



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

"ZARAGOZA"

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR EN
SISTEMAS ACETONA - AGUA.

T E S I S

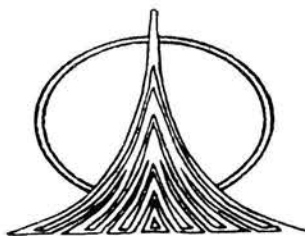
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

DIONISIO MORALES LUGO

DIRECTOR DE TESIS: DR. REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ



MEXICO, D. F.

2004



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/006/04

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: MORALES LUGO DIONISIO

P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Miguel José Flores Galaz
Vocal:	Dr. Reynaldo Sandoval González
Secretario:	Q.F.I. Ma. del Carmen Niño de Rivera O.
Suplente:	I.Q. Angel Gómez González
Suplente:	I.I.Q. Alejandro Rubio Martínez

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 2 de Marzo de 2004

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRÉS AQUINO GANCHOLA

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
INGENIERIA QUIMICA
SECRETARIA TECNICA

♣

Dedico este trabajo:

A mis queridos padres:

**Onesimo Morales Celis
Casimira Lugo Ayala**

Quienes con su dedicación, apoyo y cariño, siempre estuvieron a mi lado.

Quienes fueron un ejemplo, en todos los aspectos de la vida y que me sirven de guía.

A quienes nunca acabare de agradecer por todo lo que hicieron por mí.

A mi esposa:

Rosa García Hernández

Que significa todo para mí, por todo su cariño, apoyo y por quien me supere día a día.

A mis queridos hermanos:

Verónica , Juan Manuel, Maria de Lourdes, Luis Alberto

Por todo su cariño ya que en todo momento han sido los mejores hermanos.

A mi querida hermana (q.e.p.d.):

Virginia Morales Lugo

Que donde quiera que se encuentre jamás me olvidaré de ella.

A mis queridos abuelos:

**Alberta Celis González
Amado Rocha Hernández**

Por todo su cariño y sus sabios consejos durante toda mi vida.

A las familias:

Gorgonio Morales

Cadena Morales

Estrada Celis

García Hernández

A mis amigos:

**Victor Hugo, Ricardo(s), Jose Luis, Ivan, Juan Rogelio, Fabricio,
Juan Carlos, Pedro, Juan Diego, Jose.**

A mi querido amigo **Antonio Candido** que donde quiera que estés, por tu gran cariño (q.e.p.d.).

AGRADEZCO:

A Dios que me dio la vida, y que me ha dado todo lo que tengo.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por darme la oportunidad de ser un profesionista.

A la Facultad de Química, en especial al programa "Termodinámica de Mezclas".

Y a todas aquellas personas que hicieron posible que yo pudiera ser un profesionista.

A mi director de tesis:

Dr. Reynaldo Sandoval González.

Quien me acepto en su excelente programa y que dedico su valiosos tiempo, dedicación y paciencia en este trabajo.

A mis sinodales:

Presidente:	I.Q. Miguel José Flores Galaz
Vocal:	Dr. Reynaldo Sandoval González
Secretario:	Q.F.I. Ma. Del Carmen Niño de Rivera O.
Suplente:	I.Q. Ángel Gómez González
Suplente:	I.I.Q. Alejandro Rubio Martínez

Quienes dedicaron su tiempo para revisar este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios y sus sabios consejos.

INDICE

OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
1. CAPITULO 1 FUNDAMENTOS DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.	
1.1. Introducción al equilibrio.	4
1.2. Notas históricas.	5
1.3. Sistemas abiertos y cerrados.	7
1.4. Sistemas cerrados heterogéneos.	10
1.5. Potencial químico, fugacidad, actividad.	11
2. CAPITULO 2 FUGACIDAD Y ECUACIONES DE ESTADO.	
2.1. Ecuaciones fundamentales.	16
2.2. Ecuaciones de Van der Waals.	17
2.3. Ecuación de Redlich-Kwong.	18
2.4. Ecuación de Soave.	20
2.5. Ecuación de Peng-Robinson.	21
3. CAPITULO III REGLAS DE MEZCLADO.	
3.1. Reglas de mezclado.	24
3.2. Regla de Hurón-Vidal.	25
3.3. Regla de Panagiotopoulos-Reid.	27
3.4. Regla de Adachi-Sugie.	28
3.5. Regla de Stryjek-Vera.	30
3.6. Regla de Wong-Sandler.	31
3.7. Regla de Sandoval-Vera.	35
4. CAPITULO IV MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.	
4.1. Modelos para la energía de Gibbs de exceso.	37
4.2. Modelo de Margules.	37
4.3. Modelo de Redlich-Kister.	38
4.4. Modelo de Van Laar.	39
4.5. Modelo de Wilson.	40
4.6. Modelo de NRTL.	41
4.7. Modelo de UNIQUAC.	42
4.8. Modelo de UNIFAC.	45

5. CAPITULO V COMPARACIÓN DE METODOS.

5.1. Comparación del método de UNIQUAC con la ecuación de estado PRSV combinación de la regla de mezclado de Wong-Sandler.	47
5.2. Resultados y Análisis de resultados.	59
5.3. Recomendaciones.	68
5.4. Montaje experimental del equilibrio líquido-vapor a temperatura y presión ambiente de acetona-agua.	69
Conclusiones	80
Nomenclatura	82
Bibliografía	87

OBJETIVOS:

OBJETIVO GENERAL:

1. Calcular el valor de los parámetros de interacción para el sistema acetona-agua a distintas temperaturas empleando la ecuación de estado cúbica (PRSV) y una regla de mezclado reciente (Wong-Sandler).

OBJETIVO PARTICULAR:

1. Evaluar mediante la predicción de sistemas multicomponentes, la confiabilidad de los parámetros y del modelo de regla de mezclado utilizada.
2. Establecer la aplicación que tienen estos parámetros para la termodinámica de mezclas.

INTRODUCCIÓN:

Debido al gran desarrollo que tuvo el invento de la maquina de vapor, en el siglo diecinueve la termodinámica surge como el medio que satisfacía la necesidad del ser humano de explicar y establecer el funcionamiento de denominadas maquinas térmicas (entre ellas la ya mencionada), de la generalización de las mismas y del alcance que éstas podrían tener.

Los principios termodinámicos que permitieron dar una explicación a la problemática planteada y que se generalizaron después, se conoce como las leyes de la termodinámica, como sabemos la termodinámica describe el cambio en las propiedades de un sistema así como sus cambios energéticos. Estas leyes tienen una importancia fundamental para todas las ramas de la ciencia y principalmente la ingeniería química.

La principal labor del ingeniero químico es diseñar y operar plantas químicas, en dichas plantas se encuentran equipos cuya finalidad es separar sustancias en distintas etapas del proceso.

Las operaciones tradicionales que involucran el contacto de fases, como son destilación, absorción y la extracción, son utilizadas para realizar estos procesos de separación de sustancias. Podemos apreciar la importancia que tiene las operaciones de separación dentro de la industria, es por esto que se han desarrollado métodos y modelos que son muy confiables para el diseño de equipo.

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

La mayor aportación en cuanto a la investigación en este campo se ha desarrollado durante el último siglo, donde se han establecido modelos como los de Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc., siendo útiles principalmente para describir el comportamiento de la fase líquida.

Estos modelos que se utilizan para calcular las propiedades de los sistemas que por lo regular en la industria resultan ser sistemas multicomponentes, tienen como propósito el de predecir el comportamiento de estos sistemas, partiendo de las propiedades de los componentes puros y de los sistemas binarios que lo constituyen. Sin embargo la termodinámica por si sola es incapaz de establecer el valor de todas las propiedades en el equilibrio, y por si sola es incapaz de establecer el valor de todas las propiedades en el equilibrio, y por lo cual esto solo proporciona la forma como una propiedad se relaciona con otras propiedades en

el equilibrio, esto implica que para caracterizar completamente un sistema como los que encontramos en la industria desde un punto de vista termodinámico, debemos medir un cierto número de propiedades y establecer las relaciones que permitan calcular el valor de los restantes.

El objetivo de esta investigación de acuerdo a este tipo de sistemas multicomponentes consiste en predecir mejores resultados partiendo de los componentes puros y los sistemas binarios constituyentes utilizando la regla de mezclado de Wong-Sandler en combinación al modelo de coeficiente de actividad UNIQUAC, los resultados que producen este modelo en combinación de la regla de mezclado se comparan con datos experimentales de sistemas binarios y ternarios.

A continuación se describe de una manera general la estructura del trabajo.

En el capítulo uno se establecen los principios sobre los que se fundamenta el equilibrio de fases, a fin de identificar el marco teórico de los diferentes modelos de coeficiente de actividad y las ecuaciones de estado.

En el capítulo dos se describen las principales ecuaciones cúbicas de estado y se analiza su función para correlacionar la presión de vapor de componentes puros.

En el capítulo tres se describen las diferentes reglas de mezclado, en la cual se presenta la regla que se utiliza en este trabajo (Wong-Sandler).

En el capítulo cuatro se mencionan los diferentes modelos de coeficiente de actividad, como Wilson, NRTL, Van Laar, Margules, UNIFAC y el que se utiliza para comparar el de UNIQUAC.

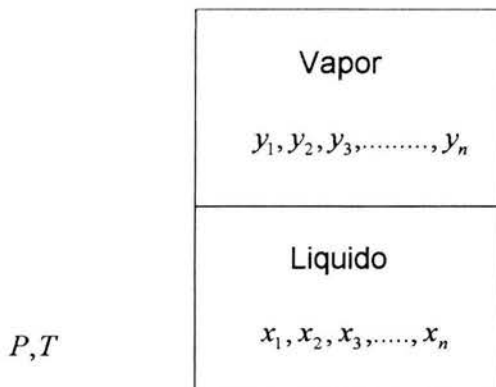
En el capítulo cinco encontramos los resultados obtenidos que resultan de la comparación de la ecuación de estado PRSV y el modelo de coeficiente de actividad UNIQUAC.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.

1.1. Introducción al equilibrio.

La termodinámica establece las relaciones cuantitativas entre las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases que pueden intercambiar energía y materia. Supóngase un sistema de multicomponentes que se presenta en dos fases que han alcanzado el equilibrio. La figura 1.1 muestra esquemáticamente el tipo de problema que la termodinámica del equilibrio de fases, trata de resolver,



donde P y T son la presión y la temperatura a las que el sistema alcanza su equilibrio. $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, son las fracciones molares de la fase líquida y lo que se desea encontrar o saber son las fracciones $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$, las fracciones molares de la fase vapor, además P , la presión de vapor de cada componente del sistema.

En estas condiciones la regla de las fases establece que existen tantos grados de libertad como componentes en el sistema. Esto se da por el diseño de equipo industrial ya que son hechos para sistemas multicomponentes, por lo cual existen muchas variables, recordando que la termodinámica por sí sola no puede calcular en su totalidad las propiedades de estos componentes por lo cual algunas se calculan y otras se miden.

1.2. Notas históricas.

Algunas fechas importantes en la historia de las relaciones cuantitativas entre la presión, volumen y temperatura se listan en seguida.

1662: Esta historia empieza con los experimentos que Boyle realizó para obtener las primeras medidas cuantitativas del comportamiento de los gases, de lo que dedujo que a una temperatura dada el volumen de un gas es inversamente proporcional a su presión, o bien $PV = \text{Constante}$.

1787: Posteriormente el efecto de la temperatura se cuantificó por Charles y por Gay-Lussac (1802), quienes encontraron que la relación es, $V = V_0(1 + KT)$.

1801: Las investigaciones en mezclas gaseosas llevaron a la ley de las presiones parciales de Dalton en que establece que en una mezcla, cada gas se comporta como si él solo ocupara el volumen total y que a cualquier temperatura específica que la presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los gases constituyentes.

$$PT = p_1 + p_2 + p_3 \quad , \quad p_1 = y_1P, \quad p_2 = y_2P, \quad p_3 = y_3P$$

Donde p_i es la presión parcial y y es la fracción molar.

1834: Clapeyron combinó las leyes de Boyle y de Charles, para obtener una ecuación general estableciendo que para un gas ideal $PV = R(T + 267)$. En el trabajo posterior mostró que el número que acompaña a la temperatura en °C debe ser 273.15.

1873: Van der Waals fue el primero en reconocer, en una disertación sobre la continuidad del gas, la influencia del tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares sobre la presión de un gas, estas débiles fuerzas se les conoce como fuerzas de Van der Waals. La ecuación de Van der Waals toma en cuenta dos factores, el primero es el tamaño molecular, el efecto del tamaño por sí mismo aumenta la presión por encima del valor ideal. El otro es el efecto de las atracciones que reduce la presión por debajo del valor ideal. La ecuación de Van der Waals fue una ecuación que es actualmente la base para el estudio de comportamiento de los gases, aunque no tienen un fundamento teórico que sea lógico es una buena ecuación que para algunos casos funciona bien.

1880: La ley de Amagat, esta ley habla de los volúmenes parciales, el volumen de un gas en una mezcla se define como el volumen que ocuparía el gas por sí solo en un recipiente a temperatura T y presión P . La ecuación de esta ley es:

$$(V_i = y_iV).$$

1901: G.N. Lewis: introduce por primera vez el concepto de fugacidad, ya que esta es una medida del potencial químico del gas i en la mezcla. La fugacidad f_i puede depender de la temperatura, presión y la composición de la mezcla.

1940: Benedict, Webb, Rubin: Su trabajo esta relacionado con la ecuación virial y se desarrolló en (1940) siguiendo el trabajo que habían iniciado Beattie, Bridgeman (1927). Obtener ecuaciones que tienen una mejor confiabilidad aunque son mas complejas, para calcular las propiedades del gas, las cuales son utilizadas en la industria del petróleo y del gas.

1949: Relich/Kwong: Ellos introducen una ecuación de estado cúbica, ésta mejora considerable la confiabilidad del calculo por encima de las ecuaciones actuales de forma relativamente simples. La ecuación de Redlich-Kwong ha sido muy utilizada en las últimas tres décadas, durante las cuáles ha sido modificada varias veces.

1955: Pitzer: introduce el factor acéntrico como un tercer parámetro, él correlaciona propiedades volumétricas y termodinámicas de fluidos normales y su mezclas, utilizando las funciones Z^0 y Z^1 , para un intervalo de temperaturas reducidas de 0.8 a 4.0 y un intervalo de presiones reducidas de 0 a 9.

1972: Soave: propone una ecuación de estado cúbica partiendo de la ecuación de Redlich/Kwong, se reemplaza la constante a por una función $a(T, \omega)$ involucrando la temperatura y el factor acéntrico, para que la ecuación de estado se vuelva, $P = RT/ V(V-b) - a(T, \omega)/V(V+b)$. El parámetro fue formulado para hacer que la ecuación ajuste los datos de presión de vapor de hidrocarburos.

1976: Peng-Robinson, varias metas se fijan para desarrollar una ecuación de estado cúbica en el volumen, con dos parámetros.

1. Los parámetros deben ser expresados en términos de la T_c , P_c y el factor acéntrico.
2. El modelo debe producir mejores resultados en el punto crítico, particularmente para los cálculos de Z_c y densidad del liquido.
3. Las reglas mezclando no deben emplear más de un parámetro de la interacción binario, y eso debe ser independiente de temperatura, presión, y composición.
4. La ecuación debe ser aplicable a todos los cálculos de todas las propiedades de los fluidos relacionados con el procesamiento del gas natural.

1.3. SISTEMAS ABIERTOS Y CERRADOS.

SISTEMA CERRADO.

Es aquel que no intercambia materia con el medio, aunque sí intercambia energía, así pues, en un sistema cerrado en el que no se produzca reacción química, la cantidad de sustancia de cada componente es constante, esto se expresa:

$$dn_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (1.1)$$

donde n_i es la cantidad de sustancia del componente i , y m es el número de componentes presentes.

Un sistema homogéneo cerrado, puede interactuar con sus alrededores en forma de transferencia de calor y trabajo, combinando la primera y segunda ley de la termodinámica se puede escribirse como:

$$dU \leq T_B dS - P_E dV \quad (1.2)$$

donde dU , dS y dV son pequeños cambios de energía, entropía y volumen del sistema, respectivamente que resulta de esas interacciones, cada una de esas propiedades es una función de estado.

La ecuación (1.2) es el punto de partida, para cualquier estudio termodinámico por lo que es importante definir tres conceptos importantes como los son, estado de equilibrio, proceso reversible y estado de equilibrio interno.

Por estado de equilibrio se entiende aquél en el que las propiedades del sistema no tiene tendencia a cambiar, por lo que en éste las propiedades son independientes del tiempo.

En un proceso reversible el sistema se mantiene en un estado de equilibrio virtual durante todo el proceso, y es descrito como una sucesión de estados de equilibrio.

Si la interacción del sistema con los alrededores ocurre reversiblemente, se aplica la igualdad de la ecuación (1.2), en tal caso la temperatura de ebullición, $T_B = T$, por consiguiente se puede escribir,

$$dU = TdS - PdV \quad (1.3)$$

Un aspecto importante de la ecuación (1.2) es que presenta U como una función potencial, si la variación dU se lleva a cabo en condiciones de S y V , entonces,

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

En un sistema cerrado que sufre cambios en sus propiedades de manera reversible, se puede aplicar los criterios anteriores, siendo válido en este caso el signo de igualdad. De este modo la tabla 1 resume las cuatro ecuaciones fundamentales de la termodinámica.

Tabla 1 Ecuaciones fundamentales de la termodinámica (Relaciones de Maxwell).

$$dU = TdS - PdV \quad (1.5)$$

$$dH = TdS + PdV \quad (1.6)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.7)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.8)$$

SISTEMA ABIERTO HOMOGENEO.

Un sistema abierto puede intercambiar materia y energía con sus alrededores. A continuación consideramos como las leyes termodinámicas puede ser aplicables a un sistema abierto.

En un sistema cerrado homogéneo, la U se ha considerado una función de S y V , es decir:

$$U = U(S,V) \quad (1.9)$$

En un sistema abierto, sin embargo, hay variables independientes adicionales. Pueden utilizarse, por ejemplo, las cantidades de sustancia de los distintos componentes presentes, por eso hay que considerar U como una función

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.10)$$

donde m es el número de componentes, la diferencial total es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S, n_j} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (1.11)$$

donde el subíndice n_i se refiere a todas las cantidades de sustancia y el subíndice n_j , a todas las cantidades de sustancia excepto la del componente i .

Las dos primeras derivadas de la ecuación (1.11) se refieren a un sistema cerrado, las igualdades de la tabla 1 pueden ser aplicadas a sistemas abiertos, si se define la función μ como

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (1.12)$$

que permite escribir la ecuación (1.12) de la siguiente forma:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

Las ecuaciones fundamentales de un sistema abierto en términos de H, A y G , son:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.16)$$

1.4. SISTEMAS CERRADOS HETEROGENEOS.

El equilibrio de fases puede ser descrito si se considera que el sistema cerrado está formado por dos o más subsistemas abiertos.

Este sistema cerrado heterogéneo se compone de dos o más fases, cada una de las cuales se considera como un sistema abierto dentro del sistema cerrado global.

Para el sistema global en el equilibrio tenemos:

$$(dU)_{s,v} = 0 \quad (1.17)$$

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

$$dU = dU^L + dU^V \quad (1.18)$$

Las fases son consideradas subsistemas abiertos, por lo que haciendo uso de la ecuación (1.13) tenemos:

$$dU^L = T^L dS^L - P^L dV^L + \mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L \quad (1.19)$$

$$dU^V = T^V dS^V - P^V dV^V + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V \quad (1.20)$$

Aplicando las restricciones de volumen, entropía y numero de moles constante:

$$dS = dS^L + dS^V = 0 \quad (1.21)$$

$$dV = dV^L + dV^V = 0 \quad (1.22)$$

$$dn_1 = dn_1^L + dn_1^V = 0 \quad (1.23)$$

$$dn_2 = dn_2^L + dn_2^V = 0 \quad (1.24)$$

Reagrupando términos y sustituyendo en la ecuación (1.18):

$$dU = (T^V - T^L)dS^V - (P^V - P^L)dV^V + (\mu_1^V - \mu_1^L) + (\mu_2^V - \mu_2^L)dn_2^V \quad (1.25)$$

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

$$T_i^V - T_i^L = 0 \quad (1.26)$$

$$P_i^V - P_i^L = 0 \quad (1.27)$$

$$\mu_i^V - \mu_i^L = 0 \quad (1.28)$$

De acuerdo a lo anterior las ecuaciones básicas del equilibrio de fases y el punto de partida, se dan a continuación:

$$T^V = T^L \quad (1.29)$$

$$P^V = P^L \quad (1.30)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (1.31)$$

1.5. Potencial químico, fugacidad, actividad.

Potencial químico.

El objetivo principalmente del estudio que la termodinámica realiza con referencia al equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes Gibbs obtuvo la solución termodinámica al problema del equilibrio de fases, el potencial químico.

Como ya se vio en la sección anterior si en la ecuación (1.13) que se aplica a sistemas abiertos, la función μ_i es una magnitud intensiva que depende de la temperatura, la presión y la composición del sistema. En la ecuación (1.13) μ_i el potencial químico aparece como el coeficiente de dn_i , de la misma manera que T

(el coeficiente de dS) es un potencial térmico y P (el coeficiente de dV) es un potencial mecánico.

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.32)$$

A partir de la definición de μ_i se obtiene:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.33)$$

El potencial químico es un importante concepto al trabajar con el equilibrio de fases. El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico, y por ello es deseable expresar el potencial químico en relación con alguna función que pueda ser identificada, como lo es el concepto de fugacidad.

Fugacidad y actividad.

Al intentar vincular el potencial químico G.N. Lewis consideró primero el potencial químico de un gas ideal puro, y después generalizó el resultado obtenido a todos los sistemas.

$$d\mu = RTd \ln P \quad (1.34)$$

Esta expresión proporciona la función del potencial químico con la presión para un gas a una temperatura constante. Para un gas no ideal, Lewis definió una variable que mantiene la funcionalidad y se llama Fugacidad.

$$d\mu_i = RTd \ln f \quad (1.35)$$

En un sistema multicomponente se define la fugacidad parcial de acuerdo a:

$$d\mu_i = RTd \ln f_i \quad (1.36)$$

donde f_i es la fugacidad parcial del componente i en la mezcla. La fugacidad tiende a ser igual a la presión cuando el volumen tiende a infinito o la presión tiende a cero.

$$\frac{f_i}{P} \rightarrow 1 \quad P \rightarrow 0 \text{ (comp. Puro)}$$

$$\frac{f_i}{Py_i} \rightarrow 1 \quad P \rightarrow 0 \quad (\text{mezclas})$$

esto permite definir el coeficiente de fugacidad parcial como:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{Py_i} \tag{1.37}$$

de esta expresión de equilibrio obtenemos de la expresión de equilibrio $\mu_i^L = \mu_i^V$ en términos de la fugacidad.

Integrando la ecuación (1.36) entre ciertas condiciones de referencia y las condiciones deseadas resulta:

$$\int_{\mu_i^\circ}^{\mu_i} d\mu_i = RT \int_{f_i^\circ}^{f_i} d \ln f_i \tag{1.38}$$

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \tag{1.39}$$

el potencial químico entonces está dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \tag{1.40}$$

al sustituir la expresión de igualdad de potencial químico en ambas fases, ecuación (1.31), obtenemos:

$$\mu_i^{\circ(L)} + RT \ln \left(\frac{f_i^{(L)}}{f_i^{\circ(L)}} \right) = \mu_i^{\circ(V)} + RT \ln \left(\frac{f_i^{(V)}}{f_i^{\circ(V)}} \right) \tag{1.41}$$

$$RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^V} = \mu_i^{\circ(V)} - \mu_i^{\circ(L)} + RT \ln \frac{f_i^{(L)}}{f_i^{\circ(V)}} \tag{1.42}$$

Pero si aplica la ecuación (1.38) a los potenciales químicos de referencia en el líquido y en el vapor.

$$\mu_i^{o(V)} - \mu_i^{o(L)} = RT \ln \frac{f_i^{o(V)}}{f_i^{o(L)}} \quad (1.43)$$

Al sustituir (1.43) en (1.42)

$$RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^V} = 0 \quad (1.44)$$

entonces se cumple

$$f_i^L = f_i^V \quad (1.45)$$

La ecuación (1.30) expresa un resultado muy útil, lo que significa que la condición de equilibrio en función de los potenciales químicos puede ser sustituida, por esta ecuación, para cualquier especie i , las fugacidades deben ser iguales en todas las fases.

Lewis denominó actividad a la razón f/f° , designándola con el signo a . La actividad de una sustancia da una indicación de cómo es la sustancia en relación con su estado estándar, porque proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico en el de interés y el de su estado estándar.

La actividad se define como la relación de fugacidades:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (1.46)$$

donde f_i° es la fugacidad en un estado de referencia arbitrario.

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

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (1.47)$$

donde γ_i depende de la temperatura y la composición del sistema.

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

$$f_i = f_i^\circ \gamma_i x_i \quad (1.48)$$

De acuerdo a esto en el equilibrio tenemos:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (1.49)$$

CAPITULO II

FUGACIDAD Y ECUACIONES DE ESTADO.

2.1. ECUACIONES FUNDAMENTALES.

Para calcular la fugacidad parcial de un componente por medio de una ecuación de estado, partimos de la expresión:

$$f_i = PY\phi_i \quad (2.1)$$

Para evaluar el coeficiente de fugacidad parcial ϕ_i en términos de la composición y las propiedades volumétricas del sistema, de la definición de la fugacidad parcial, dadas por la ecuación (1.36)

$$d\text{Ln}f_i = \left(\frac{d\mu_i}{RT} \right) \quad (2.2)$$

Por otra parte se sabe que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = V_i \quad (2.3)$$

donde V_i es el volumen parcial del componente i . Al combinar estas ecuaciones (2.2 y 2.3), obtenemos:

$$d\text{Ln}f_i = \left(\frac{1}{RT} \right) V_i dP \quad (2.4)$$

Si aplicamos a esta ecuación la condición de comportamiento de gas ideal, cuando $P \rightarrow 0$, $\therefore f_i \rightarrow Py_i$

$$d \ln \left(\frac{f_i}{P y_i} \right) = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(V_i - \left(\frac{RT}{P} \right) \right) dP \quad (2.5)$$

si identificamos al coeficiente de fugacidad parcial como:

$$\left(\frac{f_i}{P y_i} \right) = \varphi_i \quad (2.6)$$

y sustituimos en la ecuación (2.5), resulta:

$$d \ln \varphi_i = \left(\frac{1}{RT} \right) \int_0^P \left(V_i - \left(\frac{RT}{P} \right) \right) dP \quad (2.7)$$

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

Esta ecuación nos permite calcular el coeficiente de fugacidad cuando tenemos una ecuación válida en el intervalo de interés, por lo que es necesario, ver que la estructura de la ecuación depende de la ecuación de estado seleccionada, la expresión final, es la siguiente:

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{1}{RT} \right) \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial V_i}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \left(\frac{RT}{V} \right) \right] dV - \ln Z \quad (2.9)$$

2.2. ECUACIÓN DE VAN DER WAALS.

Hace mas de un siglo Van der Waals propuso su famosa ecuación, cuyo impacto a nivel teórico repercute hasta nuestros días, a partir de entonces se han propuesto una gran cantidad de nuevas ecuaciones y modificaciones basadas en los más diversos enfoques.

Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un acuerdo entre generalidad y simplicidad apropiado para muchos fines, estas ecuaciones cúbicas son capaces de presentar el comportamiento de líquidos y vapores.

La primera ecuación cúbica para el cálculo del volumen molar del gas fue propuesta por J.D. Van der Waals en 1873, la expresión matemática es la siguiente:

$$P = \left(\frac{RT}{V - b} \right) - \left(\frac{a}{V^2} \right) \quad (2.10)$$

donde, V es el volumen molar de la mezcla a y b son constantes para la mezcla que dependen de la composición.

Las constantes a_m y b_m para la mezcla, se calculan de la siguiente forma:

$$b_m = \sum y_i b_i \quad (2.11)$$

$$a_m = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad (2.12)$$

Para las componentes puros a y b se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$a = \left(\frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \right) \quad (2.13)$$

$$b = \left(\frac{RT_c}{8P_c} \right) \quad (2.14)$$

Aunque la ecuación de Van der Waals no proporciona los mejores valores, de las propiedades de los gases casi siempre pueden determinarse, debido a que a menudo se conoce las temperaturas y presiones críticas o pueden estimarse de manera confiable.

2.3. ECUACION DE REDLICH-KWONG.

Las ecuaciones cúbicas hasta el día de hoy son de gran importancia, y en algunos casos aún funcionan con éxito. Hace más de un siglo que Van der Waals propuso su ecuación que hasta el día de hoy es útil. El desarrollo moderno de las

ecuaciones cúbicas de estado comenzó en (1949) con la publicación de la ecuación de Redlich/Kwong.

Esta ecuación en su momento fue un gran avance y lo más importante es que ha sido base para que las ecuaciones cúbicas fueran utilizadas, en la resolución de problemas relacionados con el equilibrio liquido-vapor. La ecuación es la siguiente:

$$P = \left(\frac{RT}{V-b} \right) - \left(\frac{a(T)}{V(V+b)} \right) \quad (2.15)$$

Las constante para los componentes puros a y b vienen dadas por:

$$a = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \right) \quad (2.16)$$

$$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (2.17)$$

La expresión para el coeficiente de fugacidad de un componente puro se obtiene aplicando la ecuación (2.7) y está dada por:

$$\ln \phi_i = \left(\frac{1}{RT} \right) \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial V_i}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \left(\frac{RT}{V} \right) \right] dV - \ln Z$$

derivando:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \frac{RT}{V-nb} + \frac{nRT}{(V-nb)^2} \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} - \frac{1}{\sqrt{TV}(V+nb)} \frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i} + \frac{n^2a}{\sqrt{TV}(V+nb)^2} \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}$$

$$RTLn\phi_i = -RTLn \frac{V-b}{V} + \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{b\sqrt{T}(V+b)} + \frac{a}{b^2\sqrt{T}} Ln \frac{V+b}{V} \right] b_i$$

$$- \frac{2\sqrt{aa_i}}{b\sqrt{T}} Ln \frac{V+b}{V} - RTLnZ$$

Reordenando finalmente nos queda

$$\ln \varphi_i = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{B}\right) \ln\left(\frac{Z + B}{Z}\right) \quad (2.18)$$

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

$$A = \left(\frac{aP}{(RT)^2}\right) \quad (2.19)$$

$$B = \left(\frac{Pb}{RT}\right) \quad (2.20)$$

La ecuación de Redlich-Kwong se aplica a fluidos simples a presiones bajas, y es la primera ecuación aplicable al estudio del equilibrio líquido-vapor. Dentro de las limitaciones está su incapacidad para reproducir de manera satisfactoria las propiedades de fluidos con valores del factor acéntrico (ω) distinto a cero.

2.4. ECUACION DE SOAVE.

El problema principalmente que tenía la ecuación de Redlich-Kowng es que no permite realizar un cálculo confiable de las presiones de vapor de los componentes, ya que los datos obtenidos se alejan de los datos experimentales.

En (1972) Soave propone una modificación, ésta se presenta en el término que considera los efectos de atracción $a(T, \omega)$, la ecuación propuesta es:

$$P = \left(\frac{RT}{V - b}\right) - \left(\frac{a(T, \omega)}{V(V + b)}\right) \quad (2.21)$$

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

$$a(T, w) = a_c \alpha(T, w) \quad (2.22)$$

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

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

$$a(T, \omega) = a\alpha = 0.42748 \left[\frac{(RT_c)^2}{P_c} \right] \alpha(T) \quad (2.23)$$

donde, para fluidos normales, $\alpha(T)$ viene dada por

$$\alpha(T) = \left[(1 + 0.48 + 1.5571\omega - 0.15613\omega^2) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right)^{0.5} \right]^2 \quad (2.24)$$

expresión válida para factores acéntricos $0 < \omega < 0.5$.

La expresión para calcular el coeficiente de fugacidad es la misma a la que se obtuvo con la ecuación de Redlich-Kwong, la ecuación (2.18) queda para el coeficiente de fugacidad:

$$\ln f = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

Debido a la corrección realizada en la ecuación de Soave, se obtienen resultados aceptables para la presión de vapor de componentes no polares.

2.5. ECUACION DE PENG-ROBINSON.

En 1976 Peng y Robinson propusieron una nueva ecuación cúbica que retiene lo fundamental de la ecuación de Soave, y modifica su funcionalidad respecto al volumen, esta ecuación es:

$$P = \left(\frac{RT}{V-b} \right) - \left(\frac{a(T)}{(V(V+b)+b(V-b))} \right) \quad (2.25)$$

La ecuación nota un cambio en el denominador, las expresiones para las constantes a y b se pueden obtener de la misma manera que lo hecho en Redlich-Kwong, ecuaciones (2.16 y 2.17), por lo que el calculo se realizara con:

$$a = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right)$$

$$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right)$$

La expresión para el coeficiente de Fugacidad para componentes puros esta dada por:

$$\ln \phi_i = (Z-1) - \ln(Z-B) - \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B} \right) \ln \left[\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} \right] \quad (2.26)$$

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

$$\alpha(T, w) = a_c \alpha(T, w) \quad (2.27)$$

$$\alpha(T, w) = \left[1 + k(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.28)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$k = 0.37464 + 1.54226w - 0.2699w^2 \quad (2.29)$$

Esta ecuación permite obtener datos más confiables de la presión de vapor, así como de la densidad de la fase líquida, los datos obtenidos con respecto a los calculados por las ecuaciones de Soave, Redlich-Kwong son mucho más confiables y precisas.

Las limitaciones de esta ecuación son, que no pueden calcularse con ella la presión de vapor de fluidos polares y de no polares a temperaturas reducidas bajas.

CAPITULO III

REGLAS DE MEZCLADO.

3.1. REGLAS DE MEZCLADO.

Las ecuaciones de estado usadas en la termodinámica, nos muestran el comportamiento más detallado de las diferentes mezclas, de los componentes contenidos en la de mezcla, y sirven para calcular el valor de los parámetros de interacción que se encuentran en las ecuaciones, por medio de ciertas relaciones llamadas reglas de mezclado.

Las reglas de mezclado son expresiones matemáticas que se obtienen usando los parámetros de interacción de los componentes contenidos en la mezcla. Lo que estas reglas consideran son las interacciones que existe entre las moléculas desde el punto de vista energético y el propio tamaño de las mismas.

Hoy en día existe una gran diversidad de reglas, y esto se debe a la diferencia que hay en términos de tamaño y polaridad de los componentes. Algo importante es que varían de ecuación a ecuación por su confiabilidad en los resultados.

Las reglas de mezclado propuestas hasta ahora, todas tienen un sentido empírico ya que no se tiene una base teórica concreta. Para los parámetros a y b ha sido desde la época de Van der Waals muy común adoptar la siguiente forma.

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad (3.1)$$

donde y_i = es la composición de los componentes, a_{ij} son los parámetros de interacción

$$b = \sum y_i b_i \quad (3.2)$$

donde y_i = composición del componente, b_i = parámetro de los componentes puros.

3.2. REGLA DE HURÓN -VIDAL.

Lo propuesto por Hurón y Vidal (1979) introduce a la energía libre de Gibbs de exceso para determinar la regla de mezclado para el parámetro a .

Parten de los dos parámetros de la ecuación de estado cúbica para ambas fases, los parámetros son el covolumen b y el parámetro de energía a/b .

Posteriormente la relación que existe entre la energía de Gibbs de exceso (g^E) y la regla de mezclado los lleva a evaluar los parámetros de la mezcla.

La relación entre la energía de exceso de Gibbs (g^E) y la regla de mezclado implícita en a y b no son satisfactorios, ya que consideran el valor límite de (g^E) a presión infinita, a estas condiciones el volumen de exceso no tiende a cero, y el límite de (g^E) es infinito. Así, para obtener un límite finito, nosotros aplicamos la regla de mezclado lineal común para el parámetro b de volumen como una condición necesaria:

$$b = \sum_{i=1}^n b_i x_i \tag{3.3}$$

Además se establecen que la ecuación para el ($g^{E\infty}$) es:

$$g^{E\infty} = - \left[\left(\frac{a}{b} \right) - \sum_{i=1}^n \left(\frac{a_{ii}}{b_{ii} x_i} \right) \right] C \tag{3.4}$$

donde ($g^{E\infty}$) es el valor de la energía libre de Gibbs de exceso cuando la presión tiende a infinito. Los valores de C_1 para las ecuaciones más comunes se incluye en la tabla 3.1.

TABLA 3.1.

Los autores toman valores de la constante C_1 para las diferentes ecuaciones:

Autores	Constante
Van der Waals	$C_1 = 1$
Redlich-Kwong y Soave	$C_1 = Ln2$
Peng Robinson	$C_1 = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) Ln \left(\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right)$

Como un ejemplo (Vidal 1978) propone la regla de mezclado cuadrática clásica:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} y_i y_j \quad (3.5)$$

asociado con la regla combinada:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (3.6)$$

sin embargo, puede usarse la ecuación (3.4) para producir una regla de mezclado para el parámetro a .

$$a = b \left(\sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{a_{ii}}{b_{ii}} \right) - \left(\frac{g^{E\infty}}{Ln2} \right) \right) \quad (3.7)$$

Para evaluar datos, con la regla de mezclado en el rango de presión baja, una expansión polinomial de Redlich-Kister para la energía de Gibbs de exceso es aplicable a un sistema binario:

$$g^E = RTx_1x_2 \sum_{m=0}^{NP} Am(x_1 - x_2)^m \quad (3.8)$$

Aplicando la misma ecuación a la energía del Gibbs de exceso a la presión infinita, de la ecuación (3.3) y (3.7) nosotros obtenemos:

$$a = (x_1 b_{11} + x_2 b_{22}) \left(x_1 \left(\frac{a_{11}}{b_{11}} \right) + x_2 \left(\frac{a_{22}}{b_{22}} \right) - \left(\frac{RT}{Ln2} \right) x_1 x_2 \sum_{m=0}^{NP} Am(x_1 - x_2)^m \right) \quad (3.9)$$

En este trabajo es utilizado el modelo de Renon (1968), el valor de la energía de Gibbs en exceso a la presión infinita se calcula exactamente de la misma manera como en la ecuación de NRTL, y la ecuación resultante es la misma:

$$g^{E\infty} = \sum x_i \left(\frac{\sum y_j G_{ji} C_{ji}}{\sum y_k G_{ki}} \right) \quad (3.10)$$

$$\text{con } C_{ji} = (g_{ji} - g_{ii}) \quad (3.11)$$

$$\text{y } G_{ji} = b_j \exp\left(-\alpha_{ji} \left(\frac{C_{ji}}{RT}\right)\right) \quad (3.12)$$

La única diferencia del modelo clásico de NRTL es la definición de la composición local con la fracción volumen corregida que lleva a la introducción del parámetro b_j en el cálculo de G_{ji} . De la opción del modelo para la energía de Gibbs de exceso a presión infinita, la regla de mezclado se deduce aplicando la ecuación (3.7):

$$a = b \sum_{i=1}^n \left(\frac{a_{ii}}{b_{ii}}\right) - \left(\frac{1}{\text{Ln}2}\right) \left(\frac{\sum x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum x_k G_{ki}}\right) \quad (3.13)$$

la reducción exacta a la mezcla clásica, pueden ser obtenidos fácilmente por los siguientes cálculos de los coeficientes:

$$\alpha_{ij} = 0$$

$$g_{ii} = -(\text{Ln}2) \left(\frac{a_{ii}}{b_{ii}}\right) \quad (3.14)$$

$$g_{ij} = 2 \left(\frac{\sqrt{b_{ii} b_{jj}}}{b_{ii} + b_{jj}}\right) (\sqrt{g_{ii} g_{jj}}) (1 - k_{ij}) \quad (3.15)$$

donde K_{ji} es el parámetro de la interacción involucrado en la regla (3.6) combinando.

3.3. REGLA DE PANAGIOTOPOULOS-REID.

Como antecedente podemos mencionar que la regla de Hurón-Vidal estableció dos hechos importantes, en primer término, que era posible mejorar la correlación del equilibrio líquido-vapor con una regla que no satisfacía la funcionalidad cuadrática del segundo coeficiente virial y en segunda instancia, que

se requería al menos dos constantes empíricas dentro de la regla de mezclado para reproducir las condiciones de equilibrio de sistemas altamente no ideales con las ecuaciones cúbicas disponibles.

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

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij} + (k_{ji} - k_{ij}) y_i) \quad (3.16)$$

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

La expresión para la derivada a_i se obtiene empleando un proceso similar al usado para la regla de Hurón-Vidal, con las siguientes igualdades

$$\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{(a_i a_j)^{0.5}}{n} \right) ((k'_{ij} - k'_{ji})(1 - y_i)) \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{\partial a_{ji}}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{(a_i a_j)^{0.5}}{n} \right) ((k'_{ij} - k'_{ji})(y_j)) \quad (3.18)$$

el resultado final es

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

3.4. REGLA DE ADACHI-SUGIE.

La regla propuesta por Adachi y Sugie (1986) constituye un intento para dar a las reglas de mezclado un soporte teórico mas correcto por lo tanto esta regla es parecida a la propuesta por Hurón y Vidal (1979) parte de la asimetría del parámetro a^c de cohesión correctivo contra la fracción mol se encuentra para ser controlando los cálculos del equilibrio liquido-vapor (ELV).

Una nueva regla de mezclado que satisface la asimetría de a^C y tiene dos parámetros ajustables para un sistema que contiene sustancias fuertemente polares. Además, todavía guarda la forma funcional de la regla de la mezcla convencional, (Adachi y Sugie 1985) propusieron una expansión similar a la de Redlich-Kister para la energía libre de Gibbs de exceso y la relacionan con el valor de α y la composición como se muestra:

$$a_m = \sum x_i a_i + \sum \sum x_i x_j (A + B(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + D(x_i - x_j)^3) \quad (3.21)$$

usando Redlich-Kister junto con la siguiente regla de mezclado lineal para el parámetro b_m del co-volumen en la ecuación (3.22), se establecen los efectos del número de parámetros ajustables en la regla de mezclado

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (3.22)$$

de estos análisis, el número práctico de parámetros ajustables se encontró que es dos, por consiguiente ecuación (3.21) queda reducida como:

$$a_m = \sum x_i a_i + \sum \sum x_i x_j (A + B(x_i - x_j)) \quad (3.23)$$

Además, las modificaciones adecuadas son hechas en ecuación (3.23) derivar la forma convencional para el termino de interacción a_{ij} , nos da:

$$a_m = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad (3.24)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} \quad (3.25)$$

$$k_{ij} = l_{ij} + m_{ij} (y_i - y_j) \quad (3.26)$$

donde los parámetros l_{ji} y m_{ji} pueden obtenerse de los parámetros A y B por medio de lo siguiente cálculos.

$$l_{ij} = - \left(\frac{(a_i^{0.5} - a_j^{0.5})^2 + A}{2(a_i a_j)^{0.5}} \right) \quad (3.27)$$

$$m_{ij} = - \frac{B}{2} (a_i a_j)^{0.5} \quad (3.28)$$

La ecuación (3.26) es similar a la regla de mezclado propuesta por Panagiotopoulos y Reid en 1985, y en el caso de los parámetros de interacción binaria sólo depende del componente i y no del componente j . Por consiguiente, en el caso de sistemas multicomponentes, estas ecuaciones son diferentes de las otras.

La expresión para la derivada a_i es:

$$a_i = \sum y_i a_{ij} - a + 2 \sum y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (m_{ij} (y_i - y_j - 1)) + 2 \sum \sum y_j y_m (a_j a_m)^{0.5} (m_{jm} (y_j - y_m)) \quad (3.29)$$

Para el análisis de sistemas multicomponentes se define un parámetro de cohesión a^c , que está dado en términos del parámetro a de la mezcla y los valores a_i de los componentes puros.

$$a^c = a_m - \sum x_i a_i \quad (3.30)$$

de la definición, de este parámetro se demuestra que el método de Wohl, es aplicable a sistemas multicomponentes.

3.5. REGLA DE STRYJEK-VERA.

Lo que proponen Stryjek y Vera (1986) es una regla del tipo Van laar, y otra tipo Margules.

Una expresión del tipo Margules:

$$a_{12} = (a_{11} a_{22})^{0.5} (1 - x_{12} k_{12} - x_2 k_{21}) \quad (3.31)$$

con los $K_{12} \neq K_{21}$ y una expresión del tipo de Van Laar:

$$a_{12} = (a_{11}a_{22})^{0.5} \left(1 - \left(\frac{k_{12}k_{21}}{x_1k_{12} + x_2k_{21}} \right) \right) \quad (3.32)$$

claramente, cuando el $K_{12} = K_{21}$ para un sistema binario, ambas expresiones, (3.31) y (3.32), reducen a

$$a_{12} = (a_{11}a_{22})^{0.5} (1 - k_{12}) \quad (3.33)$$

aplicando la ecuación (3.31) al componente i en una mezcla binaria con la del componente j , obtenemos:

$$a_i = 2(y_i a_{ii} + a_j y_{jj}) - a + 2y_i y_j^2 (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (k_{ij} - k_{ji}) \quad (3.34)$$

mientras para ecuación (3.32), a_i toma la forma

$$a_i = 2(y_i a_{ii} + y_j a_{jj}) - a + 2y_i y_j^2 (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (k_{ij} - k_{ji}) \left(\frac{k_{ij} k_{ji}}{y_i k_{ij} + y_j k_{ji}} \right) \quad (3.35)$$

Stryjek-Vera, estudiaron el sistema alcohol-agua, llegando a obtener resultados buenos, pero la regla no es muy confiable para sistemas de multicomponentes.

3.6. REGLA DE WONG-SANDLER.

La nueva regla propuesta por estos autores se desarrollo para las ecuaciones de estado cúbicas, y utilizan a la energía libre de Helmholtz de exceso a presión infinita de una ecuación de estado a un modelo de coeficiente de actividad.

El uso de la energía libre de Helmholtz asegura que el segundo coeficiente virial para el calculo de la ecuación de estado tiene una dependencia cuadrática de la composición, como es requerido por la mecánica estadística. La derivación de la nueva regla de mezclado se realiza con la ecuación de coeficiente de fugacidad de Peng-Robinson, una derivación similar puede usarse para dos-parámetros con las ecuaciones cúbicas de estado.

Varios autores (Panagiotopoulos y Reid 1986, Adachi-Sugie 1986, Sandoval-Vera 1989, Schwartzentruber 1989) han propuesto varias formulaciones a la regla de mezclado utilizada en la ecuación de estado de Van der Waals que usan los parámetros de interacción binarios dependientes de la composición. Se han usado tales reglas de mezclado sucesivamente para algunas mezclas no muy ideales, ellas no son generalmente aplicables, ya que los resultados son incoherentes con el resultado predicho por la mecánica estadística que el segundo coeficiente virial debe ser una función cuadrática de la composición. Aun más, estas reglas no son confiables para algunas mezclas simples.

Los autores presentan la derivación de la nueva regla de mezclado parte de la ecuación de estado de Van der Waals ecuación (2.10).

$$P = \left(\frac{RT}{V - b} \right) - \left(\frac{a}{V^2} \right)$$

Wong-Sandler proponen que el termino de covolumen puede ser calculado usando una simple regla de mezclado cuadrática :

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} y_i y_j b_{ij} \quad (3.36)$$

donde

$$b_{ij} = 0.5(b_i + b_j)(1 - l_{ij}) \quad (3.37)$$

$$a_{ij} = (\sqrt{a_i a_j})(1 - K_{ij}) \quad (3.38)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (3.39)$$

donde el termino K_{ij} es una característica de parametro de interaccion de cada binario la modificacion propuesta por Panagiotopoulos y Reid 1986, considera el efecto correspondiente de la composición por lo que:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij} + y_j l_{ij})$$

La regla de mezclado deben llevar a una dependencia cuadrática del segundo coeficiente virial en la composición, no hay ninguna otra restricción teórica en su temperatura, densidad o dependencia del composición. Hay una ventaja sin

embargo, las reglas de mezclado son independiente de la densidad, lo que conserva la naturaleza de la ecuación de estado cúbica. Si extendemos la ecuación virial como una serie, la relación entre el segundo coeficiente virial B(T) y los parámetros de la ecuación de estado se tiene que;

el segundo coeficiente del virial para la ecuación de Peng-Robinson es:

$$B_{vir} = b - \frac{a}{RT} \quad (3.40)$$

Wong y Sandler usaron ecuación (3.36) y lo extendieron a las mezclas del multicomponentes:

$$B_{vir} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} y_i y_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.41)$$

$$\left[b - \frac{a}{RT} \right]_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (3.42)$$

el término del K_{ij} puede determinarse igualando la energía libre de Gibbs de exceso prediciendo que la ecuación de estado puede ser calculada por el modelo i de la energía libre a una temperatura específica, presión y composición. Para j obtener un orden entre la energía libre de exceso de Gibbs a presión baja y la energía de Helmholtz, Wong y Sandler (2) primero consideraron el hecho de la energía de exceso de Helmholtz es una función débil de presión y que se iguala la energía libre de Gibbs a presión baja, la energía libre de Helmholtz a presión infinita esta dada por:

$$\frac{(A - A^o)}{RT} = -\ln(Z - B) + \frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + B(1 - \sqrt{2})}{Z + B(1 + \sqrt{2})} \right] \quad (3.43)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \left[\frac{A - A^o}{RT} \right] \frac{a}{bRT} C \quad (3.44)$$

Con la constante C siendo igual a $1/\sqrt{2}$, $\text{Ln}(\sqrt{2}-1)$, para la ecuación de estado de Peng-Robinson. Esta constante se mostró anteriormente en la tabla 3.1.

$$\frac{A_{\infty}^E}{CRT} = \frac{a}{bRT} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (3.45)$$

Las ecuaciones 3.42 y 3.45 definen completamente a y b en la mezcla y pueden reestructurarse como sigue:

$$b = \frac{Q}{1-D} \quad (3.46)$$

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)} \quad (3.47)$$

Donde Q y D definidos como sigue:

$$Q = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.48)$$

$$D = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_{\infty}^E}{CRT} \quad (3.49)$$

La nueva expresión para el coeficiente de fugacidad esta dada por:

$$\text{Ln} \phi_i = -\text{Ln}(Z-B) + \frac{1}{b} \left[\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right] (Z-1) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a}{RTb} \right) \left[\frac{1}{a} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \right]$$

$$\text{Ln} \left[\frac{Z+B(1-\sqrt{2})}{Z+B(1+\sqrt{2})} \right] \quad (3.50)$$

La nueva regla de mezclado también evita la predicción termodinámica de resultados incoherentes a altas presiones, y así obtener capacidades caloríficas negativas.

3.7. REGLA DE SANDOVAL-VERA.

Lo propuesto por Sandoval-Vera, es un esfuerzo por mejorar las ecuaciones de estado cúbicas (EOS), para el uso práctico en los cálculos de equilibrio liquido-vapor y puede agruparse en dos grandes áreas:

- a) la reproducción exacta de compuestos puros y presiones de vapor.
- b) el desarrollo de la regla de mezclado capaz de poner en correlación los datos binarios y predecir la conducta de los sistemas multicomponentes.

Los autores consideran el parámetro de co-volumen b para una ecuación de estado cúbica como la suma de las condiciones del $y_i b_i$ y el parámetro de la interacción a va a ser dado por la forma

$$a = \sum \sum y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij}) \quad (3.51)$$

La diferencia entre los diferentes tratamientos es la manera de expresar (δ_{ij}) como una función de la composición. Para Panagiotopoulos y Reid (1985) $\delta_{ij} = k'_{ij} - (k'_{ij} - k'_{ji})y_i$. Para (Adachi y Sugie 1986), $\delta_{ij} = l'_{ij} + m_{ij}(y_i - y_j)$. Para la expresión de Margules (Stryjek y Vera, 1986 b),

$$M2 : \quad \delta_{ij} = k_{ij}y_i + k_{ji}x_j \quad (3.52)$$

mientras que para la expresión de Margules $\delta_{ij} = \delta_{ji}$, para Panagiotopoulos y Reid la forma $\delta_{ij} \neq \delta_{ji}$ y para Adachi-Sugie la forma, $\delta_{ij} = \delta_{ji}$ pero el uso requiere de $m_{ij} = -m_{ji}$. Cuando nosotros consideramos que el término importante en el ecuación (3.33) no es ningún δ_{ij} pero $\delta_{ij} = (\delta_{ji} + \delta_{ji})/2$, desde que aparece como el coeficiente de $2y_i y_j$, puede verse que estas tres reglas de la mezcla son absolutamente equivalentes para el sistema binario.

Para la expresión el coeficiente de fugacidad, con la GMR2 ($l_{ij} = l_{ji} = 0$) y con la GMR3 ($l_{ij} = l_{ji}$), el término a_i es:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[(1 - k_{ij} - \Delta k_{ij} y_j) - l_{ij} (y_i (1 - y_i) + y_i (1 - x_j)) \right] \quad (3.53)$$

donde

$$K_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \quad (3.54)$$

$$\Delta K_{ij} = k_{ij} - k_{ji} \quad (3.55)$$

$$\Delta K_{ji} = k_{ji} - k_{ij} \quad (3.56)$$

CAPITULO IV

MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

4.1. MODELOS PARA LA ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO.

En general, G^E / RT es una función de T, y P y la composición, pero para líquidos a presiones bajas y moderadas es una función muy débil de P. Por consiguiente, la dependencia con respecto a la presión de los coeficientes de actividad se desprecia usualmente. Así, tenemos para datos a T constante

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad T \text{ constante} \quad (4.1)$$

Se parte de la energía libre de Gibbs de exceso, para establecer las bases de los diferentes modelos que existen, que nos lleva a los coeficientes de actividad.

4.2. MODELO DE MARGULES.

La condición mas importante que debe satisfacer esta ecuación es que cuando la fracción molar de cualquiera de los componentes tiende a uno, el modelo mas simple que satisface esta condición es:

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (4.2)$$

donde A es una constante empírica con unidades de energía, que es característica del componente 1 y 2 que depende de la temperatura, pero no de la composición. De acuerdo a los coeficientes de actividad para este modelo son:

$$\ln \gamma_1 = \left(\frac{A}{RT} \right) x_2^2 \quad (4.3)$$

$$\ln \gamma_2 = \left(\frac{A}{RT} \right) x_1^2 \quad (4.4)$$

Estas ecuaciones se denominan con dos subíndices, además proporcionan una buena representación de muchas mezclas líquidas simple, las ecuaciones son simétricas cuando se representan $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ frente a (x_2, x_1) , los dos coeficientes de actividad de los componentes son iguales:

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (4.5)$$

$$\gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (4.6)$$

4.3. MODELO DE REDLICH-KISTER.

En el caso más general, se necesita una ecuación más compleja para representar la energía de Gibbs de exceso de una disolución binaria, el desarrollo de Redlich-Kister proporciona una expresión algebraica flexible.

El primer término es asimétrico, esta ecuación proporciona no sólo un método conveniente de representación de los coeficientes de actividad de la fase líquida, sino también una clasificación de los diferentes tipos de disoluciones.

Una generalización conveniente de la ecuación (4.2) nos da la expresión matemática:

$$g^E = x_1 x_2 \left(A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots \right) \quad (4.7)$$

donde B, C, D, ..., son parámetros adicionales que dependen de la temperatura.

En el desarrollo del método de Redlich-Kister se obtiene las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad

$$RT \ln \gamma_1 = a^1 x_2^2 + b^1 x_2^3 + c^1 x_2^4 + d^1 x_2^5 + \dots \quad (4.8)$$

$$RT \ln \gamma_2 = a^2 x_1^2 + b^2 x_1^3 + c^2 x_1^4 + d^2 x_1^5 + \dots \quad (4.9)$$

donde

$$a^1 = A + 3B + 5C + 7D$$

$$b^1 = -4(B + 4C + 9D)$$

$$c^1 = 12(C + 5D)$$

$$d^1 = -32D$$

$$a^2 = A - 3B - 5C - 7D$$

$$b^2 = 4(B - 4C + 9D)$$

$$c^2 = 12(C - 5D)$$

$$d^2 = 32D$$

Los coeficientes de actividad derivados de la expresión truncada son:

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4 \quad (4.10)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 - 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4 \quad (4.11)$$

4.4. MODELO DE VAN LAAR.

Este modelo tienen un cierto fundamento teórico, relacionado con la ecuación de Van der Waals, esta ecuación indica que debería ser utilizada para disoluciones de líquidos relativamente simples, no polares.

Los coeficientes de actividad implicados por esta ecuación están dados por

$$\ln \gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \left(\frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right) \right)^{-2} \quad (4.12)$$

$$\ln \gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \left(\frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1} \right) \right)^{-2} \quad (4.13)$$

Estas ecuaciones se conocen como de VAN LAAR cuando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$, $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$.

La ecuación de WILSON, como las ecuaciones de Margules y Van Laar, contiene justamente dos parámetros para un sistema binario (A'_{12}, A'_{21}).

4.5. MODELO DE WILSON.

Este autor fue el primero en introducir el concepto de composición local dentro de los modelos de la energía libre de Gibbs, el concepto de composición local implica que la composición en el interior de la solución no es aleatoria a nivel molecular, es decir, si tenemos una solución binaria con los componentes x , y , los alrededores de cada molécula particular 1 estarán caracterizados por la interacciones energéticas g_{12} entre la molécula x y las moléculas que la rodean.

En (1964), Wilson presenta la siguiente expresión para la energía de Gibbs de exceso de una mezcla binaria, basada en consideraciones moleculares

$$g^E = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (4.14)$$

Los coeficientes de actividad deducidos a partir de esta ecuación son:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (4.15)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_1\Lambda_{21} + x_2) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (4.16)$$

Esta ecuación tienen dos parámetros ajustables, $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$, que en la ecuación de Wilson se relacionan con los volúmenes molares de los componentes puros y con unas diferencias de energías características por

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(\frac{-(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT}\right) \quad (4.17)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(\frac{-(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{RT}\right) \quad (4.18)$$

donde v_i es el volumen molar del líquido puro i , y $\lambda_{12}-\lambda_{21}$, $\lambda_{21}-\lambda_{22}$ las energías de interacción entre las moléculas designadas por los subíndices.

Esta ecuación parece proporcionar una buena representación de energía de Gibbs de exceso para muchas mezclas miscibles, es útil para disoluciones de

componentes polares o asociados, por ejemplo, alcoholes disueltos en disolventes no polares. La principal limitación de la ecuación de Wilson es su incapacidad para explicar sistemas donde se presentan la formación de dos fases líquidas.

4.6. MODELO DE NRTL.

La idea básica de la deducción de la ecuación de Wilson (4.19), radica en el concepto de composición local, Renon (1968) utilizó este mismo concepto para deducir la ecuación NRTL conocida por las iniciales de : líquido, no al azar (Non Random Two Liquid); sin embargo, la ecuación de Renon, al contrario de la de Wilson, es aplicable tanto a sistemas completamente miscibles como a los parcialmente miscibles. El modelo resultante contiene tres parámetros y es apropiado para la descripción tanto del equilibrio líquido-vapor como el líquido-líquido.

La ecuación NRTL para la energía de exceso es:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \left(\frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right) + \left(\frac{G_{12} \tau_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right) \quad (4.19)$$

donde

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad (4.20)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (4.21)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (4.22)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (4.23)$$

donde α, g_{12} y g_{21} , parámetros específicos para un par de especies particular, son independientes de la temperatura y la composición.

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

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 \right] \quad (4.24)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 \right] \quad (4.25)$$

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

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (4.26)$$

Para sistemas moderadamente no ideales, la ecuación NRTL no presenta ventajas sobre la de Van Laar o la de Margules, sin embargo para sistemas que se apartan mucho de la idealidad, y especialmente para sistemas parcialmente miscibles.

4.7. MODELO DE UNIQUAC.

La ecuación UNIQUAC y el método UNIFAC son modelos de mayor complejidad.

Esta generalización UNIQUAC fue, denominada teoría cuasi-química universal y el término en inglés es (Universal quasi-chemical).

Este método consta de dos partes una combinatorial esta parte intenta describir la contribución entrópica dominante y una residual debida principalmente a las fuerzas intermoleculares, que son responsables de la entalpía de mezcla.

La parte combinatorial se determina sólo por la composición y por la forma y tamaño de las moléculas, y precisa solamente información de los componentes puros. La parte residual, sin embargo, depende también de las fuerzas intermoleculares, los dos parámetros binarios ajustables aparecen solamente en la parte residual.

Las ecuaciones para llegar a los coeficientes de fugacidad por el modelo de UNIQUAC:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{GC^E}{RT} + \frac{GR^E}{RT} \quad (4.27)$$

Para una mezcla binaria

$$\frac{GC^E}{RT} = \text{ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO COMBINATORIAL.}$$

$$\frac{GR^E}{RT} = \text{ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO RESIDUAL.}$$

Los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 vienen dados por

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) + \left(\frac{Z}{2} \right) q_1 \ln \left(\frac{\theta_1}{\phi_1} \right) + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - \\ & \left[- q_1 (\ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) + \left(\frac{Z}{2} \right) q_2 \ln \left(\frac{\theta_2}{\phi_2} \right) + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - \\ & \left[- q_2 (\ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_2 \tau_{21} + \theta_1} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

fraccion componente i

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (4.30)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_1 + q_1 + x_2 q_2} \quad (4.31)$$

Los parámetros r_i y q_i son constantes relativas a la estructura molecular de los componentes puros y dependen del tamaño molecular y del área superficial externa. Donde z , se toma como 10. La fracción de segmento, ϕ_i , y las fracciones de área, θ_i , estas fracciones las ecuaciones son las siguientes:

Para cada mezcla binaria hay dos parámetros ajustables, τ_{12}, τ_{21} . Esto a su vez, se expresan en función de la energías características $\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$, como

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{12}}{RT}\right) \quad (4.32)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{21}}{RT}\right) \quad (4.33)$$

en muchos de los casos, las ecuaciones 4.26 y 4.27 dan un primer efecto de la dependencia de τ_{12} y τ_{21} con la temperatura. Las características, Δu_{12} y Δu_{21} , suelen ser poco dependientes de la temperatura.

$$l_1 = \frac{Z}{2}(r_1 - q_1) - r_1 + 1 \quad (4.34)$$

$$l_2 = \frac{Z}{2}(r_2 - q_2) - r_2 + 1 \quad (4.35)$$

Ecuaciones para coeficientes de actividad para mezclas multicomponentes.

PARTE COMBINATORIAL

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2}\right) q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) \sum_j x_j l_j \quad (4.36)$$

PARTE RESIDUAL

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \frac{\ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] - \sum_j \theta_j \tau_{ji} \quad (4.37)$$

Este modelo es aplicable a una gran variedad de mezclas líquidas de no electrolitos formadas por fluidos polares o no polares, este modelo proporciona una descripción satisfactoria

4.8. MODELO DE UNIFAC.

Este método para la estimación de los coeficientes de actividad depende del concepto de una mezcla líquida puede ser considerada como una solución de las unidades estructurales de las cuales están formadas las moléculas más que una solución de las moléculas mismas.

La ecuación UNIFAC trata a $g \cong G^E / RT$ como constituida de dos partes aditivas, un término combinatorio g^C , para explicar el tamaño molecular y las diferencias de forma, y un término residual g^R (no es una propiedad residual según se ha definido) para explicar las interacciones moleculares.

$$g \cong g^C + g^R \tag{4.38}$$

La función g^C contiene solamente parámetros de especies puras, mientras que la función g^R incorpora dos parámetros binarios para cada par de moléculas para un sistema de multicomponentes,

$$g^C = \sum x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \sum q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \tag{4.39}$$

$$g^R = - \sum q_i x_i \ln \left(\sum \theta_j \tau_{ji} \right) \tag{4.40}$$

en donde

$$\phi_i \cong \frac{x_i r_i}{\sum x_j r_j} \tag{4.41}$$

$$\theta_i \cong \frac{x_i q_i}{\sum x_j q_j} \tag{4.42}$$

Los subíndices i identifican especies, y j es un índice ficticio, todas las adiciones se hacen sobre todas las especies. Note que $\tau_{ij} \equiv \tau_{ji}$, sin embargo, cuando $i=j$, entonces $\tau_{ij} \equiv \tau_{ji} = 1$. En estas ecuaciones, n_i (un volumen molecular relativo) y g_i (un área superficial molecular relativa) son parámetros de especies puras. La influencia de la temperatura sobre g se introduce por medio de los parámetros de interacción τ_{ij} de la ecuación (4.42), los cuales son dependientes de la temperatura:

$$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{-u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (4.43)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.44)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - j_i + \ln(j_i - 5q_i) \left(1 - \left(\frac{j_i}{l_i}\right) + \ln\left(\frac{j_i}{l_i}\right)\right) \quad (4.45)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln S_i - \sum \theta_j \left(\frac{\tau_{ij}}{s_j}\right)\right) \quad (4.46)$$

$$j_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4.47)$$

$$l_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4.48)$$

$$S_i = \sum_L \theta_i \tau_{ji} \quad (4.49)$$

CAPITULO V

COMPARACIÓN DE METODOS.

5.1. Comparación del método de UNIQUAC con la ecuación de estado PRSV en combinación con la regla de mezclado de Wong-Sandler.

En este trabajo se ha querido mostrar cómo es posible utilizar las ecuaciones de estado cúbicas para el cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes y obtener resultados que al comparar con un método para el coeficiente de actividad podamos concluir con cual se obtienen mejores resultados.

Los criterios de comparación:

- ERROR ASOLUTO PROMEDIO EN LA PRESION
- ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA TEMPERATURA
- ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA COMPOSICIÓN

Los sistemas seccionados para analizar son los sistemas que contengan Acetona-Agua, en este caso se encontraron 1 ternario que se trabajo a temperatura constante y 2 ternarios que trabajan a presión constante los cuales se analizan los distintos binarios correspondientes para cada sistema ternario estos sistemas son no ideales, los cuales presentan desviaciones tanto positivas como negativas.

Además de que se analizan los binarios principales (acetona –agua) a distintas temperaturas en el caso de los sistemas sometidos a temperatura constante y de igual manera a sistema a diferentes presiones.

La comparación de estos sistemas se da por medio de la ecuación de estado de PRSV en combinación con la regla de mezclado de Wong-Sandler y el método de UNIQUAC.

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

En la tabla (5.1) primero encontramos los datos de referencias para binarios acetona-agua para los sistemas a distintas temperaturas y en la tabla (5.2) para los datos de referencia de los sistemas binarios acetona-agua a diferentes presiones.

TABLA 5.1. Referencias de los sistemas binarios Acetona-Agua a diferentes Temperaturas.

No.	TEMPERATURA °C	NP	REVISTA	AUTOR	AÑO
1	15	13	HWAHAK KONGHAK	RHIM J.M., PARK S.S., LEE H.O.	1974
2	25	13	HWAHAK KONGHAK	RHIM J.M., PARK S.S., LEE H.O.	1974
3	25	15	J.PHYS.CHEM.	BEARE W.G, MC VICAR, FERGUSON	1930
4	25	11	J. PHYS.CHEM.	TAYLOR,	1900
5	25	15	HUANDONG H.XUEYUAN X.	WANG K.,TANG D., HU Y HUANDONG	1982
6	30	5	BRAS.TECNOL..	D'AVILA S.G., COTRIM M.L.	1973
7	30	11	J. PHYS.CHEM.	TAYLOR,	1900
8	35	21	Z..PHYS.CHEM. (LEIPZING)	LIEBERWIRTH I., SHUBERTH H.,	1979
9	35	15	KOGYO KAGAKU ZASSHI	SHONO H., KANAZAWA N..	1969
10	35	13	HWAHAK KONGHAK	RHIM J.M., PARK S.S., LEE H.O.	1974
11	35	5	REV. BRAS. TECNOL.	D'AVILA S.G., COTRIM M.L.	1973
12	45	11	J. PHYS. CHEM.	TAYLOR,	1900
13	45	13	HWAHAK KONGHAK	RHIM J.M., PARK S.S., LEE H.O.	1974
14	45	15	HUADONG H. XUEYUAN X.	WANG K., TANG D., HU Y HUADONG	1982
15	50	17	J.CHEM.ENG.DATA	CHAUDHRY,VAN NESS H.,ABBOTT	1980
16	50	23	J.CHEM.ENG.DATA	LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABOTT	1981
17	50	15	HUANDONG H.XUEYUAN X.	WANG K.,TANG D., HU Y HUANDONG	1982
18	55	15	HUANDONG H.XUEYUAN X.	WANG K.,TANG D., HU Y HUANDONG	1982
19	60	11	J. PHYS. CHEM.	TAYLOR,	1900
20	100	22	CHEM.ENG.PROGR.SYMP. SER	GRISWOLD J.,WONG S.Y.,	1952

TABLA 5.2. Referencias de los sistemas binarios Acetona-Agua a diferentes presiones.

No.	PRESION (mmhg)	NP	REVISTA	AUTOR	AÑO
1	200	12	IND.ENG.CHEM.	OTHMER D.F., BENENETI R.F.	1945
2	350	12	IND.ENG.CHEM.	OTHMER D.F., BENENETI R.F.	1945
3	500	14	IND.ENG.CHEM.	OTHMER D.F., BENENETI R.F.	1945
4	726.2	10	J.CHEM.EDUC.	BENNETT G.W.	1929
5	760	10	J.PHYS.CHEM.	ERNST R.C.,LITKENHOUS E.E., SPANYER J.W.,	1932
6	760	10	IND.ENG.CHEM.	OTHMER D.F., MORLEY F.R.	1946
7	760	35	FLUID PHSE EQUILIBRIA.	PODEDNOVA J., WICHTERLE I.,	1984
8	760	15	J.CHEM.ENG.JPN.	KATO M., SATO T., KONISHI, HIRATA M.	1971
9	760	13	J.CHEM.ENG.JPN.	KATO M., SATO T., KONISHI, HIRATA M.	1971
10	760	5	REV..INST.FR.PET.	CHOFFE B., ASSELINEAU L.	1956
11	760	13	IND.ENG.CHEM.	OTHMER.,CHUDGAR M.M., LEVY S.L.	1952
12	760	11	ING.ENG.CHEM	OTHMER D.F., BENENATI R.F.	1945
13	760	19	KAGAKU KOGAKU	KOJIMA K.,TOCHIGI K. SEKI K.	1968
14	760	27	IND.ENG.CHEM, CHEM.ENG.DATA	EDULJEE H.E., RAD	1958
15	760	9	DIST.EQ.DATA N.Y. REINHOLD P.C.	CHU J.C., GETTY R.J., BRENNECKE, PAUL P.	1950
16	760	21	IND.ENG.CHEM.	BRUNJES A.S., BOGART M.J.P.	1943
17	760	13	J.APPL.BIOTECH.	VERHOEYE L., SCHEPPER H. DE J.	1973
18	760	13	IND.ENG.CHEM.	YORK R., HOLMES R.C.	1942
19	760	13	CHEM.ENG.	UCHIDA, OGAWA, HIRATA, SHIMADA,	1953
20	760	13	REC.TRAV.CHIM.PAYS-BAS	REINDERS W., DE MINJER C.H.	1947
21	1277	10	IND.ENG.CHEM.	OTHMER D.F., MORLEY F.R.,	1946
22	2570	11	IND.ENG.CHEM.	OTHMER D.F., MORLEY F.R.	1946
23	2585.7	12	IND.ENG.CHE.	OTHMER D.F., CHUDGAR M.M. S.L.,LEVY	1952

En la tabla (5.3), muestra los datos de referencia para el ternario sometido a temperatura constante, y los binarios que lo constituyen. Los datos de referencia para los ternarios a presión constante y los binarios que lo constituyen se muestran en la tabla (5.4 y 5.5).

TABLA 5.3. Referencias del sistema ternario seleccionado y binarios correspondientes que contienen Acetona-Agua a temperatura constante.

SISTEMA TERNARIO ACETONA-AGUA-1,4-DIOXANO					
No	TEMPERATURA °C	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	50	80	LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M.	J.CHEM.ENG.DATA	1981
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO ACETONA - AGUA					
No	TEMPERATURA °C	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	50	17	CHAUDRY M.M., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M.	J.CHEM.ENG.DATA	1980
2	50	23	LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M.	J.CHEM.ENG.DATA	1981
3	50	15	WANG K., TANG D., HU Y.,	HUANDONG HUANDONG XUEYUAN	1982
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO ACETONA - 1-4-DIOXANO					
No	TEMPERATURA °C	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	50	47	GOVINDAN A.P., VARMA Y.B.G.	J.CHEM.THERMODYN	1984
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO AGUA - 1-4-DIOXANO					
No	TEMPERATURA °C	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	50	34	LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M.	J.CHEM.ENG. DATA	1981
2	50	20	BALCAZAR-ORTIZ A.M., PATEL R.B.	J.CHEM.ENG. DATA	1979
3	50	11	HOVORKA F., SCHAEFER R.A.,	J.AM.CHEM.SOC.	1936
4	50	17	KORTUEM G., VALENT V.	BER.BUNSENGES.PHYS.CHE M	1977

TABLA 5.4. Referencias del sistema ternario seleccionado y binarios correspondientes que contienen Acetona-Agua a presión constante.

DATOS DEL SISTEMA TERNARIO ISOBARICO (1).

SISTEMA TERNARIO ACETONA-1-BUTANOL-AGUA					
No .	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	36	ERNEST R.C.,LITKENHOUSE E.E., SPANYER J.W.	J.PHYS.CHEM.	1932
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO ACETONA - AGUA					
No .	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	15	KATO M.,SATO T.,KONISHI H., HIRATA M.	J.CHEM.ENG.JPN.	1971
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO ACETONA - 1-BUTANOL					
No .	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	9	ERNEST R.C.,LITKENHOUS E.E.,SPANYER J.W.	J.PHYS.CHEM	1932
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO AGUA-1-BUTANOL					
No .	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	10	KATO M.,SATO T.,KONISHI H., HIRATA M.	J.CHEM.ENG.JPN.	1971

TABLA 5.5. Referencias del sistema ternario seleccionado y binarios correspondientes que contienen Acetona-Agua a presión constante.

SISTEMA TERNARIO ACETONA-METANOL-AGUA					
No.	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	36	KATO M.,SATO T.,KONISHI H., HIRATA M.	J.CHEM.ENG.JPN.	1971
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO ACETONA – AGUA					
No.	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	15	KATO M.,SATO T.,KONISHI H., HIRATA M.	J.CHEM.ENG.JPN.	1971
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO ACETONA – METANOL					
No.	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	13	KATO M.,SATO T.,KONISHI H., HIRATA M.	J.CHEM.ENG.JPN.	1971
SISTEMA BINARIO DERIVADO DEL TERNARIO AGUA- METANOL					
No.	PRESION mmHg	NP	AUTOR	REVISTA	AÑO
1	760	21	KOJIMA K.,TOCHIGI K.,SEKI H., WATASE R.	KAGAKU KOGAKU	1968

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

Lo que se muestra en las tablas (5.6, 5.7, 5.8 y 5.9), son los datos experimentales que se toman de las referencias mencionadas para el ternario a temperatura constante y sus respectivos binarios, en donde solo mostraremos los datos del ternario a temperatura constante. Estos resultados son obtenidos de bibliografía que es un banco de datos (J.Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey-Nies Chemistry data series “Vapor-liquid equilibrium data collections ketones systems”).

5.6. DATOS EXPERIMENTALES DEL TERNARIO A TEMPERATURA CONSTANTE.

ACETONA-1,4-DIOXANE-AGUA (ISOTHERMAL: 50 C)						
COMP 3, NP 80, SISTEMA 1						
2, 1						
CONCENTRACIÓN 0.3333333333D0			TEMPERATURA 50.00			
PC	TC			A	B	C
46.35	508.1	0.30667	-0.00888	7.11714	1210.595	229.664
51.39	587.95	0.28806	-0.02643	7.43155	1554.679	240.337
218.00	647.28	0.12606	0.01989	8.07131	1730.630	233.426
PARAMETROS						
(1,1)	0.0		0.0			
(1,2)	0.00000E+00		0.00000E-00			
(1,3)	0.00000E+00		0.00000E-00			
(2,1)	0.00000E+00		0.00000E-00			
(2,2)	0.0		0.0			
(2,3)	0.00000E+00		0.00000E-00			
(3,1)	0.00000E+00		0.00000E-00			
(3,2)	0.00000E+00		0.00000E-00			
(3,3)	0.0					
P - X DATA: LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M., J.CHEM.ENG.DATA 26, 178 (1981).						

PRESION (mmHg)	X1	Y1	X2	Y2
613.78,	1.0000,	0.0000,	0.0000,	0.0000
388.94,	0.4750,	0.4765,	0.0000,	0.0000
388.98,	0.4507,	0.4521,	0.0000,	0.0000
386.94,	0.4260,	0.4273,	0.0000,	0.0000
384.32,	0.4014,	0.4026,	0.0000,	0.0000
381.07,	0.3764,	0.3775,	0.0000,	0.0000
377.45,	0.3512,	0.3522,	0.0000,	0.0000
373.57,	0.3260,	0.3270,	0.0000,	0.0000
369.77,	0.3009,	0.3018,	0.0000,	0.0000
117.74,	0.0000,	1.0000,	0.0000,	0.0000
388.86,	0.4748,	0.4754,	0.0000,	0.0000
388.74,	0.4495,	0.4501,	0.0000,	0.0000
386.71,	0.4246,	0.4251,	0.0000,	0.0000
383.70,	0.3997,	0.4002,	0.0000,	0.0000
380.31,	0.3748,	0.3753,	0.0000,	0.0000
376.55,	0.3499,	0.3503,	0.0000,	0.0000
372.78,	0.3248,	0.3252,	0.0000,	0.0000
369.09,	0.2999,	0.3002,	0.0000,	0.0000
208.11,	0.0510,	0.4746,	0.0000,	0.0000
244.97,	0.1008,	0.4498,	0.0000,	0.0000

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

277.41,	0.1505,	0.4249,	0.0000,	0.0000
306.92,	0.2002,	0.4000,	0.0000,	0.0000
334.72,	0.2515,	0.3744,	0.0000,	0.0000
359.83,	0.3016,	0.3493,	0.0000,	0.0000
383.41,	0.3519,	0.3242,	0.0000,	0.0000
405.12,	0.4016,	0.2993,	0.0000,	0.0000
200.21,	0.0500,	0.6330,	0.0000,	0.0000
232.45,	0.1006,	0.5993,	0.0000,	0.0000
265.40,	0.1568,	0.5619,	0.0000,	0.0000
292.74,	0.2073,	0.5282,	0.0000,	0.0000
318.63,	0.2581,	0.4943,	0.0000,	0.0000
342.36,	0.3073,	0.4615,	0.0000,	0.0000
365.39,	0.3570,	0.4248,	0.0000,	0.0000
386.94,	0.4059,	0.3959,	0.0000,	0.0000
503.01,	0.4732,	0.0503,	0.0000,	0.0000
476.91,	0.4484,	0.1003,	0.0000,	0.0000
452.02,	0.4235,	0.1503,	0.0000,	0.0000
429.19,	0.3987,	0.2003,	0.0000,	0.0000
407.56,	0.3739,	0.2500,	0.0000,	0.0000
386.90,	0.3490,	0.3001,	0.0000,	0.0000
367.44,	0.3242,	0.3500,	0.0000,	0.0000
348.88,	0.2993,	0.4000,	0.0000,	0.0000
467.63,	0.3168,	0.0506,	0.0000,	0.0000
436.16,	0.3001,	0.1010,	0.0000,	0.0000
408.15,	0.2833,	0.1516,	0.0000,	0.0000
383.33,	0.2667,	0.2016,	0.0000,	0.0000
361.25,	0.2501,	0.2515,	0.0000,	0.0000
341.10,	0.2334,	0.3017,	0.0000,	0.0000
322.88,	0.2168,	0.3516,	0.0000,	0.0000
306.06,	0.2002,	0.4015,	0.0000,	0.0000
532.58,	0.6326,	0.0506,	0.0000,	0.0000
509.30,	0.5990,	0.1011,	0.0000,	0.0000
486.30,	0.5655,	0.1515,	0.0000,	0.0000
464.49,	0.5320,	0.2018,	0.0000,	0.0000
440.55,	0.4943,	0.2584,	0.0000,	0.0000
417.53,	0.4570,	0.3144,	0.0000,	0.0000
403.02,	0.4332,	0.3502,	0.0000,	0.0000
382.92,	0.3999,	0.4002,	0.0000,	0.0000
457.36,	0.5900,	0.2944,	0.0000,	0.0000
452.32,	0.5526,	0.2765,	0.0000,	0.0000
447.02,	0.5156,	0.2581,	0.0000,	0.0000
441.49,	0.4793,	0.2400,	0.0000,	0.0000
436.20,	0.4433,	0.2220,	0.0000,	0.0000
430.97,	0.4081,	0.2043,	0.0000,	0.0000
426.02,	0.3734,	0.1869,	0.0000,	0.0000
315.06,	0.3166,	0.6344,	0.0000,	0.0000
317.76,	0.3002,	0.6015,	0.0000,	0.0000
317.88,	0.2838,	0.5686,	0.0000,	0.0000
316.50,	0.2672,	0.5352,	0.0000,	0.0000
314.63,	0.2504,	0.5016,	0.0000,	0.0000
313.14,	0.2400,	0.4810,	0.0000,	0.0000
309.59,	0.2165,	0.4337,	0.0000,	0.0000
306.48,	0.1991,	0.3989,	0.0000,	0.0000
92.32,	0.0000,	0.0000,	0.0000,	0.0000
217.73,	0.0497,	0.3175,	0.0000,	0.0000
265.75,	0.1032,	0.2997,	0.0000,	0.0000
302.30,	0.1516,	0.2835,	0.0000,	0.0000

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

333.93, 0.2004, 0.2672, 0.0000, 0.0000
 361.74, 0.2495, 0.2508, 0.0000, 0.0000
 386.36, 0.2988, 0.2343, 0.0000, 0.0000
 408.95, 0.3487, 0.2177, 0.0000, 0.0000
 429.44 0.3983, 0.2011, 0.0000, 0.0000

5.7. DATOS EXPERIMENTALES DEL BINARIO ACETONA-AGUA A TEMPERATURA CONSTANTE.

ACETONE- WATER (ISOTHERMAL: 50 C) P IN " mm Hg "						
323.15		-0.008880			-0.066350	
23,2						
A	B	C	Tc	Pc		
7.11766	1210.595	229.664	508.10	46.3459	0.30667	0
8.07221	1730.630	233.426	647.286	218.00	0.34380	0
P-X DATA: LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M., J.CHEM.ENG.DATA 26,178 (1981) .						

PRESION (mmHg)	X1	Y1
92.35,	0.0000,	0.0000
244.70,	0.0347,	0.0000
313.38,	0.0598,	0.0000
387.27,	0.1024,	0.0000
435.34,	0.1518,	0.0000
464.27,	0.2025,	0.0000
483.21,	0.3028,	0.0000
496.42,	0.3522,	0.0000
507.09,	0.4018,	0.0000
516.06,	0.4519,	0.0000
524.29,	0.4637,	0.0000
526.15,	0.5017,	0.0000
534.16,	0.5169,	0.0000
542.28,	0.5706,	0.0000
550.60,	0.6248,	0.0000
559.36,	0.6769,	0.0000
569.01,	0.7371,	0.0000
578.88,	0.7930,	0.0000
589.37,	0.8497,	0.0000
598.53,	0.9003,	0.0000
606.94,	0.9502,	0.0000
613.72,	1.0000,	0.0000
738.1884	-132.8126	0.00

5.8. DATOS EXPERIMENTALES DEL BINARIO ACETONA-1,4-DIOXANO A TEMPERATURA CONSTANTE.

ACETONE- 1-4DIOXANO (ISOTHERMAL: 50 C) P IN " mm Hg "						
323.15		-0.008880		-0.026430		
47,2						
A	B	C	Tc	Pc		
7.11714	1210.595	229.664	508.10	46.3459	0.30667	0
6.99515	1202.290	226.254	587.95	51.3999	0.28800	0
P-X DATA: LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M., J.CHEM.ENG.DATA 26,178(1981).						

PRESSION (mmHg)	X1	Y1
117.62,	0.0000,	0.0000
138.39,	0.0293,	0.0000
154.09,	0.0515,	0.0000
155.73,	0.0552,	0.0000
184.77,	0.1010,	0.0000
186.82,	0.1043,	0.0000
210.67,	0.1452,	0.0000
215.78,	0.1547,	0.0000
236.49,	0.1917,	0.0000
244.57,	0.2074,	0.0000
261.89,	0.2399,	0.0000
270.02,	0.2566,	0.0000
286.05,	0.2877,	0.0000
294.98,	0.3060,	0.0000
309.85,	0.3365,	0.0000
318.66,	0.3550,	0.0000
333.17,	0.3852,	0.0000
342.14,	0.4046,	0.0000
356.13,	0.4343,	0.0000
363.53,	0.4506,	0.0000
364.81,	0.4546,	0.0000
364.91,	0.4533,	0.0000
379.13,	0.4844,	0.0000
386.35,	0.5005,	0.0000
387.61,	0.5030,	0.0000
387.84,	0.5051,	0.0000
407.24,	0.5460,	0.0000
408.99,	0.5504,	0.0000
410.77,	0.5556,	0.0000
431.56,	0.6009,	0.0000
433.53,	0.6062,	0.0000
453.92,	0.6507,	0.0000
456.00,	0.6564,	0.0000
476.28,	0.7007,	0.0000
478.61,	0.7065,	0.0000
497.73,	0.7487,	0.0000
498.58,	0.7502,	0.0000
520.35,	0.7985,	0.0000
521.04,	0.8000,	0.0000
543.08,	0.8481,	0.0000

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

543.78, 0.8496, 0.0000
 566.26, 0.8984, 0.0000
 576.73, 0.8998, 0.0000
 589.98, 0.9488, 0.0000
 589.78, 0.9493, 0.0000
 601.96, 0.9750, 0.0000
 613.75, 1.0000, 0.0000
 -245.2670, 381.6732, 0.0000

5.9. DATOS EXPERIMENTALES DEL BINARIO AGUA-1,4-DIOXANO A TEMPERATURA CONSTANTE.

AGUA- 1-4DIOXANO (ISOTHERMAL: 50 C) P IN " mm Hg "						
323.15		-0.008880		-0.026430		
44,2						
A	B	C	Tc	Pc		
8.07131	1730.630	233.426	508.10	46.3459	0.30667	0
7.43155	1554.679	240.337	587.95	51.3999	0.28800	0
P-X DATA: LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M., J.CHEM.ENG.DATA 26,178 (1981) .						

PRESION (mmHg)	X1	Y1
117.62,	0.0000,	0.0000
137.29,	0.0505,	0.0000
154.99,	0.1410,	0.0000
161.33,	0.2211,	0.0000
163.37,	0.2688,	0.0000
164.23,	0.2994,	0.0000
164.32,	0.3016,	0.0000
165.07,	0.3499,	0.0000
165.05,	0.3517,	0.0000
165.38,	0.4016,	0.0000
165.38,	0.4082,	0.0000
165.42,	0.4512,	0.0000
165.35,	0.4656,	0.0000
165.02,	0.4978,	0.0000
164.84,	0.4985,	0.0000
165.28,	0.5005,	0.0000
165.09,	0.5239,	0.0000
164.77,	0.5477,	0.0000
164.67,	0.5481,	0.0000
164.01,	0.5978,	0.0000
163.99,	0.5979,	0.0000
163.12,	0.6478,	0.0000
163.03,	0.6481,	0.0000
161.62,	0.6980,	0.0000
161.56,	0.6981,	0.0000
159.19,	0.7478,	0.0000
159.23,	0.7483,	0.0000

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

155.40,	0.7979,	0.0000
155.42,	0.7986,	0.0000
149.35,	0.8481,	0.0000
149.31,	0.8482,	0.0000
139.08,	0.8987,	0.0000
122.01,	0.9492,	0.0000
92.54,	1.0000,	0.0000
-410.2862,	1346.9652,	0.0000

5.2. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

RESULTADOS: BINARIO ACETONA-AGUA

En la tabla (5.10) tenemos los resultados del binario isotérmico acetona-agua a diferentes temperaturas, nos muestra el error absoluto en la presión (error máximo y error promedio).

TABLA 5.10. ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA PRESION DE LOS SISTEMA BINARIOS ISOTÉRMICOS (ACETONA-AGUA).

No	T(°C)	ERROR PROMEDIO. METODO DE UNIQAC (mmHg)	ERROR MÁXIMO METODO DE UNIQAC(mmHg)	ERROR PROMEDIO METODO DE WONG-SANDLER (mmHg)	ERROR MAXIMO METODO DE WONG-SANDLER(mmHg)
1	15	1.41	3.02	0.48	1.73
2	25	2.17	8.93	2.12	9.60
3	25	4.79	9.02	1.09	3.05
4	25	3.96	8.34	1.06	2.11
5	25	1.61	3.34	0.51	1.13
6	30	1.1	1.48	0.61	1.90
7	30	6.62	11.84	1.29	3.72
8	35	4.64	13.93	0.012	0.042
9	35	1.44	4.03	0.64	1.36
10	35	2.28	4.88	0.81	3.50
11	35	1.55	2.96	0.31	0.55
12	45	8.39	14.5	1.75	6.94
13	45	1.98	5.92	1.94	5.34
14	45	1.15	4.54	0.99	2.27
15	50	1.54	3.18	0.55	1.34
16	50	1.43	3.84	2.07	6.91
17	50	1.39	5.64	1.33	3.15
18	55	1.27	5.72	1.20	3.34
19	60	10.75	18.95	2.62	6.56
20	100	31.38	113.2	30.8	87.4

NOTA:

Para poder entender que es lo que se hace en la tabla (5.10) y como se calculan los resultados, debemos mencionar que se tomo de la tesis (Predicción del equilibrio L-V en sistemas aromáticos-alcohol) para la ecuación de estado en combinación de la regla de mezclado de Wong-Sandler, para el método de UNIQAC se toma las reportadas en los datos experimentales. Como podemos ver son los sistemas binarios principales acetona-agua a diferentes temperaturas, en los cuales se calculan primero a partir de estos datos experimentales se calculan con los métodos mencionados, y así poder realizar una comparación. Además de que el orden que se lleva va de acuerdo a los datos de referencia en la tabla 5.1.

"FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA"

A continuación se muestra un ejemplo de cómo se calculan los resultados del binario a diferentes temperaturas:

ACETONE- WATER (ISOTHERMAL:35.0 C) P IN " mm Hg "

ISOTHERM: 308.15 K
EQUATION OF STATE USED: PRSV EOS

COMPONENT (1) PC= 46.3459 TC= 508.1000 OM= 0.306670 XK=-0.008880
COMPONENT (2) PC= 218.0080 TC= 647.2860 OM= 0.343800 XK=-0.066350

COMPONENT (1) AA= 7.1177 BA=1210.5950 CA= 229.6640 PF= 0.000000
COMPONENT (2) AA= 8.0722 BA=1730.6300 CA= 233.4260 PF= 0.000000

COMPONENT (1) A = 23.9249 B = 0.0700 KK= 0.820200
COMPONENT (2) A = 9.4299 B = 0.0190 KK= 0.871607

K(1) = 3.06346506E+01
K(2) = 3.72437409E+01
K(3) = 1.47542452E-01

W O N G - S A N D L E R MIXING RULE

P-X DATA: LIEBERWIRTH I., CHUBERTHH., Z.PHYS.CHEM. (LEIPZING) 260, 669 (1979).

PEX	X1	YEX1	PCAL	ERRP	ERR%	Y1CALC	ERRY1
5.63	0.00000	0.00000	5.624	-0.002	-0.033	0.000	0.00000
18.33	0.05000	0.70600	18.560	0.228	1.246	0.710	0.00389
26.68	0.10000	0.81600	26.251	-0.427	-1.602	0.802	-0.01404
31.02	0.15000	0.84400	30.895	-0.129	-0.416	0.836	-0.00763
33.74	0.20000	0.85900	33.749	0.005	0.015	0.854	-0.00549
35.41	0.25000	0.87100	35.544	0.134	0.378	0.863	-0.00763
36.58	0.30000	0.87800	36.716	0.132	0.362	0.870	-0.00834
37.38	0.35000	0.88200	37.529	0.145	0.388	0.874	-0.00790
37.98	0.40000	0.88500	38.144	0.161	0.423	0.878	-0.00740
38.53	0.45000	0.88800	38.665	0.135	0.349	0.881	-0.00725
39.09	0.50000	0.89200	39.155	0.065	0.166	0.884	-0.00807
39.73	0.55000	0.89700	39.656	-0.074	-0.187	0.887	-0.00952
40.34	0.60000	0.90100	40.194	-0.149	-0.369	0.892	-0.00934
40.98	0.65000	0.90700	40.787	-0.196	-0.479	0.897	-0.01023
41.65	0.70000	0.91300	41.444	-0.206	-0.495	0.903	-0.00988
42.33	0.75000	0.92000	42.169	-0.161	-0.380	0.911	-0.00890
43.05	0.80000	0.92900	42.962	-0.088	-0.205	0.921	-0.00781
43.82	0.85000	0.93900	43.814	-0.009	-0.020	0.934	-0.00496
44.69	0.90000	0.95300	44.711	0.021	0.047	0.951	-0.00249
45.61	0.95000	0.97200	45.622	0.012	0.027	0.972	-0.00013
46.54	1.00000	1.00000	46.498	-0.044	-0.096	1.000	0.00000

NP= 21

DEV =-2.134400E-2 ABS DEV= 1.201808E-1 MAX= 4.27255E-1 RMS= 1.54444E-1
DEV% =-4.192616E-2 ABS DEV%= 3.657359E-1 MAX= 1.60154E+0 RMS= 5.29510E-1
DEVY =-6.338225E-3 ABS DEVY= 6.708463E-3 MAX= 1.40438E-2 RMS= 7.60354E-3
DEVY%=-7.099414E-1 ABS DEVY%=7.623830E-1 MAX= 1.72106E+0 RMS= 8.66751E-1

En la tabla (5.10) se pone en negro el resultado obtenido del ejemplo anterior de la corrida para el binario acetona-agua. De esta manera se realiza para los demás binarios a las diferentes temperaturas.

Como podemos damos cuenta los resultados de los diferentes sistemas que aunque están a la misma presión nunca van a ser los mismos ya que de acuerdo a sus datos de origen son diferentes como sus parámetros de interacción etc.

En la tabla (5.11) tenemos los resultados del binario acetona-agua a diferentes presiones, los resultados se obtienen de igual manera a los obtenidos como a temperatura constante que se muestra anteriormente, solo que estos son a diferentes presiones.

TABLA 5.11. ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA TEMPERATURA DE LOS SISTEMA BINARIOS A DIFERENTES PRESIONES (ACETONA-AGUA).

No	P mmHg	ERROR PROMEDIO. METODO DE UNIQAC (°C)	ERROR MÁXIMO METODO DE UNIQAC (°C)	ERROR PROMEDIO METODO DE WONG- SANDLER (°C)	ERROR MAXIMO METODO DE WONG- SANDLER (°C)
1	200	0.61	2.08	0.35	1.14
2	350	0.56	1.4	0.32	1.10
3	500	0.46	1.36	0.41	0.85
4	726.2	7.38	14.2	0.56	2.52
5	760	0.58	1.43	0.41	1.07
6	760	0.48	0.96	0.46	1.70
7	760	2.17	9.11	0.21	0.88
8	760	0.57	2.30	0.56	1.97
9	760	0.27	1.41	0.26	0.62
10	760	0.10	0.24	0.003	0.01
11	760	0.92	3.34	1.24	11.3
12	760	0.81	3.13	0.75	2.34
13	760	0.22	1.37	0.22	0.75
14	760	0.42	1.49	0.57	1.63
15	760	0.77	1.70	0.44	1.28
16	760	0.65	1.99	0.36	1.01
17	760	0.22	0.54	0.17	0.55
18	760	3.57	6.41	1.92	6.77
19	760	0.73	2.13	0.08	0.18
20	760	1.59	3.49	0.68	1.82
21	1277	1.78	3.74	0.66	1.16
22	2570	1.70	2.97	0.58	1.11
23	2585.7	1.04	2.91	1.22	2.32

NOTA: Para poder entender que es lo que se hace en la tabla (5.11) y como se calculan los resultados, debemos mencionar que se tomo de la tesis (Predicción del equilibrio L-V en sistemas aromáticos-alcohol) para la ecuación de estado en combinación de la regla de mezclado de Wong-Sandler, para el método de UNIQUAC se toma las reportadas en los datos experimentales. Como podemos ver son los sistemas binarios principales acetona-agua a diferentes temperaturas, en los cuales se calculan primero a partir de estos datos experimentales se calculan con los métodos mencionados, y así poder realizar una comparación. Además de que el orden que se lleva va de acuerdo a los datos de referencia en la tabla 5.2.

En la tabla (5.12) encontramos los resultados del error absoluto en la composición, para lo binarios a diferentes temperaturas no se pone la tabla del error absoluto en la composición ya que muchos datos no son reportados en los datos experimentales entonces no hay con que comparar por eso se desecha esta tabla.

TABLA 5.12. ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA COMPOSICION DE LOS SISTEMA BINARIOS A PRESION CONSTANTE (ACETONA-AGUA).

No	PRESION mmHg	ERROR PROMEDIO. METODO DE UNIQUAC (Δy)	ERROR MÁXIMO METODO DE UNIQUAC (Δy)	ERROR PROMEDIO METODO DE WONG-SANDLER (Δy)	ERROR MAXIMO METODO DE WONG-SANDLER (Δy)
1	200	0.020	0.055	0.013	0.044
2	350	0.010	0.025	0.011	0.043
3	500	0.009	0.049	0.010	0.050
4	726.2	0.078	0.172	0.034	0.096
5	760				
6	760	0.012	0.026	0.018	0.051
7	760	0.045	0.155	0.008	0.026
8	760				
9	760	0.006	0.023	0.007	0.017
10	760	0.003	0.005	0.005	0.010
11	760	0.014	0.050	0.030	0.30
12	760	0.016	0.042	0.016	0.032
13	760	0.003	0.020	0.006	0.013
14	760	0.013	0.038	0.015	0.047
15	760	0.009	0.018	0.012	0.024
16	760	0.009	0.029	0.011	0.029
17	760	0.004	0.012	0.002	0.007
18	760	0.038	0.086	0.017	0.038
19	760	0.024	0.068	0.023	0.045
20	760	0.021	0.043	0.071	0.155
21	1277	0.028	0.058	0.026	0.035
22	2570	0.031	0.058	0.025	0.047
23	2585.7	0.016	0.056	0.017	0.072

En la tabla donde encontramos que no se encuentra ningún dato es por que no están reportados de origen.

RESULTADOS: TERNARIOS.

Los resultados para los ternarios elegidos para comparar con la ecuación de Wong-Sandler y el modelo de coeficiente de actividad antes mencionado se encuentran en las tablas (5.13, 5.14 y 5.15).

Debemos mencionar la importancia que tiene entender bien cuál método es más apropiado, decimos que esto se logra cuando encontramos el error más pequeño al comparar con los datos experimentales en los sistemas ternarios que cuentan con el binario acetona-agua que es el que nos importa.

En la tabla 5.13 se encuentra el ternario a temperatura constante la cual es 50°C, además de sus binarios correspondientes, muestra el error absoluto en la presión, la tabla nos muestra el error promedio y el error máximo.

En la tabla 5.14 y 5.15 se encuentran los ternarios a presión constante la cual es de 760 mmHg, con sus binarios correspondientes, en estas tablas se da el error absoluto en la temperatura, igualmente nos muestra el error máximo y error promedio.

TABLA 5.13. ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA PRESION DEL SISTEMA TERNARIO A PRESION CONSTANTE ACETONA-AGUA-1,4-DIOXANO

SISTEMA	T(°C)	METODO DE UNIQUAC		METODO DE WONG-SANDLER	
		Error Prom. (mmHg)	Error max. (mmHg)	Error Prom. (mmHg)	Error Max. (mmHg)
Acetona-agua	50	1.54	3.18	0.072	0.178
Aceto-1,4-Dioxano	50	0.25	0.64	0.056	1.301
Agua-1,4-Dioxano	50	1.32	8.0	0.025	0.214
Ternario	50	1.38	3.61	0.776	1.520

TABLA 5.14. ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA TEMPERATURA DEL SISTEMA TERNARIO A TEMPERATURA CONSTANTE ACETONA-AGUA-METANOL .

SISTEMA	P(mmHg)	METODO DE UNIQUAC		METODO DE WONG-SANDLER	
		Error Prom. (°C)	Error max. (°C)	Error Prom. (°C)	Error Max. (°C)
Acetona-agua	760	0.570	2.300	0.951	2.613
Acetona-Metanol	760	0.010	0.030	0.011	0.003
Agua- Metanol	760	0.130	0.250	0.045	0.118
Ternario	760	0.135	0.322	0.189	0.965

TABLA 5.15. ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA TEMPERATURA DEL SISTEMA TERNARIO A PRESION CONSTANTE ACETONA-AGUA-1-BUTANOL.

SISTEMA	P(mmHg)	METODO DE UNQUAC		METODO DE WONG-SANDLER	
		Error Prom. (°C)	Error max. (°C)	Error Prom. (°C)	Error Max. (°C)
Acetona-agua	760	0.57	2.30	0.951	2.613
Acetona-1-Butanol	760	0.21	0.53	0.181	0.271
Agua- 1-Butanol	760	0.21	0.5	0.256	0.72
Ternario	760	0.35	2.02	0.805	2.02

La manera como se calcula el ternario, se da en la tabla (5.16), de lo cual decimos que lo primero que se hace y tomando en cuenta el hecho de que se calcularon los binarios correspondientes al ternario, después de calcular los binarios no solo obtenemos el error promedio y máximo si no también el programa al interactuar, obtenemos parámetros de interacción de los cuales de origen no encontramos.

Con esto obtenemos lo que esperado, la esencia del trabajo que es el predecir los parámetros de interacción, los cuales se muestran de color negro en la tabla (5.16).

TABLA 5.16. Ejemplo de los resultado del ternario a temperatura constante.

ACETONA-1,4-DIOXANE-AGUA (ISOTHERMAL: 50 C)

C(1) PC=46.35 TC=508.10 OM=.30667 XK=-0.00888 AA= 7.11714 BA=1210.60 CA=229.664
 C(2) PC=51.39 TC=587.95 OM=.28800 XK=-0.02643 AA= 7.43155 BA=1554.68 CA=240.337
 C(3) PC=218.0 TC=647.28 OM=.34386 XK=-0.06635 AA= 8.07131 BA=1730.63 CA=233.426

INTERACTION PARAMETERS

```

INDM= 0 K( 1, 1)= 0.00000E+00 K3= 0.00000E+00
INDM= 7 K( 1, 2)= -4.03724E+00 K3= -1.21315E-02
INDM= 7 K( 1, 3)= 4.47848E+01 K3= -1.31196E-01
INDM= 7 K( 2, 1)= 1.47405E+01 K3= -1.21315E-02
INDM= 0 K( 2, 2)= 0.00000E+00 K3= 0.00000E+00
INDM= 7 K( 2, 3)= 4.39716E+01 K3= 2.29409E-01
INDM= 7 K( 3, 1)= 7.51898E+01 K3= -1.31196E-01
INDM= 7 K( 3, 2)= 4.00062E+01 K3= 2.29409E-01
INDM= 0 K( 3, 3)= 0.00000E+00 K3= 0.00000E+00
    
```


“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

P - X DATA: LOEHE J.R., VAN NESS H.C., ABBOTT M.M., J.CHEM.ENG.DATA 26,178 (1981).

PEX	X1	X2	X3	YEX1	YEX2	PC	EP	E8	Y1C	EY1	Y2C	EY2
81.83	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	81.858	0.027	0.033	1.00	0.00	0.00	0.00
51.85	0.47	0.47	0.05	0.00	0.00	52.234	0.379	0.731	0.78	0.00	0.16	0.00
51.86	0.45	0.45	0.09	0.00	0.00	52.418	0.558	1.076	0.74	0.00	0.15	0.00
51.59	0.42	0.48	0.14	0.00	0.00	52.269	0.681	1.321	0.72	0.00	0.15	0.00
51.24	0.40	0.40	0.19	0.00	0.00	51.952	0.714	1.393	0.70	0.00	0.14	0.00
50.81	0.37	0.38	0.24	0.00	0.00	51.550	0.744	1.465	0.69	0.00	0.14	0.00
50.32	0.35	0.35	0.29	0.00	0.00	51.113	0.791	1.571	0.69	0.00	0.14	0.00
49.81	0.32	0.32	0.34	0.00	0.00	50.668	0.863	1.733	0.68	0.00	0.13	0.00
49.30	0.30	0.30	0.39	0.00	0.00	50.233	0.935	1.896	0.67	0.00	0.14	0.00
15.70	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	15.892	0.195	1.242	0.00	0.00	1.00	0.00
51.84	0.47	0.47	0.05	0.00	0.00	52.272	0.428	0.826	0.78	0.00	0.16	0.00
51.83	0.45	0.45	0.10	0.00	0.00	52.440	0.613	1.182	0.74	0.00	0.15	0.00
51.56	0.42	0.42	0.15	0.00	0.00	52.275	0.718	1.393	0.72	0.00	0.14	0.00
51.16	0.39	0.40	0.20	0.00	0.00	51.943	0.788	1.540	0.70	0.00	0.14	0.00
50.70	0.37	0.37	0.25	0.00	0.00	51.537	0.833	1.644	0.69	0.00	0.14	0.00
50.20	0.34	0.35	0.29	0.00	0.00	51.106	0.903	1.799	0.68	0.00	0.14	0.00
49.70	0.32	0.32	0.35	0.00	0.00	50.664	0.964	1.940	0.68	0.00	0.13	0.00
49.21	0.30	0.30	0.40	0.00	0.00	50.234	1.026	2.085	0.67	0.00	0.13	0.00
27.75	0.05	0.47	0.47	0.00	0.00	28.540	0.794	2.862	0.26	0.00	0.39	0.00
32.66	0.10	0.45	0.45	0.00	0.00	33.794	1.134	3.471	0.41	0.00	0.30	0.00
36.98	0.15	0.42	0.42	0.00	0.00	38.254	1.269	3.432	0.50	0.00	0.25	0.00
40.92	0.20	0.40	0.40	0.00	0.00	42.149	1.230	3.006	0.56	0.00	0.20	0.00
44.63	0.25	0.37	0.37	0.00	0.00	45.734	1.109	2.485	0.61	0.00	0.17	0.00
47.97	0.30	0.35	0.34	0.00	0.00	48.925	0.952	1.984	0.66	0.00	0.15	0.00
51.12	0.35	0.32	0.32	0.00	0.00	51.894	0.777	1.520	0.69	0.00	0.13	0.00
54.01	0.40	0.29	0.29	0.00	0.00	54.659	0.648	1.199	0.72	0.00	0.11	0.00
26.69	0.05	0.63	0.31	0.00	0.00	27.203	0.510	1.911	0.22	0.00	0.44	0.00
30.99	0.10	0.59	0.30	0.00	0.00	31.829	0.838	2.705	0.36	0.00	0.35	0.00
35.38	0.15	0.56	0.28	0.00	0.00	36.370	0.986	2.787	0.47	0.00	0.29	0.00
39.03	0.20	0.52	0.26	0.00	0.00	40.050	1.021	2.615	0.54	0.00	0.24	0.00
42.48	0.25	0.49	0.24	0.00	0.00	43.461	0.981	2.309	0.59	0.00	0.21	0.00
45.64	0.30	0.46	0.23	0.00	0.00	46.553	0.909	1.990	0.64	0.00	0.18	0.00
48.71	0.35	0.42	0.21	0.00	0.00	49.595	0.880	1.807	0.67	0.00	0.16	0.00
51.59	0.40	0.39	0.19	0.00	0.00	52.295	0.707	1.371	0.71	0.00	0.14	0.00
67.06	0.47	0.05	0.47	0.00	0.00	67.235	0.173	0.257	0.83	0.00	0.02	0.00
63.58	0.44	0.10	0.45	0.00	0.00	63.868	0.285	0.449	0.80	0.00	0.04	0.00
60.26	0.42	0.15	0.42	0.00	0.00	60.740	0.475	0.789	0.77	0.00	0.06	0.00
57.22	0.39	0.20	0.40	0.00	0.00	57.818	0.597	1.044	0.75	0.00	0.08	0.00
54.34	0.37	0.25	0.37	0.00	0.00	55.077	0.740	1.363	0.72	0.00	0.10	0.00
51.58	0.34	0.30	0.35	0.00	0.00	52.459	0.876	1.699	0.69	0.00	0.12	0.00
48.99	0.32	0.35	0.32	0.00	0.00	49.965	0.977	1.994	0.67	0.00	0.14	0.00
46.51	0.29	0.40	0.30	0.00	0.00	47.552	1.039	2.233	0.64	0.00	0.16	0.00
62.35	0.31	0.05	0.63	0.00	0.00	62.683	0.337	0.541	0.80	0.00	0.02	0.00
58.15	0.30	0.10	0.60	0.00	0.00	58.776	0.626	1.076	0.76	0.00	0.05	0.00
54.42	0.28	0.15	0.56	0.00	0.00	55.274	0.858	1.577	0.73	0.00	0.08	0.00
51.11	0.26	0.20	0.53	0.00	0.00	52.160	1.053	2.061	0.69	0.00	0.10	0.00
48.16	0.25	0.25	0.49	0.00	0.00	49.335	1.172	2.434	0.66	0.00	0.13	0.00
60.30	0.55	0.27	0.17	0.00	0.00	60.785	0.481	0.797	0.79	0.00	0.08	0.00
59.60	0.51	0.25	0.22	0.00	0.00	60.076	0.478	0.802	0.77	0.00	0.08	0.00
58.86	0.48	0.24	0.28	0.00	0.00	59.361	0.501	0.850	0.76	0.00	0.08	0.00
58.16	0.44	0.22	0.33	0.00	0.00	58.667	0.512	0.880	0.75	0.00	0.08	0.00
57.46	0.40	0.20	0.38	0.00	0.00	58.016	0.558	0.971	0.75	0.00	0.08	0.00
56.80	0.37	0.18	0.43	0.00	0.00	57.394	0.596	1.049	0.74	0.00	0.08	0.00
42.00	0.31	0.63	0.04	0.00	0.00	42.397	0.393	0.935	0.67	0.00	0.25	0.00
42.36	0.30	0.60	0.09	0.00	0.00	42.974	0.610	1.439	0.64	0.00	0.23	0.00
42.38	0.28	0.56	0.14	0.00	0.00	43.145	0.764	1.803	0.61	0.00	0.23	0.00
42.20	0.26	0.53	0.19	0.00	0.00	43.094	0.898	2.128	0.60	0.00	0.22	0.00
41.95	0.25	0.50	0.24	0.00	0.00	42.917	0.970	2.313	0.58	0.00	0.21	0.00
41.75	0.24	0.48	0.27	0.00	0.00	42.770	1.021	2.447	0.58	0.00	0.21	0.00
41.28	0.21	0.43	0.34	0.00	0.00	42.404	1.128	2.734	0.57	0.00	0.21	0.00
40.86	0.19	0.39	0.40	0.00	0.00	42.105	1.245	3.046	0.56	0.00	0.20	0.00
12.31	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	12.338	0.029	0.237	0.00	0.00	0.00	0.00
29.03	0.05	0.31	0.63	0.00	0.00	30.120	1.092	3.761	0.32	0.00	0.33	0.00
35.43	0.10	0.30	0.60	0.00	0.00	36.950	1.520	4.290	0.48	0.00	0.24	0.00
40.30	0.15	0.28	0.56	0.00	0.00	41.806	1.502	3.728	0.56	0.00	0.19	0.00
44.52	0.20	0.26	0.53	0.00	0.00	45.851	1.331	2.989	0.62	0.00	0.16	0.00
48.23	0.24	0.25	0.49	0.00	0.00	49.328	1.100	2.281	0.66	0.00	0.13	0.00

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

51.51	0.29	0.23	0.46	0.00	0.00	52.401	0.891	1.729	0.69	0.00	0.11	0.00
54.52	0.34	0.21	0.43	0.00	0.00	55.203	0.681	1.249	0.72	0.00	0.09	0.00
57.25	0.39	0.20	0.40	0.00	0.00	57.773	0.519	0.906	0.75	0.00	0.08	0.00

NP= 82

DEV =	0.7766	ABS DEV = 0.77659	RMS =	0.84168	EMAX = 1.52000
DEV%=	1.7151	ABS DEV% = 1.71515	RMS =	1.94333	EMAX%= 4.29009
DEVY1=	0.0000	ABS DEVY1= 0.00000	RMS =	0.00000	EMAX = 0.00000
DEVY2=	0.0000	ABS DEVY2= 0.00000	RMS =	0.00000	EMAX = 0.00000
DEY1%=	0.0000	ABS DEY1%= 0.00000	RMS =	0.00000	EMAX = 0.00000
DEY2%=	0.0000	ABS DEY2%= 0.00000	RMS =	0.00000	EMAX = 0.00000

Lo marcado en el ternario es el resultado que tomamos para hacer la comparación, y esto es lo que ponemos en la tabla (5.13). De esta manera, también se realizan los cálculos para los sistemas ternarios a presión constante.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Los resultados de la tabla 5.10 son del binario acetona-agua a diferentes temperaturas en éste nos muestra que los resultados se inclinan en su totalidad hacia la ecuación de estado PRSV, en combinación de la regla de mezclado de Wong-Sandler.

Los resultados que obtenidos para los binarios tanto para la ecuación de Wong-Sandler como para UNIQUAC son los esperados ya que muestran un menor error tanto en el promedio y en el máximo, al revisar los datos reportados en bibliografía observamos el Wilson, NRTL, Van Laar, los errores son muy altos debido a que tal vez los datos experimentales no son muy confiables.

En la tabla 5.11 están los resultados del binario acetona-agua a presiones diferentes, donde los resultados también se inclinan por la ecuación de estado.

Es importante mencionar que para los ternarios la importancia radica en el resultado del ternario para que podamos ver con claridad que la ecuación de estado funciona y que tanto la regla de mezclado mejora estos resultados, para así de esta manera predecir una mejora en los resultados del ternario.

En la tabla 5.12 se muestran los resultados en la composición para los binarios acetona-agua a diferentes presiones, y obtenemos resultados satisfactorios.

Como se pudo ver anteriormente en la tabla 5.13 muestra los resultados del ternario a temperatura constante y sus binarios (Acetona-Agua-1,4-Dioxano a 50°C), los resultados son mejores para la ecuación de estado en combinación de la regla de mezclado, obteniendo un menor error tanto promedio como máximo en la presión dada en mmHg.

En la tabla 5.14 los resultados del ternario a presión constante y sus binarios (Acetona-Agua-Metanol a 760 mmHg), los resultados se inclinan para la ecuación de estado solo en los binarios ya que para el ternario se inclinan al método de coeficiente de actividad UNIQUAC, con esto se dice que el ternario como es mas importante esto indica que para este ternario obtenemos mejores resultados con UNIQUAC en este sistema.

En la tabla 5.15 tenemos el sistema a presión constante (Acetona-Agua-1-Butanol a 760 mmHg), los resultados también se inclinan para UNIQUAC en el ternario y los binarios de igual manera que el anterior son mejores con la ecuación de estado. Con esto se dice que el ternario como es mas importante esto indica que para este ternario obtenemos mejores resultados con UNIQUAC en este sistema.

5.3. RECOMENDACIONES.

En este trabajo hemos mencionado algunos de los desarrollos importantes en temas relacionados con coeficiente de actividad y ecuaciones cúbicas en combinación con una regla de mezclado. Estos desarrollos nos han permitido establecer procedimientos confiables para la predicción de condiciones de equilibrio, y que son herramientas aplicables para la ingeniería química en el diseño de los equipos de operación.

De esto podemos obtener algunas recomendaciones de carácter general y que se mencionan a continuación.

En relación a las ecuaciones de estado cúbicas, podemos decir que cuando se trabaja el equilibrio líquido-vapor con mezclas binarias ó multicomponentes, la ecuación estudiada aporta resultados muy altos como ya mencionamos por lo que es conveniente el uso de la ecuación PRSV, anteriormente se mencionó que en particular el sistema acetona-agua muestra mejores resultados, podemos recomendar que en el caso de este binario en especial es muy útil utilizar esta ecuación. A lo anterior podemos agregarle que esto se da gracias a la regla de mezclado que en este caso es la regla de Wong-Sandler.

Para métodos que utilizan coeficientes de actividad se recomienda el modelo de UNIQUAC, tanto para correlación como para predicción de los sistemas mencionados. Siendo este el modelo con el que se compararon los resultados de la ecuación de estado siendo mejor para la predicción del comportamiento del sistema del ternario que contienen el binario de interés acetona-agua.

Algo que se nota en este trabajo es que los resultados para los ternarios a presión constante son mejores con UNIQUAC y el sistema a temperatura constante es mejor con la ecuación PRSV, de esto se recomienda hacer un estudio posterior mas detallado.

5.4. Montaje experimental del equilibrio líquido-vapor a temperatura y presión ambiente de acetona-agua.

Lo que se presenta enseguida es un trabajo realizado por (Jan H. Lichtenbelt y Bob J. Schram en 1985 publicado en la revista Ind. Eng. Process Des. Dev. 1985), en el cual nos muestra un desarrollo experimental donde a partir de datos experimentales se trata de ver con que modelo se obtienen mejores resultados para el coeficiente de actividad, de lo cual tienen que ver directamente a lo realizado a este trabajo por lo cual, se hace una mención como complemento.

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE LA ACETONA-AGUA-AIRE A TEMPERATURA Y PRESION AMBIENTE. UN ANÁLISIS DE LOS DIFERENTES METODOS.

La disponibilidad de datos de equilibrio líquido-vapor es de alta importancia en la práctica de la ingeniería. La práctica del plan Industrial para el equipo de separación requiere el conocimiento de datos de equilibrio confiables. La aplicación amplia de la destilación como una técnica de separación ha dado lugar a una inmensa cantidad de publicaciones sobre numerosos binarios y sistemas multicomponentes. Tales publicaciones han sido reunidas en varios libro de datos y banco de datos, (Comprehensive databank Dortmund por Gmehling y Onken (1977)).

Un programa experimental se estableció para determinar los datos de equilibrio con una precisión que cae dentro de 2% para las concentraciones bajas de la acetona (hasta 7% fase gas) a la temperatura ambiente (16-30°C) y presión atmosférica (740-860 mmHG).

En el trabajo realizado por (Jan H. Lichtenbelt y Bob J. Schram en 1985 publicado en la revista Ind. Eng. Process Des. Dev. 1985), reporta que en los experimentos el coeficiente de actividad a la dilución infinita de la acetona γ_{ac}^{∞} se encuentra que es de 6.79(0.01) a 20°C y 7.28(0.01) a 25°C, mientras el error total en γ_{ac} es del 1.5%. Durante estos experimentos la temperatura se mantuvo a 20 o 25 °C, mientras la presión era la atmosférica o algo superior a la caída de la presión encima de las columnas. El rango de la concentración de interés particular para los procesos bajo el estudio era de casi ceros a 7 wt % en peso en la fase gas. La constante de equilibrio puede calcularse por γ_{ac} y puede encontrarse el mismo error.

Los datos experimentales para este caso se ajustan a los procedimientos de Margules (dos parámetros) y Van Laar los cuales son más satisfactorios, a comparación de los modelos de NRTL, Wilson, y UNIQUAC, que no dan resultados tan confiables con respecto a los datos experimentales, esto se debe probablemente a que el rango de concentración usada es pequeño.

Los experimentos más confiables se han reportado por Othmer y colaboradores(1944). Ellos midieron la concentración del líquido y la concentración de fase vapor de la solución de la acetona en una cámara de aire a la presión atmosférica. Desgraciadamente, ellos no publicaron el valor particular de la presión, y es más, realizaron sólo tres experimentos arriba del rango de la concentración a 7% en peso en la fase gas.

LA SECCIÓN EXPERIMENTAL

El arreglo experimental realizado en este trabajo (se muestra en el artículo de Jan H. Lichtenbelt y Bob J. Schram en 1985 publicado en la revista Ind. Eng. Process Des. Dev. 1985).

DATOS DE EVALUACIÓN.

La concentración de la acetona (wt %) en la fase gas y en la fase líquida, Con x y y la fracción mol, M el peso molar.

$$C_{ac}^g = \frac{Y_{ac}M_{ac}}{(Y_{ac}M_{ac} + Y_wM_w + Y_{air}M_{air})} \quad (5.1)$$

$$C_{ac}^l = \frac{X_{ac}M_{ac}}{(X_{ac}M_{ac} + X_wM_w + X_{air}M_{air})} \quad (5.2)$$

Para las temperaturas y presiones aplicadas la concentración de aire en la solución es despreciable. Con la definición $\sum y_i = \sum x_i = 1$ nosotros encontramos

$$C_{ac}^g = \left[\frac{Y_{ac}M_{ac}}{Y_{ac}(M_{ac} - M_{air}) + Y_w(M_w - M_{air})M_{air}} \right] \quad (5.3)$$

$$C_{ac}^l = \left[\frac{X_{ac}M_{ac}}{X_{ac}(M_{ac} - M_{air}) + M_w} \right] \quad (5.4)$$

En el equilibrio las fugacidades del gas y de la fase líquida serán iguales $f_i^g = f_i^l$ donde f_i^g queda expresada por la siguiente ecuación:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^o F \quad (5.5)$$

donde P es la presión total, P_i^o presión de saturación, y p_i la presión parcial, γ_i el coeficiente de actividad y F parámetro de un sistema no ideal, donde $F = 1$ a baja presión.

La substitución de ecuación 5 en la ecuación 3 con $F = 1$ dan

$$C^g_{ac} = \left[\frac{x_{ac} P^o M_{ac}}{(x_{ac} \gamma_{ac} P^o (M_{ac} - M_{air}) + (1 - x_{ac}) \gamma_w P^o (M_w - M_{air}) + P^o M_{air})} \right] \quad (5.6)$$

En nuestro caso $\gamma_w = \gamma^o_w = 1$ debido a la baja concentración. El factor constante de equilibrio m se define aquí como la proporción de concentración entre la fase de gas y concentración de la fase líquida ($m = C^g_{ac} / C^l_{ac}$) que puede desarrollarse para una temperatura constante, tal como se da la concentración.

$$m = \left[\frac{C_1 x_{ac} + C_2}{C_3 x_{ac} + C_4 + PC_5} \right] \quad (5.7)$$

γ_i todavía es una función de x_{ac} , y C_1 , C_2 y C_3 sólo son constantes para un rango de concentración pequeña.

Para la concentración cero de la acetona (el agua pura), el factor constante de equilibrio será, con la definición:

$$\gamma_{ac}^\infty = \lim_{x_{ac} \rightarrow 0} \gamma_{ac} \quad (5.8)$$

$$\lim m \cong m^\infty = \left[\frac{\gamma_{ac}^\infty P^o M_w}{P^o_w (M_w - M_{air}) + PM_{air}} \right] \quad (5.9)$$

entonces a 101.3 kpa(1atm) y con la condición $PM_{air} \gg P_w (M_w - M_{air})$

$$m = 6.1 \times 10^{-6} \gamma_{ac}^\infty P^o_{ac} \quad (5.10)$$

a las condiciones de saturación de la acetona la presión se da en unidades de Pa.

por el ajuste con la técnica de mínimos cuadrados, los coeficientes de actividad de los datos experimentales tienen que ser calculados por C^l_{ac} , C^g_{ac} , y P . Reestructurando ecuación 6 se obtiene el coeficiente de actividad de acetona

$$\gamma_{ac} = \left[\frac{((1-x_{ac})\gamma_w P^o_w (M_w - M_{air}) + PM_{air})C^g_{ac}}{(M_{ac} - C^g_{ac}(M_{ac} - M_{air}))x_{ac}P^o_{ac}} \right] \quad (5.11)$$

se asume que γ_w es 1 en nuestros experimentos debido a la baja concentración. La fracción molar del líquido de la acetona se encuentra en ecuación 4.

$$x_{ac} = \left(\frac{M_w C^l_{ac}}{(M_{ac}(1 - C^l_{ac}) + C^l_{ac}M_w)} \right) \quad (5.12)$$

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A 20 y 25 °C, los datos de equilibrio del sistema de agua-acetona-aire reunido para concentraciones diferentes de la acetona de 7% en peso de la C^g_{ac} con una presión total en el rango 740-860 mmHg.

Los ajustes con mínimos cuadrados dieron un 1% error en el coeficiente de actividad de acetona, γ_{ac} , el error total puede ser más grande como resultado de los errores sistemáticos debido a las incertidumbres experimentales.

Eliminación de x_{ac} en ecuación 11 y 12 y simplificando para bajas concentraciones de acetona el coeficiente de actividad γ_{ac} está dado por:

$$\gamma_{ac}^\infty \approx \frac{PM_{air}C^g_{ac}}{P^o_{ac}M_w C^l_{ac}} \quad (5.13)$$

el error en γ_{ac}^∞ es la suma del rango de error las cantidades de C^l_{ac} , C^g_{ac} , y P . Las concentraciones de la acetona líquidas se encuentran por separado en tres mediciones cromatográficas y dan un error total de aproximadamente 1%.

Datos semi-empíricos convenientes y consideraciones del error.

La fracción molar x_{ac} fue calculada con la ecuación 12 para concentraciones moderadas de la acetona líquida. El coeficiente de actividad del agua $\gamma_{ac}^{exp II}$ fue

calculado para la presión P experimental y la concentración de la fase gas de la acetona con ecuación 11.

$$SD = \left[\sum_{i=ac,W} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\gamma_i^{exp II} - \gamma_i^{theor}}{\gamma_i^{exp II}} \right)_j^2 \right]^{0.5} \quad (5.14)$$

Asumiendo que el coeficiente de actividad de agua $\gamma_w^{exp II}$ es la unidad. se obtienen los valores de las otras constantes. Los valores de los coeficientes de actividad teóricos son calculados de las relaciones semi-empíricas con algunos parámetros del ajuste detallado en la siguiente sección

Montaje semiempírico (mínimos cuadrados).

Los parámetros de UNIFAC-grupo (Fredenslund 1975, 1977 a,b, Skold-Jorgensen, 1979) se calcularon pero no son confiables por los errores muy grandes en los parámetros. El parámetro molar de UNIQUAC que es conveniente (Abrams y Prausnitz, 1975, Anderson y Prausnitz, 1978) se da en la tabla 1. La correlación de los coeficientes entre los parámetros es demasiado grande y el error en γ_{ac}^{∞} esta entre 10-20%.

El método de NRTL (Renon y Prausnitz, 1968, Brunin y Prausnitz, 1971) da la posibilidad para escoger entre dos - o tres-parámetros en el método. En el caso de tres parámetros, el error es más grande que los parámetros. Se asume que un líquido es un **pseudolattice** con un numero de coordinación Z que es el tercer parámetro que se toma como 5 en el caso de dos-parámetros. Esto dio un buen resultado el cual se reporta en la tabla 2. Pero también aquí el coeficiente de correlación es casi 1, para que los parámetros van totalmente dependientes. Es más, los valores extrapolados de los coeficientes de actividad de de agua son demasiado grandes.

Wilson no es conveniente para el calculo del parámetro (Laurelli, 1975, Reid, 1977) y que no se obtuvieron buenos resultados, así mismo no permite obtener valores satisfactorios para los coeficientes de actividad. Incluso para dos-parámetro Wilson (1964) el cálculo no es satisfactorio. En este caso tal como se muestra en la tabla 3 el error en γ_{ac}^{∞} es aproximadamente 10%.

Aun más con el modelo de UNIFAC tan poco se obtuvieron buenos resultados. La razón fundamental radica en la presencia del aire en el sistema que se estudió, además no hay que olvidar que el agua es un componente que se comporta más imprevisiblemente que cualquier otro liquido. Por consiguiente,

consideramos a los modelos de métodos adecuados y con un carácter más empírico.

Con la ecuación de Van Laar (1910) se obtuvieron buenos resultados tal como se indica en la tabla 4, la correlación entre los dos parámetros A_{12}, A_{21} es mucho menor a 1. El error en el coeficiente de actividad de acetona a la dilución infinita γ_{ac}^{∞} es aproximadamente 0.1% para los datos a 20 y 25°C. Para otras concentraciones de acetona, un error en γ_{ac} y por consiguiente en el factor constante de equilibrio m está en el orden del 1% dado por la desviación cuadrática media, así indicado antes.

Margules (Margules, 1985, Reid, 1977) es adecuado con uno, dos o tres parámetros.

TABLA 5.17: Datos experimentales para el sistema acetona-agua-aire usando el modelo de UNIQUAC. Se dan los errores dentro de los paréntesis. Los coeficientes de correlación están entre los parámetros buenos ($U_{12} - U_{11}$) y ($U_{21} - U_{22}$).

T(K)	$(U_{12} - U_{11})$ K	$(U_{21} - U_{22}),$ K	Coef. Correl	γ_{ac}^{∞}	γ_w^{∞}	SD
289.1 ^a						
293.1	-52(15)	373(19)	-1.000	6.8(1.1)	10.6(1.6)	0.011
298.1	-98(8)	453(11)	-1.000	7.3(0.7)	8.6(0.6)	0.007
303.1	828(2214)	68(145)	-1.000	7.6(7.6)	b	0.012

a el valor obtenido no es real b no hay resultado

TABLA 5.18.- Datos experimentales para el sistema acetona –agua-aire con el modelo de NRTL con dos parámetros.

T(K)	$(G_{12} - G_{11})$ Kj/mol	$(G_{21} - G_{22}),$ Kj/mol	$\alpha_{12} = \alpha_{21}$	correl coeff.	γ_{ac}^{∞}	γ_w^{∞}	SD
289.1	6.8(8.5)	2.3(0.3)	0.4	1.000	6.4(5.6)	32(31)	0.009
293.1	12.2(1.1)	3.0(0.2)	0.4	1.000	6.8(0.01)	316(117)	0.011
298.1	15.8(0.7)	3.69(0.08)	0.4	1.000	7.28(.003)	1348(340)	0.007
303.1	7(18)	2.9(0.7)	0.4	1.000	7(7.0)	34(34)	0.007

TABLA 5.19.-Datos experimentales para el sistema acetona-agua-aire con el modelo de Wilson con uno y dos parámetros respectivamente.

T,K	$G_{12} = G_{11}$ kJ/mol	γ_{ac}^{∞}	γ_W^{∞}	SD
289.1	-2(8)	7(7)	7(7)	0.018
293.1	-2(1)	7(3)	7(3)	0.014
298.1	-2(1)	7(2)	7(2)	0.007
303.1	-2(6)	8(8)	8(8)	0.013

T(K)	$(G_{12} - G_{11})$ Kj/mol	$(G_{21} - G_{22}),$ Kj/mol	correl coeff.	γ_{ac}^{∞}	γ_W^{∞}	SD
289.1 ^a						
293.1	-1.1(0.1)	108(2.4)	-1.000	6.8(0.8)	38(24)	0.011
298.1	-0.6(0.08)	7.5(0.4)	-1.000	7.3(0.5)	1.1(1.5)	0.007
303.1	-0.7(0.4)	9.4(3.5)	-1.000	7.8(2.7)	20.2(15.4)	0.010

a el valor obtenido no es real

TABLA 5.20.-Datos experimentales para el sistema acetona-agua-aire con el modelo de Van Laar.

T(K)	A_{12}	A_{21}	Coef. Correl	γ_{ac}^{∞}	γ_W^{∞}	SD
289.1 ^a	1.86(0.05)	2.1(0.2)	-0.697	6.41(0.03)	8(1.7)	0.009
293.1	1.916(0.002)	1.8(0.1)	-0.701	6.79(0.1)	8(0.6)	0.001
298.1	1.985(0.001)	1.45(0.05)	-0.730	7.28(0.01)	4.3(0.2)	0.007
303.1	2.043(0.003)	2.3(0.3)	-0.747	7.72(0.03)	10(3.0)	0.007

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

Tabla 5.21-Datos experimentales para el sistema acetona-agua-aire para el ajuste de Margules. Respectivamente con uno, dos y tres parámetros.

T(K)	A_{12}	A_{21}	C	correl coeff.	γ_{ac}^{∞}	γ_w^{∞}	SD
289.1	1.816(0.001)	α	0		6.432(0.007)	6.432(0.007)	0.009
293.1	1.9137(0.0002)	α	0		6.778(0.001)	6.778(0.001)	0.011
298.1	1.9767(0.0002)	α	0		7.219(0.001)	7.219(0.001)	0.010
303.1	2.0455(0.0007)	α	0		7.733(0.006)	7.733(0.006)	0.006
289.1	1.858(0.005)	2.1(0.2)	0	-0.696	6.41(0.03)	7.8(1.4)	0.009
293.1	1.916(0.002)	1.7(0.1)	0	-0.702	6.79(0.01)	5.7(0.6)	0.011
298.1	1.985(0.001)	1.26(0.09)	0	-0.734	7.28(0.01)	3.5(0.3)	0.007
303.1	2.043(0.003)	2.3(0.3)	0	-0.746	7.72(0.03)	9.7(2.3)	0.006
289.1	-9(3)	33(9)	11(3)	1	6.0(6)	Muy grande	0.005
293.1	-8.8(0.8)	32.6(2.5)	10.7(0.9)	1	6.8(5.7)	Muy grande	0.010
298.1	-6.1(0.3)	24.7(0.8)	8.1(0.3)	1	7.3(3)	Muy grande	0.007
303.1	-25.1(1.5)	-65.3(4.3)	-23(1.5)	1	7.7(7.3)	Muy grande	0.006

a $A_{12} = A_{21}$

Tabla 7.-Datos experimentales para el sistema acetona-agua-aire.

T = 289.1 K			T = 303.1 K		
$x_{ac} \times 10^{-3}$	$y_{ac} \times 10^{-3}$	P, mmHg	$x_{ac} \times 10^{-3}$	$y_{ac} \times 10^{-3}$	P, mmHg
0.884	1.16	759.9	0.399	1.14	760.0
0.887	1.16	760.0	0.399	1.14	760.1
1.79	2.31	759.9	0.797	2.27	760.2
3.54	4.59	760.1	1.59	4.52	759.9
7.26	9.13	760.0	3.18	8.99	760.2
14.7	18.1	759.9	6.31	17.7	760.0
18.4	22.6	760.2	7.97	22.2	760.1
24.4	29.7	760.2	10.4	28.9	760.0
			10.7	29.0	760.3

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

$x_{ac} \times 10^{-3}$	$y_{ac} \times 10^{-3}$	P, mmHg	$x_{ac} \times 10^{-3}$	$y_{ac} \times 10^{-3}$	P, mmHg
0.697	1.16	740.0	0.513	1.15	740.0
1.36	2.31	740.1	1.03	2.32	739.9
2.71	4.63	738.0	2.02	4.55	739.9
2.70	4.60	740.1	4.07	9.03	739.9
11.3	18.0	739.4	8.40	18.0	739.8
18.6	29.4	739.9	10.4	22.1	740.0
			13.9	29.2	740.0
0.691	1.16	760.0			
1.40	2.30	760.0	0.529	1.15	760.0
1.42	2.27	767.2	1.05	2.33	759.9
5.75	9.08	759.4	2.08	4.56	760.1
5.63	9.08	759.8	4.19	9.05	760.0
11.5	18.2	750.3	8.69	18.0	760.1
11.6	18.2	750.3	10.8	22.3	759.9
11.8	18.1	769.0	14.2	29.2	760.1
19.8	30.3	759.9			
0.715	1.15	773.5	0.535	1.15	779.9
0.729	1.16	775.4	1.09	2.32	779.7
2.89	4.57	774.0	2.14	4.56	780.2
2.87	4.58	774.9	4.39	9.08	780.0
2.85	4.58	780.0	8.93	18.0	780.1
5.89	9.15	775.9	11.1	22.3	780.0
20.5	30.5	779.8	14.7	29.1	779.9
0.746	1.17	799.3	0.554	1.15	799.9
0.747	1.17	801.2	1.11	2.31	800.0
1.48	2.33	790.4	2.17	4.56	800.0
2.93	4.58	800.0	4.45	9.06	800.1
6.09	9.23	794.5	9.11	18.1	800.1
6.09	9.06	807.5	11.3	22.3	800.0
12.0	18.2	739.5	15.0	29.3	800.0
12.3	18.1	808.8			
21.2	30.4	799.7			

“FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA”

0.763	1.16	820.2	0.567	1.15	820.0
1.49	2.30	812.9	1.14	2.30	820.1
1.55	2.32	829.9	1.14	2.30	820.1
3.06	4.57	818.8	2.25	4.57	819.8
3.03	4.58	818.9	4.57	9.13	820.1
6.18	9.11	819.9	9.44	18.1	820.1
12.6	18.1	829.2	11.7	22.4	820.9
20.2	28.7	819.1	15.4	29.3	820.2
0.763	1.15	836.5	0.577	1.15	840.0
3.08	4.63	839.5	1.16	2.30	840.1
6.32	9.11	840.1	1.17	2.30	840.1
12.8	18.1	840.8	2.31	4.57	840.2
12.9	18.1	841.0	4.66	9.13	840.0
20.8	28.6	840.0	9.53	18.0	840.1
			12.0	22.4	840.1
			16.1	29.2	839.9
0.783	1.16	860.0	0.592	1.15	589.9
1.52	2.25	850.8	1.19	2.29	859.9
1.53	2.24	850.9	1.19	2.31	860.0
3.17	4.59	856.1	2.34	4.55	860.0
3.14	4.59	856.3	4.88	9.07	859.8
6.34	9.11	859.9	9.81	18.0	860.2
13.2	18.0	859.9	12.3	22.4	860.1
21.3	28.6	859.9	16.3	29.2	860.1

Experimentos del VLE soluciones acuosas con la acetona a temperatura constante y presión constante se ha realizado con la presencia de aire, la concentración de la acetona es baja del orden de $C_{ac}^g < 7\%$ en peso.

Se realizaron ajustes por el metodo de minimos cuadrados con los procedimientos semiempiricos como Margules, Van Laar, NRTL, Wilson, y de UNIQUAC. Los procedimientos de Margules (el método del dos-parámetro) y Van Laar pareciera dar los resultados mas satisfactorios a 20 y 25°C, se encuentra que

los coeficientes de actividad a la dilución infinita de γ_{ac}^{∞} de la acetona respectivamente 6.79 (0.01) y 7.28 (0.01). Estos valores están dentro de los rangos del error por lo que los valores obtenidos son buenos para γ_{ac}^{∞} que comparados con los datos por Othmer (1944) son semejantes, sin dejar de tener presente que sus experimentos los realizaron a 760 mmHg, con los procedimientos más teóricos como NRTL, Wilson, y UNIQUAC no hicieron los resultados de convenientes.

Después de revisar los resultados del desarrollo realizado por estos autores (Jan H. Lichtenbelt y Bob J. Schram), notamos que el modelo de UNIQUAC, no da resultados satisfactorios, por lo que, se nota en lo realizado en este trabajo, los resultados son mas satisfactorios en el caso de los binarios con la ecuación de estado en combinación con la regla de mezclado de Wong-Sandler.

CONCLUSIONES:

En este trabajo, la investigación corresponde al área de termodinámica clásica, específicamente en el equilibrio de fases, la importancia del equilibrio líquido-vapor como herramienta para el diseño de procesos de separación. El proyecto se enfoca a las mezclas líquido-vapor, y como existe una gran diversidad de compuestos y demasiadas mezclas, se decidió tomar un par de compuestos y partir de aquí, los compuestos son (ACETONA-AGUA).

En la primera parte se planteo de manera sencilla el marco teórico en el que se desarrollan los modelos que permiten calcular condiciones de equilibrio los resultados cada vez mas confiables.

Se describieron los principales ecuaciones cúbicas de estado, seleccionando la ecuación PRSV (Peng-Robinson – Soave), con la finalidad de probar su desempeño en la predicción de sistemas multicomponentes.

Con relación a las reglas de mezclado es donde este trabajo realiza la contribución, ya que se utiliza la regla de mezclado de Wong-Sandler combinando con la ecuación de estado PRSV, para poder predecir resultados y compararlos con un modelo de coeficiente de actividad, que en este caso se trata del modelo de Uniquac.

Los resultados encontrados muestran, que aun cuando la ecuación de estado en combinación con el método wong-Sandler, predice resultados muy altos en cuestion de precision, los resultados para los temarios estudiados se inclinan por el modelo de coeficiente de actividad, aunque tambien con el metodo de Wong-Sandler, se obtienen resultados muy positivos pero para los diferentes binarios, tanto isotérmicos e isobáricos especialmente para el binario acetona-agua.

En lo que se refiere a los modelo de coeficiente de actividad se describen algunos modelos utilizados y que además son exitosos, como lo son Wilson, NRTL, Van Laar, y el seleccionado par su estudio como ya se mencionó es el modelo de Uniquac.

La comparación entre ecuaciones de estado y coeficientes de actividad mostró que ambos enfoques producen resultados similares, de confiabilidad. Con esto podemos decir que lo esperado en este trabajo se muestra en los diferentes

resultados obtenidos con lo cual podemos decir que con las reglas de mezclado desarrolladas es posible producir resultados tan buenos como los que se obtienen utilizando los coeficientes de actividad.

Es importante mencionar que aquí solo abarcamos una comparación con un modelo del coeficiente de actividad UNIQUAC, al igual que con la ecuación de estado en combinación con la regla de mezclado de Wong-Sandler, con esto terminamos concluyendo que producen resultados muy similares como lo es el modelo de UNIQUAC al ternario, y para el binario la ecuación de estado por lo que para llegar a predecir cual es el modelo ó método más adecuado para cierto sistema, que no hay alguno que aporte en su totalidad un resultado muy preciso, si no que para ciertos sistemas funcionan de mejor manera que para otros, esto se puede corroborar con el trabajo realizado por (Jan H. Lichtenbelt y Bob J. Schram).

NOMENCLATURA:

γ_1^∞	Coeficiente de actividad del componente 1 a dilución infinita.
γ_2^∞	Coeficiente de actividad del componente 2 a dilución infinita.
ϕ_i	Coeficiente de fugacidad del componente i.
γ_i	Coeficiente de fugacidad componente i.
γ_{ac}^{exptl}	Coeficiente de fugacidad de la acetona extrapolada.
γ_w^{expt}	Coeficiente de fugacidad de el agua extrapolada.
γ_i^{exptl}	Coeficiente de fugacidad del componente i extrapolada.
γ_{ac}^∞	Coeficiente de fugacidad del la acetona a dilución infinita.
γ_{ac}	Coeficiente de fugacidad del la acetona.
γ_i^{theor}	Coeficiente de fugacidad del componente i teórico.
γ_w	Coeficiente de fugacidad de la agua.
γ_{ac}	Coeficiente de fugacidad componente acetona.
Y_{ac}	Composición del acetona.
Y_w	Composición del agua.
Y_{air}	Composición del aire.
y_i	Composición de la fase liquido componente i
C^g_{ac}	Concentración de la fase gas de la acetona
C^l_{ac}	Concentración de la fase liquido de la acetona
R	Constante de la ecuación del gas ideal

a	Constante de la ecuación de estado
b	Constante de la ecuación de estado
α	Constante de la ecuación Soave-Peng-Robinson
K_{ij}	Constante para el parámetro cruzado.
m	Constante de equilibrio = C^g / C^L .
C_1	Constante
r	Constante de acuerdo a la estructura molecular
q	Constante de acuerdo a la estructura molecular
Z	Constante equivalente a 10
l_1	Constante equivalente a $l_1 = \frac{Z}{2}(r_1 - q_1) - r_1 + 1$
l_2	Constante equivalente a $l_2 = \frac{Z}{2}(r_2 - q_2) - r_2 + 1$
J_i	Constante para UNIFAC equivalente $J_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j}$
S_i	Constante para UNIFAC equivalente $S_i = \sum_L \theta_i \tau_{Li}$
C_{ji}	Diferencia del componente cruzado y componente puro ($g_{ji} - g_{ii}$)
G	Energía libre de exceso
g^E	Energía libre de gibbs
$g^{E\infty}$	Energía libre de gibbs a dilución infinita
U	Energía interna
H	Entalpía
S	Entropía
SD	Estandar
ω	Factor acéntrico

ϕ_i	Fracción de segmento
θ_i	Fracción de área
x_1, x_2, x_3	Fracciones molares de los componentes 1,2,3 en la fase líquida.
y_1, y_2, y_3	Fracciones molares de los componentes 1,2,3 en la fase gaseosa
f_i^L	Fugacidad del componente i en la fase líquida
f_i^V	Fugacidad del componente i en la fase vapor
M_{ac}	Masa de la acetona
M_W	Masa de la agua
M_{air}	Masa del aire
n	Numero de componentes
a_{ij}	Parámetro cruzado
a_{ii}	Parámetro del componente puro
b_{ii}	Parámetro del componente puro
G_{ji}	Parámetro de interacción modelo de la regla de Hurón-Vidal
G_{ki}	Parámetro de interacción componente k y i
α_{ji}	Parámetro cruzado
a^C	Parámetro de cohesión regla de mezclado (Adachi-Sugie)
b_m	Parámetro b de mezcla
A	Parámetro de la regla de (adachi-Sugie)
B	Parámetro de la regla de (adachi-Sugie)
l_{ij}	Parámetro cruzado regla de mezclado (Adachi-Sugie) de A
m_{ij}	Parámetro cruzado regla de mezclado (Adachi-Sugie) de B
Δk_{jm}	Parámetro cruzado regla de (Sandoval –Vera)

Δk_{ij}	Parámetro cruzado regla de (Sandoval –Vera)
B,C,D	Parámetros para Relich-Kister
$A^1, B^1, C^1 D^2$	Parámetros para Relich-Kister para componente 1
$A^2, B^2, C^2 D^2$	Parámetros para Relich-Kister para componente 2
A_{12}	Parámetro de interacción para Wilson
A_{21}	Parámetro de interacción para Wilson
g_{12}	Parámetro de interacción para NRTL
g_{21}	Parámetro de interacción para NRTL
τ_{12}	Parámetro interacción para UNIQUAC
τ_{21}	Parámetro interacción para UNIQUAC
G_c^E	Parte combinatorial para UNIQUAC
G_R^E	Parte residual para UNIQUAC
g^C	Parte combinatorial para UNIFAC
g^R	Parte residual para UNIFAC
μ	Potencial químico
μ^L	Potencial químico fase líquida
μ^V	Potencial químico fase vapor
P,	Presión
T,	Temperatura
P_T	Presión Total
p_1, p_2, p_3	Presión parcial de los componentes 1,2,3
P_c	Presión crítica
p^V	Presión de vapor

P^L	Presión del líquido
p_i	Presión del componente i
P_i°	Presión de saturación componente i
P_{ac}°	Presión de saturación de la acetona
P_i	Presión parcial
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_B	Temperatura de ebullición
T^V	Temperatura de vapor
T^L	Temperatura del líquido
V	Volumen
V_o	Volumen inicial
V_i	Volumen del componente i

BIBLIOGRAFIA:

1. A of the chemical abstract service published biweekly by the American Chemical Society (1970-1990).
2. Adachi Yoshinori and Hidezumi Suigie “ A new mixing rule-modified conventional mixing rule” Fluid phase equilibria vol. 28 pag. 103-118 (1986).
3. J.Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey-Nies Chemistry data series “Vapor-liquid equilibrium data collection aqueous systems” Vol. 1.
Published by dechema.
4. J.Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey-Nies Chemistry data series “Vapor-liquid equilibrium data collection aqueous systems” Vol. 1 Suplemento 1.
Published by dechema.
5. J.Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey-Nies Chemistry data series “Vapor-liquid equilibrium data collection aqueous systems” Vol. 1 Suplemento 2.
Published by dechema.
6. J.Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey-Nies Chemistry data series “Vapor-liquid equilibrium data collection ketones systems”. Vol. 1 suplemento 1.
Published by dechema.
7. J.Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey-Nies Chemistry data series “Vapor-liquid equilibrium data collection ketones systems”. Vol. 1 suplemento 2.
Published by dechema.
8. Huron marie-Jose vidal “ New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures”, Fluid phase equilibria vol. 3 pag. 255-271 (1979).
9. Lichtenbelt Jan H. And Bob J. Schram “ Vapor-liquid equilibrium of water-acetone-ait at ambient temperatures and pressures. An analysis of different VLE-Fitting methods” Ing. Eng. Process Des. Vol. 24 pag. 391-397 (1985).
10. Panagiatopoulos A.L. nad Reid R.C. “ A new mixing rule for cubic equations obstate for highly polar a simetric systems” ACS Symposium Ser. 300: 571-582 (1986).
11. Peng D. Y and Robinson D.B. “ A new two-constant equation of state” Ind.Eng. Chem. Vol. 15 pag 59-64 (1976).

12. Prausnitz M. Jonh and Lichtenthaler N. Rudiger “Termodinamica molecular de los equilibrios de fases” tercera edicion, Edit. Pretince Hall.
13. Renon H. And Prausnitz J.M. “Local composition in thermodynamic excess functions for liquids mixtures” AICHE Journal vol. Pag. 135-144 (1968)
14. Rivas L. Iliana Tesis Profesional “Predicción del equilibrio L-V en sistemas aromáticos-alcohol”, UNAM, Facultad de Química (2002).
15. Sandoval R. And G. Wilcek-Vera “Predict of ternary vapor-liquid equilibria with PRSV equation of state” Fluid phase equilibria vol. 52 pag. 119-126 (1989).
16. Satyro Marco A. Mark A. Trebble “A correction to Sandler-Wong mixing rules” Fluid phase equilibria vol. 143 pag. 89-98 (1998).
17. J.m. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott “Introducción a la termodinámica en ingeniería química”, Edit. Mc Graw-Hill, Quinta Edición.
18. Soave G. “Equilibrium constants from a modified Relich-Kwong equations of state” Chem. Eg. Science vol. 27 pag. 1197-1203 (1972).
19. R.Stryjek and Vera “PRSV: An Improved Peng-Robinson Equations of State for Pure Compounds and mixtures” The Canadian Journal of Chemical Engenering, Vol. 64 pag. 323-332 (1986).
20. R Stryjek and Vera “ PRSV: An improved Peng-Robinson equations of state new mixing rules for strongly nonideal mixtures” The Canadian Journal f Chemical Engenering, Vol. 64 pag. 334-340 (1986).
21. Walas Satnley M. “Phase equilibria in chemical engineering” The C.W. Nofsinger Company, Butterworth Publishers.
22. Wong H. David and Sandler I. Stanley “ A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state”, AICHE Journal vol. 38 No. 5 pga. 671-689 (1992).
23. Wei Ya Song and Richard J. Sadus “Equations of state for the calculation of fluid phase equilibria” AICHE Journal vol. 46 No. 1 pag. 169-191 (2000).
24. Wilson G.M. “Vapor-liquid equilibria XI a new expression for the excess free energy of mixed” J.AM.CHEM.SOC. 86: 127-130 (1964).