39	1.1
DMC4BE30.DAT	10.7	0.28	0.5
DMC4BE50.DAT	9.1	0.35	0.5

De acuerdo a lo anterior se obtuvieron los valores de la tabla IV, en los cuales se usaron los valores suponiendo que  $a_{ij} = a_{ji}$ .

Para determinar el valor de los parámetros se siguieron cuatro rutas:

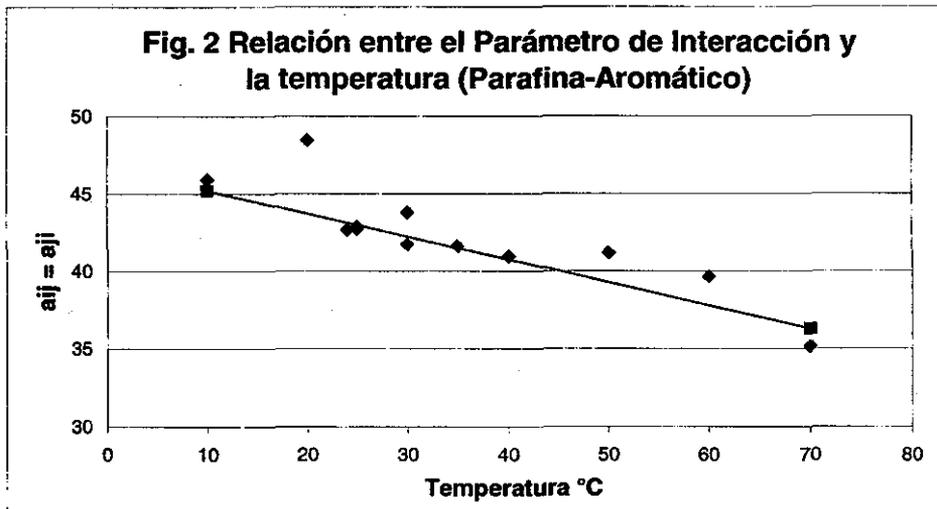
1. Suponer que el parámetro no era función de la temperatura y que los dos parámetros tenían el mismo valor.
2. Determinar una dependencia del parámetro con respecto a la temperatura, suponiendo los dos parámetros iguales.
3. Suponer los dos parámetros distintos, e independientes de la temperatura.
4. Suponer los dos parámetros distintos y dependientes de la temperatura.

Para el primer caso la optimización fue univariable, y se obtuvieron los resultados de la 5a columna, de la tabla IV, para obtener la media ponderada bastaba con dividir los totales de la 5a columna con respecto a los totales de la 3a, lo que da:

$$a_{ij} = a_{ji} = 2976.04/69.75 = 42.7$$

Para el segundo caso era necesario determinar que tipo de dependencia existe entre el valor del parámetro y la temperatura, en la figura 2 se aprecia que la tendencia es a disminuir y suponiendo que existe una relación lineal se tiene que al no tomar en cuenta la calidad de los datos el coeficiente de correlación, por mínimos cuadrados, es de -0.8736, y al tomar en cuenta la calidad de los datos de acuerdo con la 7a columna, de la tabla 4, el coeficiente de correlación es de -0.9696. Por lo que los parámetros para la segunda opción son:

$$a_{ij} = a_{ji} = 86.96 - 0.1475 \cdot T$$



Para la tercera opción se tiene que la suma de  $a_{ij} + a_{ji} = k$ , donde "k" es una constante para cada archivo estudiado. Para encontrar el valor de esta constante se toman los valores ponderados de los  $a_{ij}$  y se saca el valor medio, con este valor se vuelve a estimar los valores de los  $a_{ij}$ , y sobre estos nuevos valores de los  $a_{ij}$ , se toma la media ponderada. Luego se hizo el mismo cálculo sólo que en lugar de tomar como primer valor de estimación el  $a_{ij}$ , y con el estimar los  $a_{ji}$  se procedió al revés tomando primero a la media ponderada de los  $a_{ji}$ . También se procedió a obtener los  $a_{ij}$  dado el  $a_{ji}$  más significativo de la serie (-18.37) y obtener el valor medio ponderado de los  $a_{ij}$ .

**TABLA IV. VALORES PONDERADOS DE LA CALIDAD DE LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA LA INTERRELACION PARAFINA AROMATICO.**

Nombre del Archivo	No de Datos (D)	Factor (F)	D*F	$a_{ij} = a_{ji}$	$D^*F*a_{ij}$	$[D^*F/5]$
NC6BEM20.DAT	6	0.25	1.5	48.46	72.69	0
NC6BEM24.DAT	13	0.5	6.5	42.67	277.36	1
NC6BEM25.DAT	12	1.0	12.0	42.86	514.32	2
NC6BEM25.PDA	14	0.5	7.0	42.75	299.25	1
NC6BEM25.2PD		----	---			-----
NC6BEM30.DAT	13	0.5	6.5	41.74	271.31	1
NC6BEM35.DAT	13	0.5	6.5	41.62	270.53	1
NC6BEM40.DAT	13	0.5	6.5	40.96	266.24	1
NC6BEM60.DAT	12	0.25	3.0	39.64	237.84	1
NC6BEM70.DAT	7	0.75	5.25	35.17	184.64	1
DMC4BE10.DAT	10	0.5	5.0	45.92	229.6	1
DMC4BE30.DAT	10	0.5	5.0	43.81	219.1	1
DMC4BE50.DAT	10	0.5	5.0	41.18	205.9	1
TOTALES			69.8		2976.04	

Como era de esperarse cualquiera de estos tres resultaba aproximadamente igual, por lo que se procedió a utilizar el tercero, para efectos de comparación con las otras opciones. Por lo tanto:

$$a_{ij} = 109.96$$

$$a_{ji} = -18.37$$

Para la cuarta opción se partió de:

Si  $a_{ij}$  diferente de  $a_{ji}$  pero

$$a_{ij} + a_{ji} = K = f(T) = k_0 + k_1 \cdot T$$

entonces:

$$a_{ij} = k_0 + k_1 \cdot T - a_{ji}$$

Y si

$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + (a_{ij})_1 \cdot T$$

e igual para  $a_{ji}$ , entonces:

$$k_0 = (a_{ij})_0 + (a_{ji})_0 \text{ y } k_1 = (a_{ij})_1 + (a_{ji})_1$$

Para obtener el  $k = k_0 + k_1 \cdot T$ , se partió de los óptimos, obtenido para los  $a_{ij}$  y los  $a_{ji}$ , con lo que daban un  $k$  igual al reportado en la tabla V, el cual seguía la tendencia mostrada en la figura 3 con respecto a la temperatura, que al ajustarle una recta dio:

$$k = 248.79 - 0.5129 \cdot T$$

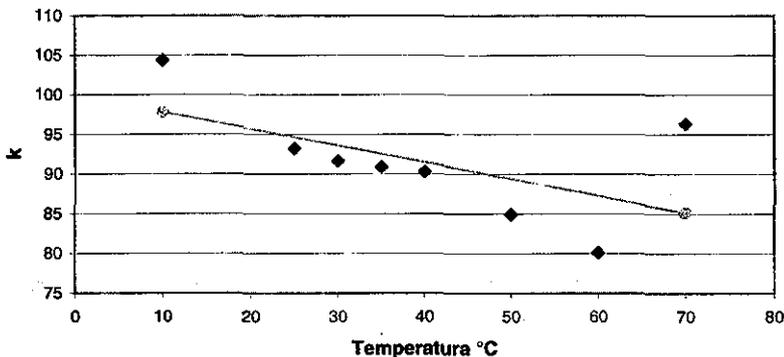
Teniendo el valor de  $k$ , tan sólo es necesario determinar el  $a_{ij}$ , o el  $a_{ji}$  y substituir en las dos últimas ecuaciones para obtener el otro parámetro. Por lo que el problema se vuelve a convertir en un problema de obtener un parámetro para cada temperatura. El valor así optimizado se correlaciona con la temperatura y directamente al substituir en las dos ecuaciones anteriores se tienen los  $a_{ij}$  y los  $a_{ji}$  buscados.

Lo que dio los resultados:

$$a_{ij} = 542.28 - 1.45 \cdot T$$

$$a_{ji} = -293.49 + 0.9372 \cdot T$$

**Fig. 3 Tendencia del parámetro k**



**TABLA V. OPTIMOS DE K.**

k	104.4	93.2	91.68	90.85	90.28	84.9	80.1	96.4
F	1	5	2	1	1	1	1	1
Tem. (°C)	10	25	30	35	40	50	60	70

Para seleccionar cual de estas cuatro opciones era la mejor se obtuvieron los errores que cada una de ellas generaba dando los resultados de la tabla VI.

**TABLA VI. COMPARACION DE LOS ERRORES PARA LOS CUATRO TIPOS DE PARAMETROS GRUPALES DE INTERACCION (PARAFINA AROMATICO).**

Nombre del Archivo	Error 1a.	Error 2a.	Error 3a.	Error 4a.
NC6BEM20.DAT	2.43	2.02	2.02	1.43
NC6BEM24.DAT	0.81	0.71	0.43	1.06
NC6BEM25.DAT	0.67	0.57	0.32	0.83
NC6BEM24.PDA	0.66	0.62	0.38	0.81
NC6BEM25.2PD	6.83	6.63	6.29	5.91
NC6BEM30.DAT	0.61	0.62	0.61	1.07
NC6BEM35.DAT	0.58	0.58	0.68	0.87
NC6BEM40.DAT	0.6	0.56	0.88	0.78
NC6BEM60.DAT	0.64	0.63	0.91	0.41
NC6BEM70.DAT	1.74	0.82	2.3	0.79
DMC4BE10.DAT	1.71	1.21	1.47	0.42
DMC4BE30.DAT	0.73	0.64	0.41	0.27
DMC4BE50.DAT	0.44	0.67	0.64	0.35
TOTALES	11.62	9.64	11.05	9.1

$$1a \ a_{ij} = a_{ji} = 41.77$$

$$2a \ a_{ij} = a_{ji} = A_{ij} = 86.96 - 0.1475 \cdot T$$

$$3a \ a_{ij} = 109.96 \quad Y \quad a_{ji} = -18.06$$

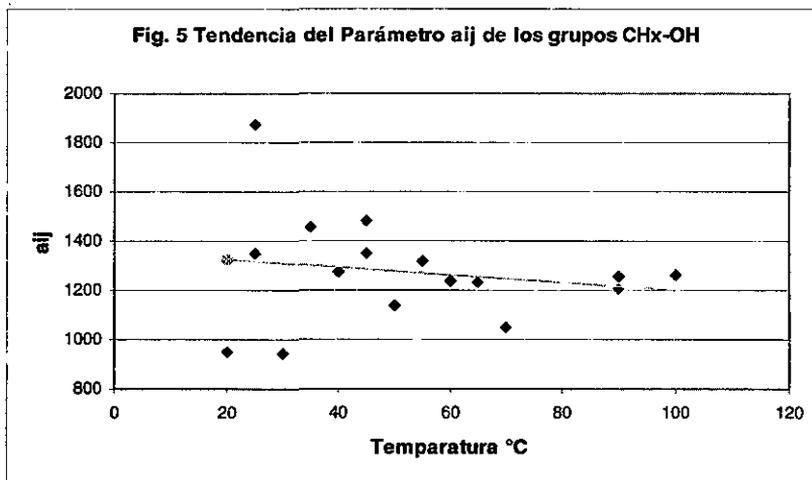
$$4a \ a_{ij} = 542.28 - 1.45 \cdot T \quad Y \quad a_{ji} = -293.49 + 0.9372 \cdot T$$

De acuerdo con esta tabla la mejor pareja de parámetros lo representa la cuarta opción, pero si se comparan los totales de las cuatro opciones se observa que el efecto de la temperatura resulta de mayor impacto que el tener los dos parámetros separados. Por lo que se optó por dejar como parámetros a trabajar la segunda opción, ya que en ella, se tienen las siguientes dos ventajas:

- 1) Los parámetros son función de la temperatura.
- 2) Los parámetros permanecen unidos entre sí, con lo cual la separación en los parámetros a temperaturas alejadas de las usadas para el cálculo de los parámetros, no sucede.

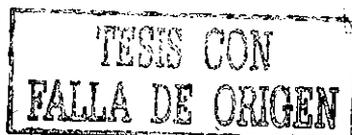
#### Parámetro de Interacción Parafina-Alcohol:

El problema más grande fue obtener los parámetros para los alcoholes, como se observa en los antecedentes, varias de las modificaciones que se han realizado sobre UNIFAC van en el sentido de mejorar estos parámetros.



El primer problema consiste en definir el grupo alcohol, en un primer acercamiento se definió a este grupo como  $CH_x-OH$ , donde la  $x$  tiene valores de 1, 2 y 3. El metanol se dejó como grupo aparte.

Los parámetros óptimos se reportan en el apéndice 7. En la tabla VII se reporta tan sólo el parámetro  $a_{ij}$ , el criterio de calidad de los datos ( $F$ ), el número de datos ( $D$ ), el factor de peso [ $D \cdot F/5$ ] y el error. En la tabla VIII, que es más chica y sencilla de manejar, aparece la temperatura ( $T$ ), el parámetro  $a_{ij}$  y el factor de peso, los valores de  $a_{ij}$  que no aparecen es porque su valor fue mayor o igual que 3000. Como Fredeslund (78) reporta: valores mayores a 3000 dan exactamente el mismo resultado que dejar el parámetro en 3000.



Esta tabla se encuentra graficada en la figura 5.

**TABLA VII. PONDERACION DE LOS  $a_{ij}$  PARA LOS GRUPOS PARAFINA-ALCOHOL.**

Nombre del Archivo	Datos (D)	Factor (F)	[D*F/5]	$a_{ij}$
C2OLC730.DAT	15	0.75	2	942
C2OLC740.DAT	10	0.75	2	1273
C2OLC750.DAT	12	0.75	2	1135
C2OLC770.DAT	17	0.75	3	1050
C2OLC780.DAT	11	0.75	2	3000
C2OLC790.DAT	11	0.75	2	3000
C6C2OL-1.0DA	19	0.75	3	3000
C6C2OL0.DAT	15	0.75	2	3000
C6C2OL10.DAT	19	0.75	3	3000
C6C2OL20.DAT	19	0.25	1	953
C6C2OL25.DAT	9	1.0	2	1352
C6C2OL30.DAT	19	0.25	1	3000
C6C2OL35.DAT	11	1.0	2	1455
C6C2OL45.DAT	11	0.75	2	1480
C6C2OL55.DAT	11	0.75	2	1319
C6C2OL60.DAT	8	0.75	1	1236
NC71C3OL.T25	13	0.5	1	1877
NC71C3OL.T45	15	0.5	2	1351
NC71C3OL.T65	15	0.5	2	1229
C7C5OL90.DAT	14	0.5	1	1257
C7C5OL10.0DA	12	0.5	1	1265
C8C5O90.DAT	15	0.5	2	1205

En la figura 5 se logra apreciar la gran dispersión que existe entre los valores óptimos del parámetro  $a_{ij}$ , para correlacionar este valor con la temperatura se siguieron tres criterios. El primero consistió en utilizar todos los parámetros de acuerdo a su peso específico, el segundo criterio es desconocer la calidad de los datos y correlacionarlos y el tercero fue eliminar los valores iguales o superiores a 3000, y obtener la correlación. A continuación se da el valor y el coeficiente de correlación de cada uno.

- 1)  $a_{ij} = 2561.24 - 3.821 \cdot T$  coef. corr = 0.64
- 2)  $a_{ij} = 1891.56 - 1.925 \cdot T$  coef. corr = 0.21
- 3)  $a_{ij} = 4924.06 - 9.872 \cdot T$  coef. corr = 0.37

Al fijar el parámetro  $a_{ij}$  y encontrar el parámetro  $a_{ji}$  que minimice el error, la primera opción como era de esperar dio los mejores resultados. La otra opción que era correlacionar el parámetro  $a_{ji}$  del apéndice 7 y usarse junto con el parámetro correlacionado  $a_{ij}$ , pero el resultado daba errores mayores que si se procede a estimar nuevamente el parámetro  $a_{ji}$ . Esto era nuevamente prueba de la relación que existe entre ambos parámetros.

Como muestra de que ambos parámetros están relacionados, pero no es cualquier tipo de relación la que sirve, se tiene la tabla IX, en la cual se aprecia que al utilizar  $a_{ij} = a_{ji}$ , y correlacionar sobre este único parámetro se tienen mejores resultados que al usar un valor de 3000 en el primer parámetro y estimar el segundo, aunque en ambos casos se tiene un grado de libertad.

En la tabla X se comparan las cinco opciones generadas. En ella se puede apreciar que aunque al usar la misma variable para optimizar ambos parámetros se tiene un valor muy respetable, al relacionarlo con la temperatura este buen acercamiento se cae y pasa a ser la segunda peor opción. La mejor columna, después de la 4a que tiene valores óptimos para cada archivo y no una correlación, es la segunda; sin embargo esta columna tiene una funcionalidad inversa con la temperatura y con exponentes fraccionarios en la temperatura. Como estas correlaciones se pretenden probar a otras temperaturas una correlación de este tipo es más riesgosa que una lineal, además de que se desea tener una cierta consistencia entre las correlaciones de los distintos parámetros. Por todo lo anterior se optó por la primera correlación.

Más adelante se trabajaron otras opciones distintas para los alcoholes, a esta 1a que consiste en los grupos  $CH_xOH$  y  $CH_4OH$  y con las áreas grupales calculadas de acuerdo a Bondi (ver tabla XI). En estas otras opciones los alcoholes se definieron:

- 2a Grupo OH, con el área grupal igual al trabajo de Fredeslund, es decir  $q = 1.2$ .
- 3a Semejante a la primera pero para todos los  $CH_xOH$  se definió el área grupal igual al del grupo  $CH_2OH$ .
- 4a Semejante a la primera, pero se incluyó el metanol dentro del grupo  $CH_xOH$ .

**TABLA VIII. FACTOR DE PESO DE LOS PARAMETROS GRUPALES ENTRE LAS INTERACCIONES PARAFINA-ALCOHOL.**

T °C	25	35	40	45	50	55	65	70	90	100
$a_{ij}$	1483	1455	1273	1415	1135	1319	1231	1050	1222	1265
F	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1

**TABLA IX. COMPARACION ENTRE LOS PARAMETROS OPTIMOS PARA LA INTERACCION PARAFINA-ALCOHOL.**

Nombre del Archivo	1ª		2ª	
	$a_{ij} = a_{ji}$	Error	$A_{ji}$	Error
C2OLC730.DAT	126.9	6.06	57	8.2
C2OLC740.DAT	194.1	1.72	88.96	4.4
C2OLC750.DAT	224.9	1.71	106.4	4.1
C2OLC770.DAT	233.5	2.27	66.5	5.1
C2OLC780.DAT	3000	4.9	3000	2.01
C2OLC790.DAT	3000	7.13	3000	2.6
C6C2OL-1.0DA	673.5	3.04	531.3	2.6
C6C2OL0.DAT	374.8	3.55	333.2	3.0
C6C2OL10.DAT	482.9	2.85	391.4	2.18
C6C2OL20.DAT	159.7	10.12	118.2	9.87
C6C2OL25.DAT	293.4	0.3	226.5	1.37
C6C2OL30.DAT	194.0	3.3	148.2	2.4
C6C2OL35.DAT	306.3	0.33	219.4	1.0
C6C2OL45.DAT	343.6	0.65	220.4	1.0
C6C2OL55.DAT	368.5	0.31	205.7	1.52
C6C2OL80.DAT	406.4	0.57	197.97	2.23
NC71C3OL.T25	3000	2.4	497	1.47
NC71C3OL.T45	3000	0.98	284.3	2.52
NC71C3OL.T65	668.6	0.49	131.4	2.82
C7C5OL90.DAT	94.8	0.79	-143.5	2.8
C7C5OL10.0DA	39.9	0.93	-197.8	2.5
C8C5O90.DAT	287	0.32	-126	3.3
PROMEDIO		2.5		3.1

1ª  $a_{ij}=2561.24-3.821 \cdot T$  ; 2ª  $a_{ij}=3000$

**TABLA X. COMPARACION DE LAS DISTINTAS OPCIONES PARA LOS PARAMETROS DE INTERACCION GRUPAL ENTRE LAS PARAFINAS Y LOS ALCOHOLES.**

NOMBRE	ERROR 1	ERROR 2	ERROR 3	ERROR 4	ERROR 5
C2OLC730.DAT	5.6	5.0	5.8	2.6	7.6
C2OLC740.DAT	3.0	2.4	3.8	3.4	5.3
C2OLC750.DAT	1.3	1.3	3.6	1.8	3.9
C2OLC770.DAT	3.2	2.7	6.8	1.3	2.6
C2OLC780.DAT	11.6	10.2	14.18	**	7.4
C2OLC790.DAT	15.0	12.8	18	2.6	10.
C6C2OL-1.0DA	3.0	3.0	2.55	2.8	3.
C6C2OL-0.DAT	3.3	3.3	2.8	3.5	3.5
C6C2OL10.DAT	2.8	2.8	2.1	2.84	3.0
C6C2OL20.DAT	7.6	7.6	6.8	12.0	7.7
C6C2OL25.DAT	1.5	1.1	1.9	1.6	3.1
C6C2OL30.DAT	3.9	3.7	3	5.7	5.0
C6C2OL35.DAT	0.5	0.33	1	1.6	2.0
C6C2OL45.DAT	1.05	1.4	1.5	1.6	1.3
C6C2OL55.DAT	1.8	1.9	2.5	1.0	0.9
C6C2OL60.DAT	2.8	2.6	3.5	0.8	0.8
NC71C3OL.T25	3.2	2.4	2.4	1.3	2.6
NC71C3OL.T45	2.5	2.75	2.8	0.9	1.7
NC71C3OL.T65	2.8	2.6	3.4	0.3	1.8
C7C5OL90.DAT	0.85	0.96	2.86	1.8	1.9
C7C5OL10.0DA	0.96	1.6	2.77	2.2	2.2
C8C5OL90.DAT	2.1	1.13	3.35	0.6	2.5
PROMEDIO	3.7	3.4	4.4	2.4	3.6

1ª  $a_{ij} = 2561.24 - 3.821 \cdot T$  y  $a_{ji} = 1826.6 - 4.82 \cdot T$   
 2ª  $a_{ij} = 2561.24 - 3.821 \cdot T$  y  $a_{ji} = (3.486 \cdot 10^{12}) / T^{4.039}$   
 3ª  $a_{ij} = 3000$  y  $a_{ji} = 2042 - 5.92 \cdot T$

4ª  $a_{ij} = a_{ji}$  (optimizados)  
 5ª  $a_{ij} = a_{ji} = 3117.6 - 5.828 \cdot T$

Esto ocasiono que existieran cuatro tablas de grupos funcionales, que son las tablas del apéndice 9, o las tablas XII, XIII, XIV y XV.

De forma semejante se determinaron los demás parámetros de interacción entre las parafinas y los grupos funcionales, y de ellos se obtuvieron los parámetros que se encuentran en las tablas mencionadas en el párrafo anterior.

**TABLA XI. VALORES DE LAS AREAS GRUPALES**

GRUPO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	C	CO	OH	CL	NyC
AREA	.848	.54	.228	0.0	.64	.584	.724	0.0
GRUPO	NyCH	NyCH <sub>2</sub>	ArCH	ArC	ArC-CH <sub>3</sub>	HC=CH	CH <sub>3</sub> -OH	
AREA	.228	.54	.4	.12	.968	.867	1.432	
GRUPO	CH <sub>2</sub> -OH	CH-OH	C-OH	OH*	CH <sub>3</sub> -CO	CH <sub>2</sub> -CL	CH-CL <sub>3</sub>	
AREA	1.124	.812	.584	1.2	1.488	1.264	2.4	

OH\* .- Es el valor utilizado por Fredeslund. (2a opción)

Parámetro de Interacción Grupo Funcional - Grupo Funcional:

Para determinar los parámetros de los diferentes grupos funcionales entre sí, se continuo usando la misma técnica de optimizar inicialmente los parámetros para cada archivo. Con la función de ponderación darle peso a cada uno de ellos y escoger entre el  $a_{ij}$  y el  $a_{ji}$  que tenía el mejor comportamiento ante la temperatura, con lo cual se establecía una funcionalidad, que se utilizaba para evaluar nuevamente el otro parámetro que optimizaba el archivo. Con estos valores se obtenía la correlación faltante para el otro parámetro. Los resultados de este trabajo se encuentran en el apéndice 7, y en las tablas XII, XIII, XIV y XV.

**TABLA XII. PRIMERA OPCION DE PARÁMETROS GRUPALES.**

	CHx	Ar-CH	Ar-CH <sub>3</sub>	Ny-CHx	CH <sub>3</sub> -CO	CH <sub>2</sub> -CL	CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -OH
CHx		0.9372T-293.49	29.2	36.18-0.0927T	125	160.5	40.4	1828.6-4.82T	14.5
Ar-CH	542.28-1.45T		3000	8.245-0.14385T	-90.86			415.3	101.7
Ar-CH <sub>3</sub>	351.75	1362.77-3.7T		271.7	176.2			22.6	
Ny-CHx	36.18-0.0927T	78.245-0.14385T	191					531.2	
CH <sub>3</sub> -CO	679.67-0.68833T	318.8	3000				265.5	-65.53	-65.5
CH <sub>2</sub> -CL	160.5							222.6	
CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	40.4				-265.5			245.5-0.934T	0.513T-288.4
CH <sub>2</sub> -OH	2561.24-3.8T	1371.9-1.285T	615.3	3000	433.3	705.4	916.4		1323-3.024T
CH <sub>3</sub> -OH	1002.5	422.7			274.7		751	-198	

**TABLA XIII. SEGUNDA OPCION DE PARÁMETROS GRUPALES.**

	CHx	Ar-CH	Ar-CH <sub>3</sub>	Ny-CHx	CH <sub>3</sub> -CO	CH <sub>2</sub> -CL	CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	OH
CHx		0.9372T-293.49	29.2	36.18-0.0927T	125	160.5	40.4	3000
Ar-CH	542.28-1.45T		3000	78.25-0.144T	-90.86			1607.9
Ar-CH <sub>3</sub>	351.75	1362.77-3.7T		271.7	176.2			949.2
Ny-CHx	36.18-0.0927T	78.245-0.14385T	191					3000
CH <sub>3</sub> -CO	679.67-0.68833T	318.8	3000				265.5	190.1
CH <sub>2</sub> -CL	160.5							681.1
CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	40.4				-265.5			225
OH	1150	820.5	513.2	1436.5	155.1	681.1	848.4	

**TABLA XIV. TERCERA OPCION DE PARÁMETROS GRUPALES.**

	CHx	Ar-CH	Ar-CH <sub>3</sub>	Ny-CHx	CH <sub>3</sub> -CO	CH <sub>2</sub> -CL	CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	CHx-OH	CH <sub>3</sub> -OH
CHx		0.9372T-293.49	29.2	36.18-0.0927T	125	160.5	40.4	1826.6-4.82T	14.5
Ar-CH	542.28-1.45T		3000	78.245-0.14385T	-90.86			329.2	101.7
Ar-CH <sub>3</sub>	351.75	1362.77-3.7T		271.7	176.2			22.6	
Ny-CHx	36.18-0.0927T	78.245-0.14385T	191					413.4	
CH <sub>3</sub> -CO	679.67-0.68833T	318.8	3000				265.5	39.17	-65.5
CH <sub>2</sub> -CL	160.5							224.5	
CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	40.4				-265.5			-156.4	0.513T-288.4
CHx-OH	2561.24-3.8T	3363.74-7.98T	615.3	3000	756.12-1.629T	710	947.2		1323-3.024T
CH <sub>3</sub> -OH	1002.5	422.7			274.7		710	-198	

**TABLA XV. CUARTA OPCION DE PARÁMETROS GRUPALES.**

	CHx	Ar-CH	Ar-CH <sub>3</sub>	Ny-CHx	CH <sub>3</sub> -CO	CH <sub>2</sub> -CL	CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	CHx-OH
CHx		0.9372T-293.49	29.2	36.18-0.0927T	125	160.5	40.4	1826.6-4.82T
Ar-CH	542.28-1.45T		3000	78.245-0.14385T	-90.86			329.2
Ar-CH <sub>3</sub>	351.75	1362.77-3.7T		271.7	176.2			22.6
Ny-CHx	36.18-0.0927T	78.245-0.14385T	191					413.4
CH <sub>3</sub> -CO	679.67-0.68833T	318.8	3000				265.5	-77.16
CH <sub>2</sub> -CL	160.5							224.5
CH <sub>2</sub> -CL <sub>3</sub>	40.4				-265.5			-156.4
CHx-OH	2561.24-3.8T	3363.74-8T	615.3	1146.5	286.72	710	947.2	

## RESULTADOS

Para seleccionar que conjunto de parámetros era el más adecuado, se recurrió a la comparación entre ellos en distintos casos: mezclas binarias isotérmicas, isobáricas y a alta presión; mezclas ternarias y cuaternarias isotérmicas e isobáricas. Esta comparación también se realizó con los métodos de un parámetro de interacción binaria y la correlación de Panagiatopoulos-Reid.

**TABLA I. COMPARACION DEL ERROR EN LOS ARCHIVOS USADOS PARA ESTIMAR LOS PARAMETROS DE INTERACCION.**

Mezcla	NA	PRSV	HV-U	Kij	2Kij	Corr	Pre.
PAR/PAR	11	3.25	1.72	0.97	0.33	0.99	1.72*
Cn/Cm	5	0.59	0.7	0.6	0.38	0.56	0.7*
Cn/C16	6	5.46	2.58	1.3	0.28	1.27	2.58*
PAR/ARO	14	4.4	11.5	0.53	0.31	0.33	0.72
PAR/CET	10	19.3	22.6	2.13	0.67	0.53	0.79
PAR/NAF	5	1.27	2.1	0.29	0.26	0.34	0.42
PAR/CL	7	3.15	8.57	0.54	0.25	0.24	0.56
PAR/OLE	2	0.9	0.9	0.1	0.01	0.01	0.9*
ARO/ARO	10	6.2	6.7	2.4	2.2	2.3	2.87
ARO/CET	5	5.93	4.45	0.84	0.46	1.0	0.4
ARO/NAF	8	6.6	7.4	0.43	0.36	0.46	0.72
CL/CET	3	15.1	12.9	0.5	0.3	0.4	0.8
NAF/CL	4	2.3	2.6	0.7	0.5	0.3	0.5
OL/PAR	22	20.8	38.8	11.4	2.89	1.35	3.7, 8.5, 3.6
OL/ARO	22	24.6	25.6	3.75	1.5	0.94	5.2, 3.0, 2.6
OL/NAF	6	25.5	27.2	4.8	1.4	1.5	5.5, 1.9, 1.7
OL/CET	13	4.75	12.8	1.2	0.3	0.4	1.9, 0.9, 3.3
OL/CL	12	16.1	26.3	5.9	1.1	0.9	1.2, 2, 3.4, 4.1
TOTALES	154	13.2	19.6	3.3	1.07	0.85	2.3, 2.5, 2.1, 2.5

PAR = Parafina  
CL = Clorados

ARO = Aromático  
OL = Alcoholes

CET = Cetonas

NAF = Nafténicos

NA = Número de Archivos

- PRSV = Ec. de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado de Van der Waals y sin parámetros de interacción.
- HU-V = Ec. de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado de Huron y Vidal, y sin parámetros de interacción.
- Kij = Ec. de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado de Van der Waals y un parámetro de interacción.
- 2Kij = Ec. de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado de Van der Waals y dos parámetros de interacción tipo Margules.
- Corr = Ec. de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado de Van der Waals y dos parámetros de interacción tipo Panagiatopoulos-Reid.
- Pre = Ec. de Estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado de Huron y Vidal, y los parámetros obtenidos en este trabajo.

En el apéndice 5 se encuentran los errores estimados al no utilizar parámetros de interacción, en el 6 al usar parámetros binarios y al usar la correlación de Panagiatopoulos-Reid y en el 8 al utilizar los cuatro juegos de datos de parámetros de interacción grupal obtenidos en este trabajo. El intentar una comparación directa, es muy difícil, sin embargo se tiene resumida esta información en la tabla I. En la cual las cuatro opciones de parámetros grupales para los alcoholes, aparecen en orden, es decir el primero en aparecer es la 1a opción, el segundo la 2a etc., cuando sólo aparecen tres valores, se debe a que el valor de la cuarta opción es el mismo que el de la primera.

En los resultados de la tabla I, las parafinas se dividen en aquellas cuya diferencia en el número de átomos de carbono es pequeña y aquella en la cual es grande. Al observar esta diferencia, se encuentra que la regla de Huron y Vidal, que para cuando no se tienen parámetros de interacción grupales resulta una media aritmética ponderada, tiene mejores resultados a medida que la diferencia en el tamaño de moléculas crece.

Lo anterior permite suponer que la media aritmética ponderada tiene una mejor capacidad de predecir la diferencia de potenciales debida a la asimetría por diferencia de tamaño de las moléculas, y la media geométrica permite predecir mejor cuando la diferencia en el tamaño de las moléculas es pequeña.

Si se observa la fila de totales, parecería que la ventaja entre usar un parámetro binario o usar dos parámetros es pequeña, lo mismo que en utilizar cualquiera de las cuatro opciones presentadas en este trabajo, ya que la diferencia es despreciable. Pero esta conclusión es falsa ya que por la gran cantidad de datos se oculta la verdadera naturaleza de las reglas. Si es cierto que para los casos como parafina-aromático o parafina-nafténico da lo mismo el usar un parámetro o dos, para el caso de la parafina-alcohol, la diferencia es dramática ya que mientras al usar un parámetro el error tan sólo se reduce a la mitad, cuando se usan los dos parámetros el error disminuye en un orden de magnitud. Esto se debe a que un sólo parámetro implica tener un sólo grado de libertad, por lo que solamente es posible acercar o alejar la curva, pero permite muy poco modificarle su forma, por lo cual resulta necesario tener dos parámetros.

Al observar la columna de dos parámetros de interacción se ve que el error no excede en ningún caso al 3%, lo cual permite concluir que para mezclas binarias este es un método adecuado para utilizar en diseño.

Por otro lado, si se fija la atención en el resultado de los alcoholes para decidir cual de las cuatro opciones resulta la mejor, es muy claro que la primera resulta superior a la cuarta, ya que en el único valor que son diferentes esta última es casi cuatro veces peor que la primera.

Para decidir entre las otras tres (la primera, segunda y tercera opciones), si se fija la atención en los totales la tercera opción parece ligeramente mejor y, además, es la única de estas tres que su error siempre permanece por debajo de un 5%. Es de hacer notar que la segunda, a excepción hecha con la interacción parafina alcohol, el error siempre permanece igual o por debajo del 3%, pero en esta interacción el error se dispara a un valor del 8.5%. Por lo tanto, decidir entre estas tres opciones resulta difícil, pero la que aparentemente es mejor es la tercera.

**TABLA II.1 ARCHIVOS DE DATOS ISOBARICOS Y SU ERROR AL ESTIMARLOS SIN PARAMETROS DE INTERACCION.**

ARCHIVO	COMP. 1	COMP.2	PRES.	ERR. PRSV	ERR. UNIF
TMC5TOL.1AT	Trimetilpentano	Tolueno	1 at.	0.21	0.34
NC7TOLP1.DAT	Heptano	Tolueno	1 at.	0.09	0.4
C2OLBEN.50P	Etanol	Benceno	50 mm	2.3	2.49
C2OLBENP.200			200 mm	2.1	2.21
C2OLBENP.100			100 mm	2.99	3.14
C2OLBENP.1AT			1 at.	2.29	2.54
C2OLBENP.150			150 mm	2.53	**
C4ONBEN.1AT	Butanona	Benceno	1 at.	0.24	0.28
C4ONBEN.5AT			5 at.	0.09	0.12
C4ONBEN.1AP			1 at.	0.41	0.45
BEPXI.1AT	Benceno	Paraxileno	1 at.	0.1	0.11
C4ONCY6.1AT	Butanona	Ciclohexano	1 at.	1.93	1.94
NC6CYC6.P1	Hexano	Ciclohexano	1 at.	0.15	0.11
C1OLC4OP.200	Metanol	N-Butanol	200 mm	0.12	0.57
C1OLC4OP.400			400 mm	0.17	0.58
NC6CY1C6.P1	Hexano	Metilciclopentano	1 at.	0.04	1.16
I-NC4OLP.400	Isobutanol	N-Butanol	400 mm	0.15	0.16
NC5OLPXI.P1	1-Pentanol	Paraxileno	1 at.	1.04	1.1

\*\* no convergió

mm = milímetros de mercurio.

En las tres tablas II.1, II.2 y II.3 se tienen los resultados al trabajar con archivos isobáricos. En la primera de ellas se definen estos archivos, diciendo los compuestos que lo forman, la presión a la cual se obtuvieron los datos experimentales, y el error al no usar parámetros de interacción, ya sea con la regla de van der Waals o la de Huron y Vidal.

En la tabla II.2 aparecen los resultados de las optimizaciones para obtener los parámetros de interacción. De acuerdo con Austrich et al. (79) se presentan problemas de convergencia, lo mismo que al comparar las dos tablas mencionadas el resultado de usar estos parámetros aparentemente es menos significativo que en los archivos isotérmicos.

**TABLA II.2 RESULTADOS DE LOS ARCHIVOS ISOBARICOS CON UN PARAMETRO DE INTERACCION BINARIA Y CON DOS PARAMETROS DEPENDIENTES DE LA COMPOSICION.**

ARCHIVO	K <sub>ij</sub>	ERROR	K <sub>12</sub>	K <sub>21</sub>	ERROR
TMC5TOL.1AT	-0.1247	0.08	-0.008827	-0.01688	0.09
NC7TOLP1.DAT	0.05757	0.02	0.008524	0.003286	0.01
C2OLBEN.50P	0.11901	0.23	0.095178	0.14561	0.03
C2OLBENP.200	0.11826	0.21	0.1658	0.000008	0.41
C2OLBENP.100	0.10805	1.11	0.19193	-0.2592	1.28
C2OLBENP.1AT	0.10477	0.36	0.067556	0.14244	0.1
C2OLBENP.150	0.12181	0.08	0.1658	0.000085	0.71
C4ONBEN.1AT	0.01515	0.02	0.011874	0.0177	0.02
C4ONBEN.5AT	0.00252	0.06	0.009211	-0.004415	0.05
C4ONBEN.1AP	0.01807	0.02	0.01806	0.018502	0.03
BEPXI.1AT	-0.00309	0.05	-0.002531	-0.003611	0.06
C4ONCY6.1AT	0.08194	0.14	0.068205	0.09554	0.02
NC6CYC6.P1	-0.0649	0.01	-0.008224	-0.005561	0.01
C1OLC4OP.200	0.00631	0.06	**	**	**
C1OLC4OP.400	0.01115	0.06	**	**	**
NC6CY1C6.P1	0.00107	0.02	0.000071	0.002254	0.02
I-NC4OLP.400	-0.00822	0.06	**	**	**
NC5OLPXI.P1	0.06383	0.09	0.053534	0.073136	0.05

\*\* no convergió

En la tabla II.3 se ve que la primera y la cuarta opciones tuvieron problemas de convergencia, mientras que las otras dos no. En cuanto a los errores cualquiera de ellas da valores bajos, siendo la segunda la que da los más pequeños.

En cuanto a la alta presión, en la tabla III se aprecia que da buenos resultados, lo cual elimina una de las limitaciones de UNIFAC. En el metanol butanol a muy alta temperatura resulta que la segunda opción es la única que no da problemas de convergencia, ya que inclusive el trabajar sin parámetros no permite la convergencia. Por lo tanto estos métodos presentarían dificultades al acercarse al punto crítico.

El resultado más espectacular se da al trabajar con mezclas ternarias, tabla IV, ya que si comparamos los resultados con los otros métodos, un parámetro binario y dos parámetros dependientes de la composición resulta que los mejores resultados los dan las opciones propuestas en este trabajo.

**TABLA II.3 RESULTADOS DE LAS CUATRO OPCIONES EN LOS ARCHIVOS ISOBARICOS.**

ARCHIVO	ERROR 1a	ERROR 2a	ERROR 3a	ERROR 4ª
TMC5TOL.1AT	0.146	0.146	0.146	0.146
NC7TOLP1.DAT	0.132	0.132	0.132	0.132
C2OLBEN.50P	1.28	0.23	1.18	1.28
C2OLBENP.200	1.78	0.57	3.45	1.78
C2OLBENP.100	1.8	1.23	2.74	1.8
C2OLBENP.1AT	0.877	0.08	0.17	0.877
C2OLBENP.150	**	0.33	3.25	**
C4ONBEN.1AT	0.0526	0.0526	0.0526	0.0526
C4ONBEN.5AT	0.0968	0.0968	0.0968	0.0968
C4ONBEN.1AP	0.152	0.152	0.152	0.152
BEPXI.1AT	0.995	0.995	0.995	0.995
NC6CYC6.P1	0.02116	0.02116	0.02116	0.02116
C1OLC4OP.200	0.0668	0.12	0.07	0.0668
C1OLC4OP.400	0.1779	0.09	0.18	0.1779
NC6CY1C6.P1	0.07836	0.07836	0.07836	0.07836
I-NC4OLP.400	0.156	0.156	0.0245	0.156
NC5OLPXI.P1	0.162	0.482	0.376	0.162

\*\* no convergió

**TABLA III. COMPARACION DE LOS ERRORES OBTENIDOS AL USAR LOS CUATRO JUEGOS DE PARAMETROS DE UNIFAC EN ARCHIVOS DE DATOS DE EQUILIBRIO A ALTA PRESION.**

ARCHIVO	ERR. S/P	ERR. 1	ERR. 2	ERR. 3	ERR. 4
I-NC4200.DAT	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
I-NC4210.DAT	0.21	0.42	0.42	0.42	0.42
I-NC4220.DAT	0.6	0.75	0.75	0.75	0.75
I-NC4230.DAT	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
I-NC4240.DAT	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1
I-NC4250.DAT	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
I-NC4260.DAT	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
I-NC4270.DAT	0.28	0.47	0.47	0.47	0.47
C1OLC4OL.170	6.2	1.05	1.32	1.05	5.6
C1OLC4OL.180	6.1	1.3	1.23	1.3	6.2
C1OLC4OL.190	4.9	1.3	0.94	1.3	5.7
C1OLC4OL.200	4.9	1.5	0.84	1.5	6.2
C1OLC4OL.210	4.7	1.75	0.76	1.75	6.7
C1OLC4OL.220	4.1	1.96	0.7	1.96	7.1
C1OLC4OL.230	-----	-----	0.68	-----	-----
C1OLBEN.100	28.4	4.7	3.5	4.7	10.4
C1OLBEN.120	28.5	2.4	1.8	2.4	5.8
C1OLBEN.140	28.3	2.5	2.4	2.5	13.0
C1OLBEN.160	25.1	1.9	2.0	1.9	18.8
C1OLBEN.180	19.9	3.6	3.4	3.6	21.2
C61OL.125	29.9	1.01	5.9	1.01	10.6
C6C1OL.150	-----	1.13	5.7	1.13	18.3

Al examinar estos resultados se aprecia que nunca los errores superan el 5%, y que de las cuatro opciones la tercera resulta la mejor. Al examinar la regla de un parámetro binario es muy desalentador ver como al pasar de mezclas binarias a ternarias el error aumenta en un orden de magnitud, al usar el acercamiento de Margules, con los parámetros de Panagiatopoulos-Reid y de acuerdo al desarrollo de Sandoval-Vera (25),

el error mejora, pero aún es grande. Para el caso de la regla de Panagiotopoulos-Reid (GMR2), se tiene un sensible mejoramiento, pero aún en este se detecta un aumento en el error, ya que inclusive hay una mezcla con error del 7.7%, cuando en binarias se mantenían por debajo del 5%. Este efecto como se explicó en los antecedentes, se debe a una inconsistencia en las reglas de mezclado de van der Waals, corregidas por la composición.

Por lo tanto el utilizar una regla como la propuesta en este trabajo, representa una mejora significativa para cuando se trabajan mezclas multicomponentes, ya que como se aprecia en la tabla V, al pasar a mezclas cuaternarias, el error permanece en el mismo nivel, es decir alrededor de un 1%.

**TABLA IV. RESULTADOS CON MEZCLAS TERNARIAS ISOTERMICAS.**

ARCHIVO	S.P	PIB	GMR2	MAR	1a	2a	3a	4a
BECY63OL.T40	22.28	3.5	2.8	9.9	3.7	1.1	0.7	0.7
BECY63OL.T55	21.55	2.9	2.6	9.1	2.6	0.9	0.3	0.3
BECY63OL.T69	20.8	2.4	2.3	8.5	1.2	1.2	0.5	0.5
C1OLCLAC.T40	7.4	3.4	1.1	1.3	1.8	0.6	1.8	2.2
BEC7C3OL.T75	23.7	2.1	4.1	9.7	4.7	1.6	3.3	3.3
C6CY6BE.T10	30.7	23.3	1.6	1.0	1.9	1.9	1.9	1.9
CECY6BE.T15	31.1	24.4	0.9	1.2	1.4	1.4	1.4	1.4
C6CY6BE.T25	30.4	24.9	0.5	1.4	1.0	1.0	0.9	1.0
C6CY6BE.T70	31.8	29.2	0.3	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5
C6MCY5BE.T60	3.4	0.6	0.4	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3
EOLCL3C6.T55	21.4	6.6	3.2	8.3	0.9	2.1	1.7	1.7
C73OL4CL.T25	25.9	10.8	4.5	9.0	1.8	3.8	1.7	1.7
C73OL4CL.T45	24.3	9.5	7.7	10.	0.9	2.3	0.9	0.9
PROMEDIO	22.7	11.0	2.5	5.5	1.7	1.5	1.2	1.3

Para la identificación de los componentes de las mezclas que aparecen en la tabla IV y V ver las Tablas 4 y 5 del apéndice 4.

Por lo tanto la conclusión es evidente: el método propuesto es una buena alternativa para evaluar el ELV, sobre todo de compuestos identificables y en sistemas multicomponentes. Y de las cuatro alternativas disponibles la segunda y la tercera representan las mejores opciones.

**TABLA V. RESULTADOS CON MEZCLAS TERNARIAS ISOBARICAS Y CUATERNARIAS ISOTERMICAS E ISOBARICAS.**

ARCHIVO	S.P	1a	2a	3a	4a
Mezclas Ternarias.					
C6BEC3OL.1AT		0.5	0.1	0.4	0.4
BECY6TOL.1AT		0.9	0.9	0.9	0.9
C7CY6TOL.1AT		0.1	0.1	0.1	0.1
Mezclas Cuaternarias.					
CUAT1.T55		4.3	1.5	1.0	1.0
CUAT2.360		0.8	0.6	0.7	0.7
CUAT2.500		0.7	0.5	0.6	0.6
CUAT2.1AT		0.7	0.7	0.7	0.7

## CONCLUSIONES.

- 1) El método propuesto en este trabajo para el cálculo del ELV representa una buena alternativa en mezclas multicomponentes y con compuestos identificables, en los cuales se conoce los parámetros de interacción grupal.
- 2) Para mezclas binarias en donde se puede utilizar la regla de Sandoval-Vera, ésta es ligeramente superior por lo que debe preferirse. Sin embargo el presente método tiene como ventaja su carácter predictivo, lo que permite utilizarla en mezclas binarias donde se carece de datos experimentales para las condiciones a las que se necesita.
- 3) La selección de los grupos es fundamental para tener buenas predicciones, por lo que esto es en sí un problema de optimización que se resolvió en forma empírica, hasta la publicación del artículo de Wu Sandler (80), en el cual usa la mecánica molecular para establecer alguna racionalidad en la selección de los grupos.
- 4) En relación al punto anterior, se trabajaron cuatro opciones para el grupo de los alcoholes y de estos resultados, la opción que representa una mayor estabilidad en los resultados fue la segunda y con excepción de la interacción alcohol-parafina la que en términos generales dio los mejores resultados fue, la tercera por lo que se recomiendan ambas.
- 5) La función que se optimiza para obtener los parámetros de interacción grupal resulta multimodal degenerada, lo que hace pensar que una mejor opción resultaría al incluir otras propiedades, aparte de la presión de vapor, en la función objetivo. Posiblemente con este acercamiento, el conjunto de las soluciones se límite a uno más pequeño y más significativo.
- 6) El acercamiento de Wong Sandler a partir de la energía libre de Helmholtz y adecuando la regla para que cumpla con el segundo Virial, puede representar un magnífico campo de exploración para futuros trabajos.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Torres Robles R.  
Los procesos de separación.  
Semana de la Ciencia en Torno al Petróleo, Instituto Mexicano del Petróleo del 3 al 7 de Sept. (1990), México D. F.
- 2) Prausnitz, J. M.  
Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.  
Ed. Prentice-Hall, Primera edición, New Jersey (1969).
- 3) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.  
Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.  
Ed. McGraww-Hill, Tercera edición, New-York (1975).
- 4) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.  
Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.  
Ed. McGraww-Hill, Cuarta edición, New-York (1987).
- 5) Soave, G.  
Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.  
Chemical Engineering Science, Vol. 27 (1972) Pgs. 1197-1203.
- 6) Redlich, O.; Kwong, J. N. S.  
On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions.  
Chem. Rev., Vol. 44 (1949) Pgs. 233-244.
- 7) Mathias, P. M.  
A versatile phase equilibrium equation of state.  
*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, No. 3 (1983) Pgs. 385-391.
- 8) Peng, D. Y.; Robinson, D. B.  
A new two constant equation of state  
*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 1 (1976) Pgs. 59-64.
- 9) Fuller G. G.  
A modified Redlich-Kwong-Soave EOS capable of representing the liquid state.  
*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 4 (1976) Pgs. 254-257.
- 10) Schmidt, G.; Wenzel, H.  
A modified Van der Waals type equation of state.  
*Chemical Engineering Science*, Vol. 5 (1980) Pgs. 1503-1512.

- 11) Harmens, A.; Knapp, H.  
Three parameter cubic equation of state for normal substances.  
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 19 (1980) Pgs. 291-294.
- 12) Patel, N. C.; Teja, A. S.  
A new equation of state for fluid mixtures.  
Chemical Engineering Science, Vol. 37, No. 3, (1982) Pgs. 463-473.
- 13) Han, S. J., Lyn M. M.; Chao K. C.  
Vapor-liquid equilibria of molecular fluids by equation of state.  
Chem. Eng. Sci., Vol. 43 (1988) Pgs. 2327-2367.
- 14) Pénélox, A., Abdul, W.; Rauzy, E.  
Excess function and equation of state.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 47 (1989) Pgs. 115-132.
- 15) Martin, J. J.  
Equation of state  
Ind. Eng. Chem., Vol.59, No 12, Dic. 1967, Pgs. 34-52.
- 16) Van der Waals.  
The Continuity of the Liquid and Gaseous State.  
Traducción al inglés de la versión alemana de 1881.
- 17) Camahan, N. F.; Starling, K. E.  
Equation of state for nonattracting rigid spheres.  
The Journal of Chemical Physics., Vol. 51, No. 2, Julio 1969, Pgs. 635-636.
- 18) Wong, J. O.; Prausnitz, J. M.  
Comments concerning a simple equation of state of the Van der Waals form.  
Chem. Eng. Commun., Vol. 37 (1985) Pgs. 41-53.
- 19) Anderson, F. T.; Prausnitz, J. M.  
Computational methods for high-pressure phase equilibria and others fluid-phase  
properties using a partition function 1. Pure fluids.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 19 (1980) Pgs. 1-8.
- 20) Orbey, H.; Vera, J. H.  
Rational construction of an argmented hard core equation of state for pure  
compounds and study of its applications to mixtures.  
Chem. Eng. Commun., Vol. 44, Pgs. 95-106.

- 21) Sandler, S. I.  
The generalized Van der Waals partition function. I. Basic theory.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 19 (1985) Pgs. 233-257.
- 22) Walas, S. M.  
Phase Equilibria in chemical engineering  
Ed. Butterworth Publishers, Primera edición, Boston (1985).
- 23) Leland, T. W., Rowlison, J. J.; Sather, G. A.  
Statistical thermodynamics of mixtures of molecular of different size.  
Trans. Faraday Soc., Vol. 64 (1968) Pgs. 1447-1460.
- 24) Prausnitz, J. M.  
Equation of state from Van der Waals theory: the legacy of Otto Redlich.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 24 (1985) Pgs. 63-76.
- 25) Sandoval, R., Wilczek-Vera, G.; Vera, J. H.  
Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 52 (1989) Pgs. 119-126.
- 26) Panagiotopoulos, A. Z.; Reid, R. C.  
A new mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems.  
Presented at the 189th ACS national meeting, Miami Beach Florida, april 28 may 3.
- 27) Adachi, Y.; Sugie, H.  
A new mixing rule modified conventional mixing rule.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 28 (1986) Pgs. 103-118.
- 28) Stryjeck, R.; Vera, J. H.  
Vapor-liquid equilibria of hydrochloric acid and solutions with the PRSV equation of state.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 25 (1986) Pgs. 279-290.
- 29) Kobadi, V. N.; Danner, R. P.  
A modified Soave-Redlich-Kwong equation of state for water-hydrocarbon phase equilibria.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 24 (1985) Pgs. 537-541
- 30) Michel, S., Hooper, H. H.; Prausnitz, J. M.  
Mutual solubilities for water and hydrocarbons from an equation of state. Need for an unconventional mixing rule.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 45 (1989) Pgs. 173-189.

- 31) Schwartzentruber, J., Galviel-Solastiouk, F.; Renon, H.  
Representation of the vapor-liquid equilibria of the ternary system carbon dioxide-propane-methanol and its binaries with a cubic equation of state: a new mixing rule.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 38 (1987) Pgs. 217-226.
- 32) Michelsen, M. L.; Kistenmacher, H.  
On the composition- dependent interaction coefficients  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 58 (1990) Pgs. 229-230.
- 33) Mathias, P. M., Klotz, H. C.; Prausnitz J. M.  
Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 67 (1991) Pgs. 31-44.
- 34) Anderko, A.  
Equation-of-State methods for the modelling of phase equilibria.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 61 (1990) Pgs. 145-225
- 35) Huron, M. J.; Vidal, J.  
New mixing rules in simple equation of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 3 (1979) Pgs. 255-271.
- 36) Ponce, R. L.  
Predicción de los parámetros de interacción de la ecuación de Peng-Robinson, en base a los modelos de solución.  
Memorias del 4o Coloquio de Termodinámica, junio 1989, IMP.
- 37) Michelsen, M. L.  
A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equation of state.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 60 (1990) Pgs. 213-219.
- 38) Heideman, R. A.; Kokel, S. L.  
Combined excess free energy models and equation of state.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 56 (1990) Pgs. 17-37.
- 39) Mollerup, S.  
A note on the derivation of mixing rules from excess gibbs energy models.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 25 (1986) Pgs. 323-327.

- 40) Swartzentruber, J., Ponce, R. L.; Renon, H.  
Prediction of the binary parameters of a cubic equation of state from a group-contribution method.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 25, No. 3 (1986) Pgs. 804-809.
- 41) Wong, D. S. H.; Sandler, S. I.  
A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state.  
AIChE Journal, Vol. 38, No. 5, mayo 1992, Pgs. 671-680.
- 42) Wong, D. S. H.; Sandler, S. I.  
Equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure.  
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, No. 8 (1992) Pgs. 671-680.
- 43) Boutrouille, A., Moysan, S., Paradowski, H.; Vidal, J.  
Applied Thermodynamics Conference, Trieste, 1985.
- 44) Gupte, P. A., Rasmussen, P.; Fredeslung, A.  
A new group-contribution equation of state for vapor-liquid equilibria.  
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25 (1986) Pgs. 636-645.
- 45) Gupte, P. A.; Daubert, T. E.  
Extension of UNIFAC to high pressure VLE using Vidal mixing rules.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 28 (1986) Pgs. 155-170.
- 46) Swartzentruber J.; Renon H.  
Development of a new cubic equation of state for phase equilibria calculations.  
Fluid Phase Equilibria, 52 (1989) 127-134
- 47) Tochigi, K., Kurihara, K.; Kojima, K.  
Prediction of high vapor-liquid equilibria with mixing rule using ASOG group contribution method.  
Journal of Chem. Eng. of Japan., Vol.18, No. 1 (1985) Pgs. 60-65.
- 48) Pandit, A.; Singh, R. P.  
Vapour-liquid equilibria calculations for polar mixtures with mixing rule using ASOG group-contribution methods.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 33 (1987) Pgs. 1-12.
- 49) Suen, S.; Chen, Y.  
Calculation of multiphase equilibria by a group contribution equation of state.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 52 (1989) Pgs. 75-82.

- 50) Tochigi, K., Kurihara, K.; Fredeslung, A.  
Prediction of vapor-liquid equilibria using the UNIFAC, modified UNIFAC and G-C-EOS models.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 25 (1986) Pgs. 231-235.
- 51) Lermite, C.; Vidal, J.  
A group contribution equation of state for polar and non-polar compounds.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 72 (1992) Pgs. 111-130.
- 52) Whiting, W. B.; Prausnitz, J. M.  
Equation of state for strongly nonideal fluid mixtures: Application of local compositions toward density-dependent mixing rules.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 9 (1982) Pgs. 119-147.
- 53) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M.  
Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems.  
AIChE Journal, Vol. 21, No. 1, enero 1975, Pgs. 116-128.
- 54) Prigogine, I. Bellemans, A.; Mathot, V.  
The molecular Theory of Solutions.  
Ed North-Holland, Primera edición, Amsterdam (1957).
- 55) Vera, J. H.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 1 (1977) Pgs. 77-
- 56) McDermott  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 1 (1977) Pgs. 35-40.
- 57) Maurer, G.; Prausnitz, J. M.  
On the derivation and extension of the UNIQUAC equation.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 2 (1978) Pgs. 91-99.
- 58) Panayiotou, C.; Vera, J. H.  
The Quasi-Chemical approach for non-randomness in liquid mixtures expressions for local surfaces and local compositions with an application to polymer solutions.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 5 (1980) Pgs. 55-80.
- 59) Absuleme, J. A.; Vera, J. H.  
The Quasi-Chemical group solution theory for organic mixtures.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 22 (1985) Pgs. 123-138.

- 60) Georgeton, G. K.; Sommerfeld, J. T.  
Estimating vapor-liquid equilibria with UNIFAC.  
Chemical Engineering, oct. 17 1983, Pgs. 61-65.
- 61) Wilcox, R. F.  
Expanding the boundaries of UNIFAC  
Chemical Engineering, Oct. 17, 1983.
- 62) Fredeslund, A. Gmhelng, J.; Rasmussen, P.  
Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac. (a group contribution method).  
Ed. Elsevier Scientific, Amsterdam (1977).
- 63) Fredeslund, A.; Rasmussen, P.  
From UNIFAC to SUPERFAC -and back.  
Fluid Phase Equilibria, Vol 24 (1985) Pgs. 115-150.
- 64) Donahue, M. D.; Prausnitz, J. M.  
Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 53 (1975) Pgs. 1586-
- 65) Kikic, I., Alessi, P. Rasmussen, P.; Fredeslund, A.  
On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models.  
Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 58, Apr. 1980, Pgs. 253-258.
- 66) Larsen, B., Rasmussen, P.; Fredeslund, A.  
A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing.  
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26 (1987) Pgs. 2274-2286.
- 67) Sheng, Y., Chen, Y.; Wong, D. S.  
A cubic equation of state for predicting vapor-liquid equilibria of hydrocarbon mixtures using a group contribution mixing rule.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 46 (1989) Pgs. 197-211.
- 68) Gmhelng, J.; Knipp, D.  
A comparison of the predictive capability of different group contribution methods.  
Fluid Phase Equilibria, Vol. 54 (1991) Pgs. 147-165.
- 69) Gupte, P. A., Rasmussen, P.; Fredeslund, A.  
New group-contribution equation of state for vapor-liquid equilibria.  
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25 (1986) Pgs. 636-645.

- 70) Chao, K.; Lin, H. M.  
Vapor-liquid equilibrium of mixtures of molecular fluids by equations of state.  
The Second Codata Symposium on Critical Evaluation and Prediction of Phase Equilibria in Multicomponent Systems., 13 sept. 1985, Paris.
- 71) Soave, G.  
Improvement of the Van der Waals equation of state.  
*Chemical Engineering Science*, Vol. 39, No. 2 (1984) Pgs. 357-369.
- 72) Orbey, H.; Vera, J. H.  
The simplest cubic equation of state for low-pressure vapor-liquid equilibrium calculations.  
*Chemical Engineering Science*, Vol. 45, No. 11 (1990) Pgs. 3319-3328.
- 73) Stryjek, R.; Vera, J. H.  
An Improved Cubic Equation of State.  
ACS Symposium Series Volume "Equation of State-Theories and Applications"
- 74) Stryjek, R.; Vera, J. H.  
An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures.  
*Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 64, (1986) Pgs. 334-340.
- 75) Stryjek, R.; Vera, J. H.  
PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures.  
*The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 64, abril 1986, Pgs. 323-333.
- 76) Prausnitz, J. M., Anderson, T. F. Grens, E. A., Eckhart, C. A.; O'Connell, J. P.  
Computer Calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria.  
Prentice-Hall Inc. (1980).
- 77) Edgar, T. F.; Himmelblau D. M.  
Optimization of Chemical Process  
Ed. McGraw-Hill, Primera Edición, New York (1989).
- 78) Fredeslung, A., Jones, R. L.; Prausnitz, J. M.  
Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures.  
*AIChE Journal*, Vol. 21, No. 6, Nov. 1975, pgs. 1086-1099.
- 79) Austrich S. A. J., Leyva N. M.; Torres R. R.  
La evaluación de parámetros en el equilibrio líquido vapor.  
Primer Symposium de la ESIQIE, México D. F., 29 de septiembre de 1993.

- 80) Wu H. S.; Sandler S. I.  
Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods.  
1. Theory and the basis for group identifications.  
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, Pgs. 881-889.

## APENDICE 1.

Para obtener los coeficientes de fugacidad que se utilizaron en las distintas reglas de mezclado empleadas en el presente trabajo se utilizó la ecuación 3.4-16 del libro de Prausnitz (4).

$$RT \ln \phi = \int_0^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (1.1)$$

Y las siguientes definiciones:

$$Z = \frac{Pv}{RT}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad A = \frac{aP}{RT}, \quad q_i = \frac{Tc_i}{Pc_i} \quad (1.2), (1.3), (1.4), (1.5)$$

$$C = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right), \quad L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{Z+B(1-\sqrt{2})}{Z+B(1+\sqrt{2})} \right] \quad \text{y} \quad d_i = \frac{Tc_i \alpha_i}{T} \quad (1.6), (1.7), (1.8)$$

$$Q = \sum x_i q_i, \quad e_i = \frac{Tc_i \alpha_i^{0.5}}{Pc_i^{0.5}}, \quad E = \sum_i \sum_j e_i e_j x_i x_j (1 - k_{ij} x_i - k_{ji} x_j) \quad (1.9), (1.10)$$

que dan para los coeficientes de fugacidad las siguientes expresiones:

la primera es la de un parámetro de interacción binario, la segunda es la regla de Panagiotopoulos-Reid, y para la tercera, que es la regla de mezclado de Huron y Vidal es una expresión igual a la de Pandit.

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (Z-1) \frac{q_i}{Q} + \frac{A}{B} L \left( -\frac{q_i}{Q} + \frac{2e_i \sum e_j x_j (1-k_{ij})}{E} \right) \quad (1.12)$$

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (Z+1) \frac{q_i}{Q} + \frac{A}{B} L^*$$

$$* \left( -\frac{q_i}{Q} + \frac{2e_i \sum e_j x_j (1-2k_{ij} x_i - k_{ji} x_j) + \sum_j \sum_m x_m x_j e_m e_j (k_{mj} x_m + k_{jm} x_j)}{E} \right) \quad (1.13)$$

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (z-1) \frac{q_i}{Q} + L \left( d_i \frac{\Omega_A}{\Omega_B} - \frac{\ln \gamma^{\infty}}{C} \right) \quad (1.14)$$

## APENDICE 1.

Para obtener los coeficientes de fugacidad que se utilizaron en las distintas reglas de mezclado empleadas en el presente trabajo se utilizó la ecuación 3.4-16 del libro de Prausnitz (4).

$$RT \ln \phi = \int_0^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (1.1)$$

Y las siguientes definiciones:

$$Z = \frac{Pv}{RT}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad A = \frac{aP}{RT}, \quad q_i = \frac{Tc_i}{Pc_i} \quad (1.2), (1.3), (1.4), (1.5)$$

$$C = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right), \quad L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{Z+B(1-\sqrt{2})}{Z+B(1+\sqrt{2})} \right] \quad \text{y} \quad d_i = \frac{Tc_i \alpha_i}{T} \quad (1.6), (1.7), (1.8)$$

$$Q = \sum x_i q_i, \quad e_i = \frac{Tc_i \alpha_i^{0.5}}{Pc_i^{0.5}}, \quad E = \sum_i \sum_j e_i e_j x_i x_j (1 - k_{ij} x_i - k_{ji} x_j) \quad (1.9), (1.10)$$

que dan para los coeficientes de fugacidad las siguientes expresiones:

la primera es la de un parámetro de interacción binario, la segunda es la regla de Panagiotopoulos-Reid, y para la tercera, que es la regla de mezclado de Huron y Vidal es una expresión igual a la de Pandit.

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (Z-1) \frac{q_i}{Q} + \frac{A}{B} L \left( -\frac{q_i}{Q} + \frac{2e_i \sum e_j x_j (1-k_{ij})}{E} \right) \quad (1.12)$$

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (Z+1) \frac{q_i}{Q} + \frac{A}{B} L^*$$

$$* \left( -\frac{q_i}{Q} + \frac{2e_i \sum e_j x_j (1-2k_{ij} x_i - k_{ji} x_j) + \sum_j \sum_m x_m x_j e_m e_j (k_{mj} x_m + k_{jm} x_j)}{E} \right) \quad (1.13)$$

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (z-1) \frac{q_i}{Q} + L \left( d_i \frac{\Omega_A}{\Omega_B} - \frac{\ln \gamma^{\infty}}{C} \right) \quad (1.14)$$

## APENDICE 2.

Cuando en un problema de optimización univariable, se tiene que la segunda derivada de la función objetivo es mayor o igual a cero, para todos los valores de la variable independiente dentro de la región factible, se tiene una función unimodal convexa. Por lo tanto el mínimo de la función es único.

Para el caso de la ecuación de PRSV, con la función objetivo definida de acuerdo al capítulo dos se tiene:

$$Fun.Obj. = F(k) = \sum_i \left( \frac{P_{exp_i} - P_{cal_i}}{P_{exp_i}} \right)^2 = \sum_i \left( \frac{P_i - P_{cal_i}}{P_i} \right)^2 \quad (2.1)$$

Que se convierte en un problema de optimización con restricciones, ya que las condiciones de igualdad de fugacidades y los balances de masa (sumatorias de las fracciones molares) se deben de cumplir.

De la ecuación anterior se obtienen las derivadas con respecto al parámetro de interacción binaria:

$$\frac{dF(k)}{dk} = 2 \sum_i \left( \frac{P_i - P_{cal_i}}{P_i^2} \right) \left( -\frac{dP_{cal_i}}{dk} \right) \quad (2.2)$$

$$\frac{d^2 F(k)}{dk^2} = 2 \sum_i \frac{-(P_i - P_{cal_i}) \left( \frac{d^2 P_{cal_i}}{dk^2} \right) + \left( \frac{dP_{cal_i}}{dk} \right)^2}{P_i^2} \quad (2.3)$$

o con una notación más económica:

$$\frac{d^2 F(k)}{dk^2} = 2 \sum_i \left( \frac{-(P - P_{cal}) \left( \frac{d^2 P_{cal}}{dk^2} \right) + \left( \frac{dP_{cal}}{dk} \right)^2}{P^2} \right) \quad (2.4)$$

ya que:

$$P_{cal.} = \left( \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} \right)_i \quad (2.5)$$

por lo tanto:

$$\frac{dP_{cal.}}{dk} = \left( -\frac{1}{v^2 + 2vb - b^2} \right)_i \left( \frac{da}{dk} \right)_i \quad (2.6)$$

$$\frac{da}{dk} = -\sum_m \sum_j x_m x_j (a_m a_j)^{0.5} \quad (2.7)$$

en consecuencia la segunda derivada de la presión calculada será igual a cero, lo que ocasiona:

$$\frac{d^2 F(k)}{dk^2} = 2 \sum_i \left( \sum_m \sum_j \frac{x_m x_j (a_m a_j)^{0.5}}{(v^2 + 2vb - b^2) P^2} \right)_i^2 \quad (2.8)$$

Que resulta independiente de k y siempre es positiva. Por lo tanto, se tiene una función unimodal convexa.

### APENDICE 3.

Para cuando se tiene un problema de optimización de dos variables independientes, si la matriz del Hessiano de la función objetivo resulta positiva definida se tiene una función unimodal convexa.

Ya que la función objetivo es la misma que la del apéndice 2, el Hessiano será:

$$H(F(k_{mj}, k_{jm})) = H(F) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial k_{mj}^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial k_{mj} \partial k_{jm}} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial k_{jm} \partial k_{mj}} & \frac{\partial^2 F}{\partial k_{jm}^2} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

donde:

$$\frac{\partial F}{\partial k_{mj}} = 2 \sum_i \left[ \left( \frac{P_i - P_{cal_i}}{P_i^2} \right) \left( \frac{-\partial P_{cal_i}}{\partial k_{mj}} \right) \right] \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{mj}^2} = 2 \sum_i \left[ \frac{-(P_i - P_{cal_i}) \left( \frac{\partial^2 P_{cal_i}}{\partial k_{mj}^2} \right) + \left( \frac{\partial P_{cal_i}}{\partial k_{mj}} \right)^2}{P_i^2} \right] \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{jm}^2} = 2 \sum_i \left[ \frac{-(P_i - P_{cal_i}) \left( \frac{\partial^2 P_{cal_i}}{\partial k_{jm}^2} \right) + \left( \frac{\partial P_{cal_i}}{\partial k_{jm}} \right)^2}{P_i^2} \right] \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{mj} \partial k_{jm}} = 2 \sum_i \left[ \frac{-(P_i - P_{cal_i}) \left( \frac{\partial^2 P_{cal_i}}{\partial k_{mj} \partial k_{jm}} \right) + \left( \frac{\partial P_{cal_i}}{\partial k_{mj}} \right) \left( \frac{\partial P_{cal_i}}{\partial k_{jm}} \right)}{P_i^2} \right] \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{jm} \partial k_{mj}} = 2 \sum_i \left[ \frac{-(P_i - P_{cal_i}) \left( \frac{\partial^2 P_{cal_i}}{\partial k_{jm} \partial k_{mj}} \right) + \left( \frac{\partial P_{cal_i}}{\partial k_{mj}} \right) \left( \frac{\partial P_{cal_i}}{\partial k_{jm}} \right)}{P_i^2} \right] \quad (3.6)$$

las parciales de la presión calculada, para una mezcla binaria serán:

$$\frac{\partial P_{cal_i}}{\partial k_{mj}} = \left( -\frac{I}{v^2 + 2vb - b^2} \right) \left( \frac{\partial a}{\partial k_{mj}} \right) \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial a}{\partial k_{mj}} = \frac{\partial \left[ \frac{\sum_m \sum_j x_m x_j (a_m a_j)^{0.5} (I - k_{mj} x_m - k_{jm} x_j)}{\partial k_{mj}} \right]}{\partial k_{mj}} = -\sum_m \sum_j x_m x_j (a_m a_j)^{0.5} \quad (3.8)$$

Las ecuaciones con los índices invertidos de las k son iguales y, por lo tanto, la segunda derivada de la presión calculada para ambos casos es igual a cero, por lo tanto los términos de la matriz Hessiana serán:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{mj}^2} = 2 \sum_i \left[ \frac{\sum_m \sum_j x_m x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P_i^2 (v^2 + 2vb - b^2)} \right]^2 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{mj} \partial k_{jm}} = 2 \sum_i \left[ \frac{\sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2vb - b^2)} * \frac{\sum_m \sum_j x_m x_j^2 (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2vb - b^2)} \right]_i \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{jm} \partial k_{mj}} = 2 \sum_i \left[ \frac{\sum_m \sum_j x_m x_j^2 (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2vb - b^2)} * \frac{\sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2vb - b^2)} \right]_i \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial k_{jm}^2} = 2 \sum_i \left[ \frac{\sum_m \sum_j x_m x_j^2 (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2vb - b^2)} \right]_i^2 \quad (3.12)$$

Para ver si la matriz es positiva definida basta con ver si los determinantes que se forman en la diagonal principal todos son mayores que cero. Lo que nos da el siguiente sistema de dos ecuaciones:

$$\sum_i \left( \frac{\sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2bv - b^2)} \right)_i > 0 \quad (3.13)$$

$$\sum_i \left( \frac{\sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2bv - b^2)} \right)_i^2 * \sum_i \left( \frac{\sum_m \sum_j x_m x_j^2 (a_m a_j)^{0.5}}{P^2 (v^2 + 2bv - b^2)} \right)_i^2 -$$

$$\left( \frac{(\sum_m \sum_j x_m^2 x_j (a_m a_j)^{0.5})(\sum_m \sum_j x_m x_j^2 (a_m a_j)^{0.5})}{(P^2 (v^2 + 2bv - b^2))^2} \right)_i > 0 \quad (3.14)$$

que dan una matriz positiva definida, con lo cual se puede concluir que la función es unimodal convexa.

## APENDICE 4.

En el presente apéndice aparecen las tablas con el nombre de los archivos, los componentes que lo forman, la presión o la temperatura a la cual se obtuvieron los datos experimentales y la referencia bibliográfica en donde estos se pueden encontrar.

Esta referencia consta de dos columnas, en la primera si aparecen números que no están entre paréntesis se refiere al libro del DECHEMA y a continuación se da su página. Si el número esta entre paréntesis la información se obtuvo de un artículo técnico y este número es el que tiene en la parte final del apéndice como una bibliografía aparte.

Como la mayoría de los archivos de ELV se obtuvieron de la colección DECHEMA (Chemistry Data Series. Vapor-Liquid Equilibria Data Collection. J. Gmehling, U. Onken y W. Art. Published by DECHEMA. Deutsche Gesellschaft Chemisches Apparateswesen. Editores: Dieter Behrens, Reiner Eckermann.) siguen la estructura del mismo y constan de la siguiente información (Ver ejemplo 1):

### EJEMPLO 1.

-----  
293.15,2,12,0  
"N-BUTANO",6.80896,935.86,238.73  
"N-HEXANO",6.91058,1189.64,226.28  
-.0047,-.1553,3.17,0,0,0,-117.769,117.5804,6.24,281.7871,-302.9206,.3031,106.3344,-  
106.4543,6.15  
121.1,0  
233,.082  
331.1,.1532  
481.1,.2663  
637.2,.3753  
755.2,.4601  
947.7,.597  
1036.5,.656  
1193.8,.7613  
1366.5,.8782  
1432.2,.9215  
1552.6,1  
-----

Las tablas se encuentran divididas en:

- 1) Archivos binarios isotérmicos.
- 2) Archivos binarios isobáricos.
- 3) Archivos binarios a alta presión.
- 4) Archivos ternarios
- 5) Archivos cuaternarios.

**TABLA 1. ARCHIVOS DE ELV BINARIOS E ISOTERMICOS.**

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	Temp. °C	REF	Pp.
C4C6-10.DAT	BUTANO	HEXANO	-10	6a	32
C4C6-0.DAT	"	"	0	6a	33
C4C6M10.DAT	"	"	10	6a	34
C4C6-20.DAT	"	"	-20	6a	31
C4C6M20.DAT	"	"	20	6a	35
C6C16M20.DAT	HEXANO	HEXADECANO	20	6a	614
C6C16M30.DAT	"	"	30	6a	615
C6C16M40.DAT	"	"	40	6a	616
C6C16M50.DAT	"	"	50	6a	617
C6C16M60.DAT	"	"	60	6a	618
DIC4NC6.M25	2,3DIMETILBUTANO	HEXANO	25	6a	394
DIC4NC16.M20	2,3DIMETILBUTANO	HEXADECANO	20	6a	397
NC6BEM20.DAT	HEXANO	BENCENO	20	6a	547
NC6BEM24.DAT	"	"	24	6a	543
NC6BEM25.DAT	"	"	25	6a	542
NC6BEM25.PDA	"	"	25	6a	548
NC6BEM25.2PD	"	"	25	6a	555
NC6BEM30.DAT	"	"	30	6a	544
NC6BEM35.DAT	"	"	35	6a	545
NC6BEM40.DAT	"	"	40	6a	546
NC6BEM60.DAT	"	"	60	6a	534
NC6BEM70.DAT	"	"	70	6a	556
DMC4BE10.DAT	2,3DIMETILBUTANO	BENCENO	10	6a	391
DMC4BE30.DAT	"	"	30	6a	392
DMC4BE50.DAT	"	"	50	6a	393
NC7TOL40.DAT	HEPTANO	TOLUENO	40	6b	170
NC7TOL25.DAT	"	"	25	6b	182
BENC775.DAT	BENCENO	HEPTANO	75	6b	184

**TABLA 1. Continuación.**

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	T °C	REF.	Pp.
C2OLC730.DAT	ETANOL	HEPTANO	30	2a	495
C2OLC740.DAT	"	"	40	2a	493
C2OLC750.DAT	"	"	50	2a	496
C2OLC770.DAT	"	"	70	2a	497
C2OLC780.DAT	"	"	80	2a	491
C2OLC790.DAT	"	"	90	2a	492
C6C2OL-1.0DA	HEXANO	ETANOL	-10	2a	445
C6C2OL-0.DAT	"	"	0	2a	440
C6C2OL10.DAT	"	"	10	2a	447
C6C2OL20.DAT	"	"	20	2a	448
C6C2OL25.DAT	"	"	25	2a	456
C6C2OL30.DAT	"	"	30	2a	449
C6C2OL35.DAT	"	"	35	2a	450
C6C2OL45.DAT	"	"	45	2a	451
C6C2OL50.DAT	"	"	55	2a	452
C6C2OL60.DAT	"	"	60	2a	454
NC71C3OL.T25	HEPTANO	1-PROPANOL	25	(1)	
NC71C3OL.T45	"	"	45	(2)	
NC71C3OL.T65	"	"	65	(2)	
C7C3OL75.DAT	"	"	75	2a	594
C7C5OL90.DAT	HEPTANO	1-PENTANOL	90	2a	437
C7C5OL10.0DA	"	"	100	2a	438
C8C5OL90.DAT	OCTANO	1-PENTANOL	90	2a	440
CYC6NC7T.25	CICLOHEXANO	HEPTANO	25	6a	305
CYC6NC7T.40	"	"	40	6a	301
CY6C6NC7T.60	"	"	60	6a	302
NC6CYC6.T70	HEXANO	CICLOHEXANO	70	6a	276
NC6CY1C6.T60	"	"	60	6a	581

**TABLA 1. Continuación.**

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	T °C	REF.	Pp.
ACC6T-20.DAT	ACETONA	HEXANO	-20	3+4	229
ACC6T-5.DAT	"	"	-5	3+4	227
ACC6T20.DAT	"	"	20	3+4	228
ACC6T35.DAT	"	"	35	3+4	222
ACC6T45.DAT	"	"	45	3+4	230
ACC6T55.DAT	"	"	55	3+4	224
NC73C5ON.T65	HEPTANO	3-PENTANONA	65	3+4	333
NC73C5ON.T80	"	"	80	3+4	334
NC73C5ON.T95	"	"	95	3+4	335
C4ONC7.T50	BUTANONA	HEPTANO	50	3+4	309
OC4C4M40.DAT	BUTENO	BUTANO	40	6a	17
OC6C6M60.DAT	HEXENO	HEXANO	60	6a	351
BETOL0.DAT	BENCENO	TOLUENO	0	7	290
BETOL10.DAT	"	"	10	7	291
BETOL20.DAT	"	"	20	7	292
BETOL30.DAT	"	"	30	7	293
BETOL40.DAT	"	"	40	7	294
BETOL50.DAT	"	"	50	7	295
BETOL60.DAT	"	"	60	7	296
BETOL80.DAT	"	"	80	7	297
BETOL100.DAT	"	"	100	7	298
BETOL120.DAT	"	"	120	7	299
BE1C3OL.T00	BENCENO	1-PROPANOL	0	2a	560
BE1C3OL.T10	"	"	10	2a	561
BE1C3OL.T20	"	"	20	2a	562
BE1C3OL.T30	"	"	30	2a	563

**TABLA 1. Continuación.**

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	T °C	REF.	Pp.
BE1C3OL.T00	BENCENO	1-PROPANOL	0	2a	560
BE1C3OL.T10	"	"	10	2a	561
BE1C3OL.T20	"	"	20	2a	562
BE1C3OL.T30	"	"	30	2a	563
BE1C3OL.T35	"	"	35	2a	568
BE1C3OL.T40	"	"	40	2a	564
BE1C3OL.T45	"	"	45	2a	553
BE1C3OL.T50	"	"	50	2a	565
BE1C3OL.T60	"	"	60	2a	566
BE1C3OL.T70	"	"	70	2a	567
BE1C3OL.T75	"	"	75	2a	554
BE2C3OL.T25	BENCENO	2-PROPANOL	25	2b	74
BE2C3OL.T30	"	"	30	2b	78
BE2C3OL.T40	"	"	40	2b	75
BE2C3OL.T45	"	"	45	2b	65
BE2C3OL.T50	"	"	50	2b	68
BE2C3OL.T55	"	"	55	2b	76
BE2C3OL.T60	"	"	60	2b	69
BE2C3OL.T69	"	"	69	2b	77
BE2C3OL.T70	"	"	70	2b	70
BET4OL50.DAT	BENCENO	TERBUTANOL	50	2c	312
BET4OL70.DAT	"	"	70	2c	313
TOL1C4OL.100	TOLUENO	BUTANOL	100	2c	213
BEN2C4ON.T40	BENCENO	BUTANONA	40	3+4	285
BEN2C4ON.T50	"	"	50	3+4	286
BEN2C4ON.T60	"	"	60	3+4	287
2C5ONTOL.T50	2-PENTANONA	TOLUENO	50	3+4	322
C4ONBEN.T50	BUTANONA	BENCENO	50	3+4	293
B4M2C5ON.T80	BENCENO	4MET-2PENTONA	80	3+4	348

**TABLA 1. Continuación.**

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	oC	REF.	Pp.
DIC4ONTO.T45	2-3DIBUTANONA	TOLUENO	45	3+4	256
CYC6TOL.T20	CICLOHEXANO	TOLUENO	20	6a	278
CYC6TOL.T30	"	"	30	6a	280
CYC6TOL.T40	"	"	40	6a	282
CYC6TOL.T50	"	"	50	6a	291
BECY6T25.DAT	BENCENO	CICLOHEXANO	25	6a	237
BECY6T40.DAT	"	"	40	6a	214
BECY6T55.DAT	"	"	55	6a	219
BECY6T70.DAT	"	"	70	6a	229
CY1C6BEN.T60	METILCICLOPENTANO	BENCENO	60	6a	363
CY62C3OL.T40	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	40	2b	91
CY62C3OL.T50	"	"	50	2b	85
CY62C3OL.T55	"	"	55	2b	92
CY62C3OL.T60	"	"	60	2b	86
CY62C3OL.T69	"	"	69	2b	93
CY6C6OL.T50	CICLOHEXANO	1-HEXANOL	50	2B	416
C4ONC3OL.T50	BUTANONA	2-PROPANOL	50	2b	53
C4ONC3OL.T55	"	"	55	2b	52
ACC2OL32.DAT	ACETONA	ETANOL	32	2a	323
ACC2OL40.DAT	"	"	40	2a	324
ACC2OL48.DAT	"	"	48	2a	325
ACC2OL55.DAT	"	"	55	2a	327
ACC1OL20.DAT	ACETONA	METANOL	20	2a	69
ACC1OL30.DAT	"	"	30	2a	70
ACC1OL40.DAT	"	"	40	2a	71
ACC1OL55.DAT	"	"	55	2a	75
ACC1OL10.ODA	"	"	100	2a	77
ACC1OL40.ART	"	"	40	(3)	
ACC1OL50.ART	"	"	50	(3)	

**TABLA 1. Continuación.**

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	oC	REF.	Pp.
CLC2OL35.DAT	CLOROFORMO	ETANOL	35	2a	290
CLC2OL45.DAT	"	"	45	2a	288
CLC2OL55.DAT	"	"	55	2a	289
CLC2OL55.PDA	"	"	55	2a	286
CLC2OL60.DAT	"	"	60	2a	284
CLC1OL35.DAT	CLOROFORMO	METANOL	35	2a	17
CLC1OL49.DAT	"	"	49	2a	18
CLC1OL40.ART	"	"	40	(3)	
CLC1OL50.ART	"	"	50	(3)	
C3OL1CL4.T25	1-PROPANOL	1-CLOROBUTANO	25	(1)	
C3OL1CL4.T45	"	"	45	(2)	
C3OL1CL4.T65	"	"	65	(2)	
4CLCY6.T40	1-CLOROBUTANO	CICLOHEXANO	40		
4CLCY6.T60	"	"	60		
4CLCY6.T70	"	"	70		
4CLCY6.T10	"	"	10		
CLAC40.ART	CLOROFORMO	ACETONA	40	(3)	
CLAC50.ART	"	"	50	(3)	
CLAC55.ART	"	"	55	3+4	89
NC7CL4.T25	HEPTANO	1CLOROBUTANO	25	(1)	
NC7CL4.T45	"	"	45	(2)	
NC7CL4.T65	"	"	65	(2)	
CLNC6T25.DAT	CLOROFORMO	HEXANO	25	6a	423
CLNC6T35.DAT	"	"	35	6a	427
CLNC6T45.DAT	"	"	45	6a	428
CLNC6T55.DAT	"	"	55	6a	429

**TABLA 2. ARCHIVOS DE ELV BINARIOS E ISOBARICOS.**

ARCHIVO	comp. 1	comp.2	PRES.	REF.	Pp.
TMC5TOL.1AT	TRIMETILPENTANO	TOLUENO	1 at.	6b	322
NC7TOLP1.DAT	HEPTANO	TOLUENO	1 at.	6b	168
C2OLBEN.50P	ETANOL	BENCENO	50 mm	(7)	
C2OLBENP.200	"	"	200 mm	(7)	
C2OLBENP.100	"	"	100 mm	(7)	
C2OLBENP.1AT	"	"	1 at.	(7)	
C2OLBENP.150	"	"	150 mm	(7)	
C4ONBEN.1AT	BUTANONA	BENCENO	1 at.	3+4	291
C4ONBEN.5AT	"	"	5 at.	3+4	290
C4ONBEN.1AP	"	"	1 at.	3+4	292
BEPXI.1AT	BENCENO	PARAXILENO	1 at.	7	310
C4ONCY6.1AT	BUTANONA	CICLOHEXANO	1 at.	3+4	296
NC6CYC6.P1	HEXANO	CICLOHEXANO	1 at.	6a	273
C1OLC4OP.200	METANOL	N-BUTANOL	200 mm	(6)	
C1OLC4OP.400	"	"	400 mm	(6)	
NC6CY1C6.P1	HEXANO	METILCICLO-PENTANO	1 at.	6a	581
I-NC4OLP.400	ISOBUTANOL	N-BUTANOL	400 mm	(6)	
NC5OLPXI.P1	1-PENTANOL	PARAXILENO	1 at.	2b	349
CY6C6OL.100	CICLOHEXANO	1-HEXANOL	100 mm	2b	420

mm milímetros de mercurio

**TABLA 3. ARCHIVOS DE ELV BINARIOS Y ALTA PRESION.**

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	TEMP.(oC)	REF.	Pp.
I-NC4200.DAT	ISOBUTANOL	N-BUTANOL	200	(6)	
I-NC4210.DAT	"	"	210	(6)	
I-NC4220.DAT	"	"	220	(6)	
I-NC4230.DAT	"	"	230	(6)	
I-NC4240.DAT	"	"	240	(6)	
I-NC4250.DAT	"	"	250	(6)	
I-NC4260.DAT	"	"	260	(6)	
I-NC4270.DAT	"	"	270	(6)	
C1OLC4OL.170	METANOL	BUTANOL	170	(6)	
C1OLC4OL.180	"	"	180	(6)	
C1OLC4OL.190	"	"	190	(6)	
C1OLC4OL.200	"	"	200	(6)	
C1OLC4OL.210	"	"	210	(6)	
C1OLC4OL.220	"	"	220	(6)	
C1OLC4OL.230	"	"	230	(6)	
C1OLBEN.100	METANOL	BENCENO	100	(5)	
C1OLBEN.120	"	"	120	(5)	
C1OLBEN.140	"	"	140	(5)	
C1OLBEN.160	"	"	160	(5)	
C1OLBEN.180	"	"	180	(5)	
C61OL.125	N-HEXANO	METANOL	125	(4)	
C6C1OL.150	"	"	150	(4)	

**TABLA 4. ARCHIVOS DE ELV TERNARIOS.**

ARCHIVO	1er com	2o com.	3er com.	T, P		REF
BECY63OL.T40	Benceno	ciclohexano	2-propanol	40 C	2b	496
BECY63OL.T55	Benceno	ciclohexano	2-propanol	55 C	2b	497
BECY63OL.T69	Benceno	ciclohexano	2-propanol	69 C	2b	498
C10LCLAC.T40	Metanol	cloroformo	acetona	40 C	(3)	
C6CY6BE.T10	Hexano	ciclohexano	benceno	10 C	6a	640
C6CY6BE.T15	Hexano	ciclohexano	benceno	15 C	6a	641
C6CY6BE.T25	hexano	ciclohexano	benceno	25 C	6a	642
C6CY6BE.T70	hexano	ciclohexano	benceno	70 C	6a	643
C6MCY5BE.T60	hexano	metilciclopentano	benceno	60 C	6a	654
EOLCL3C6.T55	etanol	Cloroformo	hexano	55 C	2a	651
C73OL4CL.T25	heptano	1-propanol	1clorobutano	25 C	(1)	
C73OL4CL.T45	heptano	1-propanol		45 C	(2)	
BEC7C3OL.T75	benceno	Heptano	1-propanol	75 C	2a	696
C6BEC3OL.1AT	hexano	benceno	2-propanol	1 at	2b	499
BECY6TOL.1AT	benceno	ciclohexano	tolueno	1 at	6a	648
C7CY6TOL.1AT	heptano	ciclohexano	tolueno	1 at	6a	649

**TABLA 5. ARCHIVOS DE ELV CUATERNARIOS.**

ARCHIVO	1o.	2o.	3o.	4o.	T o P	REF.
CUAT1.T55	etanol	Cloroformo	acetona	hexano	55 C	2a,700
CUAT2.360	ciclohexano	Benceno	2propanol	2butanona	360 mm	2b,526
CUAT2.500					500 mm	2b,527
CUAT2.1AT					1 at.	2b,528

## BIBLIOGRAFIA

- 1) S.G. Sayegh, J.H. Vera y G.A. Ratcliff, "Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System n-Heptane/n-Propanol/1-Chlorobutane and its Constituent Binaries at 298.15 K.", *The Can. Jour. of Chem. Eng.*, 57, August 1979 (513-519)
- 2) F.A. Ashraf y J.H. Vera, "Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System n-Heptane/n-Propanol/1-Chlorobutane and its Constituent Binaries at 318.15 and 338.15 K.", *The Can. Jour. of Chem. Eng.*, 59, February 1981 (89-95)
- 3) M. Goral, G. Kolasinska, P. Oracz y S. Warycha, "Vapour-Liquid Equilibria II. The Ternary System Methanol-Chloroform-Acetone at 313.15 and 323.15 K.", *Fluid Phase Equilibria*, 23 (1985) 89-116.
- 4) Andrzej Zawisza, "High-Pressure Liquid-Vapour Equilibria, Critical State and  $P(V_m, T, X)$  to 448.15 K and 0.053 MPa for  $\{x\text{C}_6\text{H}_{14} + (1-x)\text{CH}_3\text{OH}\}$ ", *J. Chem. Thermo.*, 17, 1985, (941-947)
- 5) K.L. Butcher y M.S. Medani, "Thermodynamics Properties of Methanol-Benzene Mixtures at Elevated Temperatures", *J. appl. Chem.*, 18, April 1968 (100-107)
- 6) W.B. Kay y W.E. Donham, "Liquid-Vapour Equilibria in the Iso-butanol-n-butanol, Methanol-n-butanol and Diethyl ether-n-butanol Systems", *Chem. Eng. Sci.* 1, (4), 1955 (1-16)
- 7) S.R.M. Ellis y M.B. Clark, "Pressure Vapour Liquid Equilibrium Still", *Chemical Age of India*, Sept./Oct. 1961, (377-382)

## APENDICE 5.

Tabla con los errores de correr los archivos del apéndice 4 con la ecuación de PRSV con la regla de mezcla tradicional de Van der Waals (columna ERR. PRSV), y con la regla de Huron-Vidal utilizando para la energía libre de exceso de Gibbs a UNIFAC (ERR. UNIF).

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	temp (oC)	ERR. PRSV	ERR. UNIF
C4C6-10.DAT	BUTANO	HEXANO	-10	0.79	1.1
C4C6-0.DAT			0	.58	0.8
C4C6M10.DAT			10	.42	.43
C4C6M20.DAT			20	.48	.5
C6C16M20.DAT	HEXANO	HEXADECANO	20	5.4	3.7
C6C16M30.DAT			30	5.7	3.1
C6C16M40.DAT			40	5.9	2.6
C6C16M50.DAT			50	6.1	2.0
C6C16M60.DAT			60	6.3	1.6
DIC4NC6.M25	2,3DIMETILBUTANO	HEXANO	25	0.68	.68
DIC4NC16.M20	2,3DIMETILBUTANO	HEXADECANO	20	3.33	2.5
NC6BEM20.DAT	HEXANO	BENCENO	20	5.6	11.7
NC6BEM24.DAT			24	5.2	13.9
NC6BEM25.DAT			25	4.4	11.5
NC6BEM25.PDA			25	4.4	11.3
NC6BEM25.2PD			25	10.5	17.6
NC6BEM30.DAT			30	4.8	13.3
NC6BEM35.DAT			35	4.7	13.1
NC6BEM40.DAT			40	4.4	12.7
NC6BEM60.DAT			60	2.9	8.5
NC6BEM70.DAT			70	2.4	9.6
DMC4BE10.DAT	2,3DIMETILBUTANO	BENCENO	10	5.9	12.7
DMC4BE30.DAT			30	4.6	10.7
DMC4BE50.DAT			50	3.6	9.1

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	temp (oC)	ERR. PRSV	ERR. UNIF
C2OLC730.DAT	ETANOL	HEPTANO	30	15.8	37.7
C2OLC740.DAT			40	19.8	39.0
C2OLC750.DAT			50	18.7	38.0
C2OLC770.DAT			70	20.0	36.0
C2OLC780.DAT			80	26.1	39.1
C2OLC790.DAT			90	27.9	39.7
C6C2OL-1.0DA	HEXANO	ETANOL	-10	21.3	50.4
C6C2OL-0.DAT			0	22.6	51.8
C6C2OL10.DAT			10	24.3	48.4
C6C2OL20.DAT			20	24.5	46.7
C6C2OL25.DAT			25	23.6	45.4
C6C2OL30.DAT			30	23.1	44.0
C6C2OL35.DAT			35	20.4	36.7
C6C2OL45.DAT			45	21.4	36.3
C6C2OL50.DAT			50	21.6	35.4
C6C2OL60.DAT			60	26.8	43.3
NC71C3OL.T25	HEPTANO	1-PROPANOL	25	20.6	35.4
NC71C3OL.T45			45	20.7	34.0
NC71C3OL.T65			65	20.4	31.5
C7C3OL75.DAT			75	20.4	32.4
C7C5OL90.DAT	HEPTANO	1-PENTANOL	90	21.6	30.1
C7C5OL10.0DA			100	20.0	28.0
C8C5OL90.DAT	OCTANO	1-PENTANOL	90	18.4	26.1
CYC6NC7T.25	CICLOHEXANO	HEPTANO	25	0.7	4.6
CYC6NC7T.40			40	1.7	2.1
CYC6NC7T.60			60	1.8	1.3
NC6CYC6.T70	HEXANO	CICLOHEXANO	70	1.2	1.5
NC6CY1C6.T60			60	1.0	1.1

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	temp (oC)	ERR. PRSV	ERR. UNIF
ACC6T-20.DAT	ACETONA	HEXANO	-20	24.4	28.5
ACC6T-5.DAT			-5	25.9	30.1
ACC6T20.DAT			20	23.3	27.3
ACC6T35.DAT			35	23.1	26.9
ACC6T45.DAT			45	22.3	26.0
ACC6T55.DAT			55	20.6	24.2
NC73C5ON.T65	HEPTANO	2-PENTANONA	65	11.2	13.3
NC73C5ON.T80			80	10.6	12.6
NC73C5ON.T95			95	9.2	11.0
C4ONC7.T50	BUTANONA	HEPTANO	50	21.9	26.2
OC4C4M40.DAT	BUTENO	BUTANO	40	.8	.9
OC6C6M60.DAT	HEXENO	HEXANO	60	.9	.9
BETOL0.DAT	BENCENO	TOLUENO	0	7.9	8.5
BETOL10.DAT			10	12.1	12.7
BETOL20.DAT			20	9.1	9.6
BETOL30.DAT			30	8.6	9.1
BETOL40.DAT			40	7.7	8.2
BETOL50.DAT			50	6.6	7.1
BETOL60.DAT			60	5.1	5.5
BETOL80.DAT			80	2.5	2.9
BETOL100.DAT			100	2.1	2.5
BETOL120.DAT			120	.8	1.2
BE1C3OL.T00	BENCENO	1-PROPANOL	0	33.6	36.0
BE1C3OL.T10			10	30.8	33.0
BE1C3OL.T20			20	29.6	31.6
BE1C3OL.T30			30	28.1	29.9

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	temp (oC)	ERR. PRSV	ERR. UNIF
BE1C3OL.T35	BENCENO	1-PROPANOL	35	31.4	
BE1C3OL.T40			40	28.0	
BE1C3OL.T45			45	27.6	
BE1C3OL.T50			50	26.2	
BE1C3OL.T60			60	24.7	
BE1C3OL.T70			70	23.1	
BE1C3OL.T75			75	20.8	
BE2C3OL.T25	BENCENO	2-PROPANOL	25		
BE2C3OL.T30			30	23.5	24.0
BE2C3OL.T40			40	21.0	21.5
BE2C3OL.T45			45	26.5	27.0
BE2C3OL.T50			50	25.1	25.5
BE2C3OL.T55			55	18.9	19.2
BE2C3OL.T60			60	24.6	24.9
BE2C3OL.T69			69	17.5	17.7
BE2C3OL.T70			70	23.7	24.0
BET4OL50.DAT	BENCENO	TERBUTANOL	50	21.1	21.2
BET4OL70.DAT			70	16.2	16.4
TOL1C4OL.100	TOLUENO	BUTANOL	100	18.3	19.1
BEN2C4ON.T40	BENCENO	BUTANONA	40	3.1	3.6
BEN2C4ON.T50			50	3.0	3.5
BEN2C4ON.T60			60	3.9	4.4
2C5ONTOL.T50	2-PENTANONA	TOLUENO	50	10.8	3.0
C4ONBEN.T50	BUTANONA	BENCENO	50	2.9	3.3

USDA EL SIS NO SA  
DE LA BIBLIOTECA

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	temp (oC)	ERR. PRSV	ERR. UNIF
CYC6TOL.T20	CICLOHEXANO	TOLUENO	20	8.1	8.3
CYC6TOL.T30			30	7.5	7.7
CYC6TOL.T40			40	8.2	8.3
CYC6TOL.T50			50	6.1	6.3
BECY6T25.DAT	BENCENO	CICLOHEXANO	25	6.2	7.3
BECY6T40.DAT			40	6.2	7.2
BECY6T55.DAT			55	6.8	7.8
BECY6T70.DAT			70	5.8	6.9
CY1C6BEN.T60	METILCICLOPENTANO	BENCENO	60	5.0	6.8
CY62C3OL.T40	CICLOHEXANO	2PROPANOL	40	23.2	25.3
CY62C3OL.T50			50	30.0	32.0
CY62C3OL.T55			55	21.6	23.3
CY62C3OL.T60			60	30.1	32.1
CY62C3OL.T69			69	21.0	22.4
CY6C6OL.T50	CICLOHEXANO	1-HEXANOL	50	26.9	27.8
C4ONC3OL.T50	BUTANONA	1-PROPANOL	50	8.2	9.8
C4ONC3OL.T55			55	10.9	12.7
ACC2OL32.DAT	ACETONA	ETANOL	32	9.8	17.3
ACC2OL40.DAT			40	8.0	14.9
ACC2OL48.DAT			48	7.4	13.6
ACC2OL55.DAT			55	5.0	9.6
ACC1OL20.DAT	ACETONA	METANOL	20	1.5	12.4
ACC1OL30.DAT			30	1.2	11.3
ACC1OL40.DAT			40	2.7	15.7
ACC1OL55.DAT			55	2.0	13.9
ACC1OL10.0DA			10	1.7	15.2
ACC1OL40.ART			40	1.5	12.2
ACC1OL50.ART			50	1.9	7.8

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	temp (oC)	ERR. PRSV	ERR. UNIF
CLC2OL35.DAT	CLOROFORMO	ETANOL	35	12.5	15.1
CLC2OL45.DAT			45	12.6	14.7
CLC2OL55.DAT			55	9.9	11.7
CLC2OL55.PDA			55	15.1	17.4
CLC2OL60.DAT			60	13.8	16.0
CLC1OL35.DAT	CLOROFORMO	METANOL	35	16.1	24.9
CLC1OL49.DAT			49	20.5	26.5
CLC1OL40.ART			40	18.2	25.8
CLC1OL50.ART			50	17.9	23.9
C3OL1CL4.T25	1-PROPANOL	1-CLOROBUTANO	25	19.4	26.2
C3OL1CL4.T45			45	19.8	64.5
C3OL1CL4.T65			65	17.0	49.7
4CLCY6.T40	1-CLOROBUTANO	CICLOHEXANO	40	2.8	3.2
4CLCY6.T60			60	2.3	2.5
4CLCY6.T70			70	2.2	2.5
4CLCY6.T10			10	2.0	2.2
CLAC40.ART			40	14.8	14.3
CLAC50.ART			50	13.4	12.9
CLAC55.ART			55	17.1	11.4
NC7CL4.T25	HEPTANO	1CLOROBUTANO	25	5.9	7.3
NC7CL4.T45			45	5.0	6.4
NC7CL4.T65			65	4.6	5.8
CLNC6T25.DAT	CLOROFORMO	HEXANO	25	1.2	11.9
CLNC6T35.DAT			35	1.6	9.9
CLNC6T45.DAT			45	1.9	9.9
CLNC6T55.DAT			55	1.2	8.9

ARCHIVO	comp. 1	comp. 2	temp (oC)	ERR. PRSV	ERR.U NIF
NC7TOL40.DAT	HEPTANO	TOLUENO	40	2.3	7.2
NC7TOL25.DAT			25	2.9	8.3
BENC775.DAT	BENCENO	HEPTANO	75	1.1	9.4

## APENDICE 6.

ARCHIVO	Kij	ERR.	K12	K21	ERR.
C4C6-10.DAT	.00131	0.55	.0004264	.002017	0.53
C4C6-0.DAT	.000594	0.53	-.0001374	.001374	0.48
C4C6M10.DAT	-.000797	0.41	-.001513	.00135	0.32
C4C6M20.DAT	-.0008	0.5	-.002989	.001345	0.31
C6C16M20.DAT	-.00659	1.46	-.003329	-.008572	0.34
C6C16M30.DAT	-.0073	1.44	-.003842	-.009398	0.33
C6C16M40.DAT	-.00795	1.38	-.004406	-.01009	0.26
C6C16M50.DAT	-.00874	1.35	-.004993	-.01094	0.2
6C16M60.DAT	-.00941	1.27	-.005611	-.01164	0.13
DIC4NC6.M25	.00212	0.35	.000204	.004201	0.28
DIC4NC16.M20	-.00628	0.81	-.004636	-.01181	0.48
NC6BEM20.DAT	.02077	1.45	.03246	.009467	0.7
NC6BEM24.DAT	.01514	0.55	.02	.01044	0.22
NC6BEM25.DAT	.01541	0.4	.01829	.01297	0.3
NC6BEM25.PDA	.01538	0.43	.01864	.01263	0.35
NC6BEM25.2PD	.027	6.02	.07055	-.009363	3.85
NC6BEM30.DAT	.01442	0.46	.01831	.01056	0.21
NC6BEM35.DAT	.01448	0.42	.01802	.01102	0.27
NC6BEM40.DAT	.01401	0.41	.01762	.0106	0.22
NC6BEM60.DAT	.01347	0.31	.01572	.01149	0.25
NC6BEM70.DAT	.00893	0.66	.01594	.02128	0.16
DMC4BE10.DAT	.01923	0.76	.02361	.01629	0.38
DMC4BE30.DAT	.01815	0.30	.01846	.01795	0.28
DMC4BE50.DAT	.01651	0.17	.01564	.01712	0.35
NC7TOL40.DAT	.00784	0.63	.01185	.003774	0.4
NC7TOL25.DAT	.008927	0.83	.01525	.00423	0.38
BENC775.DAT	.0042876	0.46	.0062646	.0014222	0.3

ARCHIVO	KIJ	ERR.	K12	K21	ERR
C2OLC730.DAT	.02957	10.1	-.008413	.1184	2.05
C2OLC740.DAT	.03663	14.72	-.01855	.1568	3.8
C2OLC750.DAT	.04757	8.69	-.003756	.1557	2.2
C2OLC770.DAT	.06579	8.58	.01655	.1638	0.86
C2OLC780.DAT	.10827	7.53	.036	.2153	4.19
C2OLC790.DAT	.12611	7.3	.05686	.2292	3.8
C6C2OL-1.0DA	.008465	20.14	.08648	-.02315	6.95
C6C2OL-0.DAT	.01229	19.85	.09818	-.02058	5.21
C6C2OL10.DAT	.02455	18.45	.1128	-.01388	5.52
C6C2OL20.DAT	.02773	18.86	.1304	-.01785	4.15
C6C2OL25.DAT	.03891	13.06	.01166	-.056	3.0
C6C2OL30.DAT	.03191	17.12	.1366	-.01905	3.53
C6C2OL35.DAT	.04676	10.57	.1311	-.00048	2.39
C6C2OL45.DAT	.05708	10.0	.1453	.005465	2.07
C6C2OL50.DAT	.06729	8.74	.1543	.01456	1.52
C6C2OL60.DAT	.07831	7.96	.1576	.0189	1.72
NC71C3OL.T25	.03588	12.7	.1094	-.000628	3.97
NC71C3OL.T45	.04814	10.01	.125	.009815	2.38
NC71C3OL.T65	.0626	8.38	.1397	.01952	1.66
C7C3OL75.DAT	.062663	8.05	.12894	.027854	1.91
C7C5OL90.DAT	.05591	6.58	.1004	.01946	1.06
C7C5OL10.0DA	.05593	6.36	.09951	.0195	0.7
C8C5OL90.DAT	.05882	6.06	.1072	.02142	0.96
CYC6NC7T.25	-.001149	0.41	-.00315	.001701	0.37
CYC6NC7T.40	-.005912	0.2	-.006982	-.004385	0.32
CY6C6NC7T.60	-.008647	0.22	-.00649	-.01168	0.18
NC6CYC6.T70	-.005112	0.23	-.005318	-.004623	0.23
NC6CY1C6.T60	-.004449	0.4	-.0005017	-.008151	0.18

ARCHIVO	Kij	ERR.	K12	K21	ERR.
ACC6T-20.DAT	.08186	3.69	.06254	.1141	1.83
ACC6T-5.DAT	.09028	2.78	.06944	.1207	1.14
ACC6T20.DAT	.09247	2.6	.07163	.1239	0.6
ACC6T35.DAT	.1017	2.24	.08193	.125	0.23
ACC6T45.DAT	.1036	2.08	.08428	.1264	0.29
ACC6T55.DAT	.1	1.84	.082	.1253	0.29
NC73C5ON.T65	.05587	1.1	.0676	.04528	0.22
NC73C5ON.T80	.05668	0.87	.06738	.04691	0.24
NC73C5ON.T95	.05662	0.7	.06584	.04811	0.27
C4ONC7.T50	.07767	3.38	.05069	.1032	1.62
OC4C4M40.DAT	.005566	0.08	.007034	.003615	0.03
OC6C6M60.DAT	.004227	0.11	.003376	.004815	0.09
BETOL0.DAT	.01282	4.94	.04721	.023	4.62
BETOL10.DAT	.02622	5.82	.01267	.04275	5.27
BETOL20.DAT	.02154	3.24	.02309	.01968	3.18
BETOL30.DAT	.0236	2.37	.03057	.0153	1.96
BETOL40.DAT	.0216	2.61	.02917	.01246	2.13
BETOL50.DAT	.02083	1.86	.01771	.02463	1.72
BETOL60.DAT	.0161	1.45	.01722	.01475	1.48
BETOL80.DAT	.009044	0.74	.009514	.008516	0.74
BETOL100.DAT	.008637	0.61	.008006	.009361	0.59
BETOL120.DAT	.003827	0.32	.004386	.002827	0.31
BE1C3OL.T00	.08333	5.47	.09654	.07364	4.0
BE1C3OL.T10	.07504	8.04	.1037	.05451	3.12
BE1C3OL.T20	.0796	7.03	.1074	.05859	3.45
BE1C3OL.T30	.08365	5.79	.11	.06311	2.6

ARCHIVO	Kij	ERR.	K12	K21	ERR.
BE1C3OL.T35	.06653	3.04	.08101	.06155	2.06
BE1C3OL.T40	.09222	4.85	.1133	.07476	3.23
BE1C3OL.T45	.08184	5.35	.1083	.05816	1.49
BE1C3OL.T50	.09547	3.94	.1179	.07709	1.29
BE1C3OL.T60	.09539	3.35	.1144	.07853	2.04
BE1C3OL.T70	.09546	3.35	.1206	.07262	1.25
BE1C3OL.T75	.08419	4.19	.1148	.05976	0.86
BE2C3OL.T30	.09184	5.48	.1233	.06927	2.4
BE2C3OL.T40	.09105	3.56	.1242	.05646	0.68
BE2C3OL.T45	.09379	3.2	.1152	.07444	1.04
BE2C3OL.T50	.09656	2.72	.1157	.07838	0.91
BE2C3OL.T55	.09337	1.78	.1179	.06817	0.20
BE2C3OL.T60	.0961	2.2	.1146	.08094	0.8
BE2C3OL.T69	.09458	1.2	.1141	.075	0.18
BE2C3OL.T70	.09575	1.97	.1147	.07483	0.6
BET4OL50.DAT	.07808	2.7	.1006	.0538	0.81
BET4OL70.DAT	.07599	1.7	.09608	.0578	0.31
TOL1C4OL.100	.07638	1.86	.09465	.05886	0.67
BEN2C4ON.T40	.01078	0.58	.01658	.004768	0.24
BEN2C4ON.T50	.0111	0.31	.01604	.005999	0.09
BEN2C4ON.T60	.01493	0.33	.01897	.01078	0.31
2C5ONTOL.T50	-.0013	10.78	.09074	-.0761	5.44
DIC4ONTO.T45					
B4M2C5ON.T80					
C4ONBEN.T50	.01237	0.29	.008888	.01564	.03

ARCHIVO	Kij	ERR.	K12	K21	ERR.
CYC6TOL.T20	.02515	0.28	.02492	.02543	0.27
CYC6TOL.T30	.02491	0.23	.02507	.02477	0.23
CYC6TOL.T40	.025	1.43	.02543	.02447	1.4
CYC6TOL.T50	.02112	0.72	.02452	.01749	0.38
BECY6T25.DAT	.02453	0.05	.02388	.02527	0
BECY6T40.DAT	.02662	0.13	.02573	.02745	0.1
BECY6T55.DAT	.02598	0.2	.02583	.02616	0.2
BECY6T70.DAT	.02289	0.27	.02442	.02134	0.17
CY1C6BEN.T60	.023	.58	.02733	.01851	0.5
CY62C3OL.T40	.1005	4.38	.144	.05654	1.44
CY62C3OL.T50	.1051	7.11	.1528	.07255	2.25
CY62C3OL.T55	.1063	2.91	.1462	.0669	0.51
CY62C3OL.T60	.1105	5.81	.1587	.06984	1.24
CY62C3OL.T69	.1133	2.53	.1541	.07421	0.22
CY6C6OL.T50	.06692	6.41	.08594	.04466	2.99
C4ONC3OL.T50	.03534	0.47	.03964	.03068	0.21
C4ONC3OL.T55	.03942	1.36	.04887	.0299	1.03
ACC2OL32.DAT	.02449	1.07	.03129	.02049	0.23
ACC2OL40.DAT	.0218	1.19	.03018	.01661	0.11
ACC2OL48.DAT	.02215	1.0	.02995	.01706	0.14
ACC2OL55.DAT	.01968	0.73	.0242	.01585	0.57
ACC1OL20.DAT	-.003611	1.26	-.01419	.01135	0.02
ACC1OL30.DAT	-.001788	1.19	-.01292	.01258	0.02
ACC1OL40.DAT	-.07763	1.18	.002151	-.01608	0.44
ACC1OL55.DAT	-.07174	1.4	.005542	-.01805	0.43
ACC1OL10.ODA	-.00487	1.6	.009992	-.0182	0.4
ACC1OL40.ART	-.00033	1.5	.01495	-.0119	0.2
ACC1OL50.ART	-.002977	1.4	.01359	-.0186	1.02

ARCHIVO	Kij	ERR.	K12	K21	ERR.
CLC2OL35.DAT	.04403	5.93	.0892	.008902	0.4
CLC2OL45.DAT	.05047	5.2	.09622	.01434	0.51
CLC2OL55.DAT	.04882	3.9	.09714	.02092	0.51
CLC2OL55.PDA	.05432	5.02	.09679	.02141	0.43
CLC2OL60.DAT	.05132	4.61	.09676	.02244	1.3
CLC1OL35.DAT	.0455	7.16	.1058	-.004437	0.59
CLC1OL49.DAT	.04844	6.6	.11056	-.002434	0.83
CLC1OL40.ART	.05855	6.33	.121	.007618	1.04
CLC1OL50.ART	.05402	5.68	.1179	.005555	0.67
C3OL1CL4.T25	.04978	9.0	.02413	.09362	3.5
C3OL1CL4.T45	.05524	6.6	.09678	.03193	2.05
C3OL1CL4.T65	.06088	4.6	.09905	.03867	0.87
4CLCY6.T10	.002207	1.76	.01368	-.01204	0.97
4CLCY6.T40	.008836	0.28	.01197	.005561	0.23
4CLCY6.T60	.009275	0.44	.01199	.006268	0.4
4CLCY6.T70	.0091	0.37	.01231	.006032	0.31
CLAC40.ART	-.06221	0.79	-.07097	-.053	0.28
CLAC50.ART	-.05908	0.51	-.06463	-.05327	0.29
CLAC55.ART	-.05719	0.29	-.05178	-.06271	0.22
NC7CL4.T25	.02326	0.62	.02712	.02003	0.45
NC7CL4.T45	.02257	0.53	.02672	.01855	0.17
NC7CL4.T65	.02337	0.74	.02993	.01772	0.17.
CLNC6T25.DAT	.006103	0.84	-.001752	.01619	0.22
CLNC6T35.DAT	.006315	0.4	.003707	.009609	0.32
CLNC6T45.DAT	.008055	0.34	.005668	.01093	0.24
CLNC6T55.DAT	.00517	0.3	.00294	.007696	0.15

## APENDICE 7.

ARCHIVO	Aj	Aj	ERR.
C4C6-10.DAT	-70.36	255.54	0.53
C4C6-0.DAT	-25.14	114.08	0.52
C4C6M10.DAT	-208.91	3670	0.38
C4C6M20.DAT	-88.52	112.59	0.5
C6C16M20.DAT	3140	-145.12	1.44
C6C16M30.DAT	3391	-166.33	1.41
C6C16M40.DAT	3547	-186.09	1.34
C6C16M50.DAT	3692	-208.37	1.31
C6C16M60.DAT	4302	-227.89	1.22
DIC4NC6.M25	258.48	-116.17	0.33
DIC4NC16.M20	162.19	3756	0.91
NC6BEM20.DAT	217.63	-84.33	0.73
NC6BEM24.DAT	139.49	-42.18	0.23
NC6BEM25.DAT	109.87	-18.37	0.3
NC6BEM25.PDA	113.5	-21.13	0.37
NC6BEM25.2PD	628.92	-219.15	3.23
NC6BEM30.DAT	125.8	-33.75	0.2
NC6BEM35.DAT	121.63	-30.78	0.25
NC6BEM40.DAT	123.9	-33.62	0.23
NC6BEM60.DAT	45.54	34.56	0.43
NC6BEM70.DAT	185.96	-89.6	0.18
DMC4BE10.DAT	133.87	-29.46	0.39
DMC4BE30.DAT	91.7	-0.51	0.28
DMC4BE50.DAT	77.9	7.03	0.35
NC7TOL40.DAT	887.99	-262.78	0.39
NC7TOL25.DAT	1206.44	-266	0.38
BENC775.DAT	744.15	-245.9	0.32

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

ARCHIVO	Aij	Aji	ERR.
C2OLC730.DAT	942.89	1753.5	2.56
C2OLC740.DAT	1272.93	238.16	1.23
C2OLC750.DAT	1134.55	371.66	0.53
C2OLC770.DAT	1050.5	475.58	1.24
C2OLC780.DAT	21426	5998	2.02
C2OLC790.DAT	27491	8912	2.58
C6C2OL-1.0DA	5795	530.7	2.6
C6C2OL-0.DAT	6175	337.1	3.0
C6C2OL10.DAT	8147	391.4	2.17
C6C2OL20.DAT	7016	244.5	2.88
C6C2OL25.DAT	1352.11	314.89	0.074
C6C2OL30.DAT	5808	148.2	2.4
C6C2OL35.DAT	1454.5	285.9	0.22
C6C2OL45.DAT	1479.4	293.88	0.37
C6C2OL50.DAT	1319.16	360.43	0.29
C6C2OL60.DAT	1235.84	466.99	0.6
NC71C3OL.T25	1873.54	3895	1.27
NC71C3OL.T45	1351.43	4473	0.96
NC71C3OL.T65	1228.77	3967	0.32
C7C3OL75.DAT	1069.6	797.5	2.24
C7C5OL90.DAT	1257.32	31.34	0.5
C7C5OL10.0DA	1265.49	-44.32	0.46
C8C5OL90.DAT	1204.98	219.54	0.18
CYC6NC7T.25	73.81	-48.0	0.4
CYC6NC7T.40	22.44	-9.2	0.35
CY6C6NC7T.60	.0028	8.49	0.22
NC6CYC6.T70	-31.74	43.63	0.23
NC6CY1C6.T60	-5.38	63.5	0.22

ARCHIVO	Aij	Aij	ERR.
ACC6T-20.DAT	489.83	126.4	1.4
ACC6T-5.DAT	499.16	136.17	0.66
ACC6T20.DAT	504.23	91.57	0.46
ACC6T35.DAT	464.3	144.8	0.20
ACC6T45.DAT	462.2	140	0.23
ACC6T55.DAT	461.7	109.7	0.29
NC73C5ON.T65	552.7	309.4	0.15
NC73C5ON.T80	541.14	317.9	0.21
NC73C5ON.T95	516.16	347.4	0.25
C4ONC7.T50	716.2	134.8	1.42
OC4C4M40.DAT			
OC6C6M60.DAT			
BETOL0.DAT	145.1	3000	4.91
BETOL10.DAT	349.3	3000	5.9
BETOL20.DAT	475.15	-76.3	3.15
BETOL30.DAT	700.43	-198.46	1.68
BETOL40.DAT	756.4	-243.69	1.89
BETOL50.DAT	238.1	3000	1.86
BETOL60.DAT	383.1	-85.24	1.48
BETOL80.DAT	255.2	-69.4	0.74
BETOL100.DAT	34.2	299.2	0.59
BETOL120.DAT	62.84	47.77	0.32
BE1C3OL.T00	991.4	891.8	1.37
BE1C3OL.T10	351.2	1071.9	1.9
BE1C3OL.T20	321.1	1082.2	1.46
BE1C3OL.T30	318.2	971.3	1.04

ARCHIVO	Aij	Aij	ERR.
BE1C3OL.T35	308.4	646.9	2.21
BE1C3OL.T40	369.2	905.5	1.91
BE1C3OL.T45	212.5	897.2	0.13
BE1C3OL.T50	387.2	806.4	1.22
BE1C3OL.T60	320.4	781.4	1.33
BE1C3OL.T70	223.8	836.2	0.54
BE1C3OL.T75	114.4	855.5	0.4
BE2C3OL.T30	575.6	6665	2.32
BE2C3OL.T40	366.6	10286	1.07
BE2C3OL.T45	520.4	1174.6	0.176
BE2C3OL.T50	598.9	1053.1	0.3
BE2C3OL.T55	351.7	1248.1	0.2
BE2C3OL.T60	556.6	965.7	0.39
BE2C3OL.T69	364.6	1003.8	0.09
BE2C3OL.T70	400.6	944.2	0.22
BET4OL50.DAT	408.5	2085.8	1.19
BET4OL70.DAT	443.5	1186	0.56
TOL1C4OL.100	615.3	22.6	0.58
BEN2C4ON.T40	328.59	-100.69	0.21
BEN2C4ON.T50	322.73	-96.91	0.07
BEN2C4ON.T60	305.1	-74.1	0.28
2C5ONTOL.T50	3000	176.2	0.19
DIC4ONTO.T45			
B4M2C5ON.T80			
C4ONBEN.T50	274.5	-63.66	0.03

ARCHIVO	Aj	Aj	ERR.
CYC6TOL.T20	3000	109.56	0.31
CYC6TOL.T30	1167.4	99.65	0.27
CYC6TOL.T40	993.8	90.5	1.4
CYC6TOL.T50	274.4	195.5	0.31
BECY6T25.DAT	-21.76	88.96	0
BECY6T40.DAT	-23.68	93.91	0.1
BECY6T55.DAT	-11.19	76.12	0.2
BECY6T70.DAT	24.07	30.51	0.17
CY1C6BEN.T60	3000	-294.16	9.34
CY62C3OL.T40	17717	7809	3.28
CY62C3OL.T50	17717	7809	2.68
CY62C3OL.T55	17717	7809	0.58
CY62C3OL.T60	9681.8	2028.4	0.97
CY62C3OL.T69	4362	750.5	0.5
CY6C6OL.T50	1203.5	806.8	0.77
C4ONC3OL.T50	-13.94	364.97	0.2
C4ONC3OL.T55	-87.95	528.46	0.86
ACC2OL32.DAT	80.51	216.7	0.16
ACC2OL40.DAT	40.58	232.46	0.1
ACC2OL48.DAT	35.88	226.01	0.13
ACC2OL55.DAT	48.03	181.89	0.56
ACC1OL20.DAT	-172.38	279.06	0.8
ACC1OL30.DAT	-187.6	308.55	0.83
ACC1OL40.DAT	-192.21	330.2	0.66
ACC1OL55.DAT	-136.2	250.0	0.2
ACC1OL10.0DA	-42.22	149.77	1.04
ACC1OL40.ART	-180.23	318.73	0.31
ACC1OL50.ART	-146.73	258.11	0.17

ARCHIVO	Aij	Aji	ERR.
CLC2OL35.DAT	-42.44	916.6	1.77
CLC2OL45.DAT	-46.5	928.7	1.27
CLC2OL55.DAT	-60.18	924.9	1.17
CLC2OL55.PDA	-53.2	905.4	1.14
CLC2OL60.DAT	-65.8	901	1.41
CLC1OL35.DAT	-130.3	746.1	0.82
CLC1OL49.DAT	-128.2	753.8	0.51
CLC1OL40.ART	-120.7	765.6	0.57
CLC1OL50.ART	-122.6	740.2	0.41
C3OL1CL4.T25	93.3	836.1	1.22
C3OL1CL4.T45	314.6	730.2	0.64
C3OL1CL4.T65	346.2	610.4	0.08
4CLCY6.T10	-107.1	153.0	0.15
4CLCY6.T40	-117.83	167.73	0.39
4CLCY6.T60	-127.69	182.02	0.29
4CLCY6.T70	-204.85	343.97	1.14
CLAC40.ART	-278.6	299.1	0.41
CLAC50.ART	-238.4	226.9	0.35
CLAC55.ART	-263.1	286.1	0.21
NC7CL4.T25	510.5	264.3	0.44
NC7CL4.T45	535.3	48.9	0.17
NC7CL4.T65	638.9	-106.4	0.18
CLNC6T25.DAT	155.8	-48.5	0.22
CLNC6T35.DAT	72.58	17.99	0.32
CLNC6T45.DAT	67.5	25.7	0.23
CLNC6T55.DAT	60.6	25.9	0.16

## APENDICE 8.

ARCHIVO	ERR. 1o	ERR. 2o	ERR. 3o	ERR. 4o
C4C6-10.DAT	1.1	1.1	1.1	1.1
C4C6-0.DAT	0.79	0.79	0.79	0.79
C4C6M10.DAT	0.43	0.43	0.43	0.43
C4C6M20.DAT	0.5	0.5	0.49	0.49
C6C16M20.DAT	3.69	3.69	3.69	3.69
C6C16M30.DAT	3.11	3.11	3.11	3.11
C6C16M40.DAT	2.57	2.57	2.57	2.57
C6C16M50.DAT	1.99	1.99	1.99	1.99
6C16M60.DAT	1.62	1.62	1.62	1.62
DIC4NC6.M25	0.68	0.68	0.68	0.68
DIC4NC16.M20	2.51	2.51	2.51	2.51
NC6BEM20.DAT	1.43	1.43	1.43	1.43
NC6BEM24.DAT	1.06	1.06	1.06	1.06
NC6BEM25.DAT	0.83	0.83	0.83	0.83
NC6BEM25.PDA	0.81	0.81	0.81	0.81
NC6BEM25.2PD	5.91	5.91	5.91	5.91
NC6BEM30.DAT	1.08	1.08	1.08	1.08
NC6BEM35.DAT	0.89	0.89	0.89	0.89
NC6BEM40.DAT	0.79	0.79	0.79	0.79
NC6BEM60.DAT	0.41	0.41	0.41	0.41
NC6BEM70.DAT	0.79	0.79	0.79	0.79
DMC4BE10.DAT	0.42	0.42	0.42	0.42
DMC4BE30.DAT	0.27	0.27	0.27	0.27
DMC4BE50.DAT	0.35	0.35	0.35	0.35
NC7TOL40.DAT	0.48	0.48	0.48	0.48
NC7TOL25.DAT	0.4	0.4	0.4	0.4
BENC775.DAT				

ARCHIVO	ERR. 1o	ERR. 2o	ERR. 3o	ERR. 4º
C2OLC730.DAT	5.61	8.56	5.61	5.61
C2OLC740.DAT	3.09	7.34	3.09	3.09
C2OLC750.DAT	1.33	7.19	1.33	1.33
C2OLC770.DAT	3.18	6.61	3.18	3.18
C2OLC780.DAT	11.53	13.22	11.53	11.53
C2OLC790.DAT	14.88	14.71	14.88	14.88
C6C2OL-1.0DA	2.99	13.92	2.99	2.99
C6C2OL-0.DAT	3.34	14.1	3.34	3.34
C6C2OL10.DAT	2.83	12.99	2.83	2.83
C6C2OL20.DAT	7.57	14.76	7.57	7.57
C6C2OL25.DAT	1.54	8.56	1.54	1.54
C6C2OL30.DAT	3.92	8.37	3.92	3.92
C6C2OL35.DAT	0.53	7.36	0.53	0.53
C6C2OL45.DAT	1.01	7.64	1.01	1.01
C6C2OL50.DAT	1.77	7.25	1.77	1.77
C6C2OL60.DAT	2.68	8.46	2.68	2.68
NC71C3OL.T25	3.2	9.05	3.2	3.2
NC71C3OL.T45	2.5	7.61	2.5	2.5
NC71C3OL.T65	2.73	5.88	2.73	2.73
C7C3OL75.DAT				
C7C5OL90.DAT	0.78	0.65	0.78	0.78
C7C5OL10.0DA	0.9	2.36	0.9	0.9
C8C5OL90.DAT	2.02	1.18	2.02	2.02
CYC6NC7T.25	0.6	0.6	0.6	0.6
CYC6NC7T.40	0.5	0.5	0.5	0.5
CY6C6NC7T.60	0.36	0.36	0.36	0.36
NC6CYC6.T70	0.31	0.31	0.31	0.31
NC6CY1C6.T60	0.31	0.31	0.31	0.31

ARCHIVO	ERR. 1o	ERR. 2o	ERR. 3o	ERR. 4o
ACC6T-20.DAT	1.48	1.48	1.48	1.48
ACC6T-5.DAT	0.99	0.99	0.99	0.99
ACC6T20.DAT	0.72	0.72	0.72	0.72
ACC6T35.DAT	0.72	0.72	0.72	0.72
ACC6T45.DAT	0.79	0.79	0.79	0.79
ACC6T55.DAT	0.39	0.39	0.39	0.39
NC73C5ON.T65	0.31	0.31	0.31	0.31
NC73C5ON.T80	0.33	0.33	0.33	0.33
NC73C5ON.T95	0.34	0.34	0.34	0.34
C4ONC7.T50	1.86	1.86	1.86	1.86
OC4C4M40.DAT				
OC6C6M60.DAT				
BETOL0.DAT	7.99	7.99	7.99	7.99
BETOL10.DAT	5.63	5.63	5.63	5.63
BETOL20.DAT	3.19	3.19	3.19	3.19
BETOL30.DAT	2.74	2.74	2.74	2.74
BETOL40.DAT	3.17	3.17	3.17	3.17
BETOL50.DAT	2.34	2.34	2.34	2.34
BETOL60.DAT	1.47	1.47	1.47	1.47
BETOL80.DAT	1.0	1.0	1.0	1.0
BETOL100.DAT	0.6	0.6	0.6	0.6
BETOL120.DAT	0.54	0.54	0.54	0.54
BE1C3OL.T00	5.38	6.93	6.6	6.6
BE1C3OL.T10	2.64	2.9	2.18	2.18
BE1C3OL.T20	2.92	2.42	1.51	1.51
BE1C3OL.T30	3.38	1.93	1.05	1.05

ARCHIVO	ERR. 1o	ERR. 2o	ERR. 3o	ERR. 4º
BE1C3OL.T35	16.24	7.25	9.33	9.33
BE1C3OL.T40	2.64	3.48	2.36	2.36
BE1C3OL.T45	9.05	1.8	2.88	2.88
BE1C3OL.T50	3.89	2.91	2.2	2.2
BE1C3OL.T60	6.13	1.87	2.09	2.09
BE1C3OL.T70	7.85	1.19	2.51	2.51
BE1C3OL.T75	13.23	2.45	2.48	2.48
BE2C3OL.T30	6.56	2.33	2.52	2.52
BE2C3OL.T40	3.44	1.64	1.09	1.09
BE2C3OL.T45	3.87	1.3	0.35	0.35
BE2C3OL.T50	3.53	1.44	0.64	0.64
BE2C3OL.T55	1.43	1.7	0.36	0.36
BE2C3OL.T60	2.23	1.73	1.1	1.1
BE2C3OL.T69	0.30	1.93	0.7	0.7
BE2C3OL.T70	0.22	3.13	1.07	1.07
BET4OL50.DAT	4.43	5.37	2.68	2.68
BET4OL70.DAT	2.62	5.15	0.66	0.66
TOL1C4OL.100	1.29	4.78	11.24	11.24
BEN2C4ON.T40	0.5	0.5	0.5	0.5
BEN2C4ON.T50	0.32	0.32	0.32	0.32
BEN2C4ON.T60	0.78	0.78	0.78	0.78
2C5ONTOL.T50	0.2	0.2	0.2	0.2
DIC4ONTO.T45				
B4M2C5ON.T80				
C4ONBEN.T50	0.22	0.22	0.22	0.22

ARCHIVO	ERR. 1o	ERR.2o	ERR. 3o	ERR. 4º
CYC6TOL.T20	0.35	0.35	0.35	0.35
CYC6TOL.T30	0.22	0.22	0.22	0.22
CYC6TOL.T40	1.43	1.43	1.43	1.43
CYC6TOL.T50	1.55	1.55	1.55	1.55
BECY6T25.DAT	1.08			
BECY6T40.DAT	0.34	0.34	0.34	0.34
BECY6T55.DAT	0.34	0.34	0.34	0.34
BECY6T70.DAT	0.46	0.46	0.46	0.46
CY1C6BEN.T60				
CY62C3OL.T40	5.98	1.4	2.08	2.08
CY62C3OL.T50	6.77	2.93	1.68	1.68
CY62C3OL.T55	3.28	0.92	0.71	0.71
CY62C3OL.T60	4.59	2.96	0.67	0.67
CY62C3OL.T69	1.71	1.02	2.26	2.26
CY6C6OL.T50	10.71	2.35	2.6	2.6
C4ONC3OL.T50	0.44	0.46	3.29	3.29
C4ONC3OL.T55	1.52	1.83	5.07	5.07
ACC2OL32.DAT	2.83	1.7	8.36	8.36
ACC2OL40.DAT	1.89	0.78	5.94	5.94
ACC2OL48.DAT	2.01	0.64	4.87	4.87
ACC2OL55.DAT	3.37	0.67	2.34	2.34
ACC1OL20.DAT	2.48	0.85	2.43	8.27
ACC1OL30.DAT	1.64	0.73	1.64	7.56
ACC1OL40.DAT	1.18	0.6	1.18	7.25
ACC1OL55.DAT	1.14	1.07	1.14	4.14
ACC1OL10.0DA	3.68	1.03	3.68	2.67
ACC1OL40.ART	1.48	0.58	1.48	5.32
ACC1OL50.ART	1.1	0.66	1.1	4.4

ARCHIVO	ERR. 1o	ERR. 2o	ERR. 3o	ERR. 4o
CLC2OL35.DAT	1.77	4.64	7.38	7.38
CLC2OL45.DAT	1.37	2.84	6.75	6.75
CLC2OL55.DAT	1.17	2.26	5.26	5.26
CLC2OL55.PDA	1.23	2.35	7.32	7.32
CLC2OL60.DAT	1.5	2.67	6.41	6.41
CLC1OL35.DAT	0.83	1.45	0.83	2.37
CLC1OL49.DAT	0.92	1.88	0.92	3.74
CLC1OL40.ART	0.51	0.42	0.51	2.47
CLC1OL50.ART	0.46	0.96	0.46	2.58
C3OL1CL4.T25	2.3	2.05	2.19	2.19
C3OL1CL4.T45	0.68	0.68	0.75	0.75
C3OL1CL4.T65	1.79	1.74	1.9	1.9
4CLCY6.T10				
4CLCY6.T40				
4CLCY6.T60				
4CLCY6.T70				
CLAC40.ART	0.41	0.41	0.41	0.41
CLAC50.ART	0.92	0.92	0.92	0.92
CLAC55.ART	1.04	1.04	1.04	1.04
NC7CL4.T25	0.6	0.6	0.6	0.6
NC7CL4.T45	0.54	0.54	0.54	0.54
NC7CL4.T65	0.73	0.73	0.73	0.73
CLNC6T25.DAT	0.75	0.75	0.75	0.75
CLNC6T35.DAT	0.36	0.36	0.36	0.36
CLNC6T45.DAT	0.44	0.44	0.44	0.44
CLNC6T55.DAT	0.47	0.47	0.47	0.47

TESIS CON  
 FALTA DE ORIGEN

**APENDICE 9.**

**JUEGO DE PARAMETROS PARA LOS MODELOS PROPUESTOS 1°, 3° y 4°.**

Nombre	Clave	Tc	Pc	w	k	CH3	CH2	CH	Ar-CH	Ar-CH3	Ar-CH2	CH3-CO	CH2-CO	Ny-CH2	Ny-CH	CH2-CL	CH-CL	C-CL3	C-CL4	CH3-OH	CH2-OH	CH-OH	C-OH
propano	10	369.82	4249.53	0.15416	0.03126	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
butano	11	425.16	3796.61	0.20096	0.03943	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pentano	12	489.77	3389.02	0.25143	0.05946	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexano	14	507.3	3012.96	0.30075	0.05104	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptano	15	40.1	2735.75	0.35022	0.04648	2	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
octano	16	568.76	2486.49	0.39822	0.04464	2	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nonano	17	594.56	2287.9	0.44517	0.04104	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
decano	24	720.6	1418.64	0.74397	0.02865	2	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
undecano	27	553.64	4075	0.20877	0.07023	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dodecano	29	582.16	4898	0.20829	0.07019	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tridecano	30	591.8	4196	0.26323	0.03849	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetradecano	31	617.2	3606	0.3027	0.03994	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pentadecano	32	516.23	3911	0.32141	0.01277	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexadecano	42	598.1	4696	0.30667	-0.00888	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptadecano	43	536.78	4207	0.32191	0.00554	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
octadecano	44	561.08	3684	0.34719	0.01681	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nonadecano	45	561.46	3729	0.34377	0.03559	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
icosaedecano	46	555	3790	0.31314	0.04113	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-propanol	47	597	3320	0.39385	0.00984	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-butanol	48	582.82	3319	0.37931	0.02321	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-pentanol	49	567	3470	0.32293	0.04026	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-hexanol	50	611.5	2990	0.42596	0.02731	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-heptanol	52	512.58	8095.79	0.56533	-0.16916	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-octanol	53	513.98	6149	0.64439	-0.03374	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-decanol	54	536.71	5169.55	0.6203	0.21419	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-dodecanol	55	508.4	4764.25	0.66972	0.23264	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-tetradecanol	56	562.98	4412.66	0.59022	0.39431	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-hexadecanol	57	535.95	4248.52	0.58254	0.39046	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-octadecanol	58	547.73	4295.12	0.59005	0.372	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-tridecanol	59	506.15	3971.9	0.61365	0.43099	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-pentadecanol	60	568.15	3909	0.57839	0.36781	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-heptanol	61	591.23	3468.15	0.77526	-0.00237	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-octanol	62	684.8	2860	0.39242	0.8294	1	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-decanol	63	717.84	2944.87	0.39355	0.80998	1	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-dodecanol	91	500	3130	0.247	0.0335	4	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-tetradecanol	92	419.6	4020	0.191	0.0349	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-hexadecanol	93	504	3170	0.265	0.02292	1	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-octadecanol	94	542	3880	0.218	0.1745	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-clorobutano	95	536.4	5370	0.218	-0.009128	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
clorofenol	96	582.7	3780	0.231	0.05445	1	0	0	0	0	0	0	0	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0
metilclorobutano	97	554.4	4560	0.193	0.06447	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetracloruro de carbono	98	544	2570	0.303	0.02907	5	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,2,4-trimetilpentano	99	694.2	6130	0.438	0.04064	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
fenol	100	520.6	3950	0.3	-0.04722	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-clorobutano																							

Nombre	R	Q	R	Q
CH3	0.9011	0.848	Ny-CH	0.4469
CH2	0.6744	0.54	CH2-CL	1.4654
CH	0.4469	0.228	CH-CL	1.238
Ar-CH3	0.5313	0.4	C-CL3	2.6401
Ar-CH2	1.2663	0.9663	C-CL4	3.39
Ar-CH2-OH	1.0396	0.66	CH3-OH	1.4311
CH3-CO	1.6724	1.488	CH2-OH	1.2044
CH2-CO	1.4457	1.18	CH-OH	0.9769
Ny-CH2	0.6744	0.54	C-OH	0.7495

TESIS CON FALTA DE ORIGEN

JUEGO DE PARAMETROS PARA EL SEGUNDO MODELO PROPUESTO

Nombre	Clave	Tc	Pc	w	k	CH3	CH2	CH	Ar-CH	Ar-CH3	Ar-CH2	CH3-CO	CH2-CO	Ny-CH2	Ny-CH	CH2-CL	CH-CL	C-CL3	C-CL4	OH
propano	10	369.82	4249.53	0.15416	0.03136	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
butano	11	425.16	3756.61	0.20096	0.03443	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pentano	12	469.7	3369.02	0.25143	0.03946	2	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexano	14	507.3	3012.36	0.30075	0.05104	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptano	15	40.1	2735.75	0.35022	0.04648	2	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
octano	16	598.76	2488.49	0.39822	0.04664	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nonano	17	594.56	2287.9	0.44517	0.04104	2	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
decano	24	720.6	1418.54	0.74397	0.02665	2	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
undecano	27	553.64	4075	0.20977	0.07023	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dodecano	28	562.16	4898	0.20923	0.07019	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tridecano	29	591.8	4106	0.26323	0.03849	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetradecano	30	591.8	4106	0.26323	0.03849	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pentadecano	31	617.2	3508	0.3027	0.03954	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexadecano	32	616.23	3511	0.32141	0.01277	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptadecano	43	598.76	4698	0.30657	-0.0089	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
octadecano	44	586.78	4207	0.32181	0.00654	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nonadecano	44	581.08	3694	0.34719	0.01681	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
decadecano	46	581.46	3729	0.34377	0.03558	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
undecadecano	46	535	3790	0.31314	0.04113	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dodecadecano	47	587	3320	0.33985	0.00984	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tridecadecano	48	582.82	3319	0.37931	0.02321	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetradecadecano	49	567	3470	0.32293	0.04005	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pentadecadecano	50	611.5	2990	0.42536	0.02731	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexadecadecano	52	512.58	8095.78	0.58533	-0.1682	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptadecadecano	53	513.96	6148	0.64439	-0.0337	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
octadecadecano	54	536.71	5169.55	0.6203	0.21419	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nonadecadecano	55	508.4	4764.25	0.66372	0.23264	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
decadecadecano	56	562.98	4412.66	0.59023	0.34431	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
undecadecadecano	57	535.95	4248.52	0.58254	0.35045	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dodecadecadecano	58	547.73	4295.12	0.59005	0.372	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tridecadecadecano	59	505.15	3971.9	0.61365	0.43089	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetradecadecadecano	60	588.15	3809	0.57839	0.36781	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pentadecadecadecano	61	591.23	3468.15	0.77326	-0.0024	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexadecadecadecano	62	684.8	2660	0.3242	0.8294	1	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptadecadecadecano	63	717.84	2394.87	0.38355	0.80898	1	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
octadecadecadecano	91	500	3130	0.247	0.0355	4	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nonadecadecadecano	92	419.6	4020	0.191	0.0349	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
decadecadecadecano	93	504	3170	0.285	0.0229	1	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
undecadecadecadecano	94	542	3980	0.218	0.1745	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dodecadecadecadecano	95	536.4	5370	0.231	-0.0091	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tridecadecadecadecano	96	532.7	3760	0.231	0.05445	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetradecadecadecadecano	97	556.4	4560	0.193	0.06447	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pentadecadecadecadecano	98	544	2570	0.303	0.02907	5	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
hexadecadecadecadecano	99	694.2	6130	0.438	0.04064	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
heptadecadecadecadecano	100	520.6	3950	0.3	-0.0472	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

CH3 R C  
 CH2 R C  
 CH R C  
 Ar-CH R C  
 Ar-CH3 R C  
 Ar-CH2 R C  
 CH3-CO R C  
 CH2-CO R C  
 Ny-CH2 R C  
 Ny-CH R C