

00579



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE RUTINAS DE CÁLCULO PARA EL
AJUSTE DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIOS
EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

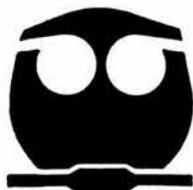
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

JOSÉ CARLOS MEDINA VILLANUEVA

TUTOR:

DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA



MÉXICO, 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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: José Carlos Medina Villanueva

FECHA: 11/Oct/2004

FIRMA: 

Jurado asignado:

Presidente
Vocal
Secretario
Primer Suplente
Segundo Suplente

Dr. Miguel A. Leiva Nuncio (PEMEX)
Dr. Yuri V. Fairuzov (II)
M. en C. José Fernando Barragán Aroche (FQ)
Dr. Reynaldo Sandoval González (FQ)
Dr. Luis Miguel Trejo Candelas (FQ)

Lugar donde se desarrolló el tema:

México D.F., Ciudad Universitaria, Facultad de Química, UNAM

Tutor:

Dr. Enrique Bazúa Rueda

Sustentante:

José Carlos Medina Villanueva

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. Enrique Bazúa y al M.C. Fernando Barragán, quienes me aceptaron en su honorable grupo termodinámica aplicada y me sugirieron el desarrollo de este tema.

Dr. Enrique Bazúa Rueda

Para quien la motivación mas importante en divulgar la termodinámica es el placer estético que brinda el conocimiento en sí, sin justificaciones. Esa necesidad que tiene el ser humano de aprender y comprender. Esa curiosidad científica que es la base de todo conocimiento. El amor al conocimiento es, sin duda, la motivación fundamental.

M.C. Fernando Barragán Aroche

Para quien la divulgación pretende, entonces, conectar al hombre nuevo con ideas contemporáneas. El conocimiento de la revolución termodinámica, que no ha concluido aun, puede revelar aspectos y estructuras ocultas, visibles únicamente a la osadía, a la perseveración y a la inteligencia.

A mi familia

Si tuviera una amante misteriosa, oculta y apasionada, se lo dedicaría a ella. Pero como hacen todos, sinceramente a mi familia: Mis Padres, Froylán, Juana, Rogelio, Héctor, Guadalupe, Fernando.

A Osito... Para quien no me alcanzan las palabras.

AGRADECIMIENTO ESPECIAL A:

M.C. FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

En la transición de la idea al desarrollo, intervinieron muchas personas, entre otras amigos y maestros muy queridos para mi, a quienes debo un muy profundo y sincero agradecimiento, en especial a Fernando Barragán quien desde la concepción del tema hasta el completo desarrollo de la tesis me proporcionó no solo su ayuda generosa e incondicional, sino que en muchas ocasiones su consejo fue determinante para mantener el aliento y continuar por el camino mas apropiado hacia el logro de nuestro objetivo, siempre dispuesto a prestarnos su ayuda, muchas gracias.

RESUMEN

La meta principal que se quiere alcanzar con la presente tesis, es la de comunicar la termodinámica aplicada al equilibrio de fases, utilizando ecuaciones de estado, reglas de mezclado y técnicas de regresión de publicación más reciente. En ella participan principios que han sido heredados de la termodinámica clásica, como estructuras matemáticas y conceptos que se utilizan para predecir el equilibrio físico. La presente tesis se centra principalmente en aplicar el principio de máxima verosimilitud (PMV) y en proponer un método para hacer el ajuste de parámetros de interacción binarios de un modelo de ecuación de estado para mezclas que presentan equilibrio de fases líquido-líquido-vapor. Se puede decir que el objetivo principal es obtener un conjunto único de parámetros que representen satisfactoriamente, tanto el equilibrio líquido-vapor como el equilibrio líquido-líquido, de modo que sea utilizado para el cálculo de propiedades de sistemas multicomponentes en equilibrio líquido-líquido-vapor. Para tal propósito se seleccionaron varios sistemas de los cuales se cuenta con información experimental tanto del equilibrio líquido-líquido como del equilibrio líquido-vapor con el fin demostrar la bondad del método.

La dificultad para encontrar un conjunto único de parámetros que represente el equilibrio líquido-líquido-vapor es inherente en primer lugar al modelo termodinámico en sí mismo, en segundo lugar, se encuentran las dificultades numéricas para encontrar el conjunto óptimo de parámetros. En este trabajo solamente se explora el segundo aspecto mencionado.

En el **Capítulo 1** se da un repaso al equilibrio de fases, motivo de estudio de la termodinámica en el equilibrio físico, y se aborda la estructura general del mismo: formalismo e interpretación. En el **Capítulo 2** se presentan los principios del ajuste de parámetros. En el **Capítulo 3** se pone énfasis en la aplicación de la técnica del principio de máxima verosimilitud (PMV) para la obtención de parámetros de interacción binarios en el equilibrio de fases. El lector encontrará en el **Capítulo 4** la descripción detallada del procedimiento para implementar las rutinas de cálculo destinadas a realizar el ajuste de parámetros de interacción binarios para el equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor tratados como equilibrios bifásicos separados. En el **Capítulo 5** la misma técnica será aplicada en el estudio de algunos sistemas binarios seleccionados, donde se podrán apreciar sus virtudes y el éxito con que la técnica PMV asociada al modelo termodinámico adecuado describe acertadamente los sistemas reales, en este capítulo se explica el método propuesto para ajustar simultáneamente parámetros que representen el equilibrio líquido-líquido-vapor.

La tesis concluye mencionando todas las observaciones que se hicieron durante el desarrollo de la misma, en el capítulo denominado **Conclusiones**, aclarando que los términos ajuste de parámetros, estimación de parámetros y regresión para el ajuste de parámetros pueden ser considerados sinónimos, y aunque preferimos el primero, el segundo es el más usual y será por ello el más frecuente.

CONTENIDO

PÁGINA

INTRODUCCIÓN.....	1
<i>REQUERIMIENTOS</i>	
1 OBJETIVOS.....	2
2 ANTECEDENTES.....	3
3 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	5
4 ACERCA DE LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.....	7
5 ACERCA DEL PRINCIPIO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD.....	9
CAPÍTULO 1.....	10
<i>PRINCIPIOS DE TERMODINÁMICA EN EL EQUILIBRIO DE FASES</i>	
1 EQUILIBRIO DE FASES.....	11
2 ECUACIONES DE ESTADO.....	31
3 REGLAS DE MEZCLADO.....	38
4 PLANTEAMIENTO PARA EL CÁLCULO DE EQUILIBRIO DE FASES.....	42
CAPÍTULO 2.....	48
<i>INTRODUCCIÓN AL AJUSTE DE PARÁMETROS</i>	
1 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.....	49
2 PROBABILIDAD.....	54
3 ESTADÍSTICA.....	57
4 MÉTODOS PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.....	60
5 INTRODUCCION A LA ESTIMACIÓN LINEAL.....	62
6 ANÁLISIS MATRICIAL, ESTIMADORES DE MÁXIMA VEROSIMILITUD.....	67
7 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIOS EN EL EQUILIBRIO DE FASES.....	70
CAPÍTULO 3.....	75
<i>AJUSTE DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIOS UTILIZANDO LA TÉCNICA DEL PRINCIPIO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD (PMV)</i>	
1 DESARROLLO TEÓRICO.....	76
2 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO.....	82
3 ANÁLISIS DEL ERROR.....	83
4 EL PRINCIPIO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD APLICADO AL AJUSTE DE UNA RECTA.....	86
5 EL PRINCIPIO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD APLICADO AL AJUSTE DE DATOS EN EL EQUILIBRIO DE FASES.....	88
CAPÍTULO 4.....	98
<i>IMPLEMENTACIÓN DE LAS RUTINAS DE CÁLCULO</i>	
1 IMPLEMENTACIÓN DEL PROGRAMA.....	99
2 SECUENCIA DE ALIMENTACIÓN DE DATOS AL PROGRAMA.....	115
3 VALIDACIÓN DEL PROGRAMA.....	122
a Etanol-N-Octano.....	123
b Metanol-Benceno.....	126
c Benceno-Agua.....	129

CAPÍTULO 5.....	132
<i>CASOS DE ESTUDIO</i>	
1 CASOS DE ESTUDIO.....	133
a SISTEMA 1, METANOL-PARAFÍNICOS.....	134
1 Metanol-Hexano.....	134
2 Metanol-Benceno.....	146
3 Metanol-N-Heptano.....	149
b SISTEMA 2, AROMÁTICOS-PARAFÍNICOS.....	156
1 Hexano-Benceno.....	156
2 Benceno-N-Heptano.....	158
c SISTEMA 3, PARAFÍNICOS-PARAFÍNICOS.....	160
1 Hexano-N-Heptano.....	160
d SISTEMA 4, AGUA-COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	162
1 Benceno-Agua.....	162
2 N-Heptano-Agua.....	165
3 Acetona-Agua.....	168
CONCLUSIONES.....	169
<i>ANÁLISIS DE RESULTADOS</i>	
1 CONCLUSIONES.....	170
2 OBSERVACIONES AL MÉTODO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD.....	170
3 COMPARACIÓN CON OTROS MÉTODOS.....	171
4 OBSERVACIONES AL DESEMPEÑO DE LAS REGLAS DE MEZCLADO.....	172
5 OBSERVACIONES AL AJUSTE DE PARÁMETROS.....	175
6 ELECCIÓN DE LA REGLA DE MEZCLADO.....	176
ANEXO.....	178
<i>LISTADO DEL PROGRAMA PRINCIPAL</i>	
BIBLIOGRAFÍA.....	183

Introducción

REQUERIMIENTOS

1. OBJETIVOS

La presente tesis tiene una estrecha conexión con los problemas de equilibrio físico, en primer lugar intenta sensibilizar al estudiante de ingeniería química de la importancia de contar con “buenos” parámetros de interacción binarios, examina a nivel general la relevancia de datos experimentales confiables. Aspira a mostrar la interdependencia entre parámetros y los modelos utilizados para predecir el equilibrio. En segundo lugar dedica mucho espacio al estudio de la técnica de ajuste conocida como principio de máxima verosimilitud (PMV), así como de las numerosas ventajas que la caracterizan, pero no se concentra nunca intencionadamente en mostrar que es la mejor técnica, más bien intenta mostrar que produce “muy buenos” resultados, también distingue ciertas estrategias para lograr tanto la rápida convergencia como la obtención de mejores estimados. La técnica PMV empleada en el presente trabajo es similar a la utilizada por *Anderson y Prausnitz* [1], aplicable a casos en donde existen dos restricciones relacionadas con las variables medidas, con la diferencia de que ahora se ha recurrido a la utilización de ecuaciones de estado cúbicas para la predicción del equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido implementadas en las rutinas del programa *Eqfases* [2]. El objetivo principal se puede desglosar de la siguiente manera:

1. Construir rutinas de cálculo en lenguaje *Fortran* para realizar el ajuste de parámetros de interacción binarios para el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido basadas en la técnica del Principio de Máxima Verosimilitud (PMV).
2. Validar las rutinas de cálculo con información publicada y confiable.
3. Plantear una estrategia para calcular los parámetros de interacción binarios para el equilibrio líquido-líquido-vapor.
4. Ajustar parámetros para el equilibrio líquido-vapor (L-V), líquido-líquido (L-L) y proponer un método para ajustar simultáneamente parámetros para el equilibrio líquido-líquido-vapor (L-L-V) para sistemas seleccionados (casos de estudio).
5. Mediante el análisis de los resultados identificar las mejores reglas de mezclado y establecer estrategias para la rápida convergencia en el ajuste de los parámetros.

Además de todo lo anterior cabe mencionar que mientras que ya se cuenta con herramientas muy eficientes para el diseño de equipo de destilación, extracción y absorción, el problema de estimación de parámetros no ha sido resuelto de manera satisfactoria, por lo que la presente tesis pretende contribuir a la solución de este problema, ya que el método de estimación presentado aquí, cuando se combina un buen programa de equilibrio de fases y de simulación de procesos ayuda a disminuir en mucho la incertidumbre que frecuentemente esta asociada con el diseño de los equipos de separación.

2. ANTECEDENTES

Como es sabido la destilación, la absorción y la extracción son algunos de los métodos de separación más importantes dentro de la industria química, petroquímica y de refinación. Estos métodos constituyen una parte muy significativa del capital en dichas plantas en todo el mundo, además los costos de operación de estos equipos son frecuentemente la mayor parte del costo total de operación en muchos procesos. En la figura (I.1) se muestra el proceso de obtención de hidrógeno en una refinería, como se puede observar dicho proceso involucra equipos de separación como los mencionados anteriormente, los puntos mostrados como puntos típicos de análisis indican la toma de datos de proceso utilizados para hacer balances de materia y a su vez para ser comparados con los cálculos teóricos basados en los modelos termodinámicos. Estos métodos de separación aunque presentan diferencias en cuanto a su operación, en el comportamiento físico son muy similares, por ejemplo, la destilación emplea calor para generar vapores y enfriamiento para efectuar una condensación total o parcial, mientras que la absorción emplea un líquido del cual su principal componente es no volátil y ejerce un efecto de disolución diferencial en los componentes del gas, por otro lado el equipo es similar, así como tratamiento matemático, el cual consiste en resolver un sistema formado por ecuaciones de balance de materia y balance de energía que involucra modelos termodinámicos para calcular propiedades de mezclas (entalpía, densidad, etc.) para poder predecir el comportamiento de las fases en equilibrio.

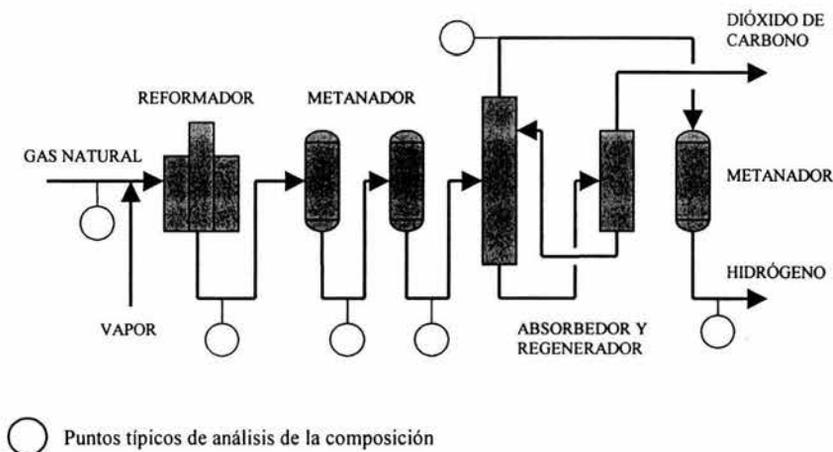


Fig. I.1 Planta de hidrógeno en la refinación de petróleo

Puesto que las propiedades de las mezclas dependen de la temperatura, presión y composición de las fases, tales modelos tienden a ser complicados ya que además requieren varias constantes de las especies puras así como parámetros de interacción binarios que son obtenidos a partir de datos experimentales, por tal razón es

importante implementar métodos que ajusten de manera adecuada estos datos experimentales lo cual repercutirá directamente en el diseño de los equipos de separación y por lo tanto la disminución de los costos de inversión y de operación de las plantas.

Ya se han desarrollado algunos métodos para el tratamiento de datos experimentales donde el modelo empleado es lineal y los parámetros son desconocidos, *Draper y Smith* [3], *Daniel y Wood* [4]. En este caso, el criterio de mínimos cuadrados es definido como: los mejores estimados de los parámetros son aquellos que minimizan la suma ponderada de las desviaciones al cuadrado de los valores observados con respecto a sus valores calculados. Este mismo criterio es también utilizado, en principio, cuando el modelo es no lineal en sus parámetros. *Clifford* [5] hizo una discusión acerca de la aplicación del método de mínimos cuadrados ponderados aplicado a ecuaciones no lineales. El método de mínimos cuadrados hace una distinción entre dos tipos de variables: las variables independientes, o factores, y las variables dependientes, o respuestas. Una consideración básica del método de mínimos cuadrados es que las variables independientes no están sujetas a error, esta consideración falla al calcular las propiedades estadísticas de las variables independientes ya que arbitrariamente asigna una desviación estándar de cero; además, este método no utiliza toda la información disponible en la estimación de los parámetros.

Demming [6], formuló el problema general de la estimación de parámetros en modelos, tomando en cuenta el error en todas las variables medidas. Una solución exacta que satisface estos criterios para la estimación de parámetros fue casi imposible en ese tiempo, así primeramente él se preocupó por hacer simples ajustes los cuales arrojaban estimados muy aproximados a los parámetros deseados. Después otros métodos que producen soluciones exactas y que además satisfacen los criterios de *Demming* [6] han sido propuestos por varios autores, *York* [7]; *Williamson* [8]; *Southwell* [9]; *O'Neil y Col.* [10], sin embargo, estos métodos solo contemplan el ajuste de datos para líneas rectas o polinomiales. Mas recientemente, *Powell y McDonald* [11], *Britt y Luecke* [12] desarrollaron algoritmos para la estimación de parámetros los cuales toman en cuenta todos los errores medidos. Estos métodos son muy generales ya que no distinguen entre variables dependientes e independientes; sin embargo para la convergencia ellos no requieren buenos estimados iniciales de los parámetros. *Fabries y Renon* [13], *Peneloux y Col.* [14] también han desarrollado métodos parecidos.

Un método basado en el principio de máxima verosimilitud fue desarrollado por *Anderson y Prausnitz* [1] para ajustar parámetros termodinámicos a partir de datos experimentales considerando que todas las variables medidas están sujetas a error. Además de los mejores estimados de los parámetros, este método también produce información que se puede utilizar para la selección de los modelos apropiados y para la evaluación de la exactitud de los datos.

3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La estimación de parámetros en modelos matemáticos teóricos y semiempíricos a partir de datos experimentales es un requerimiento importante en algunos campos de la ciencia e ingeniería. Tales modelos ofrecen medios para tratar una gran cantidad de datos, permiten la interpolación de datos hacia regiones en las cuales las mediciones no han sido hechas, aportando ideas claras acerca de los fenómenos físicos o químicos. Una gran cantidad de los modelos son no lineales en sus parámetros ajustables. Los mejores estimados para estos parámetros pueden ser obtenidos a partir de un método formalizado el cual contemple tratamientos estadísticos del comportamiento de los errores asociados a las lecturas experimentales. Hablando específicamente del equilibrio de fases, el número posible de mezclas en fase líquidas y en fase vapor es increíblemente grande, por tal razón; es irrazonable esperar que los experimentos de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido estén disponibles para una cantidad significativa de este número. Además, para obtener buenos datos experimentales se requiere apreciable técnica experimental, experiencia, y paciencia. Por todo lo anterior es una necesidad económica desarrollar técnicas para calcular equilibrio de fases de mezclas multicomponentes a partir de pocos datos experimentales. Tales técnicas deberán requerir solo un esfuerzo experimental limitado y cuando sea posible deberán basarse en fundamentos teóricos para proveer confiabilidad en la interpolación y extrapolación con respecto a la temperatura, presión y composición.

Debido a que un gran número de variables determinan el equilibrio multicomponente, es esencial utilizar una herramienta eficiente la cual ajuste datos experimentales disponibles para un número pequeño de funciones teóricas y parámetros; estas funciones y parámetros pueden ser llamados en forma de bloques creados para un tipo específico de equilibrio. Primero limitado a componentes puros y datos binarios analizados para producir cantidades termodinámica fundamentales. Después, éstas cantidades sean ajustadas para obtener parámetros en un modelo molecular. Ese modelo, por síntesis, puede ser usado para calcular el comportamiento de fases de líquidos y vapores multicomponentes. De esta forma, es posible escalar datos en un sistema binario y de componente puro para obtener buenos estimados de las propiedades de mezclas multicomponentes de una gran variedad de componentes incluyendo agua, solventes orgánicos polares tales como cetonas, alcoholes, nitrilos, etc., parafínicos, nafténicos y compuestos aromáticos.

Con excepción de los métodos desarrollados por *Fabries y Renon* [13], *Peneloux y Col.* [14], los algoritmos no son lo suficientemente generales para tratar los problemas en los cuales las variables medidas están relacionadas por más de una ecuación o restricción. El número de restricciones simultáneas está directamente relacionado con el número de propiedades medidas y el número de propiedades requeridas para especificar el sistema. Por ejemplo, en el ajuste de datos binarios de equilibrio líquido-vapor, cuatro propiedades son normalmente medidas: presión, temperatura y composiciones de las fases. Solo dos de estas propiedades se requieren para especificar el sistema y así se requieren dos restricciones si todos los datos experimentales son propiamente utilizados. *Fabries y Renon* [13] discuten el

uso de dos restricciones en la representación de los datos de equilibrio líquido-vapor; sin embargo, sus estimados de máxima verosimilitud están basados en estimar las varianzas de las variables en vez de estimado de los valores verdaderos de cada medición. *Southwell* [9] presentó una discusión de métodos de estimación de parámetros mediante mínimos cuadrados generalizados para funciones no lineales que examina algunos de los problemas que presentan estos métodos.

El presente trabajo esta relacionado a la estimación de parámetros basado en la técnica del principio de máxima verosimilitud y es aplicable a casos en los cuales existen dos restricciones relacionando las variables medidas.

4. ACERCA DE LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Una de las características de la ciencia moderna es la abstracción, describiendo una dificultad o un problema real en forma abstracta, es posible obtener una solución simple para el problema no en términos de inmediata y física realidad, pero sí en términos de cantidades matemáticas. La termodinámica provee el lenguaje matemático con el cual se puede obtener una solución abstracta de equilibrio entre fases.

Una de las principales tareas de la ciencia e ingeniería, es la obtención de información a partir de datos experimentales. La estimación de parámetros es una disciplina que provee herramientas para el uso eficiente de datos en la estimación de constantes que aparecen en los modelos matemáticos y para ayudar en la modelación del fenómeno.

El modelo puede ser algebraico, diferencial o integral asociado a sus valores iniciales y condiciones de frontera. Un parámetro estimado puede o no tener un significado físico directo.

La estimación de parámetros también puede ser visualizada como un estudio inverso de problemas. Por ejemplo, en la solución de ecuaciones diferenciales parciales usualmente se busca una solución en un dominio conociendo las condiciones iniciales y de frontera además algunas constantes. En el problema inverso no todas estas constantes deben ser conocidas. En este caso mediciones discretas de la variable dependiente dentro del dominio deberán ser usadas para estimar los valores de estas constantes, también llamadas parámetros.

El nombre de estimación de parámetros no es usado universalmente, también se conoce como “mínimos cuadrados no lineales”, “estimación no lineal”, “regresión no lineal”, etc. de hecho la palabra estimación es un término estadístico.

En los experimentos los estados son medidos directamente pero los parámetros normalmente no, valores aproximados de los parámetros son inferidos de la medición de los estados. Debido a que solamente se encuentran valores aproximados de los parámetros se dice que estos son estimados. Un parámetro que tiene significado físico para un sólido o un fluido puede también ser llamado propiedad. Ejemplos de parámetros pueden también ser propiedades características de materiales tales como densidad, calor específico viscosidad, conductividad térmica, etc. Una propiedad involucra el concepto por unidad de longitud, área o volumen.

La regresión de datos no sólo permite seleccionar los mejores datos experimentales disponibles sino también asignar el modelo matemático que mejor representa al fenómeno físico asociado. Por ejemplo, en el campo de la termodinámica, comúnmente se hacen regresiones para sistemas binarios de equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido con datos de presión de vapor, calor de vaporización, densidad y calores de mezclado, dicha regresión arroja el mejor juego de parámetros estimados para de dichos datos. Estos parámetros estimados corresponden al valor mínimo de una función objetivo sujeta a una o más restricciones impuestas por el equilibrio de fases, esto es, mientras que la regresión intenta reducir la función objetivo el modelo termodinámico es usado para asegurar que el sistema cumpla con las restricciones que del equilibrio de fases.

Por otro lado cabe mencionar que para hacer una buena regresión es necesario seleccionar cuidadosamente tanto el modelo como los parámetros que representen los datos experimentales apropiadamente, seleccionar las desviaciones estándar adecuadas y empezar la regresión con un buen estimado inicial.

Finalmente cabe mencionar que la estimación de parámetros es necesaria en el mundo moderno para la solución de algunos problemas relacionados a programas espaciales, investigación del átomo y al modelamiento de la economía, sin embargo, la aplicación en esta tesis es directamente a la estimación de parámetros en el equilibrio de fases utilizando ecuaciones de estado cúbicas y reglas de mezclado.

5. ACERCA DEL PRINCIPIO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD (PMV)

El principio de máxima verosimilitud lo utilizó por primera vez *K.F. Gauss* [15] para resolver problemas simples hace ya más de 194 años y fue formalizado a inicios de 1900 por *R.A. Fisher* [16]. Desde entonces ha sido ampliamente utilizado en el campo de la ciencia e ingeniería.

Este principio puede ser explicado de la siguiente manera, sea f la densidad para una variable aleatoria X , la cual normalmente tiene al menos un parámetro θ asociada con ella, asumiendo que tenemos una muestra aleatoria $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, entonces el principio de máxima verosimilitud selecciona de todos los valores posibles de θ el valor que mejor reproduce las observaciones. La técnica se puede explicar de la siguiente manera:

1. Obtener una muestra aleatoria $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ a partir de la distribución de una variable aleatoria X con densidad f y un parámetro asociado θ .
2. Definir la función $L(\theta)$ por:

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^n f(x_i)$$

3. Encontrar la función para θ que minimice la función de verosimilitud, esto se puede hacer directamente minimizando $L(\theta)$.
4. Reemplazar θ por θ_1 para obtener una expresión para el estimador de máxima verosimilitud.
5. Encontrar el valor observado de este estimador para la muestra.

El principio de máxima verosimilitud asume que hay dos tipos de errores en la medición: aleatorio y sistemático, éste último debido a una inclinación inherente en el procedimiento de medición, resultando una desviación consistente del valor observado con respecto al valor verdadero. Normalmente, la técnica y experiencia provee los medios para detectar y evitar los errores sistemáticos. Las características principales de este principio se pueden resumir en lo siguiente:

- Asume que cada uno de los datos experimentales está sujeto a un error aleatorio y/o sistemático.
- La variable medida alrededor del valor verdadero tiene una distribución normal.
- La función de Máxima Verosimilitud está definida como la probabilidad asociada de los valores observados de las variables, los valores verdaderos, los modelos de los parámetros y los errores asociados a las mediciones.
- Los mejores estimados de los parámetros y de los valores verdaderos de las variables medidas son aquellos que minimizan la función de Máxima Verosimilitud con una distribución normal asumida para los errores experimentales.

Capítulo 1

PRINCIPIOS DE
TERMODINÁMICA EN EL
EQUILIBRIO DE FASES

1. EQUILIBRIO DE FASES

El equilibrio es una condición estática en la cual no ocurren cambios con respecto al tiempo en las propiedades microscópicas de un sistema. Esto implica un equilibrio de todos los potenciales que pueden causar algún cambio.

En un sistema que contiene cantidades fijas de especies químicas y que consiste en fase líquida y vapor, en contacto íntimo, esta aislado completamente, entonces con el tiempo no hay ninguna tendencia para que ocurra algún cambio dentro del sistema. La temperatura, la presión y la composición de las fases alcanzan valores finales en los cuáles permanecen fijos, el sistema está en equilibrio. A pesar de ello, a nivel microscópico, las condiciones no son estáticas. Las moléculas que corresponden a una fase en un instante dado no son las mismas moléculas en esa fase un tiempo después. Las moléculas con velocidades suficientemente elevadas, que están cerca del límite entre las fases, superan las fuerzas de la superficie y pasan a la otra fase. A pesar de ello, la velocidad promedio de paso de moléculas es la misma en ambas direcciones y, por consiguiente, no hay transferencia neta de materia entre las fases. Entonces por estado de equilibrio se entiende el estado en donde no hay tendencia a cambiar espontáneamente, teniendo en mente ciertos cambios permisibles o procesos, por ejemplo transferencia de calor, trabajo por desplazamiento y, para sistemas abiertos transferencia de masa a través de la interfase. En un estado de equilibrio, los valores de las propiedades son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema, hay estabilidad, esto es; no está sujeto a cambios catastróficos por ligeras variaciones de las condiciones externas. Se distingue el estado de equilibrio del estado estable insistiendo que en un estado de equilibrio no hay “*fluxes*” netos del tipo bajo consideración (transferencia de calor, etc.) a través de una superficie plana localizada en cualquier parte del sistema.



Fig. 1.1 Estado de equilibrio microscópico

a. Equilibrio de fases a partir de propiedades volumétricas

Las condiciones bajo las cuales un sistema heterogéneo se encuentra en estado interno de equilibrio con respecto a los procesos de transferencia de calor, desplazamiento de la interfase y transferencia de masa están dadas en términos de cuatro potenciales termodinámicos extensivos U , H , A y G . Sin embargo, también se

pueden obtener mas criterios en términos de cantidades extensivas T , P , y μ_i . Para un equilibrio térmico y mecánico en un sistema, la temperatura y la presión deberá ser uniforme a través de la masa total. Si μ_i es el potencial extensivo gobernando la transferencia de masa, se espera que el μ_i tenga un valor uniforme a través de todo el sistema a equilibrio con respecto a este proceso. La prueba de esto fue primeramente dada por *Gibbs* [17] en 1875, él usó la función U como un punto de inicio en vez de H , A , o G , probablemente a causa de la simetría en la expresión para dU .

$$dU = TdS - PdV - \sum_i \bar{\mu}_i dn_i \quad 1.1.1$$

Cada diferencial de la derecha es la diferencial de una cantidad extensiva y cada coeficiente es una cantidad intensiva. Esto significa que la uniformidad de todos los potenciales intensivos en equilibrio pueden ser probados mediante la integración de la función U . Utilizando propiedades intensivas el resultado general para un sistema cerrado heterogéneo consistente de π fases y m componentes en el equilibrio está dado por:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots T^{(\pi)} \quad 1.1.2$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots P^{(\pi)} \quad 1.1.3$$

$$\bar{\mu}_1^{(1)} = \bar{\mu}_1^{(2)} = \dots \bar{\mu}_1^{(\pi)} \quad 1.1.4$$

$$\bar{\mu}_2^{(1)} = \bar{\mu}_2^{(2)} = \dots \bar{\mu}_2^{(\pi)} \quad 1.1.5$$

$$\bar{\mu}_m^{(1)} = \bar{\mu}_m^{(2)} = \dots \bar{\mu}_m^{(\pi)} \quad 1.1.6$$

Donde los superíndices en los paréntesis significa la fase y el subíndice significa el componente. Este conjunto de ecuaciones provee de criterios básicos para el equilibrio de fases. Entonces, para encontrar las condiciones que satisfacen estas ecuaciones, es necesario contar con un método para evaluar la fugacidad de cada componente en la fase **1** y **2**, para esto se pueden aplicar las siguientes ecuaciones:

$$RT \ln \bar{\varphi}_i = \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad 1.1.7$$

$$RT \ln \bar{\phi}_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad 1.1.8$$

Ambas ecuaciones son válidas para cualquier componente en cualquier fase, entonces; una solución para el problema de equilibrio de fases es provista por cualquiera de estas dos ecuaciones junto con una ecuación de estado y las ecuaciones de equilibrio de fases correspondientes. Tomado de *Prausnitz y col.* [80] para ilustrar estas ideas, considerar equilibrio líquido-vapor en un sistema con m componentes; suponer que conocemos la presión P y las fracciones mol de la fase líquida x_1, x_2, \dots, x_m . Se desea encontrar la temperatura y las composiciones de la fase vapor y_1, y_2, \dots, y_m . Se supone que contamos con una ecuación de estado explícita en la presión aplicable a todos los componentes y a sus mezclas en un intervalo amplio de densidades, desde cero hasta la densidad de la fase líquida. Entonces se puede calcular la fugacidad de cada componente, en cualquier fase con la ecuación (1.1.8).

El número de variables desconocidas es:

y_1, y_2, \dots, y_{m-1}	$(m - 1)$ fracciones mol
T	Temperatura
v^V, v^L	Volúmenes molares, del vapor y líquido en equilibrio
<hr/>	
Total:	$(m + 2)$

El número de ecuaciones independientes es:

f_i^V, f_i^L	m ecuaciones, donde f_i^V y f_i^L son calculadas para cada componente i con la ecuación (1.1.8)
$P = F(v^V, y_1, \dots, T)$	Ecuaciones de estado aplicadas una vez a la fase líquida y una vez a la fase vapor
$P = F(v^L, x_1, \dots, T)$	
<hr/>	
Total:	$(m + 2)$

De acuerdo a lo anterior el número de variables desconocidas es igual al número de ecuaciones independientes, las cantidades desconocidas pueden ser encontradas mediante la solución simultánea de todas las ecuaciones. Esto parece sencillo, sin embargo, hay que mencionar que el esfuerzo computacional es muy grande, sobre

todo si la ecuación de estado no es tan simple y si el número de componentes es elevado.

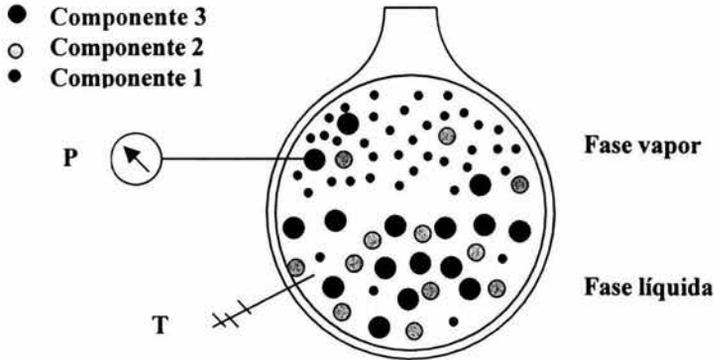


Fig. 1.2 Equilibrio líquido-vapor, 3 componentes

Las condiciones de equilibrio también pueden ser obtenidas usando la energía de *Gibbs*. De acuerdo con la segunda ley, la energía de *Gibbs* total G de un sistema cerrado a presión y temperatura constantes es mínima en el equilibrio con respecto al proceso descrito anteriormente:

$$dG'_{P,T} = 0 \quad 1.1.9$$

El cambio en la energía de *Gibbs* entre los estados de equilibrio está dada por:

$$dG' = \frac{\partial G'}{\partial T} dT + \frac{\partial G'}{\partial P} dP = -S' dT + V' dP \quad 1.1.10$$

Para un sistema abierto, un sistema con capacidad de transferir masa con los alrededores, esta ecuación para un sistema con N componentes es:

$$dG' = -S' dT + V' dP + \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i dn_i \quad 1.1.11$$

Donde:

$$\bar{\mu}_i = \text{Potencial químico del componente } i$$

El cual es por definición, el cambio de energía de *Gibbs* de un sistema, como el resultado de la adición de dn_i moles de i a temperatura y presión constante.

Manteniendo el número de moles de otros componentes del sistema constante:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^l}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad 1.1.12$$

Considerar un sistema en equilibrio líquido-vapor para un sistema de N componentes. El sistema esta aislado a presión y temperatura constantes P, T , en el equilibrio:

$$dG^l_{P, T} = 0 \quad 1.1.13$$

Usando las condiciones de equilibrio y las igualdades:

$$G^l = G^l + G^v \quad 1.1.14$$

$$n_i = n_i^l + n_i^v \quad 1.1.15$$

Es fácilmente demostrable que:

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad 1.1.16$$

La ecuación (1.1.16) es válida para N componentes en el sistema. Esta derivación puede ser fácilmente extendida al sistema con π fases

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1, \dots, N \quad 1.1.17$$

La ecuación (1.1.17) es el punto de partida para todos los cálculos de equilibrio de fases.

Como μ es una función de P y T y $(N-1)$ fracciones mol (la ecuación adicional $\sum x_i = 1$ hace una de las fracciones mol variable dependiente). La ecuación (1.1.17) representa $N(\pi - 1)$ ecuaciones en $2 + \pi(N - 1)$ variables. Por lo que el número de grados de libertad F es:

$$F = 2 + \pi(N - 1) - N(\pi - 1) \quad 1.1.18$$

La cual se reduce a:

$$F = 2 - \pi + N$$

1.1.19

Esta última ecuación es conocida como la regla de las fases de *Gibbs*. La regla de las fases es una guía útil para establecer el número de propiedades, como la presión y la temperatura, que se tienen que especificar para fijar en forma definitiva todas las propiedades restantes y el número de fases que pueden coexistir para cualquier sistema físico. La regla se puede aplicar sólo a sistemas en equilibrio.

De la ecuación (1.1.19):

- $F =$ Número de grados de libertad (el número de propiedades independientes que se tienen que especificar para determinar todas las propiedades intensivas de cada fase del sistema de interés).
- $N =$ Número de componentes en el sistema; para sistemas que involucran reacciones químicas, N no es idéntica al número de compuestos químicos en el sistema pero es igual al número de compuestos químicos menos el número de reacciones independientes y a otras relaciones de equilibrio entre esos compuestos.
- $\pi =$ Número de fases que pueden existir en el sistema; una fase es una cantidad homogénea de material como un gas, un líquido, una solución o un sólido homogéneo.

Las variables con las que la regla de las fases esta relacionada se conocen con el nombre de variables de las reglas de las fases y son propiedades intensivas del sistema. Por estas entendemos propiedades que no dependen de la cantidad de materia presente.

La regla de las fases puede ser utilizada de diferentes maneras. Como primera instancia en un sistema de un componente, $N = 1$. El valor mínimo de $\pi = 1$, el valor máximo de $F = 2$, lo cual significa que el equilibrio de fases en un sistema de un componente puede ser representado utilizando dos variables, P y T . Para equilibrio de dos fases, $F = 1$, lo cual significa que escogiendo P o T se fija la otra variable, así la curva de presión de vapor es representada por una línea en el plano P - T . Utilizando el mismo tipo de razonamiento, puede ser demostrado que el equilibrio de tres fases en un sistema de un componente es representado por un punto en el plano P - T y una fase en equilibrio por una región. La regla de las fases también puede ser utilizada para determinar el número de variables de entrada para el cálculo de un equilibrio de fases. Por ejemplo, si se quiere calcular el equilibrio líquido-vapor ($\pi = 2$) para un sistema de N componentes, la regla de las fases da $F = N$, lo cual significa que una vez escogidas N variables, esto es, T y $(N - 1)$ fracción mol del líquido, un programa de computación puede calcular las otras N variables, P y $(N - 1)$ fracciones mol de vapor, produciendo que la termodinámica del sistema sea conocida.

b. El potencial químico

La tarea del equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cualquier cantidad de componentes en todas las fases presentes. Por ejemplo, en la destilación de una mezcla de tolueno y hexano se quiere conocer como a cierta temperatura y presión el tolueno o hexano esta distribuido entre la fase líquida o gaseosa. La solución termodinámica para el equilibrio de fases fue obtenida por *Gibbs* cuando él introdujo el concepto abstracto de potencial químico.

Para establecer la relación deseada, no se puede calcular un valor absoluto del potencial químico pero se puede calcular cambios en el potencial químico con el acompañamiento de cualquier cambio arbitrario de las variables independientes presión, temperatura y composición. La relación entre el potencial químico y las propiedades físicas medibles son de la forma de ecuaciones diferenciales, las cuáles por integración.

Para una sustancia pura i , el potencial químico es referido a la presión y temperatura por una ecuación diferencial

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad 1.1.20$$

Donde s_i es la entropía molar y v_i es el volumen molar, integrando y resolviendo para μ_i a la misma temperatura T y presión P , queda:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dP + \int_{P^r}^P v_i dP \quad 1.1.21$$

Donde el superíndice r se refiere a un estado de referencia arbitrario.

De la ecuación anterior las dos integrales del término de la derecha pueden ser evaluadas de datos térmicos y volumétricos en un intervalo de temperatura T^r hasta T y un intervalo de presión P^r hasta P . Sin embargo, el potencial químico es desconocido y normalmente a T y P se expresa referido a su valor arbitrario de estado de referencia designado por T^r y P^r .

“Nuestra inhabilidad para calcular un valor absoluto para el potencial químico complica el uso de la termodinámica en aplicaciones prácticas. Esta complicación se origina de la necesidad de contar con estados de referencia arbitrarios los cuales son comúnmente llamados estados estándar. Las aplicaciones de la termodinámica a sistemas reales están basados frecuentemente en una juiciosa elección de los estados estándar. En la presente tesis solo es necesario reconocer cual estado estándar y recordar que ellos introducen una constante dentro de la ecuación. Esta constante no necesita ser dada ya que siempre es cancelada cuando se calcula para alguna sustancia un cambio del potencial químico de un estado a otro” *Prausnitz y col.* [80].

c. Fugacidad

“El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico por lo que es necesario expresarlo en términos de alguna función auxiliar la cual pueda ser fácilmente identificada con la realidad física. Tal función auxiliar es suministrada por el concepto de fugacidad”, *Prausnitz y col* [80].

Con el fin de simplificar la ecuación abstracta de equilibrio químico *G.N. Lewis* [18] primero considero el potencial químico para un gas ideal puro y luego lo generalizó a todos los sistemas, el resultado que él obtuvo para el caso ideal de la ecuación (1.1.20) es:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{v}_i \quad 1.1.22$$

Sustituyendo en la ecuación del gas ideal:

$$\bar{v}_i = \frac{RT}{P} \quad 1.1.23$$

E integrando a temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{P}{P^o} \quad 1.1.24$$

La ecuación (1.1.24) dice que para un gas ideal, el cambio en el potencial químico isotérmicamente de P^o a P es igual al producto de RT y del logaritmo de la relación de P/P^o . De este modo a temperatura constante el cambio en la abstracta propiedad termodinámica μ es una función logarítmica simple de una cantidad física real, la presión. El valor esencial de la ecuación (1.1.24) es que simplemente describe una abstracción matemática a una propiedad intensiva común del mundo real. Sin embargo, esta ecuación es válida solo para un gas ideal puro; para generalizar esto, *Lewis* definió la función f , llamada fugacidad escribiéndola para un cambio isotérmico para cualquier componente en cualquier sistema ya sea sólido, líquido o gas. Puro o mezclado, ideal o no.

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad 1.1.25$$

Mientras que μ_i^o o f_i^o son arbitrarios, ambos no pueden ser escogidos independientemente; cuando se elige uno el otro se fija.

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para un componente i en una mezcla de gases ideales, este es igual a su presión parcial $y_i P$. Debido a que todos los sistemas, puros o mezclados se aproximan al comportamiento del gas ideal a muy bajas presiones, la definición de la fugacidad es completada por el límite:

$$\frac{\hat{f}_i}{y_i P} \rightarrow 1 \text{ cuando } P \rightarrow 0. \quad 1.1.26$$

Donde y_i es la fracción mol de i .

Lewis llamó a la relación f/f^o la actividad, designada por el símbolo a . La actividad de una sustancia proporciona una indicación de cómo “activa” a otra sustancia referida a su estado estándar, sabiendo que este provee una medición de la diferencia entre el potencial químico en el estado de interés y su estado estándar. La ecuación (1.1.25) fue obtenida para un cambio isotérmico, la temperatura del estado estándar deberá ser la misma de la del estado del interés. Las composiciones y presiones de los dos estados, sin embargo, no necesitan ser iguales.

La relación entre fugacidad y potencial químico es de conceptual ayuda en el desempeño de traslación de la termodinámica a variables físicas. Es difícil visualizar el potencial químico, pero el concepto de fugacidad es menos difícil de entender.

La fugacidad es una “presión corregida” la cuál para un componente en una mezcla de gases ideales, es igual a la presión parcial del componente. El gas ideal no es solo un caso limitante para la conveniencia de la termodinámica, si no corresponde a un buen desarrollo de modelo físico basado en la teoría cinética de la materia. El concepto de fugacidad por otro lado ayuda a hacer la transición de la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares; si la fugacidad es una “presión corregida”, estas correcciones son debido a las no idealidades las cuales, se espera que puedan ser interpretadas mediante consideraciones moleculares.

La fugacidad provee una conveniente transformación de la ecuación fundamental del equilibrio de fases. Para fases α y β respectivamente la ecuación (1.1.25) es:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{o\alpha} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{f_i^{o\alpha}} \quad 1.1.27$$

y

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{o\beta} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{f_i^{o\beta}} \quad 1.1.28$$

Substituyendo la ecuación (1.1.27) y (1.1.28) dentro de la relación de equilibrio (1.1.6) produce:

$$\mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{f_i^{\circ\alpha}} = \mu_i^{\circ\beta} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{f_i^{\circ\beta}} \quad 1.1.29$$

Ahora se procede a considerar dos casos. Primero suponiendo que el estado estándar para las dos fases es el mismo, es decir:

$$\mu_i^{\circ\alpha} = \mu_i^{\circ\beta} \quad 1.1.30$$

En este caso se obtiene:

$$f_i^{\circ\alpha} = f_i^{\circ\beta} \quad 1.1.31$$

Todas estas ecuaciones dan como resultado la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad 1.1.32$$

Segundo, suponer que los estados estándar para las dos fases están a la misma temperatura pero no a la misma presión y composición:

$$\mu_i^{\circ\alpha} + \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\circ\alpha}}{f_i^{\circ\beta}} \quad 1.1.33$$

Substituyendo la ecuación (1.1.33) en (1.1.29)

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad 1.1.34$$

La ecuación (1.1.34) da un resultado muy usado. Esto dice las condiciones de equilibrio en términos del potencial químico puede ser reemplazado sin perder la generabilidad por una ecuación la cual dice para cualquier especie i , las fugacidades deberán ser las mismas en todas las fases. (La condición de las actividades deberá ser igual solo para casos especiales donde los estado estándar en todas las fases son los mismos). La ecuación (1.1.34) es equivalente a la ecuación (1.1.6), y desde un punto termodinámico estricto una no es preferible a la otra. Sin embargo desde el punto de vista de quien desea aplicar la termodinámica a problemas físicos, una ecuación que iguale fugacidades es más conveniente que una ecuación que iguale potenciales químicos.

Como es evidente de la ecuación (1.1.6), el potencial químico μ_i es fundamental para la formulación de criterios en el equilibrio de fases. No obstante el potencial químico como ya se ha dicho, exhibe ciertas características desafortunadas, las cuales mitigan su uso en la solución de problemas prácticos, por otro lado también como ya se ha dicho, la aplicación de los criterios de equilibrio se facilita por la introducción de la fugacidad.

El origen del concepto de fugacidad reside en la ecuación (1.1.35 y 1.1.36), ecuaciones validas para fluidos ideales y reales respectivamente:

$$G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad 1.1.35$$

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad 1.1.36$$

En donde $\Gamma_i(T)$ es una constante de integración a temperatura constante, esta en función solo de la temperatura. La presión P es remplazada por una propiedad nueva f_i , que tiene unidades de presión. Al restar la ecuación (1.1.35) de la ecuación (1.1.36), escritas ambas para la misma temperatura y presión, se obtiene:

$$G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{P} \quad 1.1.37$$

De acuerdo con la definición de la energía residual de Gibbs $G_i - G_i^{gi} = G_i^R$. La relación adimensional f_i / P es una nueva propiedad denominada coeficiente de fugacidad y se le da el símbolo de ϕ_i . Así,

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad 1.1.38$$

De donde:

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{P} \quad 1.1.39$$

Así para el caso especial de un gas ideal, $G_i^R = 0$, $\phi_i = 1$.

La definición de fugacidad de una especie en solución es paralela a la definición del coeficiente de fugacidad de una especie pura, simplemente se escribe para la especie i en una mezcla de gases reales o en una solución de líquidos una ecuación análoga a la ecuación (1.1.39).

$$\phi_i \equiv \frac{\tilde{f}_i}{x_i P} \quad 1.1.40$$

Para las especies i en la mezcla de vapor, la ecuación (1.1.40) se escribe:

$$\tilde{f}_i^V = y_i \phi_i^V P \quad 1.1.41$$

Para la mezcla líquida:

$$\tilde{f}_i^L = x_i \phi_i^L P \quad 1.1.42$$

En el equilibrio:

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad 1.1.43$$

d. El comportamiento ideal

Para un sistema de dos componentes el componente 1 es más volátil que el componente 2, las curvas de los puntos de ebullición de cada componente puede ser graficada en un diagrama P - T . El diagrama P - T proporciona información del equilibrio de fases sin detalles adicionales de composición. Como se puede ver en la fig. (1.3) las dos curvas no son paralelas, lo cual refleja el hecho de que los calores de vaporización a presión atmosférica no son los mismos.

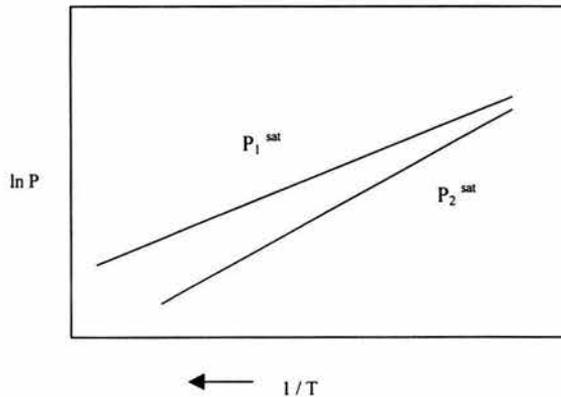


Fig. 1.3 Curvas de presión de vapor de los componentes puros 1 y 2

La figura (1.4) muestra un diagrama P - x de un sistema binario 1-2 para una temperatura dada T con la consideración que la fase vapor tiene un comportamiento de gas ideal y la fase líquida un comportamiento de solución ideal, se dice entonces que el equilibrio líquido-vapor sigue la ley de *Raoult*. Las soluciones líquidas a cualquier composición x y presión P son estables en la región bivalente arriba del punto de burbuja $P_b(x)$. Similarmente, la región abajo del punto de burbuja $P_d(y)$ es una solución de vapor estable de composición y . Aplicando la ley de *Raoult* para ambos componentes y eliminando puede demostrarse que:

$$P_b = (1-x)P_1^{sat} + x P_2^{sat} \quad 1.1.44$$

Similarmente, eliminando x , la presión en el punto de burbuja P_d es una función hiperbólica de y ,

$$P_d = \frac{P_1^{sat} P_2^{sat}}{(1-y)P_2^{sat} + y P_1^{sat}} \quad 1.1.45$$

A $P_b(x')$ la composición global del líquido genera, siguiendo una infinitesimal reducción de presión, una infinitesimal burbuja de vapor con composición y' . A presión $P_d(y')$ la composición del vapor y' producirá una cantidad infinitesimal de rocío de composición x' , si la presión es incrementada ligeramente. En ambas instancias, una separación retardada puede tomar lugar, en cuyo caso estamos hablando de sobresaturación y fases metaestables. La forma de “banana” entre las dos curvas $P_b(x)$ y $P_d(y)$ es la región de mezclas heterogéneas. Una mezcla de composición global x^o no puede existir en esta región como una mezcla homogénea estable, pero es una mezcla heterogénea de una fase líquida homogénea con composición x' , y una fase vapor homogénea con composición y' . La relación de las cantidades de ambas fases pueden ser determinadas del balance de masas para dos componentes. Si una mezcla heterogénea de 1 gmol de composición global x^o el número de moles de la fase líquida es n^l y de la fase vapor es n^v , entonces la relación vapor-líquido en moles es:

$$\frac{n^v}{n^l} = \frac{x' - x^o}{x^o - y'} \quad 1.1.46$$

Esta es otra demostración de la regla y es universal, la aplicación no esta reducida al equilibrio líquido-vapor y se extiende a cualquier equilibrio de dos fases un número arbitrario de componentes.

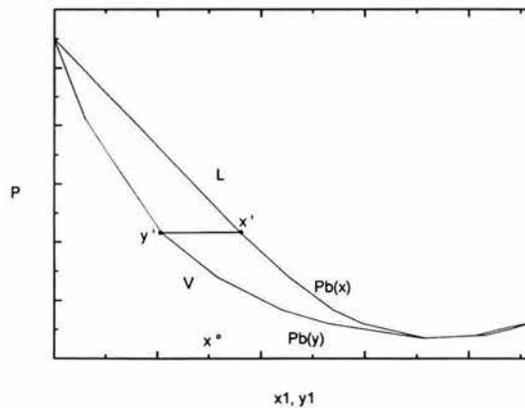


Fig. 1.4 Diagrama P - x - y a temperatura constante para comportamiento ideal

e. La ley de Raoult

Considerar la distribución de un componente entre la fase líquida y la fase vapor en un sistema binario en equilibrio. Con una simple relación se puede describir la distribución de los componentes entre las fases, es decir, una ecuación relaciona a x , la fracción mol en la fase líquida a y , la fracción mol en la fase vapor. Limitándose a un sistema simple, el comportamiento puede ser aproximado por una ecuación de comportamiento ideal. Para el componente **1** la ecuación del equilibrio dice que:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad 1.1.47$$

Donde el superíndice V se refiere al vapor y el superíndice L al líquido. Ahora se tiene un problema relacionando fugacidades con las fracciones mol. Para resolver este problema hacemos consideraciones simplificadoras para cada fase *Prausnitz y col. [80]*.

Consideración 1. La fugacidad f_1^V , a temperatura constante y presión, es proporcional a la fracción mol y_1 . Esto es, se asume:

$$\hat{f}_1^V = y_1 f_{puro1}^V \quad 1.1.48$$

Consideración 2. La fugacidad f_1^L a presión y temperatura constante, es proporcional a la fracción mol x_1 . Esto es:

$$\hat{f}_1^L = x_1 f_{puro1}^L \quad 1.4.49$$

Las consideraciones **1** y **2** son equivalentes al decir que ambas fases vapor y líquido son soluciones ideales; las ecuaciones anteriores son estados de la regla de la fugacidad de *Lewis*.

Estas consideraciones son válidas solo para condiciones muy limitadas, por ejemplo para mezclas con componentes similares, sin embargo, son aproximaciones razonables basadas en la atractiva suposición de que la fugacidad de un componente en una fase dada aumenta en proporción a su fracción mol en la fase.

Substituyendo las ecuaciones (1.4.48) y (1.1.49) dentro de la ecuación (1.1.47), la relación de equilibrio ahora se convierte:

$$y_1 f_{puro1}^V = x_1 f_{puro1}^L \quad 1.1.50$$

La ecuación (1.1.50) da una solución ideal usando solo fracciones mol y fugacidades de componentes puros. Así es como se elabora el nomograma original de K usado en

la industria del petróleo. Esta ecuación puede ser simplificada aplicando mas consideraciones:

Consideración 3. El componente **1** puro de la fase vapor a temperatura T y presión P es un gas ideal y sigue la siguiente relación:

$$f_{\text{puro } 1}^V = P \quad 1.1.51$$

Consideración 4. El efecto de la presión en la fugacidad de una fase condensada es despreciable a presiones moderadas. Además el vapor en equilibrio con el líquido puro **1** a una temperatura T es un gas ideal.

$$f_{\text{puro } 1}^L = P_1^s \quad 1.1.52$$

Donde P_1^s es la presión de saturación del líquido puro **1** a temperatura T .
Substituyendo las ecuaciones (1.1.51) y (1.1.52) en (1.1.50) se obtiene:

$$y_1 P = x_1 P_1^s \quad 1.1.53$$

La cual es conocida como la ley de *Raoult*.

f. Equilibrio de fases a altas presiones

Una gran cantidad de procesos químicos y, primeramente por razones económicas algunas operaciones de separación (destilación, absorción) se llevan a cabo a presiones altas, además, el equilibrio de fases a altas presiones son de interés en la exploración geológica, tales como drenado de petróleo y gas natural. En los inicios de la termodinámica del equilibrio de fases los cálculos no se podían hacer debido a la complejidad computacional. Cálculos realistas para el equilibrio a altas presiones son esencialmente imposibles sin computadoras.

El adjetivo de alta presión es relativo, en algunas áreas de la tecnología (investigación espacial) 1 mm de mercurio es alta presión mientras que en otros (investigación del estado sólido) una presión de varios cientos de bares es considerada casi vacío. Tomado de *Schneider* [19], para fluidos puros, las presiones críticas pueden variar desde 2.3 bar (para el helio) hasta 1500 bar (para el mercurio), la presión en lo más profundo del océano (alrededor de 10 km) es de 1150 bar, mientras que el centro de la tierra la presión está estimada en más de 4×10^6 bar. Por otro lado, para llevar a cabo algunos procesos, se pueden requerir técnicas con presiones de hasta 5×10^4 bar (síntesis de diamantes) o en su caso para producir el polietileno de baja densidad se requiere una presión de entre 1000 y 3000 bar.

Por todo lo anterior, es necesario contar con modelos termodinámicos y técnicas de solución que permitan calcular las propiedades de los fluidos a altas presiones. En la termodinámica cualquier presión lo suficientemente grande que tenga un efecto apreciable en las propiedades de las fases bajo consideración se le llama alta presión. En el equilibrio líquido-vapor la alta presión puede estar entre 20 y 1000 bar, dependiendo del sistema y de la temperatura, solo en casos raros la presión excede 1000 bar. En el equilibrio líquido-líquido o en el equilibrio gas-gas la presión puede considerarse como alta, aunque estudios experimentales son relativamente raros a presiones por arriba de 1000 bar.

Como ya se ha discutido anteriormente, es más conveniente expresar la relación fundamental de equilibrio en términos de fugacidad para sistemas multicomponentes y sistemas multifásicos: para cualquier componente i , la fugacidad de i deberá ser la misma en todas las fases. Sin embargo, esta relación de equilibrio no se puede utilizar hasta que la fugacidad sea relacionada directamente con propiedades medibles. La tarea esencial del equilibrio de fases es describir los efectos de la temperatura, presión, y composición en la fugacidad de cada componente y en cada fase del sistema. Para cualquier componente i en un sistema que contiene m componentes, la diferencial total del logaritmo de la fugacidad f_i está dada por:

$$d \ln \hat{f}_i = \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum_{j=1}^{m-1} \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial x_j} \right)_{P,T,x_k} dx_j \quad 1.1.54$$

$$k = 1, \dots, j-1, j+1, \dots, m-1$$

La termodinámica proporciona información limitada de cada uno de los tres coeficientes que aparecen en el lado derecho de la ecuación (1.1.54). El primer término puede ser relacionado con la entalpía molar parcial y el segundo término como volumen molar parcial; el tercer término no puede ser expresado en términos de alguna propiedad termodinámica fundamental, pero puede ser relacionado con la energía de *Gibbs*, la cual, puede ser descrita por un modelo de solución o una ecuación de estado. Para alta presión, es importante poner especial atención al segundo coeficiente el cual nos dice que el comportamiento de las fases es afectado por la presión.

Cuando analizamos datos típicos experimentales, es frecuente aislar el efecto de la presión, debido a que un cambio en la presión es acompañado por un cambio simultáneo ya sea en la temperatura o en la composición o incluso ambos.

Se ha encontrado que el mejor procedimiento para analizar datos de equilibrio de fases es manejarlos como función de la presión y composición a lo largo de una isoterma, y disponer de parámetros empíricos obtenidos a partir de un análisis que varíe con la temperatura como lo indican los datos experimentales.

No obstante que para el análisis termodinámica formal se puede utilizar la presión, temperatura o composición para predecir el comportamiento de fases, el efecto de la presión es el más fácil de entender debido a que está directamente relacionado con datos volumétricos a través de la relación fundamental:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T,x} = v \quad 1.1.55$$

De la cual, se puede obtener

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad 1.1.56$$

La ecuación (1.1.56) indica el importante papel del volumen molar parcial en el equilibrio a altas presiones. Para mezclas de líquidos ordinarios alejados de las condiciones críticas, el volumen molar parcial del componente *i* es muy parecido al volumen molar del líquido puro *i* a la misma temperatura; para tales casos, en otras palabras, la ley de *Amagat* es una buena aproximación. Sin embargo, para soluciones concentradas de gases en líquidos, esta aproximación es pobre. Los volúmenes parciales pueden ser positivos o negativos, y cerca de las condiciones críticas, son fuertemente función de la composición.

Como es de esperarse, es difícil medir experimentalmente los volúmenes molares parciales y desafortunadamente algunos estudios experimentales del equilibrio líquido-vapor a altas presiones no reportan datos volumétricos de todos, mejor dicho,

las mediciones experimentales están confinadas a presión total, temperatura, y composiciones de las fases.

Se puede escribir una ecuación de estado para mezclas líquidas, se puede calcular entonces, volúmenes molares parciales directamente por diferenciación. Para una ecuación explícita en la presión el procedimiento más conveniente es utilizar la relación exacta.

$$\bar{v}_i = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, \text{Todas } n}} \quad 1.1.57$$

Donde V es el volumen total de la mezcla conteniendo n_i moles del componente i , etc. Cuando una ecuación de estado esta explícita en la presión para una mezcla líquida y es sustituida en la ecuación (1.1.57), se puede obtener la siguiente expresión:

$$\bar{v}_i = F \left(T, x_1, \dots, v \right). \quad 1.1.58$$

Donde v es el volumen molar y x_1, \dots son las fracciones molde la mezcla líquida. Dadas la presión, temperatura, y composición, se puede en principio, utilizar la ecuación de estado para calcular el volumen molar de la mezcla, pero este no es un buen procedimiento, debido a que raramente tenemos una ecuación de estado lo suficientemente aproximada para los cálculos. Es mejor utilizar en la ecuación (1.1.58) una correlación independiente para volúmenes de mezclas, como esta establecido *Chueh* [20] o por *Hankinson* [21]. Por ejemplo para obtener una función analítica de F de la ecuación (1.1.58), *Chueh* [20] utiliza la ecuación de *Redlick-Kwong* [23], sin embargo, desde que la aplicación es dirigida a líquidos, las dos constantes a y b en la ecuación no fueron evaluadas (como es normal hacerlo) a partir solamente de datos críticos si no del ajuste de componentes puros y volúmenes de líquido saturado, ver ecuaciones de estado, punto 2.

g. Equilibrio líquido-líquido

El equilibrio líquido-líquido es mucho más sensible que el equilibrio líquido-vapor a pequeños cambios de composición, lo cual se ve claramente reflejado en los coeficientes de fugacidad, como regla, los líquidos tienen solubilidades mutuas limitadas, este fenómeno es una manifestación de la no idealidad, así el equilibrio entre fases líquidas debería tener los mismos patrones termodinámicos que entre la fase líquida y fase vapor, ambos a condiciones de energía de *Gibbs* mínima.

Aunque no existe distinción termodinámica entre los dos tipos de equilibrio, existen algunas diferencias prácticas:

1. El equilibrio líquido-líquido normalmente es más fácil de determinar experimentalmente.
2. Normalmente no están disponibles ecuaciones de estado para cálculo de fugacidades o actividades de líquidos.
3. El efecto de la temperatura en el equilibrio líquido-líquido es más pronunciado

Por otro lado existen tres aspectos del equilibrio líquido-líquido que son de interés:

4. Como predecir datos a partir de componentes puros o pares de componentes.
5. Como correlacionar datos limitados, esto es, que puedan ser interpolados o extrapolados o combinados dentro de una representación de comportamiento multicomponente.
6. Como obtener datos experimentalmente.

Para un sistema binario con dos fases líquidas parcialmente miscibles en el equilibrio. Designando con L1 una fase y con L2 la otra fase. Para el componente *i* la ecuación de equilibrio es:

$$\hat{f}_i^{L1} = \hat{f}_i^{L2} \quad 1.1.59$$

Como las dos fases son líquidas, es conveniente utilizar el coeficiente de fugacidad con el mismo estado estándar para ambas fases, es fácil demostrar que:

$$x_i^{L1} \phi_i^{L1} = x_i^{L2} \phi_i^{L2} \quad 1.1.60$$

Los criterios de equilibrio para sistemas líquido-líquido son los mismos que para equilibrio líquido-vapor, es decir, uniformidad de *T* y *P* y de la fugacidad f_i , para cada una de las especies químicas a través de ambas fases.

Se asume que los volúmenes molares parciales son función solo de la temperatura, entonces podemos considerar que la presión no afecta al equilibrio líquido-líquido.

2. ECUACIONES DE ESTADO

Por ecuaciones de estado se refiere a ecuaciones de estado volumétricas. Relaciones entre la presión P , volumen molar v , y la temperatura absoluta. De tales ecuaciones de estado no solo se puede conseguir información P - v - T , ya que con algunas ecuaciones adicionales provistas por la termodinámica clásica o funciones de partición del gas ideal, es posible calcular el equilibrio de fases. Las ecuaciones de estado contienen toda la información a cerca de una sustancia, y cualquier propiedad de equilibrio puede ser obtenida de cualquiera de las ecuaciones fundamentales de estado con las apropiadas relaciones termodinámicas. Desafortunadamente el progreso científico en el desarrollo de ecuaciones fundamentales de estado ha sido lento y limitado para pocos fluidos puros.

Las ecuaciones de estado juegan un importante papel en la Ingeniería Química, y muchas publicaciones han sido escritas por lo que la literatura en este sentido es vasta.

a. Gas ideal

La ecuación de estado más simple para un gas, consistente en la ley de *Boyle* y la ley de *Charles*, es la ecuación del gas ideal.

$$Pv = RT \quad 1.2.1$$

Otra forma:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 \quad 1.2.2$$

Donde R es la constante del gas ideal y Z es el factor de compresibilidad. Mientras que esta ecuación de estado es satisfactoria para gases no asociados a bajas presiones, no es adecuada para gases a moderada y alta presión, y no predice la transición de la fase líquida a la fase vapor. Algunas ecuaciones de estado más exactas han sido propuestas para aplicaciones en la ingeniería. Todas estas ecuaciones pueden ser reducidas a las condiciones de frontera de la de la ecuación (1.2.2) en el límite de muy baja densidad.

Una forma conveniente para clasificar más acertadamente las ecuaciones de estado son mediante su origen. En este esquema se pueden mencionar las ecuaciones de la familia de *van der Waals* o ecuaciones cúbicas, la familia de las ecuaciones viriales extendidas, ecuaciones de estados correspondientes, y las ecuaciones derivadas de la termodinámica estadística basadas en los modelos de celda, perturbación y de la teoría de la ecuación integral, o de juegos de datos de simulación.

b. La ecuación de estado de van der Waals

La primera ecuación de estado que dio una descripción cualitativa de la fase líquida y de la fase vapor y de la transición de fases fue propuesta en 1873 por *van der Waals*:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2} \quad 1.2.3$$

En ésta ecuación la constante b es el volumen excluido, esto es, la parte del volumen molar el cual no es disponible para una molécula debido a la presencia de otras. Ésta contribución incrementa la presión arriba para un gas ideal a la misma densidad y temperatura. El segundo término de la derecha, el cual *van der Waals* tomó como independiente de la temperatura representa las fuerzas de atracción y decrementos de la presión. El volumen accesible o volumen libre, v_f es la diferencia entre el volumen total y el volumen excluido, esto es, $v_f = v - b$.

Queda la cuestión de cómo obtener los parámetros de la ecuación de estado, hay dos alternativas. La primera es escoger los parámetros a partir de ajuste de datos experimentales, normalmente la presión de vapor y líquido o la densidad del vapor. Con la ecuación de *van der Waals*, en la cual los parámetros son constantes, estos pueden ser obtenidos solamente con una temperatura, para algunas ecuaciones los parámetros son función de la temperatura, esto puede hacerse sobre un intervalo de temperaturas. La segunda forma es fijar parámetros para el punto crítico usando la ecuación de estado y siguiendo las siguientes condiciones del punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \quad 1.2.4$$

Para la ecuación de *van der Waals* es fácil demostrar que:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad 1.2.5$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} \quad 1.2.6$$

Aquí el subíndice c significa una propiedad en el punto crítico. Para otras ecuaciones cúbicas, en las cuales los parámetros son función de la temperatura, el procedimiento normal es usar las condiciones del punto crítico, para obtener valores de los parámetros en el punto crítico, a_c y b_c . Después una temperatura multiplicativa como término de corrección puede ser introducida:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad 1.2.7$$

Cuyo valor es igual a la unidad en el punto crítico y ajustado produce mejores predicciones sobre un amplio intervalo de temperatura.

Mientras que la ecuación de estado de *van der Waals* es de interés histórico, esta no es cuantitativamente acertada. Por ejemplo esta predice el factor de compresibilidad crítico,

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} \quad 1.2.8$$

es **0.375** para todos los fluidos, mientras que el valor para diferentes hidrocarburos varía de **0.24 a 0.29**; el rango es más amplio que para no hidrocarburos. Así, la presión de vapor predicha es inexacta.

c. La ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave (RKS)

Un gran número de ecuaciones de estado cúbicas más exactas han sido propuestas. Vale la pena hacer notar que *Soave* [22] demostró que cuando el parámetro atractivo a se hace dependiente de la temperatura, la ecuación de *van der Waals* puede cuantitativamente describir el comportamiento de las fases de componentes puros y mezclas.

Una importante modificación a la ecuación de *van der Waals* fue hecha por *Redlich y Kwong* [23], ellos introdujeron una dependencia de la temperatura y una ligera dependencia diferencial del volumen en el término atractivo:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad 1.2.9$$

Esta ecuación da un mejor factor de compresibilidad ($Z_c = 1/3$), y mejores segundos coeficientes viriales (*Tsonopoulos y Heidman* [24]) mejores que la ecuación de *van der Waals*, pero esta todavía no es muy exacta para los límites del cambio de fase (presión de vapor) y la densidad del líquido.

Wilson [25] cambió la dependencia de la temperatura del parámetro atractivo en la ecuación de *Redlich-Kwong* [23]:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b)} \quad 1.2.10$$

Con:

$$\alpha_c = T_r \left[1 + (1.57 + 1.62w) \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \quad 1.2.11$$

Donde w es el factor acéntrico *Pitzer* [26] definió como:

$$w = -\log \frac{P(T_r=0.7)}{P_c} - 1.0 \quad 1.2.12$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad 1.2.13$$

Sin embargo, otra modificación fue hecha por *Soave* [22] para el parámetro α

$$\alpha = \left[1 + (0.48 + 1.57w - 0.17w^2) (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad 1.2.14$$

Dando como resultado mayor exactitud en las predicciones de las presiones de vapor (especialmente en presiones arriba 1 bar), para hidrocarburos ligeros, lo cual provocó que las ecuaciones de estado cúbicas se convirtieran en una importante herramienta para la predicción de equilibrio líquido-vapor a moderadas y altas temperaturas para fluidos no polares. Esta modificación es conocida como *Soave-Redlich-Kwong* [22] o ecuación RKS.

Las constantes a y b en la ecuación de *Soave-Redlich-Kwong* [22] son calculadas de las relaciones:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad 1.2.15$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad 1.2.16$$

Donde Ω_a y Ω_b con constantes características adimensionales determinadas a partir de datos volumétricos para cada líquido saturado. *Chueh* [20] proporciona Ω_a y Ω_b para 19 líquidos. cuando a y b son evaluadas a partir solamente de datos críticos $\Omega_a = 0.42748$ y $\Omega_b = 0.08664$.

d. **Redlich-Kwong-Soave-Mathias (RKSM)**

Replantando la ecuación de *Soave* [22] :

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v(v + b)} \quad 1.2.17$$

Las constantes a y b a partir de las propiedades críticas de presión y temperatura están dadas por:

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad 1.2.18$$

$$b = 0.08664 \frac{R T_{ci}}{P_{ci}} \quad 1.2.19$$

Manteniendo b constante y haciendo a función de la temperatura de tal manera que la presión de vapor de las sustancias puras este bien representada.

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad 1.2.20$$

De donde $\alpha_i T$ es un factor adimensional el cual toma el valor de la unidad a $T = T_{ci}$, mientras que la correlación para α_i esta dada por:

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i \left(1 - T_{Ri}^{0.5}\right) - P_i \left(1 - T_{Ri}\right) \left(0.7 - T_{Ri}\right) \quad 1.2.21$$

$$T_{Ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad 1.2.22$$

El segundo término del lado derecho de la ecuación (1.2.21) fue introducido por *Soave* [22] para predecir la presión de vapor de las sustancias no polares. *Soave* [22] correlacionó la constante m con el factor acéntrico, *Mathias* [81] mejoró la correlación para m :

$$m_i = 0.48508 + 1.55191 w_i - 1.55191 w_i^2 \quad 1.2.23$$

La extensión a mezclas se puede lograr aplicando la teoría de un fluido, la ecuación (1.2.17) conserva su forma pero los parámetros se obtienen de una fracción simple cuadrática promedio de los valores de componente puro:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad 1.2.24$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad 1.2.25$$

$$a_{ij} = \left(a_i a_j \right)^{0.5} \left(1 - k_{aj}^o - k_{aj}^1 \frac{T}{1000} \right) \quad 1.2.26$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \left(1 - k_{bij}^o - k_{bij}^1 \frac{T}{1000} \right) \quad 1.2.27$$

Los parámetros k_a^o son los que normalmente se utilizan en la ecuación de *Soave* [22].

e. La ecuación de estado de Peng-Robinson (PR)

Peng y Robinson [27] usaron una diferente dependencia del volumen para mejorar ligeramente los volúmenes del líquido (esto es, $Z_c = 0.307$) y cambiaron la dependencia de la temperatura de α para dar una aproximación en las predicciones de la presión de vapor de hidrocarburos en el rango de 6 – 10 número de carbonos (fracciones de gasolina) como sigue:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha}{v(v + b) + b(v - b)} \quad 1.2.28$$

Con:

$$\alpha = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \right) \left(1 - T_r^{0.5} \right) \right]^2 \quad 1.2.29$$

f. Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)

Para sustancias puras la ecuación de *Peng-Robinson-Stryjek-Vera* [48] o PRSV (1986) es muy utilizada:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v + 2bv - b^2} \quad 1.2.30$$

Donde P es la presión del sistema, R la constante de los gases, T la temperatura, v el volumen molar y a y b los parámetros característicos de la ecuación de estado. Estos parámetros a y b son calculados para sustancias puras como lo muestran las siguientes ecuaciones:

$$a = 0.45723553 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad 1.2.31$$

$$b = 0.077796074 \frac{R T_c}{P_c} \quad 1.2.32$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 \left[k_0 + k_1 \left(1 + \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \left(0.7 - \frac{T}{T_c} \right) \right] \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \quad 1.2.33$$

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848 w^2 + 0.0196554 w^2 \quad 1.2.34$$

Donde T_c es la temperatura crítica, P_c es la presión crítica, w es el factor acéntrico de *Pitzer* [26] y k es el parámetro característico ajustable de cada componente puro.

Las ecuaciones de *Peng-Robinson-Stryjek-Vera* [48] (PRSV) y *Redlich-Kwong-Soave-Mathias* (RKSM) son ampliamente usadas en la industria, especialmente para refinерías y simulaciones. Las ventajas de estas ecuaciones son que requieren poca información (sólo propiedades críticas y factor acéntrico para los parámetros generalizados), poco tiempo de computadora, y para hidrocarburos dirige a buenas predicciones de equilibrio lo cual es importante para el diseño de procesos. Sin embargo, estas ecuaciones tienen algunas pequeñas desventajas, por ejemplo las densidades de líquido no son bien calculadas, los parámetros generalizados no son exactos para compuestos polares y fluidos asociados, y estas ecuaciones no son muy exactas para moléculas de cadenas largas, también estas ecuaciones no son exactas en la región crítica y las predicciones de la presión de vapor no son exactas debajo de 10 mm Hg.

3. REGLAS DE MEZCLADO

La mayor utilidad de las ecuaciones de estado cúbicas es el cálculo de equilibrio de fases para mezclas. La asunción de inherente a tales cálculos es que la misma ecuación de estado usada para fluidos puros puede ser usada para mezclas si se tiene una forma satisfactoria de obtener los parámetros de la mezcla.

a. van der Waals un fluido

Esto es mas comúnmente hecho usando la ecuación de la regla de mezclado de *van der Waals* un fluido:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad 1.3.1$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad 1.3.2$$

Adicionalmente, son necesarias combinaciones de las reglas para los parámetros a_{ij} y b_{ij} :

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad 1.3.3$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) (1 - l_{ij}) \quad 1.3.4$$

Donde k_{ij} y l_{ij} son parámetros de interacción binarios obtenidos a partir de un ajuste con una ecuación de estado cúbica utilizando datos experimentales de equilibrio líquido-vapor (L-V) para k_{ij} y datos de densidad para k_{ij} y l_{ij} . Generalmente, l_{ij} es fijado en cero.

La justificación para una regla combinada para el parámetro a es referido a las fuerzas de atracción, y de la teoría del potencial intermolecular el parámetro atractivo de potencial intermolecular para una interacción mezclada esta dado por una relación igual a la ecuación (1.3.3 y 1.3.4). Similarmente, el volumen excluido o parámetro repulsivo b esta dado por la ecuación (1.3.3 y 1.3.4) si las moléculas son esferas duras. Sin embargo, no existe relación uno a uno entre la parte atractiva del potencial intermolecular y el parámetro a en una ecuación de estado, y las moléculas no son esféricas y no tienen solamente interacciones de esfera dura. Consecuentemente, éstas reglas combinadas no tienen bases rigurosas y otras han sido propuestas. Por ejemplo, *Mansoori* [28] propuso reglas combinadas basadas en la teoría conformal de soluciones. Hay una pequeña evidencia tal que las reglas combinadas son mejores que la ecuación (1.3.3 y 1.3.4).

La justificación para la regla de mezclado de *van der Waals* un fluido proviene de una ecuación virial de estado:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad 1.3.5$$

De la mecánica estadística, el segundo y tercer coeficiente virial, B y C , respectivamente, para fluidos puros pueden ser mostrados solo como función de la temperatura, y la dependencia de la composición de estos coeficientes viriales para mezclas están dadas por:

$$B = \sum \sum x_i x_j B_{ij}(T) \quad 1.3.6$$

$$C = \sum \sum \sum x_i x_j x_k C_{ijk}(T) \quad 1.3.7$$

Por ejemplo, expandiendo la ecuación de *van der Waals* en potencias de (b/v) :

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{v} \right)^n - \frac{a}{vRT} \quad 1.3.8$$

Quedando:

$$B(x_i, T) = \sum \sum x_i x_j B_{ij} T = b - \frac{a}{RT} \quad 1.3.9$$

Existen relaciones similares entre los parámetros de otras ecuaciones cúbicas de estado y los coeficientes viriales. Consecuentemente, se observa que para baja densidad la dependencia de la composición de una ecuación de estado cúbica a ser la misma como el teóricamente corregido expansión del virial, un suficiente, pero no necesario, condición para que los parámetros de la ecuación de estado cúbica satisfacen la regla de mezcla de *van der Waals* un fluido.

La ecuación de estado cúbica con la expansión del virial provee una justificación para las reglas de mezclado.

b. Panagiotopoulos-Reid

Panagiotopoulos y Reid [82] introdujeron una regla de mezclado simple con dos parámetros ajustables

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left[1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji}) \right] \quad 1.3.10$$

c. Mathias-Klotz-Prausnitz

Parecida a la regla de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82], *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83] propusieron una regla simple con dos parámetros ajustables.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left[\sum_j x_j (a_i a_j) \right]^{\frac{1}{6}} \left(k_{ij} - k_{ji} \right)^{\frac{1}{3}} \Bigg]^3 \quad 1.3.11$$

e. Wong-Sandler

Esta regla de mezclado fue publicada en 1992 por *Wong-Sandler* [84] basada en la energía en exceso de Helmholtz a presión infinita, también se pueden utilizar ecuaciones para energía de *Gibbs* en exceso cuando se tienen bajas presiones. El modelo utilizado para la energía en exceso determinará si esta regla es invariante o no, el número de parámetros será el del modelo escogido mas uno. No produce un QSVC.

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A_\alpha^E}{L} \quad 1.3.12$$

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{1}{RT} \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\alpha^E}{LRT}} \quad 1.3.13$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad 1.3.14$$

f. Sandoval-Wilczek-Vera-Vera (GMR3)

Publicada por *Sandoval-Wilczek-Vera-Vera* [85] en 1989, es no invariante y simple, no produce un QSVC, cuenta con un parámetro k que es no simétrico mientras que su parámetro l es simétrico, es una regla con tres parámetros de interacción binarios.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left[1 - k_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - l_{ij} (x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2) \right] \quad 1.3.15$$

$$k_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \quad 1.3.16$$

$$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij} \quad 1.3.17$$

$$\Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij} \quad 1.3.18$$

g. Kurihara-Tochigi-Kojima

Kurihara-Tochigi-Kojima [86] publicaron esta regla en 1987, utiliza un modelo de energía de *Gibbs* en exceso, el número de parámetros lo determina el modelo utilizado así como la invarianza de la misma. No produce QSVC.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b}{L} g_\alpha^E \quad 1.3.19$$

4. PLANTEAMIENTO PARA EL CÁLCULO DE EQUILIBRIO DE FASES

Una unidad de proceso frecuentemente usada es el flash para equilibrio líquido-vapor. El flash es una unidad de proceso en la cual el vapor está en equilibrio con una o más corrientes líquidas. El flash no solamente es usado para simular un equilibrio flash, si no también puede ser usado para determinar las condiciones desconocidas de corrientes así como su contenido de calor de otro tipo de unidades de proceso, como ejemplo podría ser una válvula, un cambiador de calor, un reactor, un compresor, etc.

Los cálculos de equilibrio de fases involucran la solución simultánea de las condiciones de equilibrio, dadas por la ecuación (1.1.6) o (1.1.32). En un sistema de N componentes con π fases, forma un juego de $N(\pi - 1)$ ecuaciones altamente no lineales en las variables con las que se fijan las propiedades de las fases: P , T , y la composición de cada fase, dando $(N - 1)$ fracciones mol. De acuerdo con la regla de las fases $2 - \pi + N$ de las variables tienden a ser fijadas en orden de ser capaces de resolver estas ecuaciones. En la práctica, usando la ecuación (1.1.32), las fugacidades son calculadas por la ecuación (1.1.57) o la ecuación (1.1.59) estas dos ecuaciones nos habilitan para calcular la fugacidad del componente i una fase utilizando una ecuación de estado como función de la presión, temperatura y la composición de esta fase.

Para la solución de los problemas de equilibrio requeridos en este trabajo se utilizaron las rutinas elaboradas por el *Bazúa y col.* [2] conocidas como *Eqfases*. A continuación se muestra la filosofía bajo la cual fueron elaboradas.

a. Planteamiento del problema general del flash líquido-vapor

En el caso donde una mezcla de composición conocida se lleva a condiciones de T y P tales que se separa en dos fases en equilibrio, una líquida y otra vapor. La pregunta que resulta es: Cuáles y cuántas variables intervienen y deben ser especificadas para resolver adecuadamente el problema.

Para este problema se tienen las siguientes variables: T , p , F , z_i , V , L , x_i^L , x_i^V , donde $i = 1, 2, \dots, n_c$. Dando como resultado un total de variables de $3n_c + 2$.

Ecuaciones de equilibrio,

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V; \quad i = 1, 2, \dots, n_c \quad 1.4.1$$

El número de ecuaciones de equilibrio es igual a n_c .

Balance de materia,

Total:

$$F = L + V \quad 1.4.2$$

Por componente:

$$F z_i = V x_i^V + L x_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n_c \quad 1.4.3$$

Al tomar la ecuación de balance de materia total de la ecuación correspondiente al componente n_c no será linealmente independiente. Por lo tanto se tienen n_c ecuaciones correspondientes al balance de materia. El número total de ecuaciones es $2n_c$. Para que el problema se halle bien planteado el número de variables de dato debe ser $n_c + 2$ que resulta de la resta de $3n_c + 2$ menos $2n_c$. Con este resultado se puede establecer que el problema flash está bien planteado cuando se especifican $2n_c + 2$ variables.

Las variables a especificar serán:

- Composición global de la mezcla (z_1, z_2, \dots, z_{n_c})
- Cantidad global de la mezcla (F)
- Dos de las siguientes: T, P o V/F

b. Planteamiento del problema general del flash líquido-líquido

En este problema se tiene como variables de dato: temperatura T , presión P , la cantidad global de la mezcla F , y la composición global de la mezcla z_i , donde $i = 1, 2, \dots, n_c$. Las incógnitas son las fracciones que corresponden a las fases líquidas que arbitrariamente serán $L2/F$ y $L1/F$, la composición de la fase que arbitrariamente halla sido llamada como líquido 1 x_i^{L1} y la composición de la fase asignada como líquido 2 x_i^{L2} . Entonces se tienen $2n_c$ variables como incógnitas.

Ecuaciones de equilibrio

$$\hat{f}_i^{L1} = \hat{f}_i^{L2}; \quad i = 1, 2, \dots, n_c \quad 1.4.4$$

El número de ecuaciones de equilibrio es igual a n_c .

Balance de materia

Total:

$$F = L1 + L2 \quad 1.4.5$$

Por componente:

$$F z_i = L_1 x_i^{L1} + L_2 x_i^{L2} \quad i = 1, 2, \dots, (n_c - 1) \quad 1.4.6$$

c. Estrategia general de solución al problema de equilibrio de fases

El cálculo de la fugacidad de un componente en la fase α se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\hat{f}_i^\alpha = P x_i^\alpha \phi_i^\alpha \quad 1.4.7$$

El coeficiente de fugacidad:

$$\phi_i^\alpha = \phi(T, p, x_i^\alpha, \alpha = L \text{ o } V) \quad 1.4.8$$

El coeficiente de fugacidad se calcula, tanto para el vapor como para el líquido, con alguna ecuación de estado cúbica. Ahora bien, si se sustituye el coeficiente de fugacidad en la ecuación de equilibrio resulta:

$$x_i^\alpha \phi_i^\alpha = x_i^\beta \phi_i^\beta \quad 1.4.9$$

Reacomodando e introduciendo la siguiente función:

$$K_i^{\alpha\beta} = \frac{x_i^\alpha \phi_i^\alpha}{x_i^\beta \phi_i^\beta} \quad 1.4.10$$

$K_i^{\alpha\beta}$, definida por la expresión anterior, es la razón o constante de equilibrio, la cual tiene la siguiente dependencia:

$$K_i^{\alpha\beta} = K(T, p, x_i^\alpha, x_i^\beta) \quad 1.4.11$$

Estas expresiones se aplican tanto a equilibrio líquido-vapor como líquido-líquido. Por otro lado es necesario introducir, para el problema flash de equilibrio, algunas ecuaciones adicionales, que son el balance de materia, balance de energía o el balance de entropía, según sea el caso. Combinando la ecuación de balance de materia con la ecuación de equilibrio, para el caso de equilibrio líquido-vapor, resultan las expresiones siguientes:

$$x_i^L = \frac{z_i}{1 + (V/F) (K_i^{LV} - 1)} \quad 1.4.12$$

$$x_i^V = \frac{z_i K_i^{LV}}{1 + (V/F) (K_i^{LV} - 1)} \quad 1.4.13$$

$$K_i^{LV} = \frac{x_i^L}{x_i^V} \quad 1.4.14$$

Donde K_i^{LV} se calcula mediante la ecuación:

$$K_i^{LV} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad 1.4.15$$

Las ecuaciones para equilibrio líquido-líquido son análogas a las anteriores:

$$x_i^{L1} = \frac{z_i}{1 + (L1/F) (K_i^{LL} - 1)} \quad 1.4.16$$

$$x_i^{L2} = \frac{z_i K_i^{LL}}{1 + (L2/F) (K_i^{LL} - 1)} \quad 1.4.17$$

$$K_i^{LL} = \frac{x_i^{L2}}{x_i^{L1}} \quad 1.4.18$$

$$K_i^{LL} = \frac{\phi_i^{L2}}{\phi_i^{L1}} \quad 1.4.19$$

La estrategia de solución de los problemas de equilibrio *Bazúa y col.* [2] se abordan de la siguiente manera:

1. Las incógnitas se agrupan en dos conjuntos:

- Primer conjunto: $T, P, V/F$ o $L2/F$
- Segundo conjunto: Composiciones desconocidas de las fases involucradas

2. Para las variables del primer conjunto se escoge una función error que debe ser satisfecha cuando se alcanza la convergencia.
3. Para las variables del segundo conjunto se emplean las ecuaciones (3.7), (3.8), (3.12) o (3.13) de acuerdo con el problema que se trate. Estas composiciones, al momento de calcularlas, no sumarán la unidad, por lo cual se normalizan para satisfacer el requerimiento de que las fracciones mol deben sumar la unidad.
4. La función objetivo (no la función error) que es aplicada para todos los tipos de problemas de equilibrio que se mencionan en este trabajo es la siguiente:

$$FO = \sum_i^{nc} \left| x_i^L \phi_i^L - x_i^V \phi_i^V \right| \leq \text{Tolerancia} \quad 1.4.20$$

El valor de la tolerancia se fija arbitrariamente, pero con base en el criterio de que a medida que esta se haga mas pequeña el programa reporta un resultado mas próximo a la solución real.

En síntesis, se está utilizando un método de desacoplamiento para el cálculo de las variables desconocidas. Sin embargo, deben estar adecuadamente ordenadas para lograr la convergencia, inclusive con los cálculos mas sencillos. En la tabla siguiente se muestra la estrategia global del método de convergencia.

Rutina	Variable	Función Error
Flash a T y P dadas	V/F	$\sum_i^{nc} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V/F (K_i - 1)}$
Presión de Burbuja	$1/P$	$\sum_i^{nc} x_i^L K_i - 1$

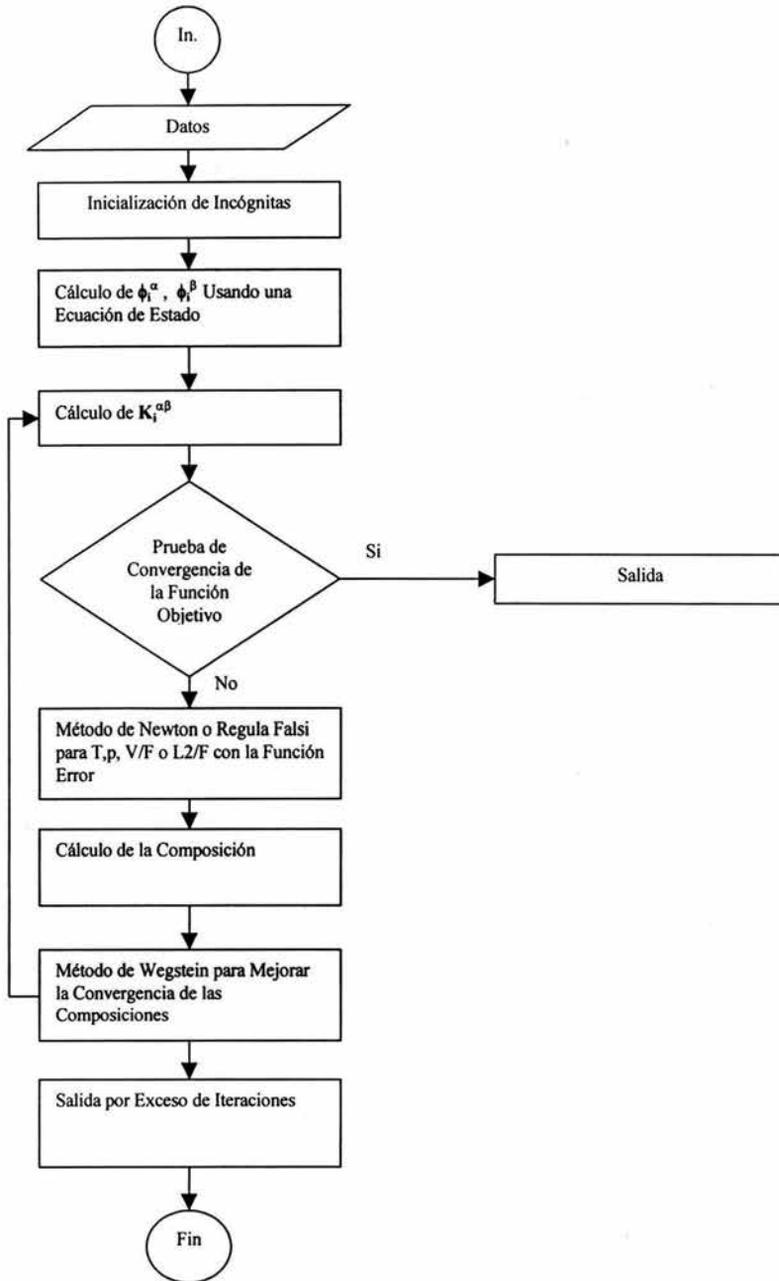


Fig. 1.5 Diagrama de bloques que muestra la estrategia general de la solución de problemas de equilibrio en el programa *Eqfases* [2].

Capítulo 2

INTRODUCCIÓN AL AJUSTE DE
PARÁMETROS

1. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Afortunadamente con el crecimiento de la necesidad de la estimación de parámetros, la computación también ha crecido, de tal manera que ha proporcionado las herramientas y facilidades para la obtención y generación de datos con el fin de cubrir dichas necesidades. Estas facilidades han estado disponibles desde finales de los 50's e inicios de los 60's, la estimación fue ampliamente discutida por *Legendre* [29] en 1806 y *Gauss* [15] en 1809. En un escrito clásico de *Gauss* [15] él utilizó el *método de mínimos cuadrados* en 1795 para la determinación de la órbita de planetas menores. Por esta razón *Gauss* [15] es reconocido como el primero en utilizar esta importante herramienta en la determinación de parámetros.

a. Investigación relacionada

Un gran número de personas y grupos han contribuido a la investigación en la década pasada. Algunos estadistas e ingenieros han hecho una importante contribución a la estimación de parámetros: *G. E. P. Box, N. Draper, J. S. Hunter, M. J. Box, W. G. Hunter, J. H. Seinfeld, y L. Lapidus*. Algunos libros de estimación de parámetros con un énfasis estadístico están dados de la referencia [30] a la [33].

Otro grupo que ha hecho una gran contribución a la estimación es el grupo de control y sistemas de ingenieros eléctricos. Una gran cantidad de su trabajo trata mas sobre el estado de estimación que la estimación de parámetros. Algunos libros del estado de estimación son *Sage y Melsa* [34], *Sage* [35], *Deutsch* [36], *Bryson y Ho* [37], *Graupe* [38] y *Mendel* [39]. Este grupo normalmente es relacionado con estados de estimación y parámetros en juegos de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Otro grupo en esta compuesto por econométristas, esto es, economistas con un grande interés en estadística. Una referencia es *Kmenta* [40]. Los econométristas generalmente están relacionados con modelos que pueden ser aproximadamente adecuados mediante sistemas de ecuaciones lineales algebraicas.

Para la estimación de parámetros en el campo del equilibrio de fases los trabajos mas importantes son los siguientes: *H.R. Null and D.A. Palmer* [41], *Robert E. Treybal* [42], *Harrison C. Carlson and Allan P. Colburn* [43], *Henri Renon and J.M. Prausnitz* [44], *Henri Renon and J.M. Prausnitz* [45], *Jorgen Mollerup* [46], *Marco A. Satyro, Mark A. Trebble* [47].

b. Parámetros, propiedades y estados

Un modelo matemático de un proceso dinámico normalmente involucra ecuaciones ordinarias o parciales. Algunas veces la solución de estas ecuaciones es un simple juego relativo de ecuaciones algebraicas. En cualquier caso existen variables dependientes e independientes y también ciertas constantes. Las variables dependientes son llamadas variables de estado o (señales). Las constantes pueden ser parámetros estimados.

En los experimentos los estados normalmente son medidos directamente, pero los parámetros no. Valores aproximados de parámetros son inferidos de mediciones de los estados. Debido a que solo es posible encontrar valores aproximados de los parámetros, se dice que los parámetros son estimados. Un parámetro que tiene un significado físico para un sólido o un fluido se le conoce también como propiedad (densidad, calor específico, viscosidad, etc.).

c. El problema clásico o determinístico

En el problema clásico matemáticamente se modela un sistema en cierto dominio y se busca calcular las variables independientes para un modelo conocido y condiciones iniciales y de frontera. No solo es la estructura del modelo conocido si no también que los parámetros y propiedades son conocidos. Esto se ilustra en la figura (2.1) el cual puede ser visualizado con el calentamiento de una placa delgada con el calor de entrada para el calentamiento $q(t)$ y $\eta(t)$ la temperatura de la placa.

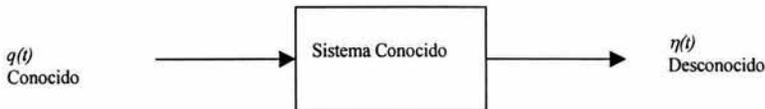


Fig. 2.1 Problema clásico, datos de entrada y sistema conocidos. El problema es calcular los datos de salida

El modelo podría ser:

$$\beta_1 \frac{d\eta}{dt} + \beta_0 \eta = q(t) \quad 2.1.1$$

$$\eta(0) = B \quad 2.1.2$$

Donde (2.1.1) es una ecuación diferencial que contiene $q(t)$ y (2.1.2) es una condición inicial. Todos los parámetros β_0 , β_1 , B y $q(t)$ son conocidos. El objetivo es calcular $\eta(t)$ para $t > 0$, en otras palabras, resolver la ecuación diferencial.

d. El problema de estimación de propiedades o estados

En el problema de estimación de propiedades, la propiedad o estado es estimado utilizando mediciones de los datos de entrada y de la propiedad, figura (2.2). Este problema es similar al clásico en el que $\eta(t)$ requiere ser calculada y el modelo es conocido. Si embargo, existen algunas complicaciones adicionales, los datos de entrada observados contienen "ruido" $w(t)$ y las mediciones están disponibles solo para la propiedad de salida η alterada con el "ruido" $\varepsilon(t)$ (ruido significa error en la

medición no sistemático) Utilizando el ejemplo anterior se puede escribir la ecuación (2.1.1) pero $q(t)$ no sería conocida y tampoco B en la ecuación (2.1.2). En la solución de este problema la estadística de $w(t)$ y $\varepsilon(t)$ normalmente considera que estos serán conocidos. Entonces se busca un “mejor” estimado o el estimado óptimo $\eta(t)$ del valor verdadero de la propiedad $\eta(t)$.

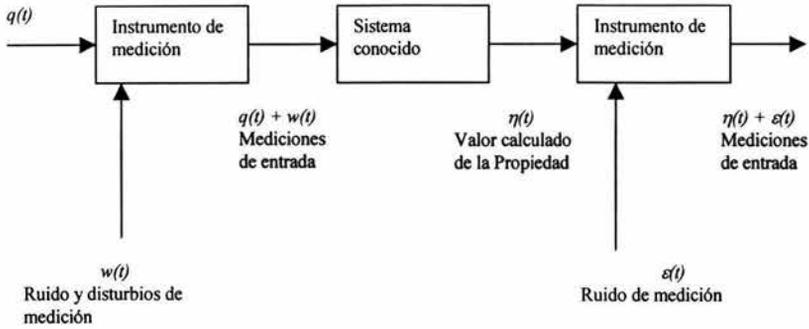


Fig. 2.2 Problema de estimación de estados. El problema es estimar $\eta(t)$

e. El problema de estimación de parámetros

En el problema de estimación de parámetros la estructura de la ecuación es conocida, las mediciones de los valores de entrada $q(t)$ así como las condiciones iniciales B en (2.1.2) o condiciones de frontera están disponibles. Algunos de los parámetros pueden ser desconocidos. El problema es obtener el “mejor” u óptimo estimado de esos parámetros utilizando los valores medidos y los datos de entrada y salida.

Debido a que las mediciones invariablemente contienen error, la solución de los problemas de la estimación de parámetros utiliza conceptos de probabilidad y estadística. El problema de estimación también puede ser ilustrado por la figura (2.2) El sistema desconocido es modelado por ejemplo con una ecuación diferencial que contiene parámetros desconocidos. Este problema también involucra estimación de propiedades debido a que $\eta(t)$ es desconocido y normalmente se estima al mismo tiempo que los parámetros.

f. Modelos lineales algebraicos

Suponer que un número de experimentos distintos han sido realizados para un material dado a diferentes temperaturas, T , y que a cada T un valor de conductividad térmica k ha sido determinado. Existe un número de juego de datos $(Y_1, T_1), (Y_2, T_2), \dots$, donde Y_i es un valor medido de k y T_i es la temperatura en el i -ésimo experimento. Ver figura (2.3).

Entonces se propone un modelo para k contra T . Si existe una ley física aplicable referida a k y T esta deberá ser utilizada. Para este ejemplo ninguna es conocida pero los datos de la figura (2.3) sugiere una relación lineal en T ,

$$k = \beta_0 + \beta_1 T \quad 2.1.3$$

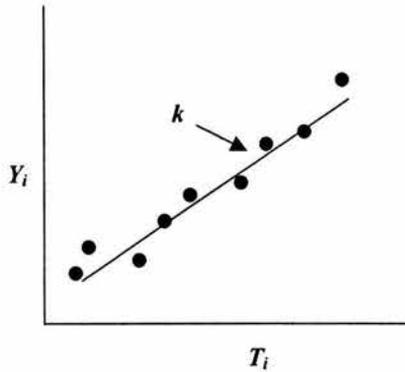


Fig. 2.3 Datos simulados para conductividad térmica vs. temperatura

Donde β_0 y β_1 son parámetros desconocidos. Las mediciones Y_i están referidas a $k(T_i)$, abreviada k_i por

$$Y_i = k_i + \varepsilon_i = \beta_0 + \beta_1 T_i + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad 2.1.4$$

Donde ε_i es un error desconocido. Para n mediciones existen n ecuaciones con dos parámetros y n errores desconocidos,

$$\begin{aligned} Y_1 &= \beta_0 + \beta_1 T_1 + \varepsilon_1 \\ Y_2 &= \beta_0 + \beta_1 T_2 + \varepsilon_2 \\ Y_n &= \beta_0 + \beta_1 T_n + \varepsilon_n \end{aligned} \quad 2.1.5$$

Si $n = 1$, ambos β_0 y β_1 no pueden estimarse. Si $n = 2$, los estimados de β_0 y β_1 pueden obtenerse con la ecuación (2.1.3) despreciando ε_1 y ε_2 y resolviendo las dos ecuaciones

$$\beta_0 = \frac{Y_1 T_2 - Y_2 T_1}{T_2 - T_1} \quad 2.1.6a$$

$$\beta_1 = \frac{Y_2 - Y_1}{T_2 - T_1} \quad 2.1.6b$$

De donde β_0 y β_1 indican que son estimados. La curva k pasa a través de los datos experimentales. Siempre y cuando T_1 y T_2 sean diferentes.

Para $n > 2$, una línea recta no puede pasar simultáneamente a través de todos los puntos mostrados en la figura (2.3), para lograr esto; es necesario darle un tratamiento a los puntos medidos. El método más conocido es el de mínimos cuadrados, para la cual la suma de los cuadrados de los errores,

$$S = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - k_i)^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \beta_0 - \beta_1 T_i)^2 \quad 2.1.7$$

Es minimizada con respecto a los parámetros β_0 y β_1 . La suma de los cuadrados función S puede ser mayor o igual que cero simplemente por que esta es la suma de n términos, de los cuales cada uno es un cuadrado. S puede ser cero si y solo si todas las mediciones Y_i están sobre la línea.

Diferenciando S con respecto a β_0 y β_1 se obtiene:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_0} = -2 \sum (Y_i - \beta_0 - \beta_1 T_i) \quad 2.1.8$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_1} = -2 \sum (Y_i - \beta_0 - \beta_1 T_i) T_i \quad 2.1.9$$

Ambas derivadas son lineales en β_0 y β_1 . Una condición necesaria para obtener el mínimo es que ambas derivadas deberán ser igual a cero. Fijando las derivadas igual a cero y resolviendo simultáneamente se obtiene:

$$\beta_0 = \frac{(\sum Y_i)(\sum T_i^2) - (\sum T_i)(\sum Y_i T_i)}{n \sum T_i^2 - (\sum T_i)^2} \quad 2.1.10$$

$$\beta_1 = \frac{n \sum Y_i T_i - (\sum Y_i)(\sum T_i)}{n \sum T_i^2 - (\sum T_i)^2} \quad 2.1.11$$

Introduciendo estos valores en la ecuación (2.1.1) se obtiene un estimado de k el cual es designado por k . Por otro lado un residual es definido como.

$$\text{residual} = e_i = Y_i - k_i \quad 2.1.12$$

Donde el *residual* es diferente al error, ε_i y k_i es un estimado obtenido de la ecuación (2.1.3).

2. PROBABILIDAD

a. Eventos y variables aleatorias

Por simplicidad, tomemos como ejemplo el lanzamiento al aire de una moneda tres veces. Por conveniencia usaremos los símbolos **HHH**, **HHT**, **HTH**, **HTT**, **THH**, **THT**, **TTH**, **TTT** para representar los ocho posibles resultados, aspecto (a): cada juego de letras representa un posible resultado, con respecto a los tres lanzamientos.

Cada experimento de lanzamiento de la moneda tres veces, resulta uno y solo un juego de resultados. El juego de todas los posibles resultados constituye un espacio muestra. Aspecto (b): quizá estemos interesados en saber si cae la misma cara en los tres lanzamientos. En este caso estamos interesados en los juegos **HHH** y **TTT**. En el lenguaje de probabilidad se llama evento a “la misma cara en los tres lanzamientos”, de la misma manera se puede estar interesados en si el resultado de dos de los lanzamientos es el mismo (**HTT**, **THT**, **TTH**) en el espacio muestra.

Si se asocia un número (o un vector) con cada resultado, se produce una variable aleatoria. La gran mayoría de los eventos en los cuales se puede estar interesados pueden ser descritos en términos de variables aleatorias. En los tres lanzamientos de la moneda, el número de cabezas es una variable aleatoria con valor **0** asociado con un resultado **TTT**, **1** con **THT**, etc. El juego de resultados para los cuales se relaciona un número dado forma un evento. Así “el número de cabezas es uno” es el evento (**HTT**, **THT**, **TTH**). Entonces una variable aleatoria es un número (o vector) determinado por un resultado, esto es, una función definida sobre los puntos del espacio muestra.

b. Varianza, covarianza y correlación

La varianza de una variable aleatoria X esta definida por:

$$V(X) = E \left\{ [X - E(X)]^2 \right\} = \sigma_X^2 \quad 2.2.1$$

$$V(X) = E(X^2) - [E(X)]^2 \quad 2.2.2$$

La raíz cuadrada no negativa de $V(X)$ es llamada desviación estándar y es representada por σ_x . Note que $V(X) \geq 0$ y es cero si y solo si X es una constante. $E(X)$ es conocido como el valor esperado de una variable aleatoria discreta para n posibles valores.

$$E(X) = \sum_{i=1}^n x_i P(X = x_i) \quad 2.2.3$$

$P(X)$ es una función conocida como la probabilidad de que un evento ocurra.

Con respecto a dos variables aleatorias definidas en el mismo espacio muestra se tiene la covarianza.

$$\text{cov}(X, Y) = E\left[(X - \mu_X)(Y - \mu_Y)\right] \quad 2.2.4$$

$$\text{Donde } \mu_X = E(X) \text{ y } \mu_Y = E(Y)$$

El coeficiente de correlación esta definido por

$$\rho_{X,Y} = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad 2.2.5$$

$$\text{Note que: } \text{cov}(X, X) = V(X)$$

c. Distribución normal

Es una distribución simétrica alrededor de la media con una curva de frecuencias en forma de campana. Tiene una importancia fundamental en estadística por el elevado número de fenómenos que se explican con la distribución normal, como se verá después. Varios matemáticos han contribuido a su formulación, entre ellos *Abraham De Moivre* (1667 – 1754), *Pierre S. Laplace* (1749 – 1827), y *Karl Gauss* (1777 – 1855), aunque *De Moivre* fue el primero que formuló la distribución normal, su trabajo quedó en el anonimato y fue el trabajo de *Gauss* [15], que apareció después, el más conocido entre los matemáticos. Resultado de ello ha sido que a la distribución normal se le llama algunas veces distribución *Gausiana*.

La distribución normal, que es una distribución de frecuencias, tiene muchas observaciones cercanas al centro de la distribución y luego disminuyen gradual y simétricamente, la figura (2.4) muestra también un histograma de frecuencia y el

polígono de frecuencia de la distribución normal de los datos de coeficiente intelectual (C.I.) vs. frecuencia (f) mostrados en el cuadro.

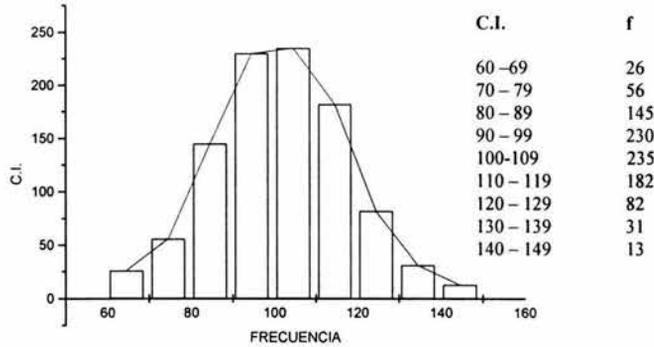


Fig. 2.4 Histograma de frecuencias de una distribución normal

Sea ξ_1 la variable que representa el coeficiente intelectual C.I. de los alumnos de una escuela A y sea ξ_2 la variable que representa el coeficiente intelectual de los alumnos de la escuela B. Considérese que ξ_1 esta distribuida normalmente con una media μ_1 y varianza σ_1^2 y que ξ_2 esta también normalnte distribuida con una media μ_2 y varianza σ_2^2 . Considérese también que ξ_1 y ξ_2 son estadísticamente independientes.

1. La suma de variables independientes distribuidas normalmente está también, distribuida en forma normal. Es decir, sea

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 \quad 2.2.6$$

Entonces ξ se distribuye normalmente. Además la media μ y la varianza σ^2 de ξ están dadas por:

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 \quad 2.2.7$$

2. Si ξ se distribuye normalmente, y

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 \quad 2.2.8$$

Luego cada ξ_1 y ξ_2 está también distribuida normalmente. Aunque todo se ha referido a dos variables, los resultados son válidos para las n variables.

Si las variables al azar no están distribuidas normalmente, se deduce bajo ciertas condiciones, que la suma de las variables independientes al azar es asintóticamente normal. Asintóticamente normal significa que la suma se aproximara a una distribución normal a medida que el número (n) de variables aleatorias que se suman sea mayor. Esto, en forma poco rigurosa, se llama teorema del límite central.

Por ejemplo los coeficientes intelectuales (C.I.) que se sabe se distribuyen normalmente, el C.I. de los niños puede considerarse como una variable aleatoria que depende de un gran número de causas mutuamente independientes (padres, condiciones de vida, localización, amigos, etc.). Considérese que las causas mutuamente independientes son variables al azar que se suman y afecta al C.I. de un niño y que, además, existen muchas otras variables aleatorias que influyen con un efecto muy pequeño. Teniendo en cuenta estos efectos, el teorema del límite central se puede utilizar para explicar por que el C.I. tiene una distribución normal.

3. ESTADÍSTICA

a. Propiedades de los estimadores

1. Imparcialidad

Se dice que es imparcial un estimador T de un parámetro θ si

$$E(T) = \theta \quad 2.2.6$$

Imparcialidad suena como una buena propiedad para un estimador. Esta es una propiedad muy simple. A grosso modo, un estimador es imparcial sí, en el promedio, este produce el valor correcto del parámetro.

Otras propiedades son casi siempre mas importantes, sin embargo, afortunadamente se puede algunas veces encontrar un estimador imparcial el cual también cuenta con otras propiedades que se requieren para una aplicación en particular.

2. Consistencia

Un estimado de un parámetro de una población no puede esperarse que sea igual a dicho parámetro. Si nosotros tenemos una secuencia de estimadores, uno para cada tamaño de muestra, deberíamos esperar que las muestras grandes tiendan a dar mejores estimados.

Una secuencia consistente de estimadores, $T(n)$, $n=1,2,\dots$, de un parámetro, θ , uno para cada uno

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(|T(n) - \theta| < \delta\right) = 1 \quad \text{Para cada } \delta > 0 \quad 2.2.7$$

Así una secuencia consistente de estimadores en muestra suficientemente grande es casi seguro que produce un estimado cercano al valor del parámetro.

3. Suficiencia

Una suficiencia estadística es aquella que contiene toda la información de la muestra la cual es relevante para la estimación de cualquier propiedad de la variable aleatoria. Una estadística suficiente no necesita ser un estimador; solo necesita contar con toda la información necesaria para un estimador con las propiedades de cualquier estimador.

Considerar información relativa contenida en dos estimadores de la media de una distribución normal con varianza conocida. Si se utiliza una muestra de tamaño n para estimar μ , se puede preguntar si conociendo la mediana de la muestra así como la media sería posible obtener un mejor estimado de la población media. Esto indica que la que la distribución condicional de la media de una muestra dada una media de la muestra no depende de μ . Además esto indica que la distribución condicional de las observaciones dadas en la media no depende de μ , por lo tanto si la media es conocida, ninguna otra información acerca de la muestra es relevante para μ .

T es una suficiencia estadística para una familia de distribuciones cuyos miembros son identificados como valores de un parámetro θ , si la función de probabilidad o la función de densidad de probabilidad pueden ser clasificados dentro de dos factores, uno es la función de probabilidad o la función de densidad de probabilidad de T entonces el otro no depende de θ .

4. Estimadores de máxima verosimilitud

Los estimadores generalmente son observados con el mismo significado que el parámetro y un estimador el cual tiene un significado similar con respecto a la muestra. Existen varios métodos para derivar estimadores, uno de ellos es el método de Máxima Verosimilitud. En esencia este método consiste en escoger de una cantidad de valores posibles para el parámetro, el valor que minimiza la probabilidad de obtener la muestra de la cual fue obtenido.

De acuerdo con la familia de distribuciones de probabilidad usando el siguiente símbolo para la función de densidad de probabilidad conjunta $f(x_1, \dots, x_n / \theta)$ para variables aleatorias discretas o continuas respectivamente. Para cada valor posible de θ , $f(x_1, \dots, x_n / \theta)$ define la distribución de X_1, \dots, X_n . Se puede considerar mas de

un miembro de la familia a un tiempo; en este caso θ es el parámetro. Cuando θ es fijado es posible saber cual función de x_1, \dots, x_n es usada. Si θ y x_1, \dots, x_n , $f(x_1, \dots, x_n / \theta)$ representa un número. Tomando a $f(x_1, \dots, x_n / \theta)$ como una función de θ para valores fijos de x_1, \dots, x_n . Esta función no es una función de densidad de probabilidad. Si $f(x_1, \dots, x_n / \theta)$ es una función de probabilidad o una función de densidad de probabilidad para las variables aleatorias x_1, \dots, x_n para una θ fija, esta es la función de verosimilitud de θ para valores fijos de x_1, \dots, x_n . Por ejemplo, la familia de funciones de probabilidad binomial para una valor fijo de n puede escribirse como:

$$f(x / \theta) = \binom{n}{x} \theta^x (1 - \theta)^{n-x}, \quad x = 0, 1, \dots, n, \quad 0 < \theta < 1 \quad 2.3.1$$

Aunque la variable X es discreta, los valores posibles de θ son continuos. Esto es $f(x/\theta)$ no es la función de densidad de probabilidad para θ para una x fija, esto es fácilmente visto con la siguiente expresión:

$$\int_0^1 \binom{n}{x} \theta^x (1 - \theta)^{n-x} d\theta = \frac{1}{n+1} \quad 2.3.2$$

b. Intervalos de confianza

Si no se cuenta con una distribución previa de nuestro parámetro, se puede dar junto con un estimado de un parámetro, alguna indicación de que tan lejos esta el valor esperado con respecto al valor verdadero del parámetro. Como se sabe un *estimado* es un número el cual es probablemente diferente al valor del parámetro que esta siendo estimado y el *estimador*, es la fórmula mediante la cual el estimado es calculado. Es una variable aleatoria y así tiene una distribución de probabilidad. La probabilidad que tomara un valor, el estimado, entre 0.02 del parámetro que esta siendo estimado puede ser calculado sin conocer el valor del parámetro.

Se puede saber que el estimador tiene una probabilidad de 0.95 produciendo un estimado entre 0.03 del valor del parámetro. Si el estimado puntual es 52.26 por ejemplo, se puede reportar que este tiene 52.26 ± 0.03 . Esto no implica que el valor del parámetro esta entre 52.23 y 52.29 si no que mercedamente el estimador que se ha utilizado es tal que tiene una probabilidad de 0.95 por lo que un intervalo construido en esta forma incluirá el valor real del parámetro. El intervalo por si mismo puede ser llamado un intervalo de confianza. Es claro que si se ha escogido una probabilidad menor a 0.95 el intervalo correspondiente habría sido menor en toda la probabilidad. Probabilidades grandes van con grandes intervalos. Se debe balancear la ventaja de estar más definidos contra la ventaja de estar más seguros.

4. MÉTODOS PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

En temas anteriores se expuso el tema de modelo probabilísticos. Se estudió como un modelo conocido puede ser usada para derivar probabilidades de varios posibles resultados en un espacio muestra y de varios valores de una variable aleatoria definida en un espacio muestra. Ahora se puede enfocar a problemas con modelos que contienen uno o más parámetros desconocidos los cuales requieren ser estimados.

Por ejemplo, asumiendo que la ecuación de calor para una pieza infinita adecuadamente representa aspectos físicos del experimento, se puede juntar datos en cambios de temperaturas en la cara del trozo y estimar la conductividad térmica.

a. Relación entre variables aleatorias experimentales y parámetros

Considerar una relación funcional entre algunas variables medibles, (Y, X_1, \dots, X_k) , uno o mas parámetros $(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)$, y valores particulares de una o mas variables aleatorias $(\varepsilon, \varepsilon^{(l)}, \varepsilon^{(m)})$. La medición de las variables medibles proporciona las observaciones. Los parámetros son desconocidos y deseamos estimar al menos algunos de ellos. Los valores particulares de las variables aleatorias ε 's son desconocidas. Es conveniente seleccionar una de las variables medidas y expresar esta variable en términos de las otras. Para nosotros Y es la variable seleccionada

$$Y = f(X_1, \dots, X_k; \beta_1, \dots, \beta_p; \varepsilon) \quad 2.4.1$$

Donde Y es normalmente llamada variable dependiente y las variables X_1, \dots, X_k son llamadas variables independientes. Las X 's pueden entenderse como causas de Y , como cuando Y representa el producto en un proceso químico dentro del cual las cantidades X_1, \dots, X_k de material provenientes de los suministros $1, \dots, k$ están combinadas. Las x 's pueden ser merecidamente describir el ambiente físico, como cuando Y representa temperatura en el punto (X_1, X_2, X_3) en el espacio a tiempo X_4 .

Somos afortunados si los ε 's se pueden combinar dentro de una ε y especialmente afortunados si los errores son aditivos, esto es

$$Y = f(X_1, \dots, X_k; \beta_1, \dots, \beta_p) + \varepsilon \quad 2.4.2$$

En la cual la distribución de ε no depende de las variables desconocidas β 's aunque puede depender de otros parámetros los cuales no aparecen en los términos de la ecuación (2.4.2). algunas veces es conveniente identificar las β 's con subíndices enteros empezando con cero, así

$$X = (X_0, \dots, X_k)$$

$$\beta = (\beta_1, \dots, \beta_p) \text{ o } \beta = (\beta_0, \dots, \beta_{p-1})$$

$$Y = \eta(X, \beta) + \varepsilon \quad 2.4.3$$

Así la *i*-ésima observación se entenderá como el subíndice *i* a (Y, X_1, \dots, X_k) ; esto es $Y_i, X_{i1}, \dots, X_{ik}$, mientras que ε_i es encontrada por las ecuaciones (2.4.2) o (2.4.3) quedando:

$$Y_i = \eta(X_{i1}, \dots, X_{ik}; \beta_1, \dots, \beta_p) + \varepsilon_i = \eta(X_i, \beta) + \varepsilon_i = \eta_i + \varepsilon_i \quad 2.4.4$$

Todavía podemos introducir otra abreviación Y para (Y_1, \dots, Y_n) , ε para $(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)$, y X para la matriz.

$$(X_1, X_2, \dots, X_k) = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1k} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nk} \end{bmatrix} \quad 2.4.5$$

Note que X_i 's son vectores columna.

La distribución de las ε 's es generalmente desconocida. Si ε 's esta correlacionada, la estimación de los parámetros puede ser mucho más difícil y los estimadores menos confiables. Primero se puede tratar considerando a las ε 's independientes y después se puede intentar considerando la correlación. Para estos métodos de estimación los cuales requieren de algunas consideraciones con respecto a la forma de distribución de ε 's. O cuando el método de evaluación requiere asumir la forma de distribución, se debe primeramente empezar asumiendo que la distribución es normal. Puede originarse un problema muy grande en caso de que la distribución se considere normal.

b. Valores esperados, varianzas y covarianzas

Con una secuencia de variables aleatorias, $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$, asociando valores esperados $E(\varepsilon_1), \dots, E(\varepsilon_n)$, varianzas $V(\varepsilon_1), \dots, V(\varepsilon_n)$, y covarianzas $cov(\varepsilon_1, \varepsilon_2), cov(\varepsilon_1, \varepsilon_3), \dots, cov(\varepsilon_{n-1}, \varepsilon_n)$. Entonces usando la forma vectorial y matricial

$$E(\varepsilon) = [E(\varepsilon_1), E(\varepsilon_2), \dots, E(\varepsilon_n)] \quad 2.4.6$$

$$\text{cov}(\varepsilon) = \begin{bmatrix} V(\varepsilon_1) & \text{cov}(\varepsilon_1, \varepsilon_2) & \cdots & \text{cov}(\varepsilon_1, \varepsilon_n) \\ \text{cov}(\varepsilon_1, \varepsilon_2) & V(\varepsilon_2) & \cdots & \text{cov}(\varepsilon_2, \varepsilon_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\varepsilon_1, \varepsilon_n) & \text{cov}(\varepsilon_2, \varepsilon_n) & \cdots & V(\varepsilon_n) \end{bmatrix} \quad 2.4.7$$

En la $\text{cov}(\varepsilon)$ es conveniente pensar de cada covarianza ocupa dos posiciones simétricamente situadas con respecto a la diagonal principal.

c. Problemas lineales

Se puede escribir $\eta(X, \beta)$ de la forma:

$$\eta(X, \beta) = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_p X_p \quad 2.4.8$$

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_p X_p + \varepsilon \quad 2.4.9$$

Se encuentra el problema de estimar β al mismo tiempo, si η es no lineal en sus parámetros, quizá podamos encontrar una forma tal que (2.4.9) se aproxime a $\eta(X, \beta)$ cercano a un valor particular de X y β .

5. INTRODUCCIÓN A LA ESTIMACIÓN LINEAL

Uno de los principios básicos de la ingeniería es iniciar los análisis con casos simples. Algunas de las ideas de estimación pueden introducirse de manera muy clara con modelos lineales. Existen numerosas situaciones físicas para las cuales la función de regresión es lineal en los parámetros. Además, cuando la función de regresión es desconocida y no se puede derivar a partir de los principios básicos, normalmente se proponen modelos simples. Cuando los modelos son lineales en los parámetros normalmente se conoce como análisis de regresión y análisis de varianza. El análisis de regresión se refiere al análisis de la dependencia del valor esperado de una variable aleatoria en condiciones bajo las cuales el experimento es llevado a cabo. El método de mínimos cuadrados es muy frecuentemente utilizado para estimar parámetros de esta forma.

El análisis de la varianza se refiere al rompimiento de la variabilidad de los valores observados de la variable dependiente dentro de una parte la cual es la suma de cuadrados del ajuste de una función por regresión y otras partes debido a la exclusión de parámetros o grupos de parámetros contenidos en la función de regresión.

a. Estimación utilizando máxima verosimilitud

Los estimados de Máxima Verosimilitud hacen uso de toda la información con la que se cuenta sobre la distribución de las mediciones. Para el caso de errores aditivos, $Y_i = \eta(X_i, \beta) + \varepsilon_i$ y cuando los errores ε_i tienen una media igual a cero, son independientes, son normales y las varianzas son conocidas σ_i^2 .

Los valores de X_i 's están sin error y los parámetros son no aleatorios. Esta información puede ser utilizada para obtener los estimados de las varianzas de los parámetros.

El logaritmo natural de la densidad normal de probabilidad para mediciones independientes esta dada por:

$$\ln f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n, \beta, \sigma_i, \dots) = -\frac{1}{2} \left[n \ln 2\pi + \sum_{i=1}^n \ln \sigma_i^2 + S_{ML} \right] \quad 2.5.1$$

Donde los parámetros físicos están sólo contenidos en S_{ML}

$$S_{ML} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{Y_i - \eta_i}{\sigma_i} \right]^2 \quad 2.5.2$$

b. Casos de un parámetro

Considerar un modelo lineal de $\eta_i = \beta_1 X_i$ e introduciendo esta ecuación en la expresión. La función es maximizada con respecto a β_1 minimizando S_{ML} debido a que β_1 aparece solamente en S_{ML} . Derivando con respecto a β_1 , reemplazando por su estimador b_1 e igualando la derivada con cero:

Despejando b_1 :

$$b_1 \sum \left(\frac{X_i}{\sigma_i} \right)^2 = \sum \left(\frac{Y_i}{\sigma_i} \right) \left(\frac{X_i}{\sigma_i} \right) \quad 2.5.3$$

Definiendo:

$$b_1 = \sum \left(\frac{Y_i}{\sigma_i} \right) \left(\frac{X_i}{\sigma_i} \right) \left[\sum \left(\frac{X_j}{\sigma_j} \right)^2 \right]^{-1} \quad 2.5.4$$

$$F_i = \frac{Y_i}{\sigma_i} \quad 2.5.5$$

$$Z_i = \frac{X_i}{\sigma_i} \quad 2.5.6$$

Entonces (2.5.4) puede escribirse como:

$$b_1 = \left(\sum F_i Z_i \right) \left(\sum Z_i^2 \right)^{-1} \quad 2.5.7$$

En términos de F_i y Z_i , S_{ML} es la suma de cuadrados de términos que tienen varianza constante. La varianza de F_i es unitaria. La varianza de b_1 puede escribirse como:

$$V(b_1) = \left(\sum Z_i^2 \right)^{-1} = \left[\sum \left(\frac{X_j}{\sigma_j} \right)^2 \right]^{-1} \quad 2.5.8$$

c. Casos de dos parámetros

Para el modelo $\eta_i = \beta_0 + \beta_1 X_i$, los estimadores para β_0 y β_1 sus varianzas:

$$Y_i \rightarrow F_i \quad 2.5.9$$

$$X_i \rightarrow Z_i = \frac{X_i}{\sigma_i} \quad 2.5.10$$

$$\sigma^2 \rightarrow 1 \quad 2.5.11$$

$$b_1 = \frac{\sum Y_i \sigma_i^2 (X_i - \bar{X})}{\sum \sigma_j^2 (X_j - \bar{X})} \quad 2.5.12$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \quad 2.5.13$$

$$\bar{X} = \frac{\sum X_k \sigma_k^{-2}}{\sum \sigma_j^{-2}} \quad 2.5.14$$

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y_k \sigma_k^{-2}}{\sum \sigma_j^{-2}} \quad 2.5.15$$

$$V(b_0) = \frac{(\sum X_j^2 \sigma_j^{-2}) / \sum \sigma_i^{-2}}{\sum (X_k - \bar{X})^2 \sigma_k^{-2}} \quad 2.5.16$$

$$V(b_1) = \frac{1}{\sum (X_k - \bar{X})^2 \sigma_k^{-2}} \quad 2.5.17$$

c. Datos múltiples

Una forma de ganar perspicacia dentro de la consideración del error constante del varianza (esto es, $\sigma_i^2 = \sigma^2$) es el uso de mediciones repetidas. Esto significa tener más de una medición de Y para cada X_i . Mediciones repetidas no son siempre posibles, sin embargo, cuando es posible estas podrían ser obtenidas para cada nuevo experimento hasta que sea entendida la dependencia natural de σ_i^2 en i . Además, múltiples datos podrían ser útiles en la investigación de la validación de otras consideraciones tales como *media cero*, la *no-correlación*, y *errores normales*.

En algunos casos mediciones repetidas pueden obtenerse investigando otros especímenes a las "mismas" condiciones. En otros casos, las mediciones repetidas pueden obtenerse utilizando varios sensores localizados en el mismo espécimen. Un

ejemplo de esto último es para la medición de la temperatura en sólidos y fluidos, termocoples pueden ser localizados para medir la misma temperatura.

Es importante distinguir entre repetidas mediciones y tomar repetidas lecturas de la misma medición. Esto podría traer como consecuencia obtener diseños ineficientes de los experimentos y estados erróneos con respecto a la exactitud de los parámetros. La diferencia entre repetidas mediciones y repetidas lecturas se puede ilustrar con un ejemplo que involucre la historia de la temperatura de un bloque de cobre sólido que esta inicialmente caliente y luego se enfría con aire del medio ambiente. Varios termocoples esta localizados en él. Debido a su alta conductividad térmica la temperatura del bloque es totalmente uniforme en todo en cuerpo a un tiempo dado. La temperatura del bloque gradualmente decrece con el tiempo.

Considerar primero un termocople dado. A cualquier tiempo el termocople proporcionará una lectura de la temperatura la cual esta en error debido a un número de diferentes factores. Quizás el factor más importante es el de la calibración. Sobre todo el intervalo de calibración de la temperatura el error promedio es cercanamente a cero pero en casi todas las temperaturas el error de la calibración no es cero. Por lo tanto si varias mediciones de la temperatura están hechas en un corto intervalo de tiempo entre ellas es el mismo error de calibración podría estar en cada medición. Las mediciones muy cercanas podrían ser consideradas repetidas lecturas de la misma medición. Estas repetidas lecturas pueden contener componentes aleatorios pero la varianza podría ser pequeña comparada con el error de calibración.

Una medición repetida de la temperatura a un tiempo específico está más apropiadamente dada por otro termocople localizado en el espécimen. Este también podría tener error de calibración pero el error podría ser independiente del primero (las calibraciones son independientes para cada sensor).

Sí la temperatura se toma algún tiempo después cuando la temperatura ha disminuido considerablemente, el error de la calibración en la medición de la temperatura podría ser considerada independiente de cada medición con el mismo sensor.

Es también posible obtener mediciones repetidas involucrando termocoples (u otros sensores) utilizando el mismo sensor. Esto podría ocurrir en el ejemplo anterior sí la calibración fuera muy buena y la varianza asociada fuera pequeña comparada con las fluctuaciones en la lectura debido al ruido electrónico. Por ejemplo, esta puede ser una medición imparcial de la temperatura en un tanque mezclador de hielo-agua cuyos valores serán de 0.11, -0.06, -0.01, 0.03, ..., 0.05 °C cuando el valor correcto es 0.0 °C. El mismo tipo de mediciones aleatorias puede ser producido por pequeños o largos tiempos de espaciamento entre las mediciones. En este caso los errores son aleatorios con media cero. Estas mediciones pueden ser consideradas valores repetidos aún si el mismo espécimen y sensor son utilizados. Los ejemplos anteriores nos indican que hay que tener cuidado en distinguir entre mediciones repetidas y lecturas repetidas.

6. ANÁLISIS MATRICIAL, ESTIMADORES DE MÁXIMA VEROSIMILITUD

a. Suma de funciones cuadradas de máxima verosimilitud

Suponer que los errores experimentales son aditivos, y tienen una media igual a cero, distribución normal, parámetros estadísticos conocidos, y las variables. También se cuenta con información previa. La función de densidad de probabilidad esta dada por:

$$f(Y|\beta) = (2\pi)^{-N/2} |\psi|^{-1/2} \exp\left[-(Y - \eta)^T \psi^{-1} (Y - \eta) / 2\right] \quad 2.6.1$$

Donde N es el número total de observaciones. Antes de que los datos estén disponibles $f(Y|\beta)$, la densidad de probabilidad de Y dada por β , asocia una densidad de probabilidad con cada diferente valor de Y del experimento para un parámetro fijo del vector β . Después de que los datos estén disponibles, se desea encontrar varios valores de β con los cuales se puede llegar al juego de mediciones de Y actualmente obtenidos. En el método de máxima verosimilitud la función de verosimilitud $L(\beta/Y)$ es maximizada, $L(\beta/Y)$ tiene la misma forma que $f(Y|\beta)$, pero ahora β es considerada variable y Y es fija.

El procedimiento para formar estimadores a partir de $L(\beta/Y)$ consiste primero en obtener el logaritmo natural de la ecuación:

$$l(\beta|Y) = \ln L(\beta|Y) = -\frac{1}{2} [N \ln(2\pi) + \ln|\psi| + S_{ML}] \quad 2.6.2$$

Donde:

$$S_{ML} \equiv (Y - \eta)^T \psi^{-1} (Y - \eta) \quad 2.6.3$$

Cuando ψ es conocida, maximizando $L(\beta/Y)$ es equivalente a minimizar S_{ML} .

1. Para una variable dependiente

Si η representa a variable dependiente esto es medida a $N = n$ diferentes tiempos y condiciones. Para errores correlacionados, ψ^{-1} no es diagonal. La inversa de ψ esta dada por la matriz simétrica W con componentes W_{ij} . Para este caso S_{ML} esta dado por:

$$S_{ML} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (Y_i - \eta_i) (Y_j - \eta_j) W_{ij} \quad 2.6.4$$

Si ψ es diagonal con componentes σ_i^2 , entonces:

$$S_{ML} = \sum_{i=1}^n \left(Y_i - \eta_i \right)^2 \sigma_i^2 \quad 2.6.5$$

2. Para más de una variable dependiente (multirespuesta)

Suponer que m diferentes variables son medidas a n diferentes instantes discretos. Por ejemplo, temperatura y composición pueden ser monitoreados con el tiempo. El siguiente planteamiento es apropiado también si las mismas cantidades físicas, como temperatura, es dinámicamente medida utilizando varios termocoples cada uno posicionado en diferente distancia.

En los casos multirespuesta.

Si la inversa de ψ es W la cual es dividida en una matriz simétrica de $n \times n$ componentes siendo $m \times m$ matrices,

$$W = \begin{bmatrix} W(1,1) & W(1,2) & \dots & W(1,n) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ W(1,n) & W(2,n) & \dots & W(n,n) \end{bmatrix} \quad 2.6.6$$

Entonces la función de suma de cuadrados de máxima verosimilitud es:

$$S_{ML} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[Y(i) - \eta(i) \right]^T W(i, j) \left[Y(j) - \eta(j) \right] \quad 2.6.7$$

La cual puede simplificarse más para errores independientes. Por ejemplo, si los errores tienen una media igual a cero y son independientes del tiempo, entonces:

$$E \left[\varepsilon(i) \varepsilon(j)^T \right] = 0 \quad 2.6.8$$

$$S_{ML} = \sum_{i=1}^n \left[Y(i) - \eta(i) \right]^T W(i, i) \left[Y(i) - \eta(i) \right] \quad 2.6.9$$

$$S_{ML} = \sum_{i=1}^n \left[Y(i) - \eta(i) \right]^T W(i, i) \left[Y(i) - \eta(i) \right] \quad 2.6.10$$

Aquí S_{ML} está dado con ψ y su inversa se asume conocida. Exactamente los mismos estimados para los parámetros físicos (β) son obtenidos si ψ es conocida solo para una constante multiplicativa, esto es, $\psi = \sigma^2 \Omega$ donde σ^2 es desconocida pero es conocida Ω .

b. Estimador de máxima verosimilitud

El tratamiento del método de máxima verosimilitud por algunos autores deja la impresión de que el método aplica solo para casos de errores no correlacionados. En el método discutido abajo, sin embargo, errores correlacionados pueden ser presentados. Los errores también pueden no tener varianzas constantes. Con estas dos excepciones, las consideraciones estándar son usadas. Note que los errores son asumidos a tener una densidad de probabilidad normal. Es claro que el método de máxima verosimilitud asume mucha información con respecto al error ϵ .

El parámetro estimador es obtenido minimizando la función de máxima verosimilitud. Para un modelo lineal $\eta = X\beta$

$$S_{ML} = (Y - X\beta)^T \psi^{-1} (Y - X\beta) \quad 2.6.11$$

Con respecto al parámetro vector β .

$$b_{ML} = \left(X^T \psi^{-1} X \right)^{-1} X^T \psi^{-1} Y \quad 2.6.12$$

Usando $Y = X\beta + \epsilon$ en la ecuación anterior y tomando el valor esperado de b_{ML} se obtiene:

$$E(b_{ML}) = \beta \quad 2.6.13$$

O b_{ML} es un estimador imparcial de β . La matriz covarianza de b_{ML} es:

$$b_{ML} = A(X\beta + \epsilon) \quad 2.6.14$$

Donde:

$$A = \left(X^T \psi^{-1} X \right)^{-1} X^T \psi^{-1} \quad 2.6.15$$

La covarianza de b_{ML} es:

$$\text{cov}(b_{ML}) = A \psi A^T = \left[\left(X^T \psi^{-1} X \right)^{-1} X^T \psi^{-1} \right] \psi \left[\psi^{-1} X \left(X^T \psi^{-1} X \right)^{-1} \right] \quad 2.6.16$$

$$\text{cov}(b_{ML}) = \left(X^T \psi^{-1} X \right)^{-1} = P_{ML} \quad 2.6.17$$

Así el método de máxima verosimilitud produce una varianza mínima imparcial estimador lineal para el modelo lineal.

La covarianza de una colección de puntos predichos en una línea de regresión o superficie representada por:

$$Y = X_1 b_{ML} \quad 2.6.18$$

Es obtenida de la misma manera:

$$\text{cov}(Y) = X_1 \left(X^T \psi^{-1} X \right)^{-1} X_1^T = X_1 P_{ML} X_1^T \quad 2.6.19$$

Es importante recalcar que ψ^{-1} es la inversa de la matriz covarianza de los errores de las mediciones.

7. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIOS EN EL EQUILIBRIO DE FASES

Dos ecuaciones de estado cúbicas en el volumen generalmente aceptadas tanto para la fase vapor como la fase líquida fueron discutidas en el capítulo I, estas ecuaciones en combinación con los modelos de las reglas de mezclado proporcionan resultados muy aceptables en los cálculos de equilibrio. Desafortunadamente, estas reglas de mezclado contienen un número de parámetros ajustables, los cuales solamente se pueden obtener de datos experimentales. La predicción del modelo puede ser sensitiva a los valores seleccionados para los parámetros, y los datos disponibles pueden contener errores de medición significativos. Así, esta principal consideración importante que hay que tomar en cuenta para dar un apropiado tratamiento a las mediciones experimentales para mezclas, con el fin de obtener los valores mas apropiados para los parámetros de las reglas de mezclado.

Mientras que muchos métodos para la estimación de parámetros han sido propuestos, la experiencia ha mostrado que algunos son mas efectivos que otros. Sabiendo que la mayoría de los modelos fenomenológicos son no lineales en sus parámetros ajustables, los mejores estimados de esos parámetros se pueden obtener a partir de un método el cual trate adecuadamente el comportamiento estadístico del error observado con el error asociado a las observaciones experimentales. Para cálculos confiables del diseño de procesos no solamente requerimos los estimados de los parámetros sino también la medición del error en los parámetros y la indicación de la exactitud de los datos.

a. Necesidad de los parámetros de interacción binarios

Las ecuaciones de estado cúbicas son una forma conveniente para calcular el equilibrio líquido-vapor y pueden ser utilizadas tanto para sustancias puras como para mezclas multicomponentes. Con un número pequeño de parámetros se pueden utilizar para obtener información que depende del estado del fluido en una amplia variedad de circunstancias.

No obstante la representación no es perfecta, ya que muestra diferencias con respecto a información experimental. Por esta razón se han hecho grandes esfuerzos con el fin de mejorar las ecuaciones, tratando de reducir el error.

Como ejemplo se puede utilizar la regla de mezclado de *van der Waals* un parámetro:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad 2.7.1$$

$$a = \left(\sum_i x_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad 2.7.2$$

Estas ecuaciones pueden ser utilizadas en sistemas con hidrocarburos similares, pero para otros, el error es muy grande por lo que se deberán introducir nuevos parámetros que no dependan solamente de los componentes puros, sino de pares de componentes, de tal forma que se tomen en cuenta las interacciones entre diferentes sustancias en la mezcla.

Los parámetros son empíricos y se obtienen a partir de una regresión a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de cada par de componentes que constituyen el sistema. La introducción de parámetros binarios en la regla de mezclado para a arroja:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad 2.7.3$$

Donde k_{ij} es el parámetro binario de los componentes i y j que satisface las relaciones:

$$k_{ij} = k_{ji} \quad 2.7.4$$

$$k_{ii} = k_{jj} = 0 \quad 2.7.5$$

Si todos los parámetros binarios se fijan en cero, regresamos a las ecuaciones (2.7.7), la ecuación (2.7.8) es conocida como regla de mezclado clásica. Para una mezcla con n componentes se requieren $n(n-1)/2$ parámetros binarios.

b. Cálculo de propiedades físicas

Como es sabido los ingenieros químicos utilizan la simulación de procesos (como por ejemplo *Aspen Plus*) para hacer balances de materia y energía de una gran cantidad de procesos químicos de los cuales además se requiere hacer el estudio de diferentes alternativas para llevarlos a cabo, esto con el fin de disminuir los costos tanto de instalación como de operación de los mismos. Con esta herramienta un ingeniero rápidamente puede definir un proceso complejo y todas las condiciones de proceso.

El cálculo inadecuado de propiedades físicas pueden afectar el diseño del proceso. Para la mayoría de los componentes, los parámetros de propiedades físicas no son conocidos para cada modelo termodinámico o para todos los rangos de presión y temperatura.

La composición de la mezcla influye en todas las propiedades, esto afecta el equilibrio de fases fuertemente debido a la interacción de los componentes. Normalmente, la interacción en la fase líquida es más importante debido a cercanía de las moléculas en la fase. El impacto en la naturaleza de la fase vapor también puede ser importante si los componentes forman complejos. Las fuerzas moleculares importantes son las fuerzas electrostáticas, de inducción, de atracción y de repulsión entre componentes no polares, y las fuerzas químicas más importantes son en enlaces de hidrógeno.

Como es sabido un paso necesario en cualquier simulación es el cálculo de propiedades, esto involucra reportes, tabulación y/o ploteo tanto de componentes puros como de mezclas. Las propiedades requeridas para la simulación son la densidad ρ , la entalpía H , la entropía S o en todo caso las propiedades en exceso para la fase líquida si se decide utilizar este método.

c. Disponibilidad de datos para el ajuste de parámetros

Para proveer los parámetros requeridos en el cálculo de propiedades se deberá investigar la disponibilidad de dichos parámetros o en todo caso datos experimentales en una gran variedad de fuentes incluyendo manuales, publicaciones de revistas especializadas como *Fluid Phase Equilibria* y libros especializados en colección de datos como la *Dechema*. Mientras existan mas mezclas en las corrientes no es posible tener exactitud sin tener exactitud en las propiedades de los componentes puros. La

importancia de los datos de componente puro no deberá ser subestimada ya que ellas son las bases para las propiedades de las parejas de componentes como las propiedades de la mezcla. Por ejemplo, la presión de vapor de los componentes puros es utilizada en el cálculo de equilibrio de fases de la mezcla.

Los parámetros pueden ser encontrados a partir de la siguiente información:

1. Datos de equilibrio líquido-vapor (P, x, y) a temperatura constante
2. Datos de presión total (P, x o y) a temperatura constante
3. Datos de equilibrio líquido-vapor (T, x, y) a presión constante
4. Datos de punto de ebullición (o punto de rocío) (T, x o y) a presión constante
5. Solubilidad mutua (líquido-líquido)
6. Datos de puntos azeótropicos
7. Coeficiente de actividad a dilución infinita

Cuándo no todos los datos experimentales están disponibles, los coeficientes de actividad se pueden calcular a partir de método de *UNIFAC*. Sin embargo, para problemas reales de ingeniería es necesario contar con datos experimentales.

Debido a que la exactitud de datos experimentales frecuentemente no es buena, y debido a que los datos experimentales son muy escasos, es importante ajustar los datos con cuidado utilizando un método estadístico y utilizando una regla de mezclado que contenga un mínimo de parámetros binarios pero que represente bien el sistema. Raramente se cuenta con datos experimentales con suficiente calidad y cantidad para justificar más de tres parámetros binarios y, también frecuentemente los datos no justifican más de dos parámetros. Cuando se utilizan datos del tipo 5, 6 o 7 por separado, no es posible utilizar un modelo con tres o mas parámetros binarios sin hacer consideraciones adicionales. Para cálculos típicos de ingeniería es deseable utilizar un modelo con dos parámetros.

d. Errores experimentales

Como ya se ha dicho existen dos tipos de errores de medición, sistemático y aleatorio. El error sistemático es debido a una inherente influencia en el procedimiento de medición, resultando una desviación consistente de la medición experimental con respecto a su valor verdadero. La experiencia del experimentador ayuda a detectar esta desviación por lo que este error puede ser eliminado. Por el contraste, el error aleatorio o error estadístico se asume que es resultado de un gran número de pequeños disturbios. Tales errores tienen una distribución simple sujeta a una caracterización estadística.

La mayor consecuencia de estos errores aleatorios es la presencia correspondiente de errores o incertidumbres en los parámetros estimados. Debido a esos errores en los datos, y también debido a la inexactitud de los modelos, no es posible para un modelo representar los datos experimentales exactamente. Sin embargo, un método de estimación de parámetros el cual utiliza apropiadamente toda la información

pertinente disponible, puede proporcionar el “mejor ajuste” de los datos y del modelo y minimizar la incertidumbre de los parámetros.

Desafortunadamente, muchos de los métodos comúnmente usados para la estimación de parámetros proporcionan solo estimados para los parámetros y no información del grado de incertidumbre. Esto es normalmente realizado mediante el cálculo de la variable dependiente a cada punto experimental, la suma de las diferencias al cuadrado entre el valor calculado y el valor medido, y ajustando los parámetros para minimizar esta suma. Tal método ignora rutinariamente los errores en las variables independientes medidas. Por ejemplo para la reducción de datos en el equilibrio líquido-vapor, los errores de medición en la fracción mol de la fase líquida y en la temperatura frecuentemente son considerados como innecesarios para el tratamiento de los datos. La presión total es calculada como una función de los parámetros estimados, de la temperatura medida y de la fracción mol en la fase líquida. La suma de las diferencias cuadradas entre las presiones medidas y calculadas es minimizada como una función del modelo de los parámetros.

Este método es llamado comúnmente El Método de *Barker* [49], este método ignora la información contenida en las mediciones de la fracción mol de la fase vapor, esta información es normalmente utilizada para pruebas de consistencia. Además, cuando se cuenta con datos experimentales de alta calidad, el método de *Barker* [49] proporciona excelentes resultados.

Como ya también se ha mencionado el método utilizado en la presente tesis esta basado en una aplicación general del Principio de Máxima Verosimilitud (PMV). La característica más importante de este método es que toma en cuenta todos los errores medidos.

e. Reducción de datos

Los parámetros mas acertados se obtienen a partir de mediciones múltiples, normalmente de series de datos de equilibrio líquido-vapor (T , P , x y y). Debido a que el número de datos experimentales excede el número de parámetros que serán estimados, las ecuaciones de equilibrio no son exactamente satisfechas para todas las mediciones experimentales. La exactitud entre el modelo y el experimento no se logra debido al error aleatorio y sistemático en los datos y debido a las deficiencias del modelo. Los parámetros óptimos deberán encontrarse mediante la satisfacción de un criterio estadístico seleccionado, sin embargo, no existe sustituto para datos experimentales bien obtenidos.

Capítulo 3

AJUSTE DE PARÁMETROS DE
INTERACCIÓN BINARIOS
UTILIZANDO LA TÉCNICA DEL
PRINCIPIO DE MÁXIMA
VEROSIMILITUD (PMV)

1. DESARROLLO TEÓRICO

a. Fundamentos

El problema a considerar es la estimación de parámetros en modelos no lineales a partir de datos experimentales donde el número de datos excede el número de parámetros a ser estimados. Esto es una situación común y es aplicada en casi todos los campos de la ciencia e ingeniería.

Típicamente los datos son obtenidos para un juego de N experimentos u observaciones. Para cada experimento i , existen M variables medidas, representadas por el vector x_i^m . Estas variables medidas están sujetas a un error aleatorio. Si cada experimento fuera repetido, los valores promedios de las variables medidas deberían aproximarse a los valores verdaderos x_i , y las variables medidas deberían ser distribuidas de alguna manera alrededor de estos valores verdaderos. Esto asume que existen dos ecuaciones (restricciones) las cuales relacionan los valores verdaderos correspondientes a las variables medidas para cada observación y las cuales incluyen los parámetros a ser estimados. Estas constantes se pueden escribir:

$$F(x_i, \theta) = 0 \quad 3.1.1a$$

$$G(x_i, \theta) = 0 \quad 3.1.1b$$

Donde θ es un vector de L parámetros indeterminados, x_i es también desconocida ya que esta representa el valor del error libre de las variables observadas para un experimento. Estos valores para todos los N experimentos pueden ser combinados en un vector simple X de longitud NM . Debido a que el número de restricciones $2N$ excede el número de parámetros L , las ecuaciones no pueden ser satisfechas en general para los valores de las variables medidas X^m . Mejor dicho, los valores verdaderos de X satisfacen la ecuación (3.1.1), junto con los parámetros deberá ser seleccionado para satisfacer algún criterio de optimización. El criterio a ser usado en este trabajo está basado en el principio de máxima verosimilitud.

b. El principio de máxima verosimilitud

El uso del Principio de Máxima Verosimilitud (PMV) como un parámetro estimador no es nuevo. Su forma general fue introducida por Fisher [16]. Una aplicación mas convencional para la regresión de datos fue discutida en algunos textos, por ejemplo, Kreyszig [50], y un análisis detallado de sus cualidades fue dado por Crámer [51]. Bard y Lapidus [52] tienen ampliamente discutida su aplicación a identificación de modelos y determinación de parámetros para datos cinéticos. Sin embargo, en esas aplicaciones se ha asumido que solo las variables designadas como independientes están sujetas a error.

En efecto, el PMV establece que los parámetros deberán ser escogidos para hacer observaciones experimentales que aparentan ser mas iguales cuando se toma como un todo. La aplicación del método requiere ser especificada una forma para la función de densidad de probabilidad de las variables. Esto es conocido como la distribución de una variable medida alrededor de sus valores verdaderos es usualmente cercanamente aproximada por una distribución normal. Para una distribución normal la correspondiente multivariable junta la función de densidad de probabilidad Morrison [53] esta dada por:

$$\Phi_i \left(x_i^m, x_i \right) = \frac{1}{(2\pi)^{i/2M} |\beta_i|^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(x_i^m - x_i \right)^T \beta_i^{-1} \left(x_i^m - x_i \right) \right\} \quad 3.1.2$$

La función Φ_i da la probabilidad de obtener las observaciones x_i^m dando los valores verdaderos de x_i por experimento i . Aquí β_i es la matriz varianza-covarianza $M \times M$ de las variables medidas. Los elementos fuera de la diagonal principal de β_i representan las covarianzas entre las diferentes variables medidas. Casi siempre éstos pueden ser asumidos como cero (esto no será verdad si existe cualquier acoplamiento entre los métodos de medición, por ejemplo, medición de picos traslapados en un cromatógrama). La técnica de solución usada aquí requiere que ellos sean cero, en tal caso β_i convierte una matriz diagonal cuyos elementos son varianzas de las variables. Es necesario que esas varianzas sean conocidas o estimadas. Idealmente ellas son obtenidas de experimentos repetidos, pero ellas pueden ser estimadas de la experiencia o del conocimiento de un tipo particular de aparatos experimentales.

Si se asume que los experimentos son independientes, la función de verosimilitud puede ser formulada como el producto de la función de la densidad de probabilidad de N experimentos:

$$L \left(X^m, X, \theta \right) = \prod_{i=1}^N \Phi_i \left(x_i^m, x_i \right) \quad 3.1.3$$

Donde L es la función de verosimilitud, es la probabilidad de observar todo el juego de mediciones X^m . Para un juego de N observaciones, el valor de la función de verosimilitud depende, por supuesto, en los valores verdaderos de las variables medidas X . Desde que estos valores verdaderos deben satisfacer las restricciones (3.1.1a,b), es valor es también dependiente del modelo de los parámetros. La consideración básica del PMV establece que el juego de mediciones las cuáles han sido obtenidas es el juego más probable. Además, los mejores estimados de los parámetros y de los valores verdaderos de las variables medidas son esos en los cuales se maximiza la función de verosimilitud sujeta a modelos como restricciones. Una solución es mas convenientemente obtenida por el $\ln(L)$ (un máximo de $\ln(L)$) corresponde a un máximo de L tomando el logaritmo natural de la ecuación (3.1.3) y substituyendo dentro de las funciones de densidad (3.1.2), se obtiene:

$$\ln L = \ln \left[\frac{1}{(2\pi)^{N/2M}} \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{|\beta_i|^{1/2}} \right) \right] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (x_i^m - x_i)^T \beta_i^m (x_i^m - x_i) \quad 3.1.4$$

Observando la ecuación (3.1.4) muestra que minimizando $\ln(L)$ es equivalente a minimizar:

$$S = \sum_{i=1}^N (x_i^m - x_i)^T \beta_i^{-1} (x_i^m - x_i) \quad 3.1.5$$

Sujeta a las restricciones dadas por la ecuación (3.1.1).

b. Linearización de las constantes

El método usual para lograr esta minimización, donde las variables están conectadas por una o más restricciones, es para usar un procedimiento el cual introduce parámetros extraños, conocidos como multiplicadores de *Lagrange*. Una explicación de esta técnica esta dada por *Widder* [54]. La introducción de parámetros extraños permite que la función sea minimizada igualando las derivadas parciales a cero a pesar de cuyas variables son consideradas independientes. Sin embargo, las relaciones obtenidas después de tomar las derivadas parciales todavía representan un sistema grande de ecuaciones no lineales, las cuales deberán ser resueltas iterativamente. Este es el método usado por *Britt y Luecke* [12]. Desafortunadamente, este método requiere “buenos” estimados iniciales, no es fácilmente adaptable con un procedimiento de paso limitante, y tiene que ser solamente planteado adecuadamente para el caso de una sola restricción.

El procedimiento usado aquí (similar al utilizado por *Abrams* [55] en 1974) lineariza las restricciones aplicadas al sistema a estimados de los parámetros y de valores verdaderos para las variables antes de la substitución dentro de la función de minimización. Después las condiciones para minimizar son aplicadas, y las ecuaciones son resueltas para nuevos estimados de las variables y parámetros. Este procedimiento es repetido hasta que se logra la convergencia. Las restricciones (3.1.1) son primeramente resueltas, en principio, para dos variables del sistema en términos de las variables restantes.

$$Y = f (X , \theta) \quad 3.1.6a$$

$$Z = g (X , \theta) \quad 3.1.6b$$

Y y Z son N vectores que son los valores verdaderos de dos de las variables medidas; ellos pueden ser considerados a ser variables dependientes. X ahora se convierte en un vector NK de los valores verdaderos que pueden ser considerados variables independientes, donde K es igual al número de estas variables independientes (dos menos que M). Cualquier juego de K elementos de X forma un vector x_i de esas variables independientes correspondientes al experimento i .

La función a ser minimizada (3.1.5) es ahora reescrita en términos de las nuevamente definidas variables dependientes e independientes. La consideración de que los errores en las variables medidas no están relacionadas, esto es, que los β_i 's están en diagonal, permitiendo escribir:

$$S = (X - X^m)^T \lambda (X - X^m) + (Y - Y^m)^T \gamma (Y - Y^m) + (Z - Z^m)^T \delta (Z - Z^m) \quad 3.1.7$$

Donde el superíndice m de nuevo significa los valores experimentales medidos. λ es una matriz diagonal de $NK \times NK$ donde los elementos son recíprocos de las varianzas σ_x^2 en las variables X . γ y δ son matrices diagonales de $N \times N$ cuyos elementos son los recíprocos de las varianzas σ_y^2 σ_z^2 y en las variables Y y Z respectivamente.

Por eliminación de Y y Z con las restricciones (3.1.6), S puede ser escrito como una función solo de X y θ . Condiciones necesarias para S a ser minimizada requiere que:

$$\frac{\partial S}{\partial X} = 0 \quad 3.1.8a$$

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \quad 3.1.8b$$

Antes de aplicar estas condiciones, primero se debe linearizar las restricciones (3.1.6) por una expansión de la serie de Taylor de primer orden alrededor de los estimados de los parámetros mas recientes, y de los valores verdaderos de las variables independientes. La ecuación (3.1.6) se convierte en:

$$Y = f (X , \theta) \cong f^r + f_x (X - X^r) + f_\theta (\theta - \theta^r) \quad 3.1.9$$

$$Z = g (X , \theta) \cong g^r + g_x (X - X^r) + g_\theta (\theta - \theta^r) \quad 3.1.10$$

Las funciones f^r y g^r son equivalentes a $f(X^r, \theta^r)$ y $g(X^r, \theta^r)$, respectivamente, donde el superíndice r se refiere a al número de la iteración previa en el procedimiento (las cuales produjeron los valores de X^r y θ^r). f_x y g_x están dispersas, $N \times NK$ derivadas parciales matrices jacobianas de dos funciones de restricción tomadas con respecto a las variables independientes. f_θ y g_θ son el *Jacobiano* de las derivadas parciales de las matrices de dos funciones de restricción tomadas con respecto a los parámetros; cada una es una matriz de $N \times L$. Todas las matrices *Jacobianas* son evaluadas en el punto (X^r, θ^r) y pueden ser evaluadas tanto numérica como analíticamente.

Las ecuaciones linealizadas para las restricciones, (3.1.9) y (3.1.10) pueden substituirse en la ecuación (3.1.7); en la expresión resultante solo son desconocidos los parámetros y los valores verdaderos de las variables.

$$\begin{aligned}
 S = & \quad (X - X^m)^T \lambda (X - X^m) \\
 & + \left[f^r - Y^m + f_{x^r} (X - X^r) + f_{\theta^r} (\theta - \theta^r) \right]^T \\
 & + \left[g^r - Y^m + g_{x^r} (X - X^r) + g_{\theta^r} (\theta - \theta^r) \right]^T \\
 & + \gamma \left[f^r - Y^m + f_{x^r} (X - X^r) + f_{\theta^r} (\theta - \theta^r) \right] \\
 & + \delta \left[g^r - Z^m + g_{x^r} (X - X^r) + g_{\theta^r} (\theta - \theta^r) \right] \quad 3.1.11
 \end{aligned}$$

Cuando las condiciones (3.1.8) para un mínimo de S son aplicables a la ecuación (3.1.11), dos ecuaciones matriciales son obtenidas:

$$\begin{aligned}
 & \lambda (X^{r+1} - X^m) + f_x^T \gamma \left[f^r - Y^m + f_x (X^{r+1} - X^r) + f_\theta (\theta^{r+1} - \theta^r) \right] \\
 & + g_x^T \delta \left[g^r - Z^m + g_x (X^{r+1} - X^r) + g_\theta (\theta^{r+1} - \theta^r) \right] = 0 \quad 3.3.12
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & f_{\theta}^T \gamma \left[f^r - Y^m + f_X \left(X^{r+1} - X^r \right) + f_{\theta} \left(\theta^{r+1} - \theta^r \right) \right] \\
 & + g_{\theta}^T \delta \left[g^r - Z^m + g_X \left(X^{r+1} - X^r \right) + g_{\theta} \left(\theta^{r+1} - \theta^r \right) \right] = 0 \quad 3.3.13
 \end{aligned}$$

Esto representa un sistema de $NK + L$ ecuaciones lineales. El superíndice $r + 1$ es usado para designar los nuevos estimados de los parámetros y de los valores verdaderos de las variables independientes a ser determinadas. Al aplicar este procedimiento primero se resuelve para $(X^{r+1} - X^r)$ en la ecuación (1.3.12). Esta expresión es substituida en la ecuación (1.3.13), la cual permite una solución única para $(\theta^{r+1} - \theta^r)$. Los cálculos pueden ser sumariados como:

$$\Delta \theta = \theta^{r+1} - \theta^r = - \left[T - R^T D^{-1} R \right]^{-1} \left[U - R^T D^{-1} Q \right] \quad 3.1.14$$

$$\Delta X = X^{r+1} - X^r = -D^{-1} \left[Q + R \Delta \theta \right] \quad 3.1.15$$

Donde:

$$R = f_X^T \gamma f_{\theta} + g_X^T \delta g_{\theta} \quad 3.1.16$$

$$D = \lambda + f_X^T \gamma f_X + g_X^T \delta g_X \quad 3.1.17$$

$$T = f_{\theta}^T \gamma f_{\theta} + g_{\theta}^T \delta g_{\theta} \quad 3.1.18$$

$$U = f_{\theta}^T \gamma \Delta Y^m + g_{\theta}^T \delta \Delta Z^m \quad 3.1.19$$

$$Q = \lambda \Delta X^m + f_X^T \gamma \Delta Y^m + g_X^T \delta \Delta Z^m \quad 3.1.20$$

$$\Delta Z^m = Z^r - Z^m \quad 3.1.21$$

$$\Delta Y^m = Y^r - Y^m \quad 3.1.22$$

$$\Delta X^m = X^r - X^m \quad 3.1.23$$

2. IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO

a. Descripción del algoritmo

Las ecuaciones (3.1.14) y (3.1.15) constituyen las bases del algoritmo utilizado para determinar los estimados de máxima verosimilitud de los parámetros. Con los estimados X^r y θ^r , las funciones f^r y g^r y el Jacobiano de las matrices derivadas parciales f_x , g_x y f_θ , y g_θ pueden ser evaluadas. Estas cantidades se utilizan en la ecuación (1.1.14) para calcular $\Delta\theta$ y después con $\Delta\theta$ sustituida en la ecuación (1.1.15) para dar ΔX . Con estos valores se obtienen los nuevos valores X^{r+1} y θ^{r+1} directamente. Este procedimiento se repite hasta que se logra la convergencia.

Computacionalmente, el algoritmo no posee serios problemas. Sin embargo, se requiere la manipulación de matrices, incluyendo la inversión de $NK \times NK$ matriz D . Esto se facilita por el hecho de que D es una matriz simétrica diagonal. Las submatrices individuales tienen dimensiones $K \times K$ y son fáciles de invertir individualmente por cualquier método de inversión eficiente de matrices simétricas.

Las propiedades de convergencia de este método de estimar parámetros es similar a los métodos estándar de Newton. Cuando se utilizan "buenos" estimados de parámetros y valores verdaderos de las variables medidas, la convergencia es muy rápida. Sin embargo, cuando se utilizan estimados iniciales "pobres", la convergencia puede ser muy lenta o puede no ocurrir. De manera satisfactoria se pueden utilizar como estimados iniciales de los valores verdaderos de las variables medidas los valores medidos de X^m . Es más difícil obtener estimados iniciales "buenos" para los parámetros. De hecho, tales estimados dependen fuertemente de la experiencia previa, juicio y suerte o casualidad. Por lo anterior, se requiere una forma de asegurar la convergencia para la cualquier estimado inicial de los parámetros. Para un método de iteración de Newton se puede mejorar la convergencia haciendo cambios de magnitud de una corrección (longitud de paso) para una dirección de corrección dada (gradiente), de acuerdo con el mismo criterio, tal procedimiento se conoce como "paso limitante".

Un método de paso limitante esta descrito por *Law y Bailey* [56]. Su método aplicado aquí permite converger con casi cualquier estimado inicial de los parámetros. Este procedimiento siempre escoge el signo de las correcciones en $\Delta\theta$ y ΔX así localmente la suma linealizada de las desviaciones cuadradas decrece. Las magnitudes de las correcciones, $\Delta\theta$ y ΔX son disminuidas hasta que la nueva suma de las desviaciones cuadradas S es menor que el valor anterior. Finalmente, la magnitud de las correcciones son aun mas disminuidas si su dirección es normal a un valle en el criterio de superficie.

3. ANÁLISIS DEL ERROR

Una de las razones importantes para ajustar modelos a datos experimentales es para obtener una representación que pueda ser utilizada con confianza para hacer predicciones. La confianza de las predicciones depende de la confianza de los datos y del modelo. Además, el método de estimación de parámetros deberá suministrar medidas de la "realidad" de las predicciones. Este problema puede ser referido a la estimación de incertidumbres en las variables medidas.

Como mencionamos anteriormente, se requieren los estimados de las varianzas de cada una de las variables observadas. Debido a la naturaleza del procedimiento de estimación por máxima verosimilitud, los valores absolutos de las varianzas no necesitan ser conocidas; en vez de esto, solamente valores relativos requieren ser asignados. Esto es frecuentemente llamados pesos. Los pesos correspondiente para las variables X , Y , y Z son:

$$w_Y = \frac{\sigma^2}{\sigma Y^2} \quad 3.3.1$$

$$w_Y = \frac{\sigma^2}{\sigma Y^2} \quad 3.3.2$$

$$w_Z = \frac{\sigma^2}{\sigma Z^2} \quad 3.3.3$$

Donde la constante común σ^2 es llamada varianza de las observables de unidad de peso. Los parámetros estimados son independientes del valor de σ^2 y son determinados sin conocimiento de este valor. Sin embargo, para un análisis del error, es necesario que σ^2 sea evaluada. Como fue discutido por *Demming* [6], la suma de las desviaciones ponderadas cuadradas S , definido por la ecuación (3.1.7), dividida entre σ^2 tienen una distribución χ^2 con $\nu = N - L$ grados de libertad:

$$\chi^2 = \frac{S}{\sigma^2} \quad 3.3.4$$

Donde la media, o valor esperado de χ^2 es igual al número de grados de libertad, el valor de σ^2 puede ser estimado de la ecuación (3.3.4).

$$S^2 = E(\sigma^2) = \frac{S}{N-L} \quad 3.3.5$$

La cantidad s^2 calculada con la ecuación (3.3.5) es muy usada. Por ejemplo, si se utilizan dos métodos diferentes con un mismo juego de datos, muy probablemente se

obtendrán dos diferentes valores s_1^2 y s_2^2 para esta varianza. Si se encuentra que s_2^2 es menor que s_1^2 el segundo modelo provee una mejor representación de los datos. Para probar la hipótesis $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ (los modelos son equivalentes en la representación de los datos), se calcula la relación:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad 3.3.6$$

El cual será distribuido como una distribución de F (*Brownlee* [57]), asumiendo que los errores debido a la carencia en el ajuste son distribuidos normalmente. A un nivel de significancia de α , el valor puede ser comparado y tabulado $F_{\alpha/2}(v, \mu)$ (v y μ son grados de libertad para cada modelo). Si F es mayor que $F_{\alpha/2}(v, \mu)$, se rechaza la hipótesis nula, concluyendo que el segundo modelo es mejor que el primero. De manera similar con varios juegos de datos y un simple modelo, podemos determinar si un juego de datos es mejor representado por el modelo que los otros. Ésta y otras pruebas fueron discutidas por *Crow* [58] y *Brownlee* [57].

a. Matriz Varianza-Covarianza

La varianza estimada por la ecuación (3.3.5) es poco utilizada para la estimación de los errores de los parámetros calculados. *Britt* y *Luecke* [12] han mostrado, para una ecuación de restricción, como puede ser estimada la matriz varianza-covarianza Σ de los parámetros. De similar manera, puede mostrarse para dos ecuaciones de restricción que Σ esta dada por:

$$\Sigma = S^2 \left(T - R^T D^{-1} R \right)^{-1} \quad 3.3.7$$

La inversión de la matriz mostrada en la ecuación (3.3.7) ya ha sido efectuada en el proceso de estimación [evaluación de $\Delta\theta$ en la ecuación (3.1.14)], por lo que la matriz invertida final se retiene para esta determinación. La suma de las desviaciones ponderadas al cuadrado S también se calcula en cada iteración y esta disponible después de que la convergencia se ha logrado, este valor es utilizado para calcular s^2 con la ecuación (3.3.5).

Sujeto a las aproximaciones lineales que han sido efectuadas, los elementos de la diagonal de esta matriz representan las varianzas de los parámetros correspondientes. Las raíces cuadradas de esas varianzas son estimadas de los errores estándar en los parámetros s_{θ_i} y, en efecto, son una medición de las incertidumbres en los parámetros estimados. Ellos pueden ser utilizados para probar la significancia de cualquiera de los parámetros. Por ejemplo si s_{θ_i} es el error estándar estimado en θ_i , se puede probar la hipótesis de que θ_i es cero. Calculando:

$$t_i = \frac{\theta_i}{S_{\theta_i}} \quad 3.3.8$$

Este es comparado con el valor $t_{\alpha/2, v}$ determinado desde una tabulación de la distribución t , para el número apropiado de grados de libertad y al nivel deseado de significancia. Si $|t_i|$ excede $t_{\alpha/2, v}$ podemos rechazar la hipótesis (concluyendo que el parámetro particular es significativamente diferente de cero).

Los elementos que no son parte de la diagonal de la matriz varianza-covarianza representan la covarianza entre parámetros. Esto nos permite calcular los correspondientes coeficientes de correlación. Cuando los parámetros son completamente independientes, su coeficiente de correlación es cero. Cuando los parámetros están más correlacionados, el coeficiente de correlación se aproxima al valor de ± 1 . Con parámetros altamente correlacionados es muy difícil determinarlos individualmente, en tal caso, cuando los parámetros están altamente relacionados, un sólo parámetro, el cual es una especie de combinación de dos, puede representar los datos bien.

Finalmente la matriz varianza-covarianza, puede ser utilizada para calcular la incertidumbre en cualquier propiedad que sea una función de los parámetros estimados. Si $H(\theta)$ es una propiedad deseamos calcular, la varianza en esta propiedad:

$$\sigma_h^2 = h_\theta^T \Sigma h_\theta \quad 3.3.9$$

Donde h_θ es un vector L de la derivada parcial de $h(\theta)$ con respecto a los parámetros θ . Tal relación suministra un medio directo para la determinación de los errores esperados en predicciones hechas con modelos de ajuste de datos.

4. EL PRINCIPIO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD APLICADO AL AJUSTE DE UNA RECTA

Considerar la ecuación de la recta:

$$y_{ci} = a + b x_{ci} \quad 3.4.1$$

Definiendo la función error:

$$error = \frac{1}{\sigma_y^2} \sum_i (y_c - y_e)_i^2 + \frac{1}{\sigma_x^2} \sum_i (x_c - x_e)_i^2 \quad 3.4.2$$

Donde:

- y = Variable dependiente
- x = Variable independiente
- c = Valor calculado o verdadero
- e = Valor experimental
- a y b = Parámetros de la ecuación
- σ^2 = Varianza estimada para cada una de las variables medidas

Derivando la función con respecto a la variable independiente y con respecto a los parámetros:

$$\left(\frac{\partial error}{\partial x_{ci}} \right)_{a,b} = \frac{2b}{\sigma_y^2} \sum_i (a + b x_{ci} - y_{ei}) + \frac{2b}{\sigma_x^2} \sum_i (x_{ci} - y_{ei}) \quad 3.4.3$$

$$\left(\frac{\partial error}{\partial a} \right)_{b, x_{ci}} = \frac{2}{\sigma_y^2} \sum_i (a + b x_{ci} - y_{ei}) \quad 3.4.4$$

$$\left(\frac{\partial error}{\partial b} \right)_{a, x_{ci}} = \frac{2}{\sigma_y^2} \sum_i (a x_{ci} + b x_{ci}^2 - y_{ei} x_{ci}) \quad 3.4.5$$

Minimizando el error:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_{ci}} \right)_{a, b} = 0 \quad 3.4.6$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_{b, x_{ci}} = 0 \quad 3.4.7$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial b} \right)_{a, x_{ci}} = 0 \quad 3.4.8$$

Resolviendo el sistema:

$$\left(\frac{2}{\sigma_y^2} N_D \right) a b + \left(\frac{2}{\sigma_y^2} \right) b^2 \sum_i x_{ci} - \left(\frac{2}{\sigma_y^2} \right) b \sum_i y_{ei} + \left(\frac{2}{\sigma_x^2} \right) \sum_i x_{ci} - \left(\frac{2}{\sigma_x^2} \right) \sum_i x_{ei} = 0 \quad 3.4.9$$

$$\left(\frac{2}{\sigma_y^2} N_D \right) a + \left(\frac{2}{\sigma_y^2} \right) b \sum_i x_{ci}^2 - \left(\frac{2}{\sigma_y^2} \right) \sum_i y_{ei} = 0 \quad 3.4.10$$

$$\left(\frac{2}{\sigma_y^2} \right) a \sum_i x_{ci} + \left(\frac{2}{\sigma_y^2} \right) b \sum_i x_{ci}^2 - \left(\frac{2}{\sigma_y^2} \right) \sum_i y_{ei} x_{ci} = 0 \quad 3.4.11$$

Se cuenta con 3 ecuaciones y 3 incógnitas, el sistema se resuelve para encontrar:

$$a, b, x_{ci}$$

$$N_P \cdot N_D$$

Donde:

N_P	=	Número de parámetros (a, b, \dots)
N_D	=	Número de datos experimentales
x_c	=	Datos cálculos, variable independiente
x_e	=	Datos experimentales, variable independiente

5. EL PRINCIPIO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD APLICADO AL AJUSTE DE DATOS EN EL EQUILIBRIO DE FASES

La predicción del equilibrio líquido-vapor es un importante aspecto en el diseño de muchos procesos de separación. Tales predicciones frecuentemente utilizan modelos semiempíricos con varios parámetros ajustables para representar la termodinámica tanto la fase líquida como la fase vapor. Los estimados de los parámetros de los modelos se obtienen de datos binarios de equilibrio líquido-vapor.

Para equilibrio binario líquido-vapor, las propiedades medidas son presión P , temperatura T , fracción mol de la fase líquida x_i y fracción mol de la fase vapor y_i . En el equilibrio, la fugacidad de cada componente en la fase vapor es igual a su correspondiente fugacidad en la fase líquida, este requerimiento produce las relaciones termodinámicas:

$$x_1^L \phi_1^L = x_1^V \phi_1^V \quad 3.5.1$$

$$x_2^L \phi_2^L = x_2^V \phi_2^V \quad 3.5.2$$

Los coeficientes de fugacidad en mezclas multicomponentes tanto para la fase líquida como por la fase vapor esta dada por:

$$\ln \phi_i = \int_{\alpha}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV + \ln Z \quad 3.5.3$$

a. Restricciones

De acuerdo con la regla de las fases de *Gibbs* para un sistema binario de dos fases, dos variables deben ser especificadas para describir el sistema completamente. Esto implica que dos de las variables medidas obtenidas de los datos de equilibrio líquido-vapor pueden ser consideradas independientes; las dos variables restantes pueden ser consideradas dependientes. Las restricciones deseadas son las relaciones funcionales entre las variables dadas por las ecuaciones (3.5.1 a la 3.5.3). Cualquiera de las propiedades medidas pueden ser escogidas como variables independientes, pero, por conveniencia, T y x_i se pueden escoger como variables independientes, entonces P , y_i :

$$P = P(T, V, N_1, N_2, \dots) \quad 3.5.4$$

$$y_i = x_i \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad 3.5.5$$

Las ecuaciones (3.5.4 y 3.5.5) representan las restricciones, las cuales permiten calcular P y y como función de x y T .

Se pueden tratar dos casos. Primero, cuando las cuatro variables son medidas P , T , x_i y y_i , ambas constantes se utilizan en la estimación de parámetros por máxima verosimilitud. Segundo cuando solamente P , T , x_i son medidas. La ecuación (3.5.4) es utilizada como única restricción.

b. Planteamiento de la función objetivo

En el análisis de máxima verosimilitud, este asume que todos los datos medidos están sujetos a error aleatorio. Si cada experimento fuera reproducido, el valor promedio para cada punto de la replica experimental podría aproximarse al valor verdadero, usualmente la distribución de una variable medida alrededor de su valor verdadero es muy parecida a una distribución normal, caracterizada por una varianza asociada. Si existe algún acoplamiento entre el método de medición (medición de picos de traslape en un cromatógrafo), entonces existen también covarianzas asociadas entre la variables medidas. Las varianzas y covarianzas deben ser conocidas o estimadas, aunque las covarianzas casi siempre se consideran despreciables. Las varianzas son idealmente obtenidas a partir de réplicas de experimentos, pero ellas pueden ser estimadas de la experiencia asociada con un tipo particular de aparato experimental. Es usual asumir que el error aleatorio en diferentes experimentos no esta correlacionado.

Para cada experimento, los valores verdaderos de las variables medidas están relacionados por una o más restricciones. Debido a que el número de datos excede el número de parámetros a ser estimados, todas las ecuaciones de restricción no son exactamente satisfechas para todos las mediciones experimentales. La exacta concordancia entre la teoría y el experimento no se logra debido al error aleatorio y error sistemático en los datos y a la carencia de exactitud en el ajuste del modelo de los datos. Los parámetros óptimos así como valores verdaderos correspondientes a las mediciones experimentales deberán ser encontrados mediante la satisfacción de un criterio estadístico apropiado.

Este criterio esta basado en el principio de máxima verosimilitud, permite dirigirse a esos valores de los parámetros que hacen que las observaciones experimentales parezcan más probables cuando se toma como un todo. La función de verosimilitud esta definida como la probabilidad unida de los valores observados de las variables para cualquier juego de valores verdaderos de las variables, el modelo de los parámetros y las varianzas error. Los mejores estimados de los modelos de los parámetros y de los valores verdaderos de las variables medidas son las que minimizan la función de verosimilitud con una distribución normal asumida para los errores experimentales.

Para mediciones de equilibrio binario líquido-vapor, los parámetros buscados son los que minimizan la función objetivo.

$$S = \sum_{i=1}^M \left\{ \frac{\left(P_i^0 - P_i^e\right)^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{\left(T_i^0 - T_i^e\right)^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{\left(x_{li}^0 - x_{li}^e\right)^2}{\sigma_{x_{li}}^2} + \frac{\left(y_{li}^0 - y_{li}^e\right)^2}{\sigma_{y_{li}}^2} \right\} \quad 3.5.6$$

Sujeta a las dos restricciones de equilibrio dadas por las ecuaciones (3.5.4 y 3.5.5) para cada componente. La suma es de todos los puntos hasta $M(P, T, x, y)$. El subíndice e designa el valor de una variable medida y el superíndice θ designa el valor verdadero estimado correspondiente a cada punto medido. En la ecuación (3.5.5), σ^2 es la varianza estimada de cada una de las variables medidas, por ejemplo presión, temperatura, fracción mol de la fase líquida y de la fase vapor. La característica importante es que todos los datos experimentales son utilizados. El valor verdadero de cada variable medida es calculado en el transcurso de la estimación.

De la misma manera para el equilibrio líquido-líquido:

$$S = \sum_{i=1}^M \left\{ \frac{\left(P_i^0 - P_i^e\right)^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{\left(T_i^0 - T_i^e\right)^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{\left(x_{li}^{0L1} - x_{li}^{eL1}\right)^2}{\sigma_{x_{li}}^2} + \frac{\left(x_{li}^{0L2} - x_{li}^{eL2}\right)^2}{\sigma_{x_{li}}^2} \right\} \quad 3.5.6a$$

El algoritmo utilizado en el proceso de estimación linealiza las ecuaciones de restricción en cada paso iterativo con los estimados actualizados de los valores verdaderos para las variables y parámetros. Esto reduce los cálculos en cada paso a resolver un sistema de ecuaciones lineales, este programa está listado en el **Anexo 1**.

c. Aplicación a la evaluación de parámetros de interacción binarios

La aplicación del algoritmo para el análisis de equilibrio líquido-vapor puede ser ilustrado con los datos isotérmicos de *Iguchi A.*, [59], (ver el **Capítulo 5**, sistema 1) para el sistema **Metanol(1)-Hexano(2)**. Las ecuaciones para los parámetros,

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_j} - \frac{g_\infty^E}{L} \quad 3.5.7$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad 3.5.8$$

Este conjunto de ecuaciones es conocido como la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60]. En esta regla de mezclado los autores consideran que los parámetros verdaderos de la ecuación de estado cúbica son a/b (energía) y (covolumen), en lugar de a y b . Ellos demuestran que existe una relación entre el límite de la presión infinita de la energía de *Gibbs* en exceso y las reglas de mezclado.

Se puede utilizar cualquier modelo de energía de *Gibbs* en exceso en lugar de g_a^E , por ejemplo la energía de *Gibbs* en exceso con el modelo "Non Random Two Liquids" (NRTL), se expresa:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \frac{\Lambda g_{ji}}{RT} \exp \frac{-\alpha_{ij} \Lambda g_{ji}}{RT}}{\sum_k x_k \exp \frac{-\alpha_{ki} \Lambda g_{ki}}{RT}} \quad 3.5.9$$

La constante L de la ecuación (3.5.7) depende de la ecuación de estado utilizada, por ejemplo para la ecuación de estado PRSV:

$$L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right) \quad 3.5.10$$

Entonces, utilizando las ecuaciones (3.5.7, 3.5.8, 3.5.9 y 3.5.10) y las dos restricciones (3.5.4 y 3.5.5) para estimar los parámetros ajustables, Λg_{12} y Λg_{21} . Las desviaciones estándar en las variables medidas son tomadas como: $\sigma_p = 2.0 \text{ mmHg}$, $\sigma_T = 0.2 \text{ C}$, $\sigma_x = 0.005$, y $\sigma_y = 0.01$. Con los estimados iniciales de los parámetros $\Lambda g_{12} = 1.0$ y $\Lambda g_{21} = 1.0$. La convergencia fue lograda después de once iteraciones, obteniéndose los resultados mostrados en la figura (3.1). La figura (3.2) muestra los datos medidos, estimado de los valores verdaderos correspondientes a las mediciones, y desviaciones de los valores medidos con respecto a las predicciones del modelo (PRSV) utilizado.

La figura (3.3) muestra el diagrama de fases correspondiente a los parámetros junto con los datos medidos.

Parámetros calculados para la ecuación de estado PRSV y la regla de mezclado de *Huron y Vidal* con el modelo de energía de *Gibbs* en exceso NRTL.

$$\begin{aligned} \Lambda_{g_{12}} &= 1223.04 \\ \Lambda_{g_{21}} &= 1162.24 \\ \alpha_{12} &= 0.35 \end{aligned}$$

Matriz covarianza

$$\begin{pmatrix} 1.7760 & 0.87159 \\ 0.87159 & 1.6171 \end{pmatrix}$$

Matriz de coeficientes de correlación

$$\begin{pmatrix} 1.0000 & 0.51431 \\ 0.51431 & 1.0000 \end{pmatrix}$$

Fig. 3.1 Reducción de datos líquido-vapor para el sistema Metanol (1)-Hexano(2)

	Presión, mm Hg			Temperatura, C			Composición liq., x1			Composición vapor, y1			
	Med.	Calc.	Desv.	Med.	Calc.	Desv.	Med.	Calc.	Desv.	Med.	Calc.	Desv.	
1	151.260	151.187	0.073	25.00	25.001	-0.0010	0.0000	0.0004	-0.0004	0.0000	0.0172	-0.0172	
2	258.200	254.191	4.009	25.00	25.114	-0.1140	0.0500	0.0512	-0.0012	0.4240	0.4233	0.0007	
3	263.700	256.231	7.469	25.00	25.221	-0.2210	0.1000	0.0993	0.0007	0.4360	0.4250	0.0110	
4	265.200	253.105	12.095	25.00	25.357	-0.3570	0.1500	0.1491	0.0009	0.4450	0.4102	0.0348	
5	265.850	251.354	14.296	25.00	25.419	-0.4190	0.2000	0.1996	0.0004	0.4490	0.4003	0.0487	
6	265.300	244.328	20.972	25.00	25.610	-0.6100	0.8500	0.8509	-0.0009	0.4560	0.5269	-0.0709	
7	262.400	246.029	16.371	25.00	25.473	-0.4730	0.9000	0.9013	-0.0013	0.4610	0.5173	-0.0563	
8	245.100	240.785	4.315	25.00	25.118	-0.1180	0.9500	0.9487	0.0013	0.5020	0.5190	-0.0170	
9	126.948	126.946	0.002	25.00	25.000	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.9994	0.0006	
Desviación estándar			11.299				0.0372				0.3290	0.0009	

Desv. = Desviación = Valor medido – Valor calculado

Fig. 3.2 Tabla de variables medidas y estimados de sus valores verdaderos para el sistema Metanol (1)-Hexano(2)

Como se puede observar en la figura (3.2), las relaciones de las desviaciones estándar son consistentes con las seleccionadas originalmente, excepto para los datos medidos de presión (la varianza en los residuales de presión es apreciablemente menor que el valor asumido). Si tomamos en cuenta que las desviaciones estándar están basadas en el análisis de experimentos repetidos (réplicas), entonces esta inconsistencia podría indicar que existe un error sistemático en los datos o el modelo seleccionado no representa bien los datos. Como sabemos, las desviaciones estándar fueron estimadas a priori y los resultados del procedimiento nos sirve para proveer mejores estimados de las desviaciones estándar.

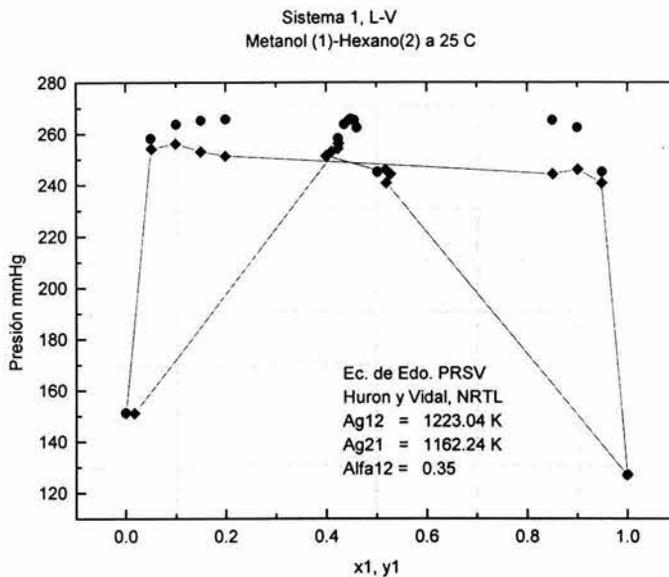


Fig. 3.3 Diagrama de fases para el sistema Metanol (1)-Hexano(2)
● Experimental, —▲— Calculado

La figura (3.3) nos muestra que el modelo seleccionado de la regla de mezclado no predice con buena exactitud los valores cercanos al punto azeotrópico, por lo que el error en esta región es muy grande, pero este es un problema del modelo y no del método de ajuste, se hizo una corrida con la regla de mezclado de *Wong y Sandler* [61] y el error disminuyó considerablemente (ver **Capítulo 5**).

Para el sistema Metanol (1)-Hexano (2) el coeficiente de correlación es **0.51431**, lo cual indica un moderado grado de correlación entre los parámetros de *Huron y Vidal* [60]. Como lo discutió *Fabries y Renon* [13], una correlación fuerte es común para

soluciones “casi” ideales debido a que los parámetros ajustables representan diferencia de energía.

Como ya mencionamos cuando los parámetros son completamente independientes, el coeficiente de correlación es 0. cuando los parámetros están mas correlacionados, los coeficientes de correlación se aproximan a +1 o -1.

Un alto grado de correlación puede ser benéfico. Cuando los parámetros están fuertemente correlacionados, alguna combinación lineal de los dos parámetros puede representar los datos así como los parámetros individuales. En este caso se puede utilizar un método como el de *Bruin y Prausnitz* [62] y *Abrams* [63] para eliminar uno de los parámetros, produciendo una ecuación con un solo parámetro para representar el equilibrio binario líquido-vapor.

d. Significancia de los parámetros y singularidad

La propuesta primaria para expresar los datos experimentales a través de modelos o ecuaciones es para obtener una representación que pueda ser utilizada de manera segura para interpolaciones y extrapolaciones sistemáticas. Especialmente para sistemas multicomponentes. La confianza puesta en los cálculos depende de la confianza puesta en los datos y en el modelo. Por lo tanto, el método de estimación de parámetros deberá también suministrar mediciones de la veracidad de los resultados obtenidos.

Esta veracidad depende de las incertidumbres en los parámetros, los cuales, con un método estadístico de reducción de datos, son estimados a partir de la matriz varianza-covarianza. Esta matriz se obtiene como un último paso en los cálculos iterativos de los parámetros.

e. Análisis de residuales

En el procedimiento desarrollado aquí, la utilización de todos los datos observados produce mejores estimados para los parámetros y al mismo tiempo suministra estimados de los valores verdaderos de todas las variables medidas. Estos valores verdaderos estimados pueden ser utilizados para determinar los residuales, esto es, la diferencia con respecto a los valores correspondientes medidos experimentalmente. Los resultados de un análisis estadístico de estos residuales pueden indicar que tan bien el modelo representa los datos y que tan precisos son los datos.

Sí por otro lado existen pocos datos, como frecuentemente pasa con los datos en el equilibrio de fases, entonces una simple examinación de los residuales graficados contra otras variables del sistema, puede proporcionar información importante. Muy frecuentemente estas gráficas pueden indicar a simple vista errores experimentales, errores sistemáticos, o mal ajuste de los datos. Datos experimentales los cuales son obviamente malos pueden ser rápidamente detectados.

información esta disponible con un pequeño esfuerzo adicional una vez que los parámetros han sido estimados. La figura (3.4) muestra el comportamiento esperado de los residuales cuando no existe error sistemático, como ya hemos visto el modelo seleccionado no es muy apropiado y los errores estimados son muy parecidos a los errores aleatorios experimentales.

Los puntos están ubicados entre la desviación estándar especificada y está aleatoriamente distribuidos alrededor de la accisa cero.

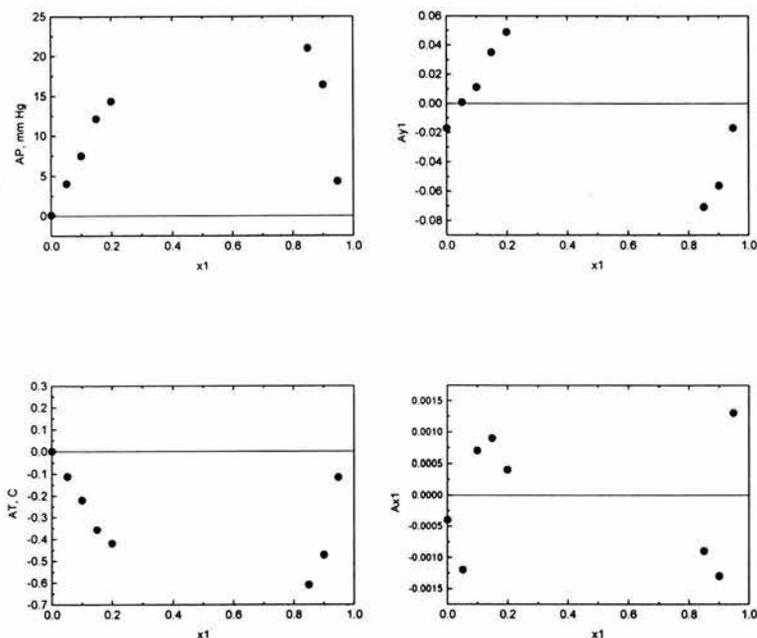


Fig. 3.4 Residuales para el sistema Metanol (1)-Hexano(2)

Una ventaja adicional de las gráficas de los residuales es que nos pueden ayudar a detectar puntos malos. Si uno de los puntos se desvía notablemente de la línea de tendencia, es debido probablemente a un error en el muestreo, análisis o en el reporte. Se puede pensar en repetir el experimento. Sin embargo, esto es impracticable. La mejor alternativa sería eliminar el dato.

Para más detalle de este sistema binario ver casos de estudio, **Capítulo 5**.

f. Efecto de las varianzas estimadas

La necesidad de buenos estimados para las varianzas de las mediciones no es de ninguna manera sobre enfatizada. Desafortunadamente, estas pueden ser estimadas con exactitud solo mediante replicas completas de experimentos. Una de las limitaciones de casi todos los datos de equilibrio de fases es que las varianzas de las mediciones experimentales son rara vez conocidas.

Afortunadamente, el principio de máxima verosimilitud (PMV) no depende de la magnitud de las varianzas, sino solamente de sus relaciones. Si los estimados de las varianzas están mal pero sus relaciones son correctas, los residuales despliegan el comportamiento aleatorio mostrado en la figura 3.4. Sin embargo, la magnitud de éstas desviaciones no son consistentes con las varianzas estimadas.

g. Error sistemático

Si existe suficiente flexibilidad en la elección de un modelo y si el número de parámetros es grande, es posible ajustar datos con la incertidumbre experimental de las mediciones. Si el ajuste no es obtenido, existe un error del modelo seleccionado errores aleatorios mayores a los esperados o en todo caso un error sistemático en la medición.

A bajas presiones, es frecuentemente permisible despreciar las no idealidades de la fase vapor. Si éstas no idealidades no pueden ser despreciadas, ellas pueden tener el efecto de introducir una tendencia no aleatoria en las gráficas de los residuales similar a la introducida por el error sistemático. La experiencia aquí ha mostrado que las correcciones a la fase vapor para no idealidades (modelo ϕ - ϕ) nos proporciona una mejor representación de los datos por el modelo, aun cuando estas correcciones pueden ser estimadas. Por esta razón en esta tesis utilizamos ecuaciones de estado cúbicas para ambas fases lo que nos arroja el modelo ϕ - ϕ antes mencionado, como se discutió en el **Capítulo 1**.

Un error sistemático aparente puede ser debido a un valor erróneo de una o ambas presiones de vapor del componente puro como lo han discutido varios autores como *Van Ness y Col.*, [64], *Fabries y Renon*, *Abbot y Van Ness* [65]. En algunos casos, se pueden obtener estimados muy inexactos de los parámetros binarios. *Fabries y Renon* [13] recomiendan que cuando no se cuenta con datos de presión de vapor de componente puro, o si los datos son dudosos, la presión de vapor debe ser incluida como un parámetro ajustable más. Si después de hacer estas correcciones, los residuales despliegan un patrón no aleatorio, entonces puede existir un error sistemático en las mediciones.

h. Comparación con otros métodos

Cuando existe un error significativo en todas las variables, el método de máxima verosimilitud puede dirigir a mejores estimados de los parámetros que los obtenidos por otros métodos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, varios autores han descrito previamente otras aproximaciones a la estimación de parámetros en modelos no lineales que satisfacen el criterio de *Demming* [6]. El algoritmo propuesto aquí es similar al de *Britt y Luecke* [12]. Ambos métodos están basados en el principio de máxima verosimilitud (PMV) y ambos utilizan una iteración del tipo *Gauss-Newton*. El método de *Britt y Luecke* [12] puede ser considerado mas general por el hecho de que se aplica en situaciones donde la covarianza entre las variables medidas no es cero, si ellas son conocidas. Su algoritmo es restrictivo ya que solamente es derivado para el caso de una sola restricción. *Britt y Luecke* [12] han señalado que su algoritmo no puede ser fácilmente modificado para utilizarlo con el procedimiento de paso limitante. Por otro lado su método requiere muy buenos estimados iniciales de los parámetros para lograr la convergencia, estos estimados se obtienen utilizando el método de *Demming* [6] como punto de partida para su algoritmo.

El método de *Barker* [49] utiliza solo los datos P - T - x y asume que las mediciones de T y x están libres de error. El relativo mérito de los parámetros obtenidos por este método puede ser evaluado en las bases de la diferencia promedio absoluta en las fugacidades calculadas (sobre todas las mediciones en ambos componentes) entre la fase líquida y la fase vapor. Utilizando los parámetros determinados por el método de *Barker* [49], la desviación en las fugacidades es aproximadamente el 2% mayor que la desviación de las fugacidades calculadas con el método del PMV utilizado aquí. Esto representa una mejora significativa en la representación de los datos, obtenido como el resultado de utilizar todas las variables medidas con la apropiada consideración de sus errores estimados.

Capítulo 4

IMPLEMENTACIÓN DE LAS
RUTINAS DE CÁLCULO

1. IMPLEMENTACIÓN DEL PROGRAMA

El programa PAAJUSTE es un programa diseñado para ajustar parámetros de interacción binarios mediante la correlación de datos de equilibrio líquido-vapor (L-V) y equilibrio líquido-líquido (L-L) a bajas y altas presiones. Para estas mezclas binarias tanto en la fase vapor como en la fase líquida el programa se auxilia a su vez del programa *Eqfases* [2] el cual utiliza ecuaciones de estado cúbicas de *Peng-Robinson-Strijek-Vera* [48] o *Soave-Redlich-Kwong* [22], excepto para mezclas que contienen ácidos orgánicos (p.e. ácido acético) donde normalmente se utilizan métodos de teoría “química”.

El equilibrio L-V y equilibrio L-L es correlacionado por cualquiera de las siguientes reglas de mezclado, las cuales contienen de uno a cuatro parámetros binarios ajustables, estos son estimados por un método de regresión no lineal basado en el principio de máxima verosimilitud (PMV).

<i>Van Der Waals</i>	1 parámetro
<i>Van Der Waals</i>	2 parámetros
<i>Panagiotopoulos y Reid</i>	2 parámetros
<i>Sandoval y Colaboradores</i>	3 parámetros
<i>Mathias, Klotz y Prausnitz</i>	2 parámetros
<i>Hurón y Vidal (Wilson)</i>	2 parámetros
<i>Hurón y Vidal (NRTL)</i>	3 parámetros
<i>Wong y Sandler (Wilson)</i>	3 parámetros
<i>Wong y Sandler (NRTL)</i>	4 parámetros
<i>Kurihara, Tochigi, Kojima (Wilson)</i>	2 parámetros
<i>Kurihara, Tochigi, Kojima (NRTL)</i>	3 parámetros
<i>Hurón y Vidal (UNIQUAC)</i>	2 parámetros
<i>Wong y Sandler (UNIQUAC)</i>	3 parámetros
<i>Huron y Vidal (HSM1)</i>	1 parámetro
<i>Wong y Sandler (HSM1)</i>	2 parámetros

Con el programa es posible hacer las siguientes correlaciones:

1. Ajustar datos de P - T - x - y , minimizando el error en todas las mediciones experimentales.
2. Ajustar datos de P - T - x , minimizando el error solo en las mediciones de P - y .
3. Ajustar datos de P - T - x , minimizando el error solamente en las mediciones de P .

a. Estructura general del programa

El programa está conformado por un programa principal (PAAJUSTE) que llama subrutinas específicas en cuanto estas son requeridas, dichas subrutinas se encargan de cargar los datos experimentales, los datos de componente puro, de hacer la regresión y de imprimir los resultados del ajuste. Cada una de estas subrutinas serán descritas con detalle más adelante. La figura (4.1) muestra la estructura del programa.

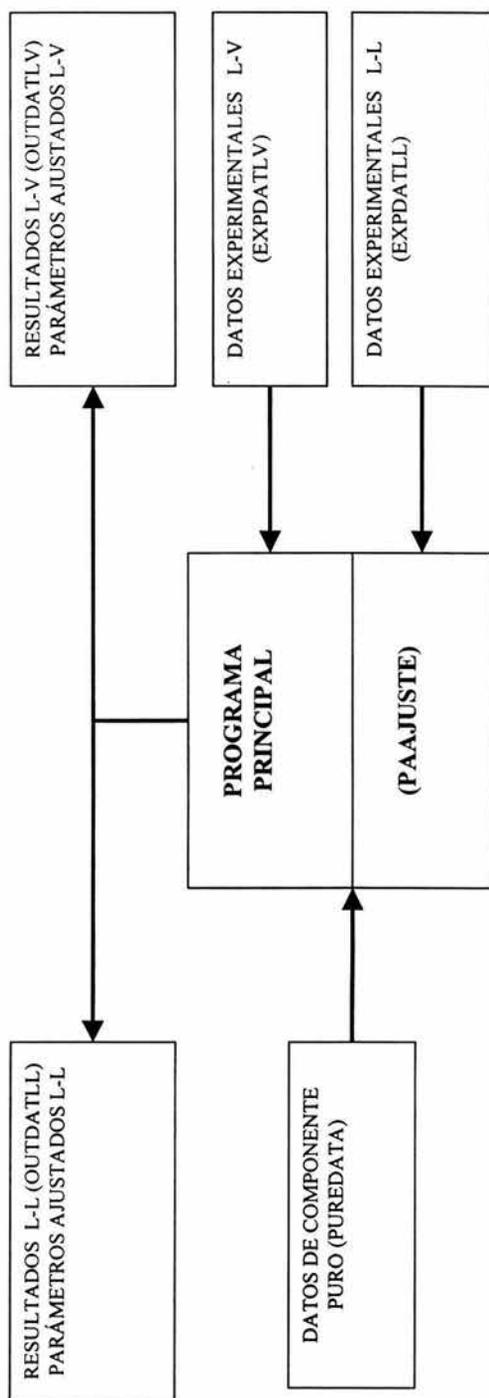


Fig 4.1 Estructura General del programa

b. Programa principal (PAAJUSTE)

PAAJUSTE es el programa motor el cual lee o fija las variables de control para la regresión, introduce los datos de componente puro y los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor (L-V) o equilibrio líquido-líquido (L-L) mediante el llamado de las subrutinas PUREDATA, EXPDATLV o EXPDATLL, e inicia la estimación de los parámetros con el llamado de la subrutina REGRESLV o REGRESLL. Los resultados de la regresión no lineal son impresos con la subrutina OUTDATLV o OUTDATLL.

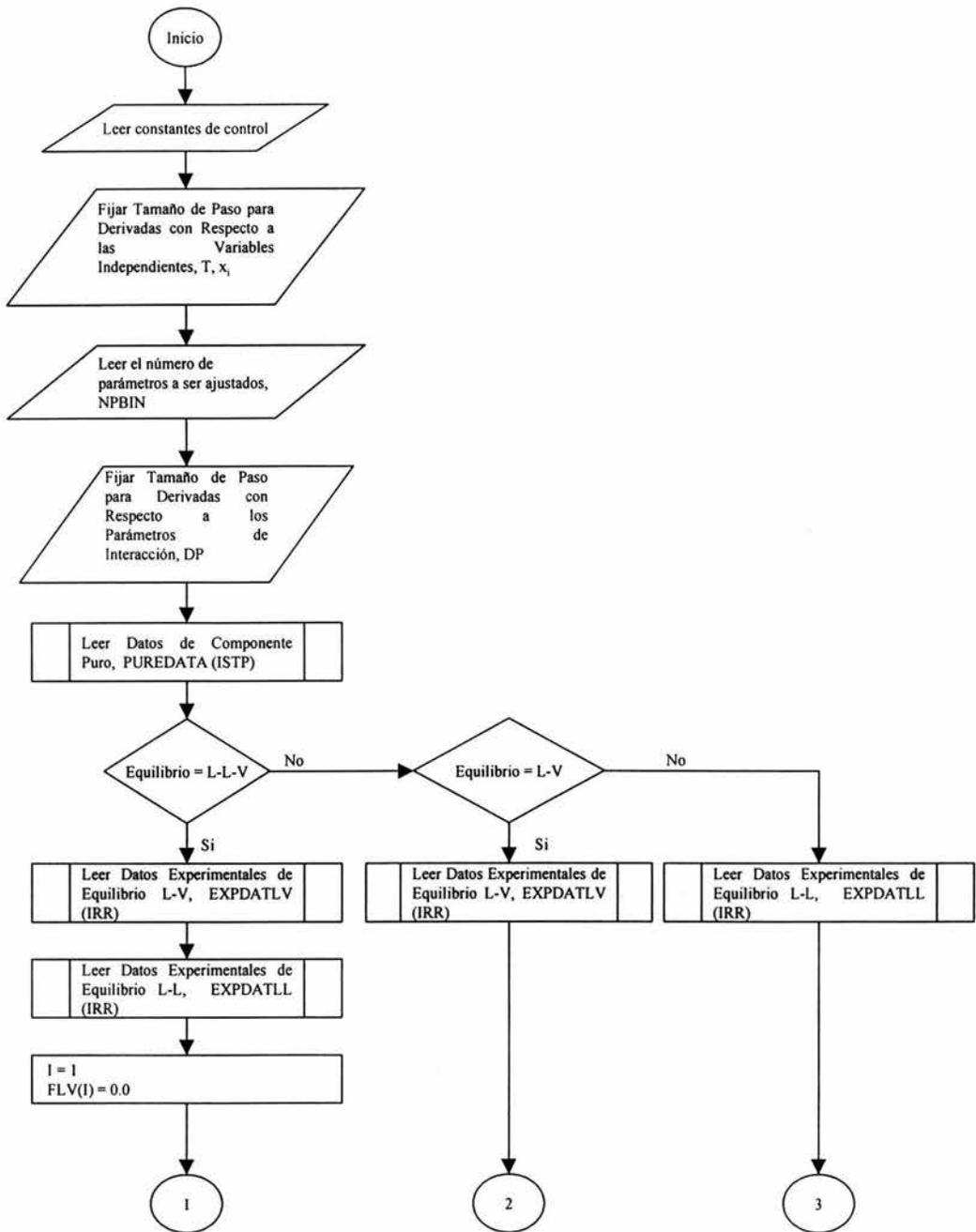


Fig. 4.2 Programa principal (PAAJUSTE)

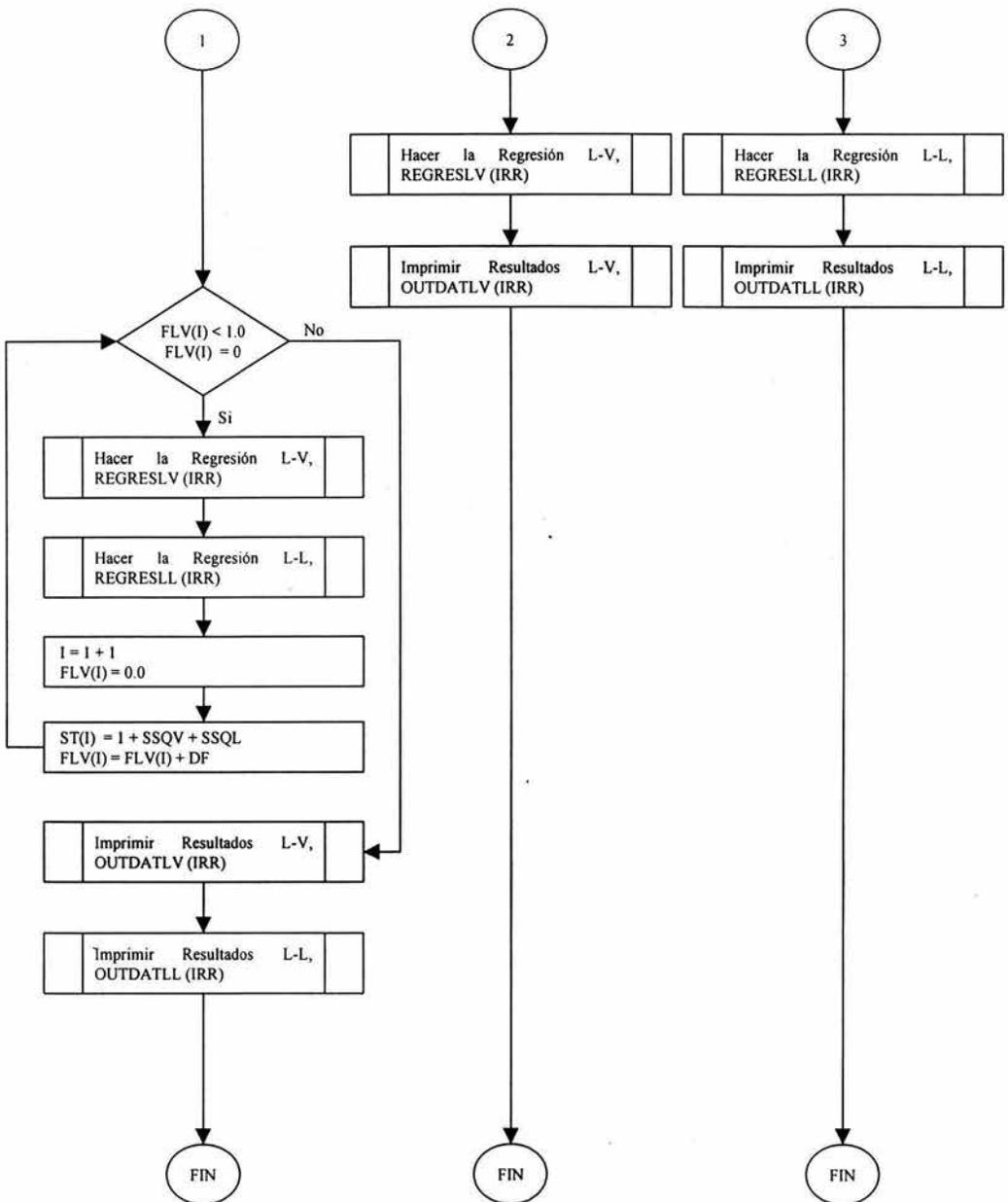


Fig. 4.2 Programa principal (PAAJUSTE)

c. Rutina para la lectura de datos componente puro (PUREDATA)

Esta subrutina lee los datos de componente puro y los parámetros binarios requeridos para describir el comportamiento tanto de la fase líquida como de la fase vapor. Todos los parámetros de entrada se imprimen para su verificación.

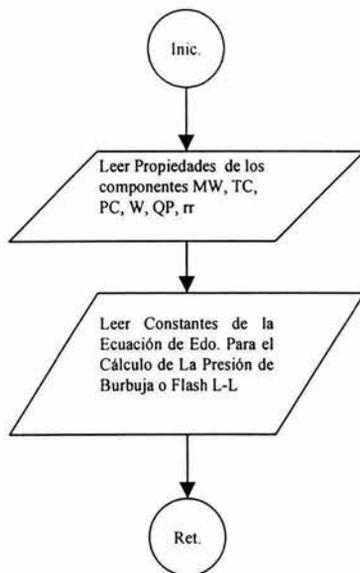


Fig. 4.3 Subrutina para la lectura de datos de componente puro PUREDATA

d. Rutina para la lectura de datos experimentales (EXPDATLV)

La subrutina EXPDATLV carga los datos binarios del equilibrio líquido-vapor que van a ser correlacionados, si las unidades de los datos son diferentes a las utilizadas internamente, la conversión es hecha aquí. Esta subrutina también lee las desviaciones estándar estimadas para las variables medidas y los estimados iniciales de los parámetros. Todos los datos de entrada se imprimen para su verificación.

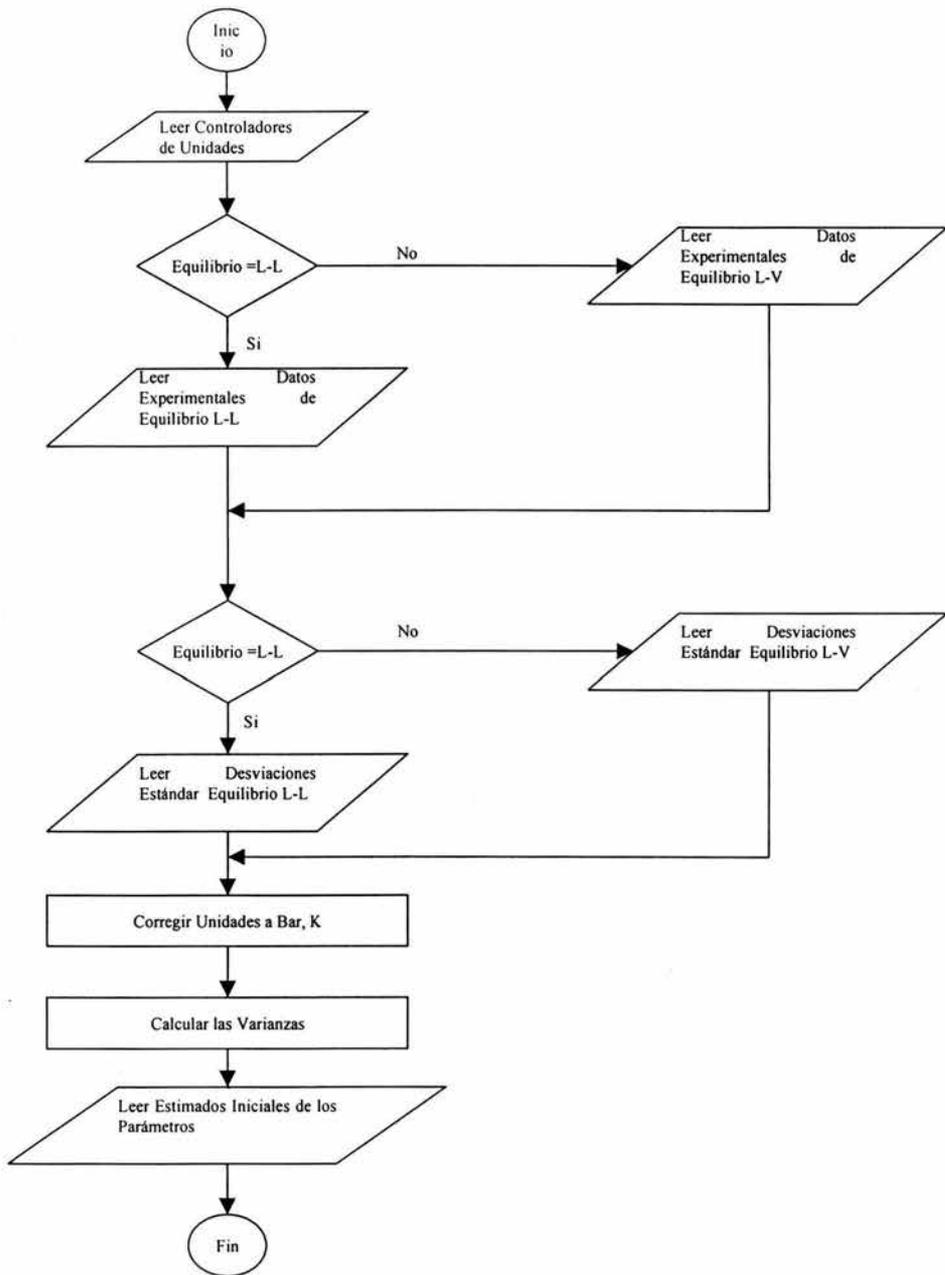


Fig. 4.4 Subrutina EXPDATLV lee datos experimentales de equilibrio LV

e. Rutina para el ajuste de los parámetros (REGRESLV)

REGRESLV es la subrutina principal responsable de realizar la regresión. Ella resuelve modelos altamente no lineales para ajustar los parámetros donde todas las variables medidas están sujetas a error y están relacionadas por una o más restricciones termodinámicas. A su vez esta subrutina utiliza las subrutinas internas FUNC, FUNDR, SUMSQ, y SYMINV.

La subrutina SUMSQ la suma ponderada de los cuadrados para la regresión. La subrutina SYMINV invierte la matriz simétrica, mientras que la subrutina FUNC evalúa las funciones de restricción para todos los puntos experimentales. Esta utiliza la subrutina EVAL.

La subrutina FUNDR calcula las derivadas requeridas por REGRESLV por diferencia central utilizando EVAL para calcular las funciones objetivo.

La subrutina EVAL calcula y retorna a FUNC los valores calculados de las variables independientes (la presión total y composición del vapor como función de la temperatura y de la composición, y de los parámetros estimados mas recientes) para la reducción de los datos binarios de equilibrio líquido-vapor. Esta subrutina también es utilizada por FUNDR para calcular las derivadas requeridas por diferencia central. EVAL calcula de manera iterativa la presión y composición del vapor. La subrutina PBRUKIJ que es parte del programa *Eqfases* [2] es llamada para calcular la presión de burbuja con los valores mas recientes de los parámetros.

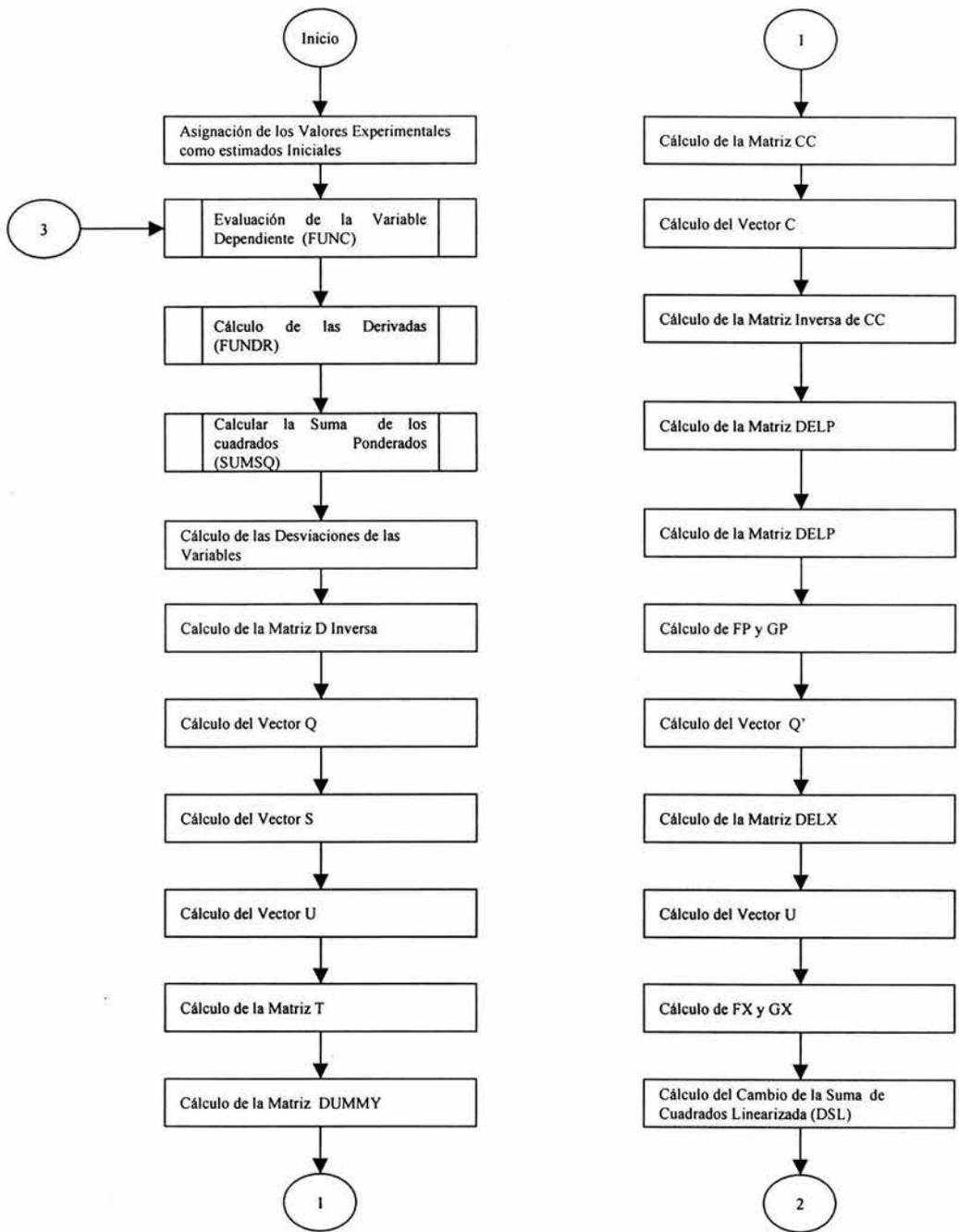


Fig. 4.5 Subrutina REGRESLV, hace la regresión para obtener los parámetros

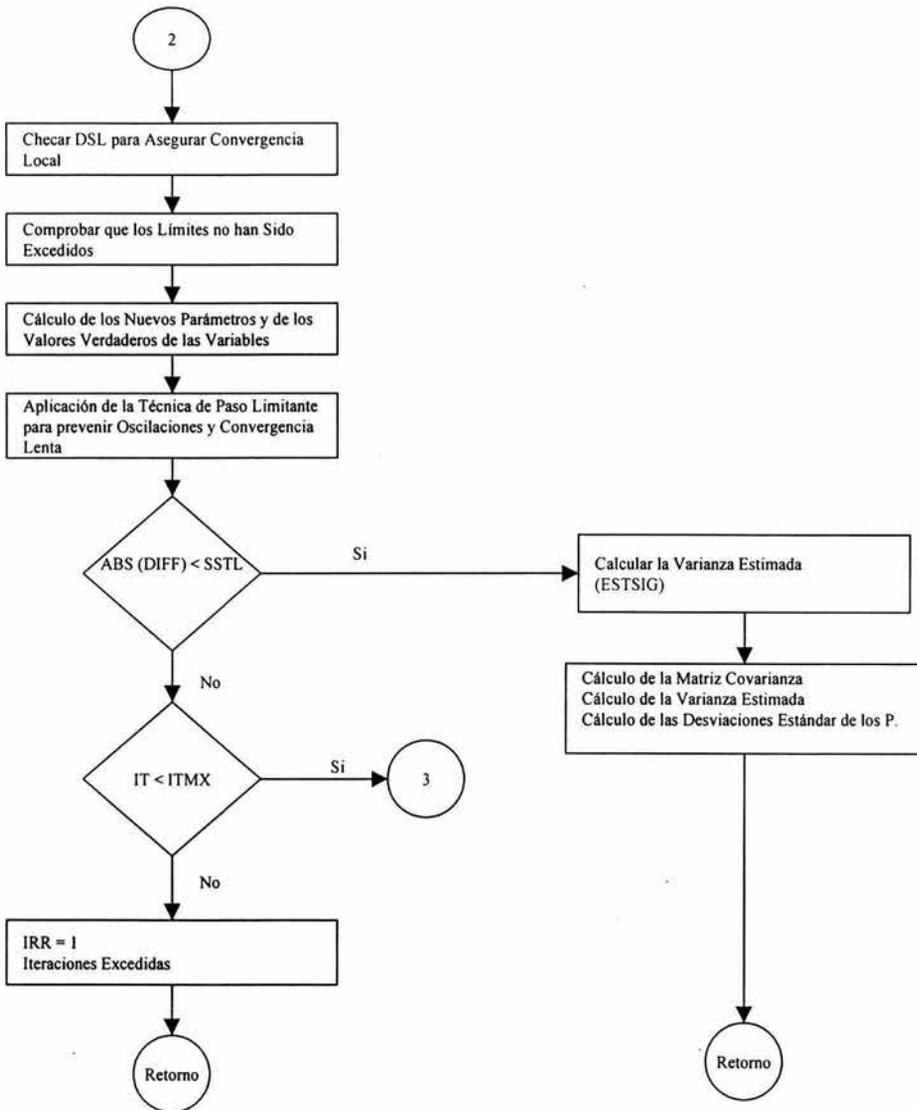


Fig. 4.5 Subrutina REGRESLV, hace la regresión para obtener los parámetros

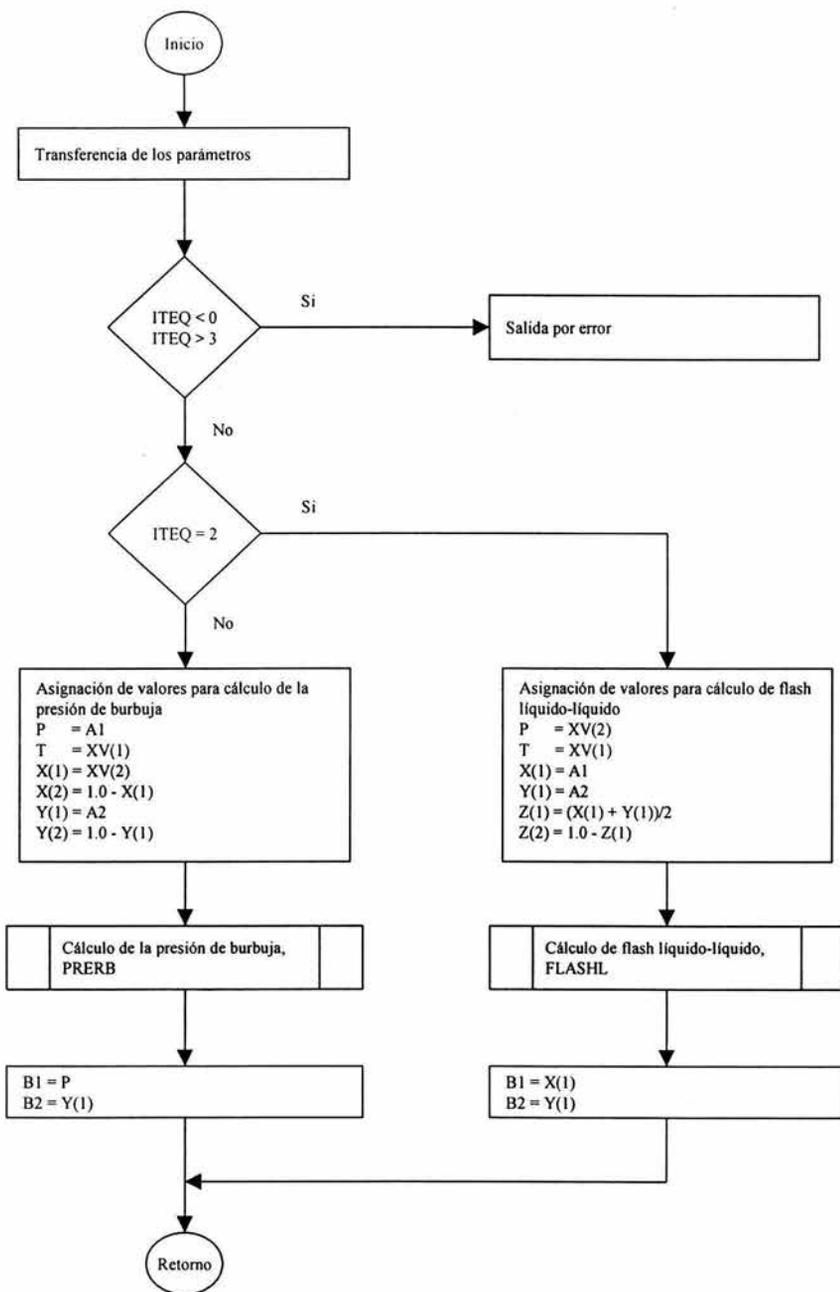


Fig. 4.5A Rutina para el cálculo de presión de burbuja (PBURKIJ)

f. Rutina para la Impresión de Resultados (OUTDAT)

La subrutina OUTDAT imprime los parámetros estimados y otros resultados estadísticos obtenidos durante la regresión. Esta subrutina también imprime todos los datos experimentales medidos, los valores verdaderos estimados para cada punto, y la desviación entre los puntos experimentales y calculados. Finalmente las desviaciones de la raíz media cuadrada para las mediciones P - T - x - y .

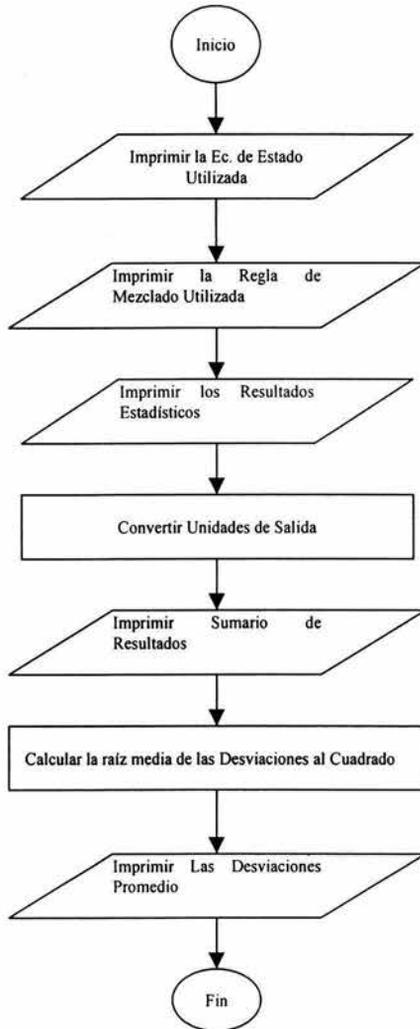


Fig. 4.6 Subrutina OUTDATLV imprime los resultados de la regresión

2. SECUENCIA DE ALIMENTACIÓN DE DATOS AL PROGRAMA

a. Identificación de las variables

La primera etapa de la alimentación de datos incluye códigos de control y de ejecución para la regresión. IRM indica el tipo de regla de mezclado a utilizar, el valor por omisión es 2, *van der Waals* 1 parámetro. IST indica el tipo de regresión:

0	-	Regresión en $P-T-x-y$
1	-	Regresión en $P-T-x$
2	-	Regresión en $P-y$
3	-	Regresión en P

IPRT Control de la impresión, 0 a 6, el valor por omisión es 2

0	-	Mínima información impresa
6	-	Máxima información impresa

ITMX Indica el número máximo de iteraciones antes de que el programa se pare, por omisión igual a 15.

ILMV Es una restricción controla los valores verdaderos de las variables independientes, composición del líquido y temperatura, el valor por omisión es 1.

1	-	Restringida a ser positiva
2	-	No hay restricciones

ILMP Restricción para control de los parámetros, el valor por omisión es 1.

1	-	Cambio máximo absoluto en los parámetros es limitado al valor de PRCG
2	-	No hay restricciones

1. Parámetros de control

ITEQ	=	Tipo de equilibrio (L-V, L-L, L-L-V)
IRM	=	Tipo de regla de mezclado
IST	=	Tipo de regresión
IPRT	=	Control de la impresión
ITMX	=	Número máximo de iteraciones
ILMV	=	Control de las variables en las restricciones
ILMP	=	Control de las variables en los parámetros
NPBIN	=	Número de parámetros a ser ajustados L-V
IEQ	=	Tipo de ecuación de estado

La segunda etapa controla las variables para la regresión. Este programa utiliza iteraciones tipo Newton-Raphson el cual es susceptible a problemas de convergencia con estimados iniciales pobres de los parámetros. No obstante, varias características están implementadas para ayudar al control de las oscilaciones, prevenir divergencia, y determinar cuando la convergencia se ha logrado. Estas características están controladas por los parámetros alimentados en este bloque. Los valores por omisión son el resultado de la experiencia en el ajuste de parámetros y adecuados para la mayoría de situaciones. Sin embargo, la convergencia puede ser resaltada en algunos casos con los valores suministrados por el usuario.

ALST Valor inicial del parámetro de paso limitante, normalmente fijado a 1.0. Valores fraccionales (0.7 o 0.4) pueden ser deseables para sistemas nuevos en donde buenos estimados de los parámetros son desconocidos. Sí los parámetros se obtienen con un valor de ALST < 1.0, el programa deberá correrse de nuevo con ALST = 1.0 para asegurar que los parámetros óptimos se han obtenido.

BETA Parámetro del control de la oscilación, el valor por omisión es 0.25. Para ayudar a la prevención de la oscilación (convergencia lenta) no solamente requerimos que la suma de los cuadrados, SSQ, disminuya en cada iteración, también requerimos que el decremento en SSQ sea fracción, BETA, de lo predicho por las ecuaciones linealizadas. Para parámetros altamente correlacionados dirigiéndose a una convergencia con alta oscilación, un valor de BETA cercano a 1.0 (0.65 a 0.85) puede funcionar mejor.

PRCG El cambio máximo permitido en cualquiera de los parámetros cuando LMP = 1, el valor por omisión es 1000. Limitando el cambio en los parámetros previene totalmente valores irrazonables en las primeras iteraciones cuando se utilizan estimados iniciales pobres. Un valor de PRCG igual a la magnitud anticipada de los parámetros es apropiado.

RP Parámetro de paso-atrás, el valor por omisión es igual a 1.5. Este valor determina la cantidad de veces que tamaño de paso es reducida para satisfacer el criterio de un SSQ el cual decrece de una iteración a otra. La cantidad del decrecimiento es igual al valor previo del parámetro del paso limitante dividido por RP.

SSTL Control de las convergencias de la regresión, el valor por omisión es 5.0E-4. Se asume que la convergencia es lograda cuando el cambio relativo de SSQ de una iteración a otra es menor que SSTL.

2. Controladores de la regresión

ALST	=	Controlador de la convergencia, normalmente = 1.0
BETA	=	Controlador de la convergencia, normalmente = 0.25
PRCG	=	Valor máximo absoluto de cambios en los parámetros cuando ILMP = 2, normalmente = 1000
RP	=	Controlador de la convergencia, normalmente = 1.5
SSTL	=	Tolerancia de la convergencia = 5.0E-4

En esta tercera etapa, se establece el tamaño de los incrementos que se van a utilizar en la fórmula de diferencia central para calcular las derivadas con respecto a las variables independientes (T, x_i).

DX(1) Incremento para la derivada con respecto a la temperatura a la temperatura, el valor por omisión es 0.5.

DX(2) Incremento para la derivada con respecto a la fracción mol del líquido, el valor por omisión es 0.001

3. Tamaño de paso para calcular derivadas con respecto a las variables independientes (T, x_i) L-V, (P, T) L-L.

DX(IK) = Vector de diferencia central

En esta cuarta etapa se establece el tamaño de los incrementos a ser utilizados en la fórmula de diferencia central para calcular las derivadas con respecto a los parámetros. L-L es el número de valores leídos. Este es determinado por IKIQ, el cual especifica el tipo de modelo y también fija el número de parámetros, L-L.

DP(1) Incremento para el parámetro 1; si es cero, se fijan internamente valores para todos los incrementos, DP(I), $I=1, L-L$, si es mayor que cero, entonces todos los valores deberán ser especificados en esta etapa. Las magnitudes de los incrementos de diferencia-finita son típicamente el uno por ciento de los valores anticipados para los parámetros correspondientes.

4. Tamaño de paso para calcular derivadas con respecto a los parámetros

DP(IL) = Vector de diferencia central

Las siguientes variables son especificadas para el equilibrio simultaneo L-L-V

5. Para el equilibrio simultáneo L-L-V

DF	=	Incremento para el ajuste de equilibrio L-L-V
FLV(1)	=	Función para el equilibrio L-L-V

La siguiente etapa contempla los datos de componente puro para el componente uno y dos.

6. Datos de componente puro

Nombre(I)	=	Nombre del componente
Mw(I)	=	Peso molecular
TC(I)	=	Temperatura crítica
PC(I)	=	Presión crítica
W(I)	=	Factor acéntrico
QP(I)	=	Factor polar de Mathias
rr(I)	=	Parámetro UNIQUAC
q(I)	=	Parámetro UNIQUAC

Las siguientes tres etapas contemplan información a cerca de los datos de equilibrio líquido-vapor (L-V) o líquido-líquido (L-L), NN es igual al número de puntos experimentales

7. Número de datos experimentales líquido-vapor y líquido-líquido

NN	=	Número de datos experimentales L-V
NML	=	Número de datos experimentales L-L

8. Controladores de unidades

ITU	=	Tipo de unidades de temperatura
ICU	=	Tipo de unidades de composición
IPU	=	Tipo de unidades de presión
IT	=	Código de ejecución para el tipo de regresión
	0	- Regresión en P-T-x-y
	1	- Regresión en P-T-x
	2	- Regresión en P-y
	3	- Regresión en P

9. Datos experimentales líquido-vapor y/o líquido-líquido

L-L:		
XM(I,2)	=	Presión medida
XM(I,1)	=	Temperatura medida
YM(I)	=	Composición de la fase líquida 1 medida
ZM(I)	=	Composición de la fase líquida 2 medida

L-V:		
YM(I)	=	Presión medida
XM(I,1)	=	Temperatura medida
XM(I,2)	=	Composición de la fase líquida medida
ZM(I)	=	Composición de la fase vapor medida

La siguiente etapa contempla la alimentación de los estimados de las desviaciones estándar de los datos experimentales

10. Desviaciones estándar para equilibrio líquido-vapor y/o líquido-líquido

L-L:		
SDX(M1,2)	=	Desviación estándar de la presión medida
SDX(M1,1)	=	Desviación estándar de la temperatura medida
SDY(M1)	=	Desviación estándar de la composición de la fase líquida 1 medida
SDZ(M1)	=	Desviación estándar de la composición de la fase líquida 2 medida

L-V:		
SDY(M1)	=	Desviación estándar de la presión medida
SDX(M1,1)	=	Desviación estándar de la temperatura medida
SDX(M1,2)	=	Desviación estándar de la composición de la fase líquida medida
SDZ(M1)	=	Desviación estándar de la composición de la fase vapor medida
ND	=	Número de veces que este juego de desviaciones estándar es duplicada. Si ND es igual a cero, las desviaciones estándar leídas en esta etapa son las mismas para todos los puntos. Si ND no es cero, los primeros puntos ND tendrán las desviaciones estándar correspondientes a las leídas en esta etapa. Los siguientes puntos ND también tendrán desviaciones estándar correspondientes a las leídas en esta etapa. Estos valores se seguirán leyendo hasta que las desviaciones estándar han sido asignadas a todos los puntos. Esto permite al usuario especificar cada juego

de desviaciones estándar para cada punto en el caso mas general o asignar un juego simple de desviaciones estándar los cuales son aplicables para todos los puntos.

En la siguiente etapa se suministra los estimados iniciales de los parámetros

11. Parámetros iniciales

P(I) = Parámetros iniciales, el número es determinado modelo utilizado para el equilibrio.

b. Resumen de alimentación de datos

ITEQ	=	Tipo de equilibrio (L-V, L-L, L-L-V)
IRM	=	Tipo de regla de mezclado
IST	=	Tipo de regresión
IPRT	=	Control de la impresión
ITMX	=	Número máximo de iteraciones
ILMV	=	Control de las variables en las restricciones
ILMP	=	Control de las variables en los parámetros
NPBIN	=	Número de parámetros a ser ajustados L-V
IEQ	=	Tipo de ecuación de estado
ALST	=	Controlador de la convergencia, normalmente = 1.0
BETA	=	Controlador de la convergencia, normalmente = 0.25
PRCG	=	Valor máximo absoluto de cambios en los parámetros cuando ILMP = 2, normalmente = 1000
RP	=	Controlador de la convergencia, normalmente = 1.5
SSTL	=	Tolerancia de la convergencia = 5.0E-4
DX(IK)	=	Vector de diferencia central
DP(IL)	=	Vector de diferencia central
DF	=	Criterio de diferencia L-L-V
FLV(1)	=	Función L-L-V
Nombre(I)	=	Nombre del componente
Mw(I)	=	Peso molecular
TC(I)	=	Temperatura crítica, K
PC(I)	=	Presión crítica, bar
W(I)	=	Factor acéntrico
QP(I)	=	Factor polar de Mathias
rr(I)	=	Parámetro UNIQUAC
q(I)	=	Parámetro UNIQUAC
NN	=	Número de datos experimentales L-V
NML	=	Número de datos experimentales L-L
ITU	=	Tipo de unidades de temperatura
ICU	=	Tipo de unidades de composición
IPU	=	Tipo de unidades de presión
IT	=	Código de ejecución para el tipo de regresión
YM(I)	=	Presión medida
XM(I,1)	=	Temperatura medida
XM(I,2)	=	Composición de la fase líquida medida
ZM(I)	=	Composición de la fase vapor medida
SDY(M1)	=	Desviación estándar de la presión medida
SDX(M1,1)	=	Desviación estándar de la temperatura medida
SDX(M1,2)	=	Desviación estándar de la composición de la fase líquida medida
SDZ(M1)	=	Desviación estándar de la composición de la fase vapor medida
ND	=	Número de veces que este juego de desviaciones estándar
P(I)	=	Parámetros iniciales, el número es determinado modelo utilizado para el equilibrio.

3. VALIDACIÓN DEL PROGRAMA

El programa propuesto por *Anderson y Prausnitz* [1] se probó para la predicción de equilibrio binario líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido para tres sistemas de mezclas binarias, utilizando diferentes reglas de mezclado (aunque solamente se presentan resultados para NRTL). La capacidad del programa asociada a buenos modelos que predicen de manera muy aceptable tanto la fase vapor como la fase líquida es ilustrada con ejemplos típicos para mezclas altamente no ideales que contienen sustancias polares y no polares.

Las mezclas fueron tomadas del artículo de *Tatsuhiko Ohta* [66] quién utiliza la ecuación de estado PRSV y la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60] con NRTL en la predicción de sistemas altamente no ideales. En nuestro caso utilizamos diferentes reglas de mezclado con el fin de probar tanto el programa como los modelos utilizados y cabe decir, que los resultados tienen muy buen acercamiento con los datos experimentales y con los resultados de *Tatsuhiko* [66] utilizando un sistema φ - φ el cual utiliza la ecuación de estado PRSV o RKSM tanto para fase líquida como para fase vapor.

a. Etanol (1) – N-Octano (2)

Los datos experimentales se tomaron del reporte de *Boublikova L., LU B.C.Y.* [67], mientras que los parámetros ajustados reportados por *Tatsuhiko Ohta* [66] son los siguientes:

$$\begin{aligned} a_{12} &= 1023.73 \text{ K} \\ a_{21} &= 890.84 \text{ K} \\ \alpha_{12} &= 0.35 \end{aligned}$$

Como se puede ver los resultados obtenidos por el programa son muy parecidos a los reportados por *Tatsuhiko Ohta* [66]. Para detalle de los datos experimentales y los resultados ver la figura (4.8), en ella se muestran todos los detalles de la corrida.

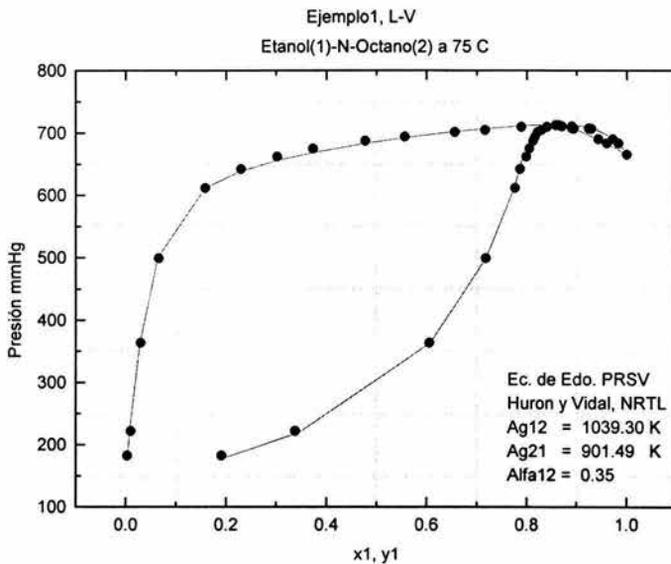


Fig. 4.7 Equilibrio líquido-vapor Etanol (1) – N-Octano (2)
● Datos experimentales, — Datos calculados

Los resultados numéricos de la corrida se presentan en la figura (4.8)

ECUACION EDO. : PENG-ROBINSON SV
 REGLA DE MEZCLADO : HURON VIDAL (NRTL) 3 PARAMETROS

ISISTEMA :
 0(1)ETANOL
 0(2)N-OCTANO

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR
 IST= 0

REGRESION EN P,T,X,Y, ERROR EN T,X (P,Y FUNC.ERROR)

1 SUMARIO DE LA REGRESION

0 9 ITERACIONES REQUERIDAS

OLA SUMA DE LOS RESIDUALES AL CUADRADO ES= 459.05

OLA SUMA DE LOS RES.LLV AL CUADRADO ST(1)=, 459.05

OLA FLY(1)=, 1.0000

OLA VARIANZA ESTIMADA GLOBAL ES = 25.503

OPARAMETROS Y ESTIMADOS DE SUS DESVIACIONES ESTANDAR

P1 = 1039.30 +/- .178

P2 = 901.49 +/- .164

ALFA = .350

OMATRIZ COVARIANZA

0 .31575E-01
 0 -.51000E-02 .26746E-01

OMATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION

0 1.0000
 0 -.17550 1.0000

IVALORES MEDIDOS, CALCULADOS, Y RESIDUALES (MED. - CALC.)

NO	PM	PC	PD	TM	TC	TD	X1M	X1C	X1D	Y1M	Y1C	Y1D
1	182.300	179.177	3.123	75.000	75.054	-.054	.0033	.0035	-.0002	.1907	.1969	-.0062
2	221.800	219.562	2.238	75.000	75.048	-.048	.0103	.0079	.0024	.3379	.3454	-.0075

3	363.200	363.236	-.036	75.000	75.000	.0300	.0285	.0015	.6054	.6074	-.0020
4	498.900	499.717	-.817	75.000	74.963	.0637	.0637	.0022	.7178	.7181	-.0003
5	611.800	612.324	-.524	75.000	74.970	.1585	.1583	.0002	.7762	.7746	-.0016
6	642.100	638.748	3.352	75.000	75.205	.2290	.2297	-.0007	.7867	.7838	-.0029
7	662.000	656.021	5.979	75.000	75.378	.3022	.3033	-.0011	.7993	.7899	-.0094
8	674.900	668.718	6.182	75.000	75.401	.3734	.3746	-.0012	.8053	.7963	-.0090
9	687.300	683.394	3.906	75.000	75.261	.4770	.4778	-.0008	.8126	.8074	-.0052
10	693.600	692.205	1.395	75.000	75.095	.5557	.5559	-.0002	.8167	.8170	-.0003
11	701.100	701.971	-.871	75.000	74.940	.6558	.6556	.0002	.8224	.8300	-.0076
12	704.500	706.343	-1.843	75.000	74.871	.7163	.7160	.0003	.8303	.8380	-.0077
13	709.300	711.248	-1.948	75.000	74.862	.7890	.7888	.0002	.8409	.8484	-.0075
14	712.100	713.851	-1.751	75.000	74.875	.8639	.8638	.0001	.8589	.8630	-.0041
15	717.000	712.263	-2.263	75.000	74.840	.9245	.8910	-.0001	.8712	.8712	-.0000
16	707.000	709.154	-2.154	75.000	74.849	.9245	.9252	-.0007	.8916	.8872	-.0044
17	706.300	708.398	-2.098	75.000	74.853	.9292	.9299	-.0007	.8946	.8903	-.0043
18	689.900	691.374	-1.474	75.000	74.899	.9721	.9741	-.0020	.9430	.9380	-.0050
19	683.300	683.972	-.672	75.000	74.934	.9832	.9844	-.0012	.9600	.9577	-.0023
20	663.300	663.301	-.001	75.000	75.000	.0000	1.0000	.0000	1.0000	1.0000	.0000
0 RAZA CUADRADA DE LA DESVIACION PROMEDIO											
			2.701					.0011			.0053
				.168							

Fig. 4.8, Tabla de resultados Etanol(1) - N-Octano(2), Líquido-Vapor

b. Metanol (1) – Benceno (2)

Para este sistema los datos experimentales se tomaron del reporte de *Baready M.J.* [68], y los parámetros ajustados reportados por *Tatsuhiko Ohta* [66] son los siguientes:

$$\begin{aligned} a_{12} &= 403.53 \text{ K} \\ a_{21} &= 778.47 \text{ K} \\ \alpha_{12} &= 0.35 \end{aligned}$$

Para este sistema los resultados obtenidos por el programa son también muy parecidos a los reportados por *Tatsuhiko Ohta* [66]. Para detalle de los datos experimentales y los resultados ver la figura (4.10), en ella se muestran todos los detalles de la corrida.

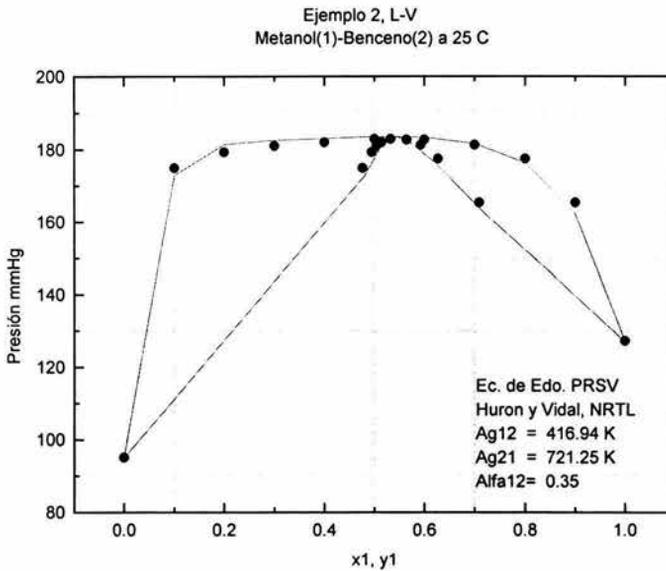


Fig. 4.9 Equilibrio líquido-vapor Metanol (1) – Benceno (2)

● Datos experimentales, — Datos calculados

Los resultados numéricos de la corrida se presentan en la figura 4.10

ECUACION EDO. : PENG-ROBINSON SV
 REGLA DE MEZCLADO : HURON VIDAL (NRTL) 3 PARAMETROS

1 SISTEMA :
 0(1)METANOL
 0(2)BENCENO

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

IST= 1

REGRESION EN P,T,X, ERROR EN T,X (P FUNC. ERROR)

1 SUMARIO DE LA REGRESION

0 6 ITERACIONES REQUERIDAS

OLA SUMA DE LOS RESIDUALES AL CUADRADO ES= 27.783

OLA SUMA DE LOS RES.LLV AL CUADRADO ST(1)=, 27.783

OLA FLV(1)=, 1.0000

OLA VARIANZA ESTIMADA GLOBAL ES = 3.0870

OPARAMETROS Y ESTIMADOS DE SUS DESVIACIONES ESTANDAR

P1 = 416.94 +/- .111

P2 = 721.25 +/- .188

ALFA = .350

OMATRIZ COVARIANZA

0 .12279E-01

0 -.16731E-01

0 -.16731E-01 .35180E-01

OMATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION

0 1.0000

0 -.80501

0 -.80501 1.0000

IVALORES MEDIDOS, CALCULADOS, Y RESIDUALES (MED. - CALC.)

NO	PM	PC	PD	TM	TC	TD	X1M	X1C	X1D	Y1M	Y1C	Y1D
1	95.100	95.085	.015	25.000	25.000	.000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0006	-.0006
2	174.900	172.897	2.003	25.000	25.040	-.040	.1000	.1005	-.0005	.4760	.4806	-.0046

3	179.300	181.452	-2.152	25.000	24.954	.046	.2000	.1999	.0001	.4940	.5161	-.0221
4	181.000	182.577	-1.577	25.000	24.966	.034	.3000	.3000	.0000	.5040	.5211	-.0171
5	182.000	183.084	-1.084	25.000	24.976	.024	.4000	.4000	.0000	.5140	.5245	-.0105
6	182.900	183.584	-.684	25.000	24.985	.015	.5000	.5000	.0000	.5320	.5324	-.0004
7	182.700	183.413	-.713	25.000	24.984	.016	.6000	.6000	.0000	.5640	.5475	.0165
8	181.300	181.636	-.336	25.000	24.993	.007	.7000	.7000	.0000	.5930	.5740	.0190
9	177.500	176.308	1.192	25.000	25.025	-.025	.8000	.7999	.0001	.6270	.6216	-.0054
10	165.400	162.514	2.886	25.000	25.058	-.038	.9000	.8994	.0006	.7090	.7193	-.0103
11	127.150	126.948	.202	25.000	25.003	-.003	1.0000	.9999	.0001	1.0000	.9994	.0006
0	RAIZ CUADRADA DE LA DESVIACION PROMEDIO											
			1.452			.030			.0002			.0124

Fig. 4.10, Tabla de resultados Metanol(1) - Benceno(2), Líquido-Vapor

c. Benceno (1) – Agua (2)

En este caso se trata de equilibrio L-L, los datos experimentales se tomaron de varios autores a 25 °C reportados en *DECHEMA* [69], los parámetros ajustados reportados por *Tatsuhiko Ohta* [66] son los siguientes:

$$\begin{aligned} a_{12} &= 1754.10 \text{ K} \\ a_{21} &= 2510.20 \text{ K} \\ \alpha_{12} &= 0.20 \end{aligned}$$

Probando el programa para sistemas L-L los resultados obtenidos son muy satisfactorios comparados con los reportados por *Tatsuhiko Ohta* [66]. Para detalle de los datos experimentales y los resultados ver la figura (4.12), en ella se muestran todos los detalles de la corrida.

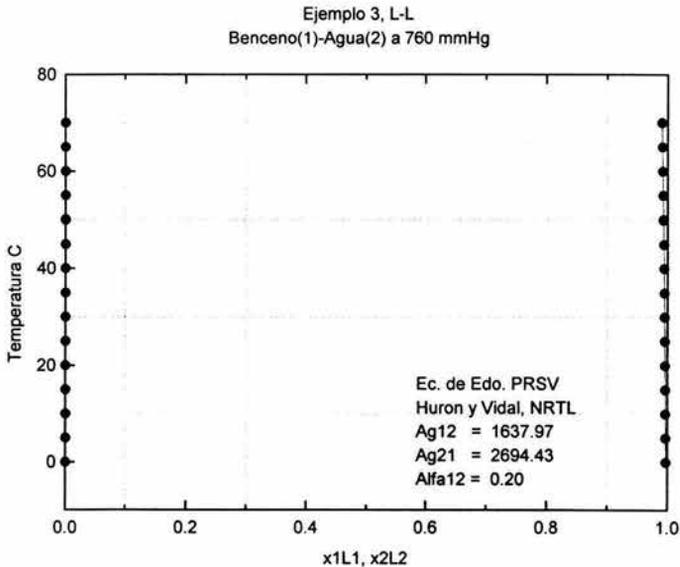


Fig. 4.11 Equilibrio líquido-vapor Benceno (1) – Agua (2)
● Datos experimentales, — Datos calculados

Los resultados numéricos de la corrida se presentan en la figura 4.12

benc-agua

ECUACION EDO. : PENG-ROBINSON SV
REGLA DE MEZCLADO : HURON VIDAL (NRTL) 3 PARAMETROS

1SISTEMA :
0(1)BENCENO
0(2)WATER

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO
IST= 0
REGRESION EN P,T,X,Y, ERROR EN T,X (P,Y FUNCL.ERROR)

1 SUMARIO DE LA REGRESION

0 7 ITERACIONES REQUERIDAS

OLA SUMA DE LOS RESIDUALES AL CUADRADO ES= 3.2363

OLA VARIANZA ESTIMADA GLOBAL ES = .24894

OPARAMETROS Y ESTIMADOS DE SUS DESVIACIONES ESTANDAR

P1 = 1637.97 +/- .221

P2 = 2694.43 +/- .877

ALFA = .200

OMATRIZ COVARIANZA

0 .48934E-01 .10382
0 .10382 .76893

OMATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION

0 1.0000 .53520
0 .53520 1.0000

IVALORES MEDIDOS, CALCULADOS, Y RESIDUALES (MED. - CALC.)

NO	PM	PC	PD	TM	TC	TD	X1M	X1C	X1D	Y1M	Y1C	Y1D
1	760.000	760.000	.000	.000	.000	.000	.0004	.0001	.0003	.9987	.9974	.0013
2	760.000	760.000	.000	5.000	5.000	.000	.0004	.0001	.0003	.9984	.9971	.0013
3	760.000	760.000	.000	10.000	10.000	.000	.0004	.0001	.0003	.9982	.9968	.0014
4	760.000	760.000	.000	15.000	15.000	.000	.0004	.0002	.0002	.9979	.9965	.0014
5	760.000	760.000	.000	20.000	20.000	.000	.0004	.0002	.0002	.9975	.9961	.0014
6	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0004	.0002	.0002	.9970	.9957	.0013

7	760.000	760.000	.000	30.000	30.000	.0004	.0003	.0001	.9964	.9953	.0011
8	760.000	760.000	.000	35.000	35.000	.0004	.0003	.0001	.9958	.9949	.0009
9	760.000	760.000	.000	40.000	40.000	.0004	.0004	.0001	.9951	.9944	.0007
10	760.000	760.000	.000	45.000	45.000	.0005	.0004	.0000	.9943	.9939	.0004
11	760.000	760.000	.000	50.000	50.000	.0005	.0005	.0000	.9934	.9933	.0000
12	760.000	760.000	.000	55.000	55.000	.0005	.0006	.0001	.9923	.9927	.0005
13	760.000	760.000	.000	60.000	60.000	.0005	.0006	.0001	.9910	.9921	.0010
14	760.000	760.000	.000	65.000	65.000	.0006	.0007	.0002	.9896	.9914	.0018
15	760.000	760.000	.000	70.000	70.000	.0006	.0008	.0002	.9881	.9906	.0025
0	RAIZ CUADRADA DE LA DESVIACION PROMEDIO										
			.000			.000		.0002			.0013

Fig. 4.12, Tabla de resultados Benceno(1) - Agua(2), Líquido-Líquido

Capítulo 5

CASOS DE ESTUDIO

1. CASOS DE ESTUDIO

El estudio de los sistemas de equilibrio físico se hace por medio de modelos termodinámicos de los cuales ya se ha hablado. Vale la pena mencionar que tales modelos permiten hacer predicciones sobre el comportamiento de dichos sistemas y que pueden ser contrastados mediante experimentos hechos en la realidad.

Como en la historia de la termodinámica los experimentos no siempre han confirmado las predicciones hechas por los modelos, esto ha motivado modificaciones en los mismos o a la generación de otros nuevos. A su vez los nuevos modelos termodinámicos han permitido nuevas predicciones que requieren nuevos experimentos, acelerando una espiral vertiginosa donde el conocimiento de la termodinámica aumenta exponencialmente. Al intrincado juego entre la teoría y el experimento, en que el conocimiento genera más conocimiento, se alude cuando se dice que el método de la termodinámica es teórico-experimental.

Hasta ahora se ha hablado de sistemas para los cuales el trabajo o calor aplicado afecta su estado de equilibrio físico, sin embargo, los sistemas de interés en ingeniería son aquellos en los que el comportamiento del sistema es altamente no ideal, para ser más exactos, sistemas con cambios en sus propiedades a altas temperaturas y presiones. Para analizar estos sistemas, los conceptos contemplados en los gases ideales no son suficientes, ni siquiera una ecuación de estado por sí sola. En el equilibrio de fases el uso de reglas de mezclado es extendido hasta sistemas con moléculas polares.

Para comprobar la validez de los modelos termodinámicos llámense ecuaciones de estado o reglas de mezclado el presente trabajo toma los resultados experimentales de sistemas de equilibrio físico binario reportados en diferentes publicaciones. Se hace uso de ellos con las ecuaciones de estado PRSV y RKSM combinadas con apropiadas reglas de mezclado para las predicciones teóricas del equilibrio binario líquido-vapor y líquido-líquido de sistemas no ideales, esto nos permite analizar el comportamiento tanto del programa aquí implementado como de las diferentes reglas de mezclado con sus respectivos parámetros asociados.

Se seleccionaron sistemas con diversos tipos de componentes, componentes polares como agua y alcoholes en combinación con componentes orgánicos de cadena larga no polares, con componentes aromáticos, etc. Se trató de incluir en los análisis la explicación del comportamiento de los sistemas en función de las características químicas y físicas de cada componente, de manera implícita explicar por que algunos sistemas son de fácil predicción y por que otros demandan de modelos más específicos y robustos además de demandar esfuerzos adicionales para predecir su comportamiento.

a. SISTEMA 1, METANOL-PARAFÍNICOS

El sistema esta formado por metanol interactuando con hidrocarburos, el sistema incluye componentes de cadena lineal relativamente larga como el n-heptano.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para este sistema, se presentan diferentes tipos de gráficas que nos ayudan a tener una visión mas amplia y a lograr un mejor análisis del comportamiento de cada mezcla binaria.

1. Metanol (1) – Hexano (2)

Para el equilibrio líquido-vapor:

Los datos experimentales pertenecen a la publicación de *Iguchi A.* [59], primeramente se utilizó la ecuación de estado de PRSV y la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60] con NRTL. Los estimados iniciales para los parámetros fueron $Ag_{12} = 0.5$ y $Ag_{21} = 0.5$ respectivamente, no obstante que la convergencia se logra en la iteración número 11, la regla de mezclado no es la apropiada para este sistema, ya que no representa bien a los datos experimentales, esto se puede observar en la figura (5.1).

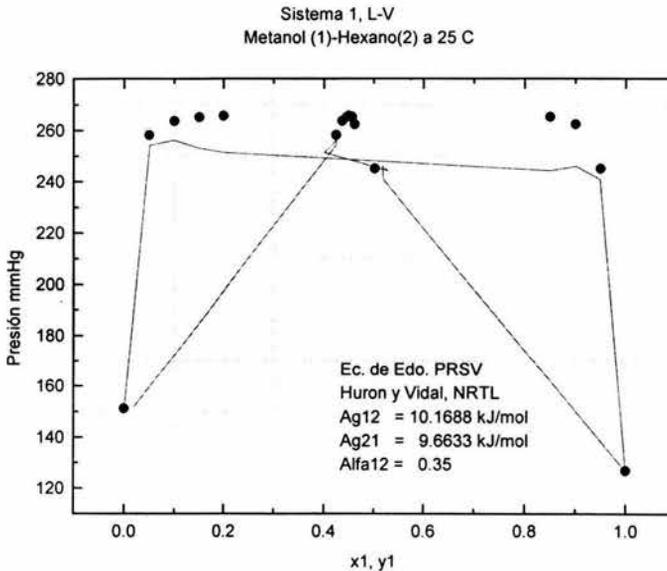


Fig. 5.1 Líq-Vap, Sistema Metanol(1)-Hexano(2) con Huron-Vidal y NRTL
 ● Experimental, — Calculado

En la figura (5.1) también se muestra el valor de los correspondientes parámetros ajustados, como se puede observar la zona de difícil convergencia es la zona del azeótropo, las desviaciones son muy altas por lo que es claro que la regla de mezclado utilizada no es la mas apropiada.

Se hizo una segunda corrida probando con la regla de *Wong-Sandler* [84] y NRTL, figura (5.2). Como se puede ver esta regla de mezclado representa al sistema con mas exactitud que la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60]. Los parámetros iniciales fueron también $Ag_{12} = 0.5$ y $Ag_{21} = 0.25$ y $k_{12} = 0.01$, lográndose la convergencia en 14 iteraciones.

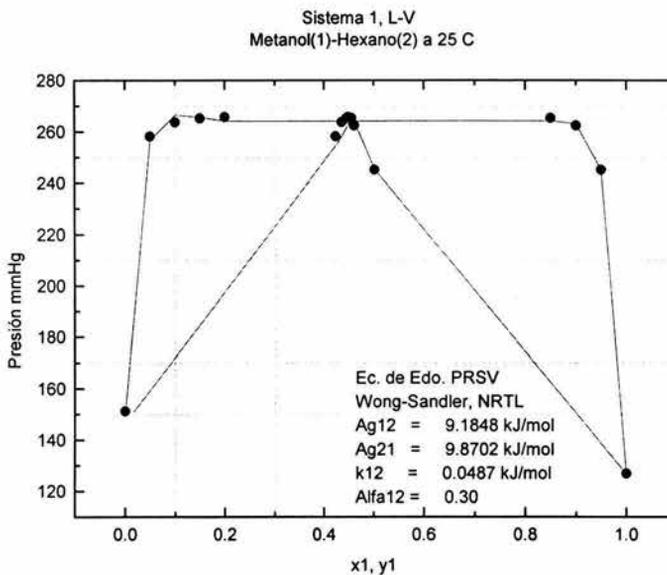


Fig. 5.2 Lq-Vap, Sistema Metanol(1)-Hexano(2) con Wong-Sandler, NRTL.
 ● Experimental, — Calculado

En el procedimiento desarrollado aquí, la utilización de todos los datos observados produce mejores estimados para los parámetros y al mismo tiempo, provee estimados de los valores verdaderos de todas las variables medidas. Estos valores verdaderos estimados pueden ser utilizados para determinar los residuales, esto es, sus diferencias con respecto a los valores experimentalmente medidos. Los resultados de un análisis estadístico de esos residuales puede indicar como el modelo representa los datos y que tan precisos son dichos datos.

Si solamente se tuvieran disponibles pocos puntos experimentales, como frecuentemente pasa en la ingeniería, entonces se examinan los residuales para determinar tendencias, esto es posible cuando se gráficaron los residuales contra otras variables del sistema, obteniendo así información valiosa. Frecuentemente estas gráficas pueden indicar a simple vista un error experimental excesivo, error sistemático o carencia de ajuste. Los puntos que obviamente son malos pueden también ser rápidamente detectados.

El método del principio de máxima verosimilitud para la estimación de los parámetros puede suministrar información saludable útil para evaluar el modelo y los datos. Esta información puede ser obtenida con un pequeño esfuerzo adicional una vez que los parámetros han sido estimados.

En la figura (5.3) se muestra el análisis de los residuales para nuestro caso actual, todos los residuales se gráficaron contra la composición del metanol en la fase líquida, se puede observar que prevalece claramente el error sistemático en la medición de los puntos. Para una medición apropiada todos los puntos deberían tender a cero y generar una curva horizontal con respecto a la abscisa, pero en este caso la tendencia es creciente hacia arriba o hacia abajo según lo que indican las gráficas. Cabe mencionar que a pesar de todo el modelo ajusta bien y que el mayor error se observa con respecto a la presión y que no existe error aleatorio o experimental.

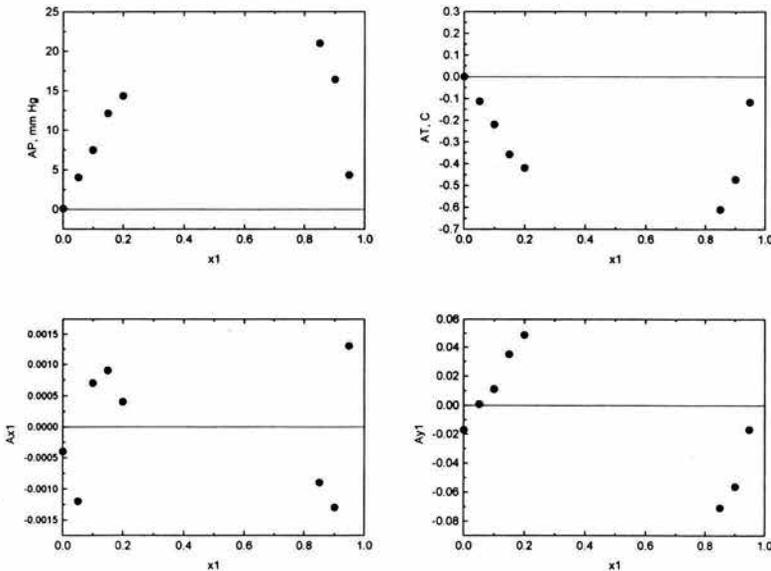


Fig. 5.3 Liq-Vap, Gráfica de residuales para el sistema Metanol(1)–Hexano(2) con Wong-Sandler, NRTL

ECUACION EDO. : PENG-ROBINSON SV
 REGLA DE MEZCLADO :WONG, SANDLER (NRTL) 4 PARAMETROS

1SISTEMA :
 0(1)METANOL
 0(2)HEXANO

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

IST= 1
 REGRESION EN P,T,X, ERROR EN T,X (P FUNC. ERROR)

1 SUMARIO DE LA REGRESION

014 ITERACIONES REQUERIDAS

OLA SUMA DE LOS RESIDUALES AL CUADRADO ES= 19.323

OLA SUMA DE LOS RES. LLV AL CUADRADO ST(1)= 19.323

OLA FLV(1)=, 1.0000

OLA VARIANZA ESTIMADA GLOBAL ES = 3.2205

OPARAMETROS Y ESTIMADOS DE SUS DESVIACIONES ESTANDAR

P1 = 9.1848 +/- .228

P2 = 9.8702 +/- .180

P3 = .0487 +/- .009

ALFA = .300

OMATRIZ COVARIANZA

0	.51805E-01	.29125E-01	-.17913E-02
0	.29125E-01	.32291E-01	-.11596E-02
0	-.17913E-02	-.11596E-02	.76565E-04

OMATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION

0	1.0000	.71211	-.89942
0	.71211	1.0000	-.73746
0	-.89942	-.73746	1.0000

IVALORES MEDIDOS, CALCULADOS, Y RESIDUALES (MED. - CALC.)

NO	PM	PC	PD	TM	TC	TD	X1M	X1C	X1D	Y1M	Y1C	Y1D
----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

	met-hex											
1	151.260	151.157	.103	25.000	25.002	-.002	.0000	.0005	-.0005	.0000	.0171	-.0171
2	258.200	256.837	1.363	25.000	25.037	-.037	.0500	.0508	-.0008	.4240	.4332	-.0092
3	263.700	266.462	-2.762	25.000	24.918	.082	.1000	.1000	.0000	.4360	.4598	-.0238
4	265.200	265.635	-.435	25.000	24.987	.013	.1500	.1500	.0000	.4450	.4552	-.0102
5	265.650	264.120	1.530	25.000	25.046	-.046	.2000	.1999	.0001	.4490	.4479	.0011
6	265.300	264.224	1.076	25.000	25.032	-.032	.8500	.8500	.0000	.4560	.4625	-.0065
7	262.400	263.077	-.677	25.000	24.980	.020	.9000	.9001	-.0001	.4610	.4634	-.0024
8	245.100	245.051	.049	25.000	25.001	-.001	.9500	.9500	.0000	.5020	.5030	-.0010
9	126.948	126.945	.003	25.000	25.000	.000	1.0000	1.0000	.0000	1.0000	.9994	.0006
0	RAIZ CUADRADA DE LA DESVIACION PROMEDIO											
			1.231			.036			.0003			.0110

Fig. 5.4, Tabla de resultados Metanol(1) - Hexano(2), Líquido-Vapor

Utilizando la regla de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82], dos parámetros. Los resultados obtenidos con esta regla no son aceptables, ver figura (5.5).

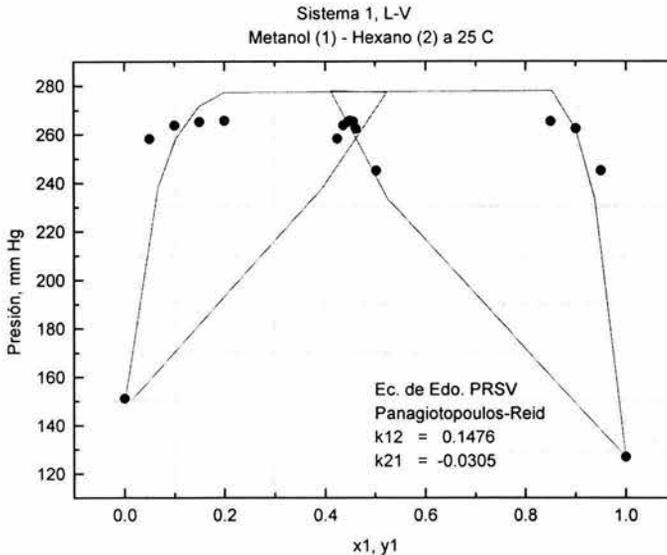


Fig. 5.5 Líq-Vap, Sistema Metanol(1)-Hexano(2) con Panagiotopoulos-Reid
● Experimental, — Calculado

Al parecer dos parámetros no representan de manera satisfactoria al sistema binario metanol-hexano, aun utilizando la regla de mezclado de *Sandoval y Col.* [85] no se logró mejorar la predicción del sistema. En la siguiente tabla se muestran los valores de los parámetros obtenidos con las diferentes reglas de mezclado.

Metanol(1)-Hexano(2), L-V								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Huron-Vidal, NRTL	9	11	10.1688	9.6633	-----	0.35	1545.9	220.84
Huron-Vidal, NRTL	9	5	8.26	7.55	-----	0.30	206.08	29.44
Sandoval y Col.	9	5	0.0008	0.1911	-0.0999	-----	316.38	52.73
Wong-Sandler, NRTL	9	14	9.1848	9.8702	0.0487	0.30	19.323	3.2205
Panagiotopoulos-Reid	9	6	0.1476	-0.0305	-----	-----	1571.0	224.43
Mathias-Klotz-Prausnitz	9	7	-0.0305	0.1476	-----	-----	1571.0	224.43

P1,2,3 = Parámetros de interacción binarios
SSQ = Suma de los residuales al cuadrado
NRTL = kJ/mol

Fig. 5.5A Líq-Vap, Sistema Metanol(1)-Hexano(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

De acuerdo a la tabla, *Wong-Sandler* [84] con NRTL y $\alpha_{12} = 0.30$ ajusta mejor los datos, el SSQ obtenido con esta regla es el menor.

Para el equilibrio líquido-líquido:

Los datos experimentales fueron tomados de *Rothmund V.* [70], se hicieron corridas con diferentes reglas de mezclado, por ejemplo la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60] no es la que mejor representa dichos datos para éste sistema, como se puede ver en la figura (5.6).

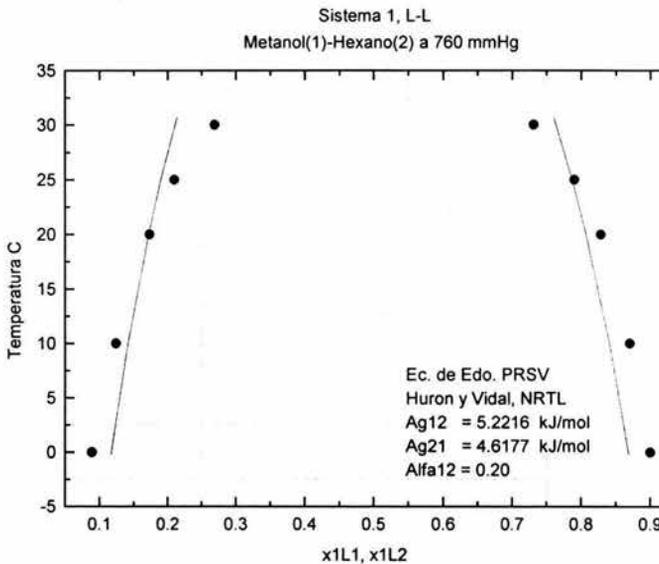


Fig. 5.6 Liq-Liq, Sistema Metanol(1)-Hexano(2) con Huron-Vidal, NRTL
● Experimental, — Calculado

La convergencia se logró en la iteración número 9, la suma de los residuales al cuadrado (SSQ) fue de 11280, un valor muy alto como para ser aceptado.

Cabe mencionar que con la mayoría de las reglas de mezclado el error obtenido es bastante considerable, se podría considerar a este como un sistema con cierto grado de dificultad debido principalmente a la parte polar del metanol y a la cadena larga de carbonos del hexano.

La construcción de las gráficas de los residuales permite evaluar el desempeño de *Huron y Vidal* [60] para esta mezcla, lo cuál se verá a continuación. Debemos mencionar que no es recomendable utilizar esta regla de mezclado para esta mezcla en particular, se sugiere probar con *Panagiotopoulos y Reid* [82].

Los residuales de la figura (5.7) muestran la presencia de error aleatorio y un regular desempeño del modelo utilizado, sobretodo en los puntos iniciales y en los puntos finales, el error en la presión es bajo con respecto al error mostrado en la temperatura.

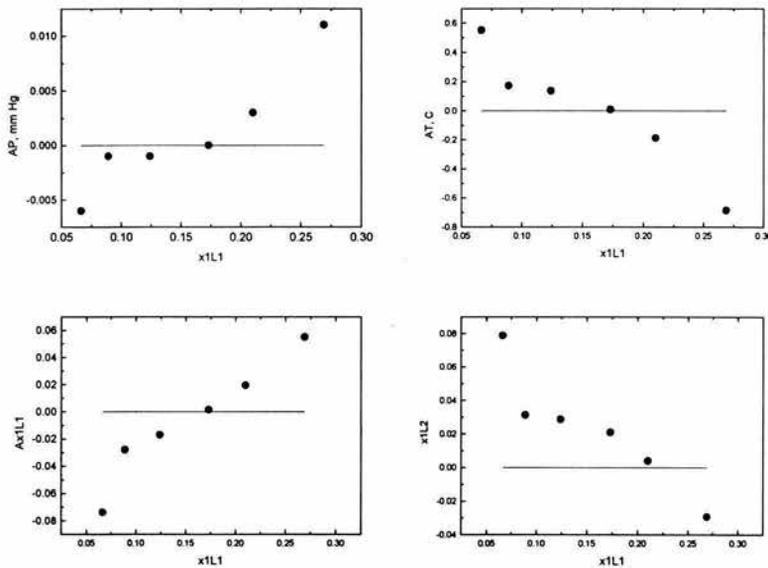


Fig. 5.7 Liq-Liq, Gráfica de residuales para el sistema Metanol(1)-Hexano(2) con Huron-Vidal, NRTL

En presencia de un error aleatorio significativo, como en este sistema, la aproximación de máxima verosimilitud produce considerablemente mejores estimados de los parámetros que cualquier otro método sofisticado.

En equilibrio líquido-líquido es muy importante seleccionar con cuidado la regla de mezclado a utilizar, no necesariamente se requiere una regla con muchos parámetros, es decir, dos parámetros son suficientes en muchos casos.

Utilizando la regla de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82] se obtuvieron mejores resultados, los parámetros obtenidos representan el sistema de manera muy satisfactoria, figura (5.8), los valores son $k_{12} = 0.1056$ y $k_{21} = -0.0499$, excepto en el último dato experimental correspondiente a la temperatura más alta del sistema, el error obtenido es muy aceptable, por lo que esta regla de mezclado es la mas recomendable para este sistema.

La convergencia se logró en la iteración número 8, como ya se ha mencionado, los sistemas en el equilibrio líquido-líquido son muy sensibles a los estimados iniciales de los parámetros.

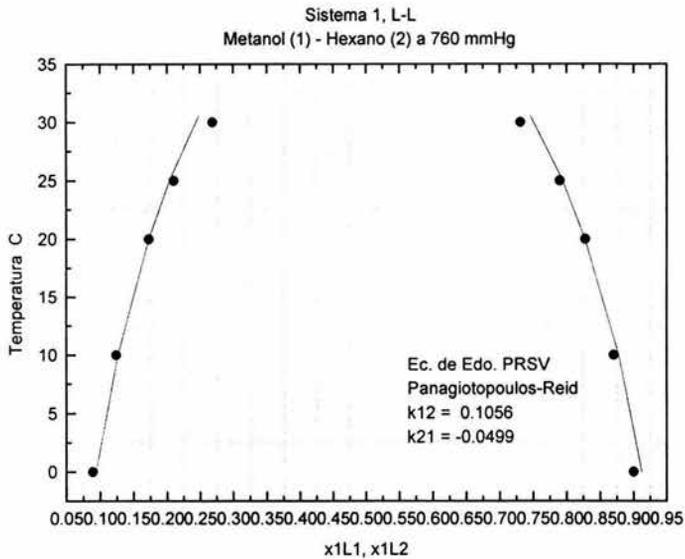


Fig. 5.8 LÍq-LÍq, Sistema Metanol(1)-Hexano(2) con Panagiotopoulos-Reid
● Experimental, — Calculado

Con esta regla de mezclado la suma de los residuales al cuadrado (SSQ) obtenida fue de 4404.1, muy inferior a la obtenida con la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60], NRTL, el valor obtenido para el último dato es el que mayor error arroja con respecto al valor experimental. Definitivamente la regla de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82] representa mejor a este sistema que las otras reglas probadas.

Metanol(1)-Hexano(2), L-L								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Huron-Vidal, NRTL	6	5	5.2216	4.6177	-----	0.20	11280.0	2820.0
Panagiotopoulos-Reid	6	8	0.1056	-0.0499	-----	-----	4404.1	1101.0
van der Waals	6	6	-0.7490	-0.9649	-----	-----	22463.0	5615.7
Mathias-Klotz-Prausnitz	6	7	-0.0499	0.1056	-----	-----	4404.1	1101.0

Fig. 5.8A LÍq-LÍq, Sistema Metanol(1)-Hexano(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

En la tabla anterior solo se muestran las reglas de mezclado con las que se logró el ajuste. No se logró el ajuste con *Wong-Sandler* [84] ni con *Kurihara y Col.* [86].

Para el equilibrio líquido-líquido-vapor:

Primeramente, se tomaron los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para hacer el ajuste de los parámetros en el equilibrio L-L-V. Se procedió de la siguiente manera, fijando el valor del parámetro k_{21} se calculó el parámetro correspondiente k_{12} , esto con el fin de generar una curva de parámetros correspondiente al equilibrio líquido-vapor. Después se hizo lo mismo con los datos experimentales correspondientes al equilibrio líquido-líquido, en este caso se fijó el valor de k_{21} y se calculó el valor de k_{12} pero solamente hasta el punto de correspondiente a $k_{21} = -6.0$, ésto debido a que después de este valor se genera un cambio de pendiente en la curva, ver figura (5.9), después de este punto, fijar k_{21} y calcular k_{12} no es fácil debido a que no se puede lograr la convergencia, solo basta observar la forma de la curva casi plana en el eje horizontal, entonces se procedió a cambiar la estrategia, fijar el valor de k_{12} para calcular el valor de k_{21} y así lograr la convergencia para cada valor fijado.

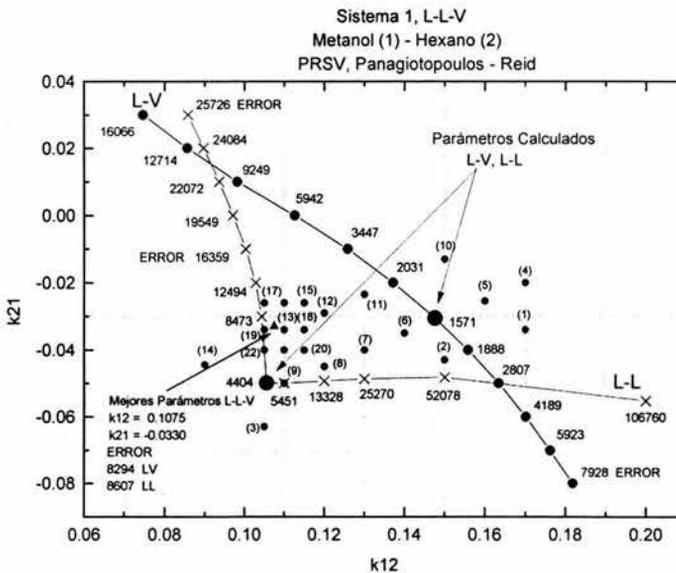


Fig. 5.9 Lq-Lq-Vap, Gráfica de parámetros para el sistema Metanol(1)-Hexano(2) con Panagiotopoulos-Reid

Como se puede observar en la gráfica, se tienen dos puntos de intersección cuyos valores están indicados en dicha gráfica, estos puntos no son puntos factibles para representar el mejor juego de parámetro en el equilibrio L-L-V. Nótese que la regla de mezclado que representa con mayor exactitud el

equilibrio líquido-vapor, no representa con la misma eficiencia al equilibrio líquido-líquido.

De la figura (5.9), los errores calculados para puntos que representen juegos de parámetros L-L-V, se resumen en la siguiente tabla, figura (5.9A).

METANOL (1) – HEXANO (2) L-L-V, PANAGIOTOPOULOS-REID					
PUNTO	P1	P2	ERROR L-V	ERROR L-L	ERROR TOTAL
1	0.1700	-0.0340	4396	79326	83722
2	0.1500	-0.0430	4572	53643	58215
3	0.1050	-0.0630	20472	6296	26768
4	0.1700	-0.0200	7450	82111	89561
5	0.1600	-0.0250	4017	69421	73438
6	0.1400	-0.0350	3894	41570	45434
7	0.1300	-0.0400	6204	27406	33613
8	0.1200	-0.0450	9586	14647	24233
9	0.1100	-0.0500	13753	5971	19724
10	0.1500	-0.0140	5744	60474	66218
11	0.1300	-0.0240	3657	32246	35903
12	0.1200	-0.0280	5211	19373	24584
13	0.1100	-0.0330	8078	9350	17428
14	0.0900	-0.0440	16791	28369	45160
15	0.1150	-0.0250	5542	16138	21680
16	0.1100	-0.0250	6371	12755	19126
17	0.1050	-0.0250	7290	10966	18256
18	0.1150	-0.0330	7079	12761	19840
19	0.1050	-0.0330	9156	7785	16941
20	0.1150	-0.0400	9040	10640	19680
21	0.1100	-0.0400	10155	7190	17345
22	0.1050	-0.0400	11341	5780	17121
MEJOR	0.1075	-0.0330	8294	8608	16902

Fig. 5.9A LÍQ-LÍQ-VAP, Sistema Metanol(1)–Hexano(2) resumen de resultados con Panagiotopoulos-Reid

Se calculó el error para juegos de parámetros localizados aleatoriamente, los cuales están identificados con números en la figura (5.9), esto con el fin de encontrar primero, la zona de menor error y posteriormente el juego de parámetros con menor error tanto para el equilibrio L-V como para el equilibrio L-L. El mejor juego de parámetros encontrado para el equilibrio L-L-V esta indicado en la tabla de arriba.

2. Metanol (1) – Benceno (2)

Para el equilibrio líquido-vapor:

El metanol tiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno, como el oxígeno es muy electronegativo, el metanol es capaz de formar enlaces de hidrógeno fuertes. Estos enlaces de hidrógeno mantienen unidos entre si a las moléculas de alcohol (permiten asociación), como resultado de ello un comportamiento más difícil de predecir. Para el caso del benceno como sabemos es un compuesto aromático con punto de ebullición mayor al del metanol y un con una estructura cambiante que difiere únicamente en las posiciones de los electrones y que además no concuerdan con las propiedades físicas y químicas del compuesto. Los datos experimentales pertenecen a la publicación de *Iguchi A.* [59] Se utilizó la ecuación de estado de PRSV y la regla de mezclado de *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83]. Los estimados iniciales para los parámetros fueron $k_{12} = 0.001$ y $k_{21} = 0.001$ respectivamente. La convergencia se logró en la iteración número 6.

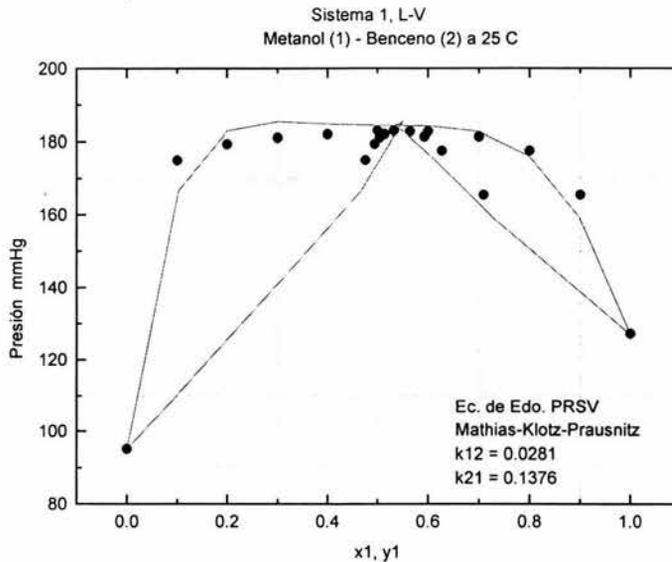


Fig. 5.10 Liq-Vap, Sistema Metanol(1)–Benceno(2) con Mathias-Klotz-Prausnitz,
● Experimental, — Calculado

La figura (5.10) indica que la regla de mezclado no representa con exactitud los datos experimentales. Se hizo otra corrida utilizando la regla de mezclado

de *Kurihara-Tochigi-Kojima* [86] dos parámetros, figura (5.11). Esta regla tiene un comportamiento parecido para este caso a la regla de *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83], la convergencia se logra en la iteración número 11, los estimados iniciales fueron $Ag_{12} = 3.01$, $Ag_{21} = -0.01$.

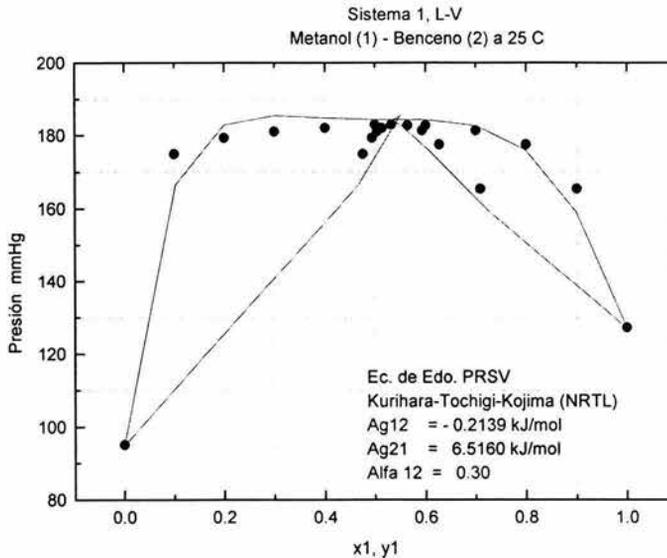


Fig. 5.11 Lq-Vap, Sistema Metanol(1)–Benceno(2) con Kurihara-Tochigi-Kojima (NRTL)
● Experimental, — Calculado

No obstante que se utilizó una regla de mezclado con tres parámetros, el resultado no es satisfactorio, quizá las características de la molécula del benceno que es un compuesto aromático hacen de éste un sistema difícil de predecir, sobre todo en la zona del azeótropo, como ya se ha mencionado.

Al parecer se requiere una regla de mezclado que sea más rigurosa, cabe decir, que se hicieron corridas utilizando diferentes opciones de las reglas de mezclado y la que mejor representó los datos es la *Wong-Sandler* [84] con NRTL, esto se puede apreciar en la figura (5.12). La convergencia se logró en la iteración número 7. Como se puede observar el ajuste es “muy bueno” con *Wong-Sandler* [84] y NRTL, en este caso la convergencia no fue muy dependiente de los estimados iniciales.

Lograr la convergencia para esta mezcla utilizando diferentes reglas de mezclado no fue una dificultad, el número de iteraciones requeridas fue mínimo, no obstante no todas las reglas de mezclado son recomendables para

esta mezcla, por ejemplo no es recomendable utilizar la regla de *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83] o la regla de *Kurihara-Tochigi-Kojima* [86] que como ya se ha visto, tienen problemas en el área cercana al punto azeotrópico.

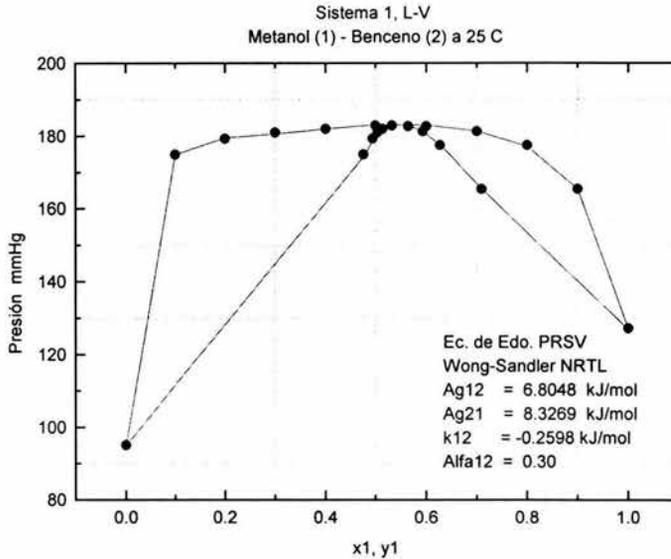


Fig. 5.12 Lq-Vap, Sistema Metanol(1)-Benceno(2) con Wong-Sandler (NRTL),
● Experimental, — Calculado

A continuación presentamos los resultados obtenidos con las diferentes reglas de mezclado para esta mezcla, el menor valor calculado de SSQ nos indica claramente cual es la regla de mezclado que mejor representa los datos experimentales.

Metanol(1)-Benceno(2), L-V								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Mathias-Klotz-Prausnitz	11	6	0.0281	0.1376	-----	-----	189.26	21.029
Wong-Sandler, NRTL	11	13	6.8048	8.3269	-0.2598	0.30	0.7326	0.0916
Huron-Vidal, NRTL	11	6	2.9369	5.7448	-----	0.30	54.301	6.0335
Kurihara-Tochigi, NRTL	11	7	-0.2139	6.5160	-----	0.30	26.571	2.952
Sandoval-Col.	11	6	0.0598	0.1685	-0.0679	-----	10.873	1.3591

Fig. 5.12A Lq-Vap, Sistema Metanol(1)-Benceno(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

No se logró hacer el ajuste con reglas de mezclado que utilizan el modelo de *Wilson*, por lo que este modelo no es apropiado para esta mezcla.

3. Metanol (1) – N-Heptano (2)

Para el equilibrio líquido-vapor:

Se utilizaron los datos reportados por *Benedict M. y Col.* [71] con la ecuación de estado de PRSV y la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60] y NRTL. Los estimados iniciales para los parámetros fueron $Ag_{12} = 1.00$ y $Ag_{21} = 1.00$ respectivamente, se hicieron incrementos de 0.1 en el estimado inicial para el segundo parámetro hasta lograr la convergencia, la cuál se consiguió en la iteración número 57.

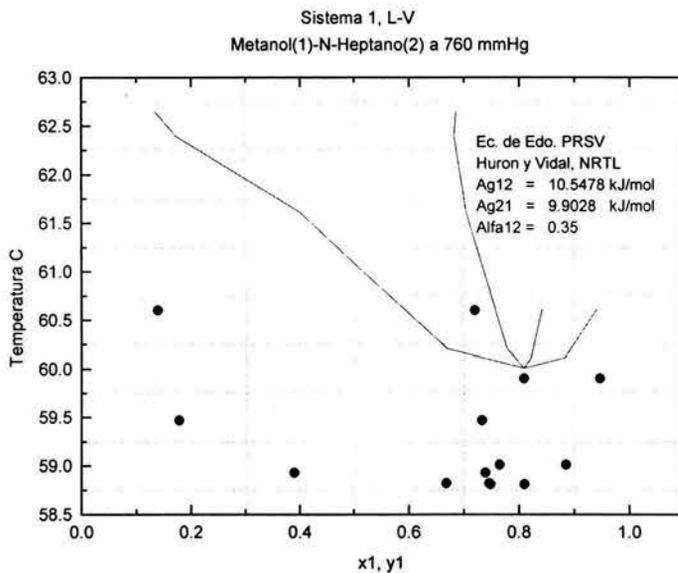


Fig. 5.13 Líq-Vap, Sistema Metanol(1)-N-Heptano(2) con Huron y Vidal (NRTL),
● Experimental, — Calculado

De acuerdo a la figura (5.13), la regla de mezclado utilizada no es la más recomendable, la diferencia entre los valores calculados y los valores experimentales es muy elevada, el valor calculado de la suma de los residuales al cuadrado SSQ fue de 16939.0, mientras que la varianza estimada global calculada fue de 3387.7. El sistema presenta un alto grado de dificultad para ser tratado, se utilizaron otras reglas de mezclado y los resultados obtenidos no fueron mejores, en algunos casos no se logró la convergencia.

Como se puede observar en la figura (5.14), la tendencia del error con respecto a la temperatura es creciente a composiciones bajas y decreciente a composiciones altas de metanol, el error es muy grande, se puede deducir que el modelo con el cual se hizo la estimación de los parámetros no representa de manera precisa los datos experimentales.

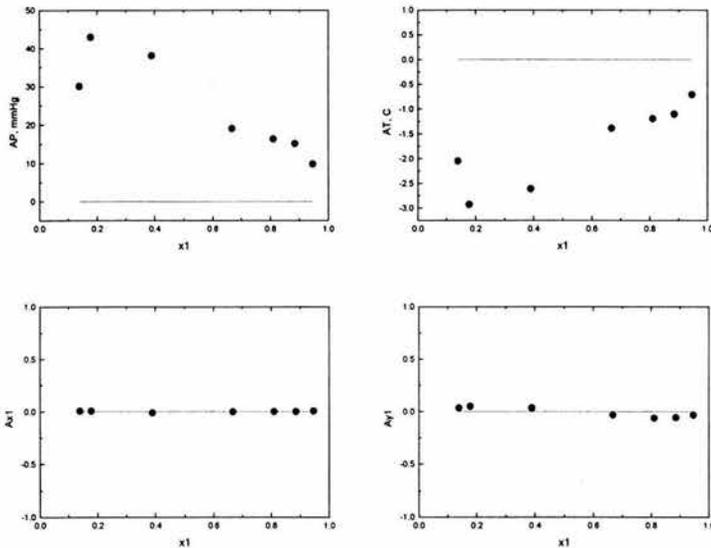


Fig. 5.14 LÍq-Vap, Gráfica de residuales sistema Metanol(1)-N-Heptano(2) con Huron y Vidal, (NRTL).

Una vez más se puede observar la presencia del error aleatorio en los datos experimentales de esta mezcla, además no hace falta decir que el sistema es complicado para su predicción, la molécula del n-heptano es larga y la interacción que presenta con la molécula del metanol al parecer de nuevo no es fácil de predecir, no olvidemos que estamos tratando una mezcla líquido-vapor.

Probando con otras reglas de mezclado, no se logró la convergencia con la mayoría de las reglas de mezclado utilizadas, por ejemplo con *Panagiotopoulos-Reid* [82] no se logró estabilizar el avance a pesar de haber variado los estimados iniciales, las pruebas se hicieron con incrementos de 0.5 para los estimados iniciales y a pesar de esto los valores de los parámetros finales calculados variaban mucho de una corrida con respecto a otra, es decir no se mantenía un avance consistente que permitiera pensar que estaba cerca la solución del sistema.

Se logró la convergencia al probar con la regla de mezclado de *Sandoval y Col.* [85], esta vez no se requirió de hacer variaciones en los estimados iniciales propuestos los cuáles fueron de $k_{12} = 0.0001$, $k_{21} = 0.01$ y $I_{12} = 0.001$.

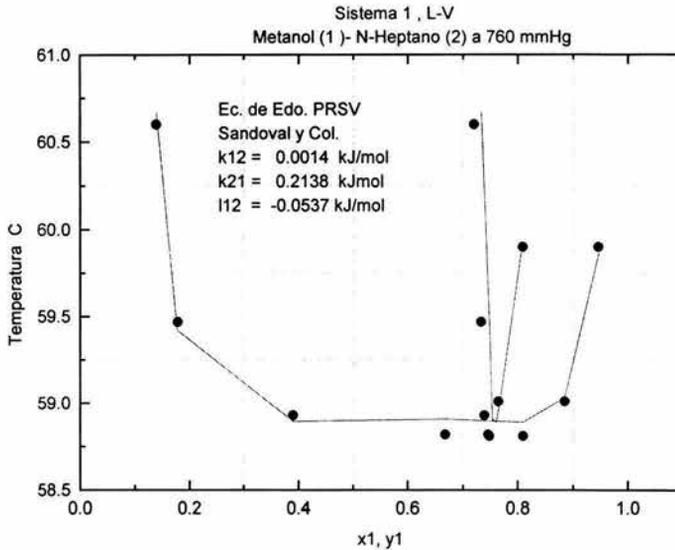


Fig. 5.14A Líq-Vap, Sistema Metanol(1)-N-Heptano(2) con Sandoval y Col.

● Experimental, — Calculado

La siguiente tabla muestra el resumen de los resultados para esta mezcla con las dos reglas que lograron converger, el número de iteraciones requeridas para lograr la solución con *Huron y Vidal* [60] y $\alpha_{12} = 0.35$ es un claro indicador de la dificultad que presenta esta mezcla para dicha regla:

Metanol(1)-N-Heptano(2), L-V								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Huron-Vidal, NRTL	7	57	10.5478	9.9028	-----	0.35	16939.0	3387.7
Huron-Vidal, NRTL	7	5	10.7440	8.1260	-----	0.30	338.40	67.67
Huron-Vidal, NRTL	7	5	8.7959	4.8076	-----	0.20	699.60	139.92
Mathias-Klotz-Prausnitz	7	5	-0.0155	0.1832	-----	-----	830.88	166.18
Panagiotopoulos-Reid	7	6	0.1832	-0.0155	-----	-----	830.88	166.18
Sandoval-Col.	7	5	0.0014	0.2138	-0.0537	-----	116.74	29.18

Fig. 5.14B Líq-Vap, Sistema Metanol(1)-N-Heptano(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

Para la misma mezcla pero empleando los datos experimentales a 25 °C reportados por *Yasuda M. y Col.* [71A], con la ecuación de estado de PRSV y la regla de mezclado de *Sandoval y Col.* [85], se obtuvo el ajuste mostrado en la figura (5.14C).

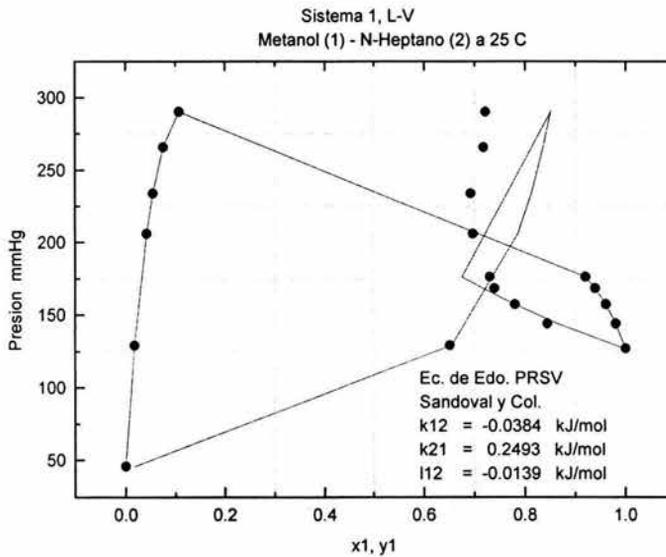


Fig. 5.14C Lq-Vap, Sistema Metanol(1)-N-Heptano(2) con Sandoval y Col.,
● Experimental, — Calculado

El valor obtenido de los residuales al cuadrado (SSQ) fue de 0.0574, el valor es muy bajo y hace que el ajuste sea “aceptable”, no obstante como se puede observar en la figura (5.14C) los puntos localizados en el centro para la fase líquida no fueron bien reproducidos por la regla de mezclado, de hecho con otras reglas probadas se obtuvieron resultados similares. Para el caso de *Wong-Sandler* [84] con *Wilson* lograr el ajuste fue muy difícil ya que la convergencia dependió directamente de que el valor de los estimados iniciales estuviera muy cerca del valor de los parámetros ajustados.

Esta mezcla binaria resulta difícil incluso para *Huron y Vidal* [60] con *NRTL* y *Wilson*. La diferencia de tamaños de la molécula de cada componente y las fuerzas químicas que se producen por el átomo de hidrógeno en el metanol hacen que la predicción no sea fácil, sobre todo en la fase líquida.

Para el equilibrio líquido-líquido:

Figura (5.15), se utilizaron los datos reportados en la DECHEMA [72] con la ecuación de estado de PRSV y la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60], NRTL. Los estimados iniciales para los parámetros fueron $Ag_{12} = 1.00$ y $Ag_{21} = 1.00$ respectivamente, se hicieron incrementos externos de 0.5 para el segundo parámetro hasta lograr la convergencia, la cual se logró en la iteración número 6.

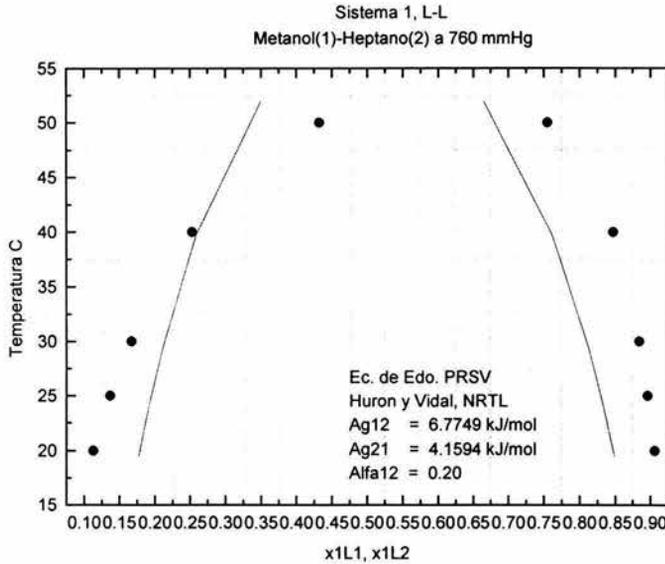


Fig. 5.15 Liq-Liq, Sistema Metanol(1)-N-Heptano(2) con Huron y Vidal (NRTL), ● Experimental, — Calculado

Los resultados con *Huron y Vidal* [60] con NRTL no son satisfactorios para esta mezcla, por lo que probamos con *Mathias, Klotz y Prausnitz* [83] y otras reglas como se muestra continuación:

Metanol(1)-N-Heptano(2), L-L								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Huron-Vidal, NRTL	5	6	6.7749	4.1593	-----	0.20	20944.0	6981.2
Panagiotopoulos-Reid	5	9	0.1242	-0.0324	-----	-----	1446.1	482.03
Mathias-Klotz-Prausnitz	5	9	-0.0324	0.1242	-----	-----	1446.1	482.03
van der Waals	5	7	-0.5271	-0.6684	-----	-----	14831.0	4943.7

Fig. 5.15A Liq-Liq, Sistema Metanol(1)-N-Heptano(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

Para el equilibrio líquido-líquido-vapor:

El volumen molar del metanol a 25 °C y 1 atm es de 40.5082 cm³/gmol y el volumen molar a las mismas condiciones del n-heptano es de 266.1696 cm³/gmol.

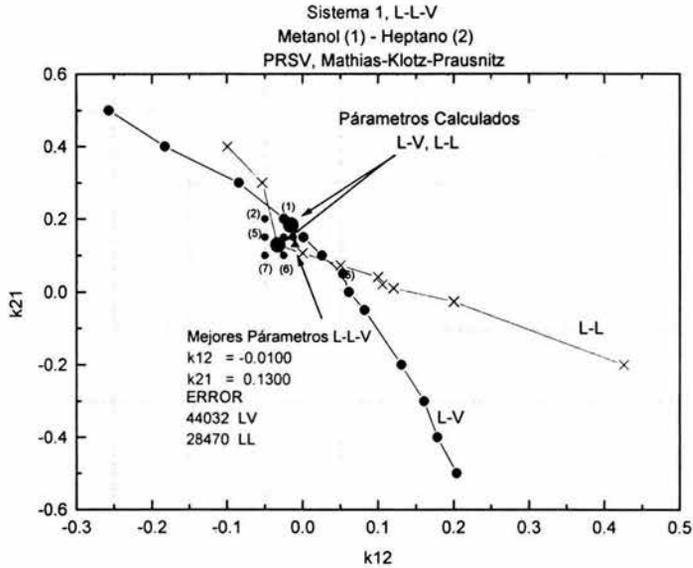


Fig. 5.15B LÍq-LÍq-Vap, Gráfica de parámetros para el sistema Metanol (1)-N-Heptano (2) con Mathias-Klotz-Prausnitz

Como se puede observar la diferencia de tamaños es muy marcada, la relación de volúmenes n-heptano/metanol es de 6.57, esta es una de las razones por la cuales aún el equilibrio líquido-vapor presenta dificultades importantes en su predicción, solamente *Mathias y Col.* [83] presentó estabilidad en el ajuste, lo mismo ocurrió para la predicción del equilibrio líquido-líquido. La estrategia para generar la curva mostrada en la figura (5.15A) fue fijar el valor del parámetro k_{12} y calcular el parámetro k_{21} , esta no fue una tarea difícil una vez habiendo elegido la regla de mostrado apropiada. No obstante que la convergencia se logró para ambos equilibrios con *Huron y Vidal* [60] y NRTL, no se tuvo éxito al querer generar la figura (5.15B) ya una vez fijado el valor del parámetro Δg_{12} no se pudo calcular el valor de Δg_{21} , es decir, no se lograba la convergencia, esto tanto para el equilibrio líquido-vapor como para el equilibrio líquido-líquido, esta es la razón por la cual no se eligió este último modelo, modelo muy inestable para esta mezcla.

Se evaluaron juegos de parámetros de manera aleatoria y otra vez se buscó la zona con menor error, en esta zona se logró ubicar el mejor juego de parámetros para el equilibrio L-L-V. En la figura (5.15C) se muestran los errores calculados para cada punto.

METANOL (1) – N-HEPTANO (2) L-L-V, MATHIAS-KLOTZ-PRAUSNITZ					
PUNTO	P1	P2	ERROR L-V	ERROR L-L	ERROR TOTAL
1	-0.0250	0.2000	5306	163952	169258
2	-0.0500	0.2000	18814	164818	183632
3	-0.0125	0.1500	20928	66379	87307
4	-0.0250	0.1500	33139	58072	91211
5	-0.0500	0.1500	72425	56805	129230
6	-0.0250	0.1000	119924	223352	343276
7	-0.0500	0.1000	173512	229360	402872
8	-0.0245	0.2000	5297	164010	169307
9	0.0500	0.0734	138527	37819	176346
10	0.0000	0.1300	36294	39393	75687
11	0.0000	0.1500	15645	76309	91954
12	0.0300	0.1000	76172	35427	111599
13	0.0300	0.1500	46164	97926	144090
14	0.0300	0.1300	50070	66629	116699
15	-0.0300	0.1350	62572	19229	81801
16	-0.0300	0.1750	12814	115592	128406
17	-0.0100	0.1350	37025	37306	74331
18	-0.0200	0.1350	48077	26977	75054
MEJOR	-0.0100	0.1300	44032	28470	72502
20	-0.0200	0.1300	55913	17480	73393
21	-0.0300	0.1300	71133	9237	80370
22	-0.0300	0.1250	80084	2607	82691
23	-0.0300	0.1200	89394	3769	93163
24	-0.0100	0.1250	51515	21009	72524
25	-0.0050	0.1250	46633	26611	73244

Fig. 5.15C L_{iq}-L_{iq}-Vap, Sistema Metanol(1)–N-Heptano(2) resumen de resultados con Mathias-Klotz-Prausnitz

Es posible observar que el mejor juego de parámetros binarios para el equilibrio L-L-V se localiza mas cerca de la línea de equilibrio L-L que de la línea de equilibrio L-V. Por tal razón se recomienda empezar por el lado de equilibrio L-L cuando se pretendan obtener parámetros que representen simultáneamente al equilibrio L-V con el equilibrio L-L. El trabajo es arduo, se requiere hacer primeramente el ajuste de los parámetros para ambos equilibrios, después como ya se ha dicho, calcular el error para los juegos de parámetros propuestos hasta encontrar el mejor juego, es decir, el juego de parámetros que arroje el menor error.

b. SISTEMA 2, AROMÁTICOS-PARAFÍNICOS

1. Hexano (1) – Benceno (2)

Para el equilibrio líquido-vapor:

Se utilizaron los datos reportados por *Harris K.R., Dunlop P.J.* [73] con la ecuación de estado de PRSV y la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60] y NRTL. Los estimados iniciales para los parámetros fueron $Ag_{12} = 0.2$ y $Ag_{21} = 0.2$ respectivamente, la convergencia se logró en la iteración número 5, figura (5.16).

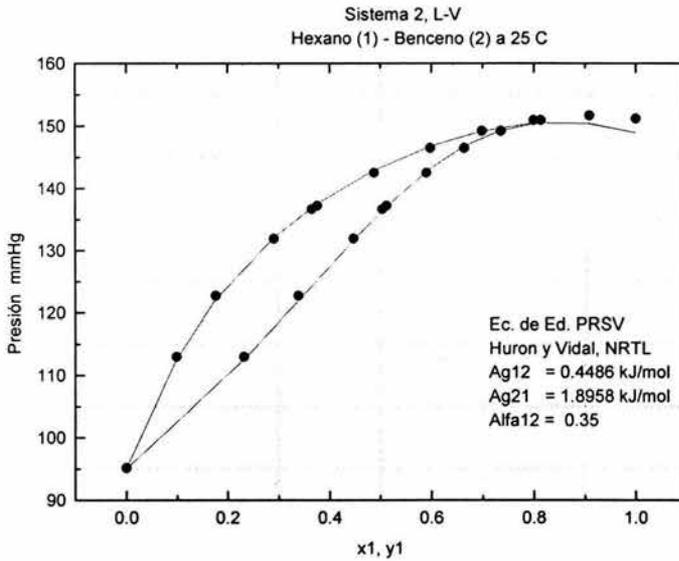


Fig. 5.16 Liq-Vap, Hexano(1)–Benceno(2) con Huron y Vidal (NRTL),
● Experimental, — Calculado

Excepto por los datos experimentales localizados en la parte rica en hexano, la regla de mezclado ajusta con precisión aceptable el sistema.

Se hizo la corrida para el sistema utilizando los mismos datos experimentales pero con la regla de mezclado de *Sandoval y Col.* [85], esto con el fin de observar el comportamiento de dicha regla en la zona rica en hexano, al parecer es una zona difícil de predecir ya que no obstante de haber logrado mejor exactitud en el punto experimental $P = 150.90$ mm Hg, $x_1 = 0.7996$, $y_1 =$

0.8138, el ajuste no mejoró en los dos últimos puntos como se puede observar en la figura (5.17). No obstante todo lo anterior, *Sandoval y Col.* [86] resulta ser muy aceptable para esta mezcla binaria.

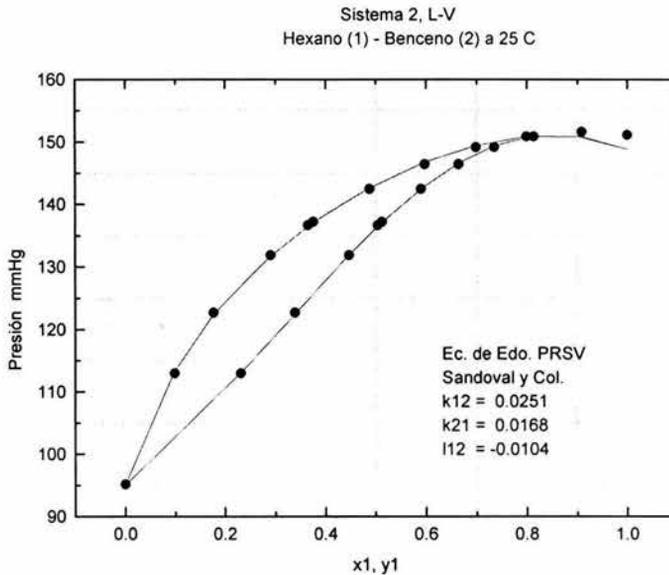


Fig. 5.17 Lq-Vap, Sistema Hexano(1)–Benceno(2) con Sandoval y Col.
● Experimental, — Calculado

En general se mejoró la exactitud de la predicción a lo largo de todo el sistema, por lo que la regla de *Sandoval y Col.* [85] es mas recomendable que *Huron y Vidal* [60] con NRTL para este sistema.

Los resultados se pueden observar en la siguiente tabla para las diferentes reglas de mezclado probadas para esta mezcla.

Hexano(1)-Benceno(2), L-V								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Huron-Vidal, NRTL	12	5	0.4486	1.8958	-----	0.35	8.9032	0.8903
Sandoval-Col.	12	5	0.0251	0.0168	-0.0104	-----	7.0785	0.7865
Wong-Sandler, Wilson	12	7	2.9475	3.1773	-0.3301	-----	7.2870	0.8097
Mathias-Klotz-Prausnitz	12	4	0.0204	0.0121	-----	-----	8.7708	0.8771
Kurihara-Tochigi, NRTL	12	6	1.0267	-0.2140	-----	0.35	8.5588	0.8559
Wong-Sandler, NRTL	12	6	4.5451	6.6061	-0.8426	0.35	7.1966	0.7996

Fig. 5.17A Lq-Vap, Sistema Hexano(1)–Benceno(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

2. Benceno (1) – N-Heptano (2)

Para el equilibrio líquido-vapor:

Los datos experimentales pertenecen a *Werner G. y Col.* [75]. En esta ocasión se ha utilizado la regla de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82] dos parámetros.

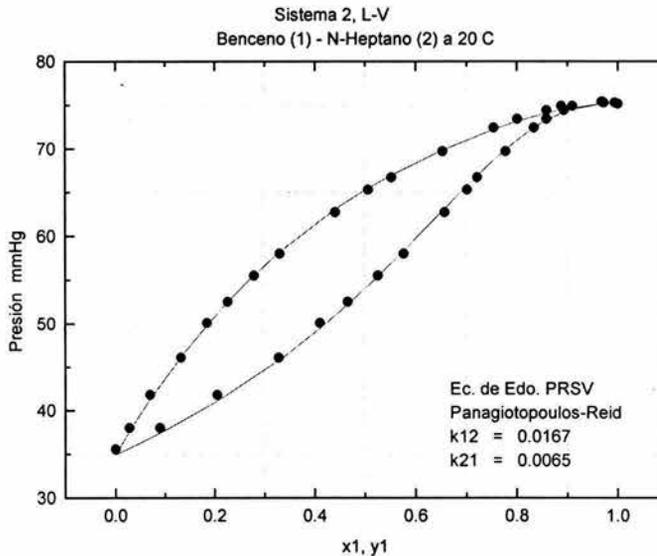


Fig. 5.18 Liq-Vap, Sistema Benceno(1)-N-Heptano(2) con Panagiotopoulos-Reid (NRTL)
● Experimental, — Calculado

La regla de *Panagiotopoulos-Reid* [82] ajusta con precisión los datos experimentales, a diferencia de la mezcla anterior la mayor desviación se da en la parte inicial de la curva, es decir, la zona rica en n-heptano. Probando con otras reglas de mezclado para el sistema ya no parece tan “dócil” como se esperaba, el sistema presenta dificultades para las reglas basados en modelos de energías en exceso. Observar a continuación lo que ocurre con la siguiente regla de mezclado.

En la figura (5.19) se muestra la siguiente corrida utilizando *Wong-Sandler* [84] con Wilson, en esta ocasión no se logró la convergencia, como se puede observar los valores calculados están muy distantes de los valores experimentales.

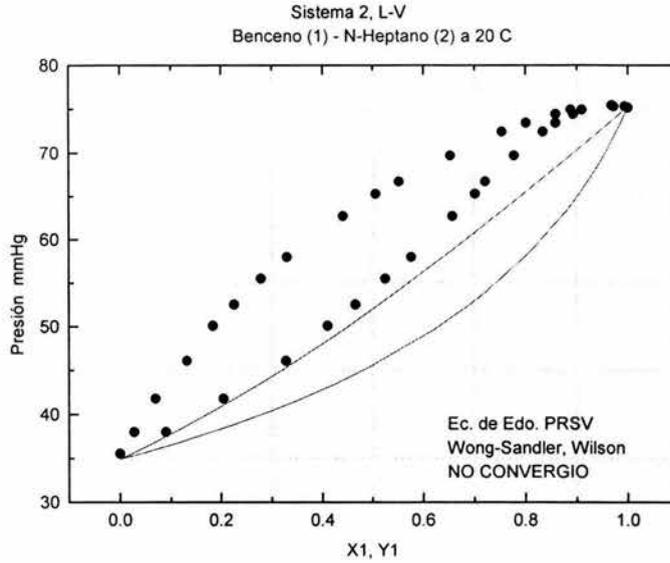


Fig. 5.19 Liq-Vap, Sistema Benceno(1)-N-Heptano(2) con Wong-Sandler (Wilson), ● Experimental, — Calculado

No obstante se probaron distintos estimados iniciales para los parámetros el sistema no logró converger con esta regla de mezclado, la cuál como sabemos, es una de las mas robustas para la predicción del equilibrio.

Benceno(1)-N-Heptano(2), L-V								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Panagiotopoulos-Reid	20	5	0.0167	0.0065	-----	-----	1.6717	0.0928
Huron-Vidal, Wilson	20	7	1.7729	0.9046	-----	-----	1.5733	0.0874
Huron-Vidal, NRTL	20	7	2.4004	0.1807	-----	0.35	1.9449	0.1081
Sandoval-Col.	20	4	0.0098	0.0224	-0.0099	-----	0.7698	0.0453
Kurihara-Tochigi, NRTL	20	16	-0.9695	1.8304	-----	0.35	1.3389	0.0744
Wong-Sandler, NRTL	20	7	7.4731	3.3574	-0.7239	0.35	0.7522	0.0442

Fig. 5.19A Liq-Vap, Sistema Benceno(1)-N-Heptano(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

La figura (5.19A) muestra claramente que *Sandoval y Col.* [85] es la regla de mezclado que mejor ajusta los datos experimentales aunque todas las reglas mostradas en la tabla arrojan resultados aceptable, no así para el caso de *Wong-Sandler* [84] con *Wilson* con la cuál no se pudo lograr el ajuste de los parámetros.

c. SISTEMA 3, PARAFÍNICOS-PARAFÍNICOS

1. Hexano (1) – N-Heptano (2)

Para el equilibrio líquido-vapor:

Los datos experimentales pertenecen a la publicación de *Smyth C.P. y Col.* [74]. Se utilizó la ecuación de estado de PRSV y la regla de mezclado de *Kurihara-Tochigi-Kojima* [86] con (NRTL). El sistema no presenta mayor problema para la regresión ya que como se puede observar en la figura (5.20) la curva de equilibrio tiene un comportamiento casi lineal, cabe mencionar que la convergencia se logró en la iteración número 10.

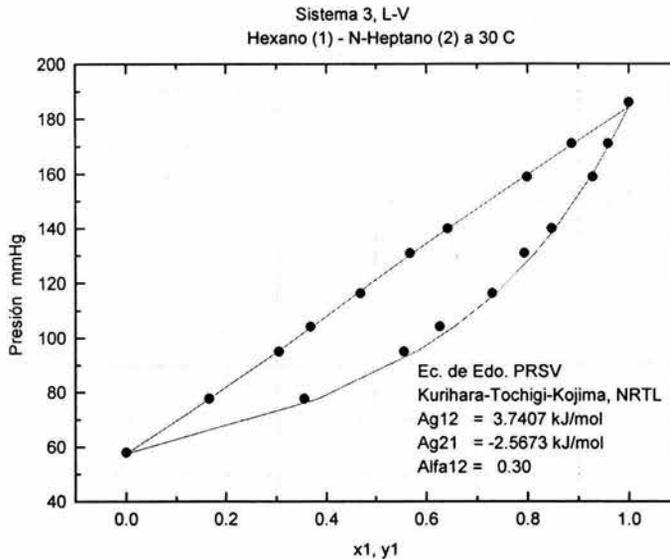


Fig. 5.20 Lq-Vap, Sistema Hexano(1)–N-Heptano(2) con Kurihara-Tochigi-Kojima, NRTL
● Experimental, — Calculado

Los puntos que muestran mayor dificultad para ser representados están localizados en la parte abombada de la fase vapor, la presencia de error aleatorio en esta zona se hace evidente, ninguna de las reglas de mezclado utilizadas ajustó bien en esta zona.

Como ya se ha mencionado anteriormente, no se logró mayor exactitud en la predicción de los datos experimentales, en este caso, con la regla de mezclado de *Huron y Vidal* [60] con *Wilson*, se presenta el mismo problema para los puntos intermedio de la fase vapor. La gráfica de equilibrio esta mostrada en la figura (5.21).

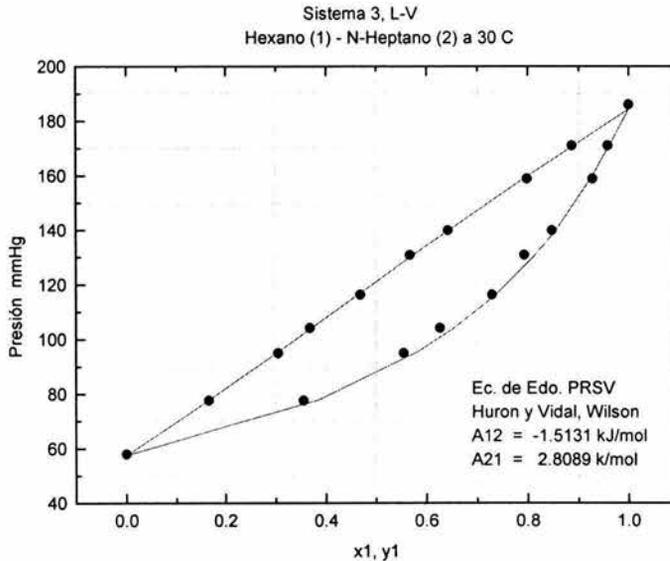


Fig. 5.21 Líq-Vap, Sistema Hexano(1)-N-Heptano(2) con Huron y Vidal (Wilson),
● Experimental, — Calculado

La convergencia se logró en la iteración número 10, se utilizaron los estimados iniciales de *Kurihara y Col.* [86] no se obtuvo mejora considerable con esta regla de mezclado.

Los resultados con diferentes reglas de mezclado se muestran a continuación:

Hexano(1)-N-Heptano(2), L-V								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Kurihara-Tochigi, NRTL	10	10	3.7407	-2.5673	-----	0.30	6.1485	0.7686
Kurihara-Tochigi, Wilson	NO SE LOGRÓ LA CONVERGENCIA							
Huron-Vidal, Wilson	10	8	-1.5131	2.8089	-----	-----	6.3507	0.7938
Huron Vidal, NRTL	10	10	3.7313	-2.5578	-----	0.30	6.1485	0.7686
Wong-Sandler, Wilson	10	10	-0.4532	2.3959	-0.1719	-----	6.1828	0.8833
Wong-Sandler, NRTL	10	15	3.9503	-2.6538	0.0103	0.30	6.1490	0.8784
Mathias-Klotz-Prausnitz	10	5	0.0040	-0.0057	-----	-----	6.2905	0.7863

Fig. 5.21A Líq-Vap, Sistema Hexano(1)-N-Heptano(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

d. SISTEMA 4, AGUA-COMPONENTES ORGÁNICOS

1. Benceno (1) – Agua (2)

Para el equilibrio líquido-líquido:

Para esta mezcla se tomaron datos de diferentes autores publicados en la *DECHEMA* página 341-349, Vol. 5. Los datos se tomaron a 25 °C y 760 mmHg. La figura (5.22A) muestra los resultados obtenidos con la regla de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82]. Como ya se ha mencionado en el equilibrio líquido-líquido, el valor de los estimados iniciales de los parámetros es importante para lograr la convergencia. Para el caso de *Panagiotopoulos-Reid* [82] el valor de los estimados iniciales con los cuales se obtuvo éxito fue de $k_{12} = -0.1$ kJ/mol y $k_{21} = 0.1$ kJ/mol. Notar el signo negativo en el valor inicial del primer parámetro. La figura (5.22) muestra los resultados con otras reglas de mezclado.

Benceno(1)-Agua(2), L-L								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
Panagiotopoulos-Reid	15	3	-0.1141	0.3474	-----	-----	4.0325	0.3102
Huron-Vidal, NRTL	15	6	16.1579	22.1590	-----	0.20	4.0325	0.3102
Wong-Sandler, Wilson	NO SE LOGRÓ LA CONVERGENCIA							
Mathias-Klotz-Prausnitz	15	3	0.3474	-0.1141	-----	----	4.0325	0.3102
Wong-Sandler, NRTL	NO SE LOGRÓ LA CONVERGENCIA							
van der Waals	15	7	1.6295	1.3393	-----	-----	4.0325	0.3102

Fig. 5.22 Líq-Líq, Sistema Benceno(1)–Agua(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

Para este sistema no se logró la convergencia con la mayoría de las reglas de mezclado propuestas en este trabajo.

ECUACION EDO. : PENG-ROBINSON SV
 REGLA DE MEZCLADO: PANAGIOTOPOULOS,REID 2 PARAMETROS

1SISTEMA :
 0(1)BENCENO
 0(2)WATER

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO
 IST= 0

REGRESION EN P,T,X,Y, ERROR EN T,X (P,Y FUNCL.ERROR)

1 SUMARIO DE LA REGRESION

0 3 ITERACIONES REQUERIDAS

OLA SUMA DE LOS RESIDUALES AL CUADRADO ES= 4.0325

OLA SUMA DE LOS RES. LLV AL CUADRADO ST(1)= 4.0325

OLA FLV(1)= .00000

OLA VARIANZA ESTIMADA GLOBAL ES = .31020

OPARAMETROS Y ESTIMADOS DE SUS DESVIACIONES ESTANDAR

P1 = -.1141 +/- .013

P2 = .3474 +/- .026

OMATRIZ COVARIANZA

0 .18018E-03 -.47840E-06

0 -.47840E-06 .68934E-03

OMATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION

0 1.0000 -.13575E-02

0 -.13575E-02 1.0000

IVALORES MEDIDOS, CALCULADOS, Y RESIDUALES (MED. - CALC.)

NO	PM	PC	PD	TM	TC	TD	X1M	X1C	X1D	Y1M	Y1C	Y1D
1	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0004	.0003	.0001	.9970	.9984	-.0014
2	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0003	.0003	.0000	.9994	.9984	-.0010
3	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0000	.0003	-.0003	.9968	.9984	-.0016
4	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0004	.0003	.0001	1.0000	.9984	.0016

5	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0004	.0003	.0002	.9974	.9984	-.0010
6	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0004	.0003	.0002	1.0000	.9984	.0016
7	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0004	.0003	.0001	1.0000	.9984	.0016
8	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0004	.0003	.0002	1.0000	.9984	.0016
9	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0000	.0003	-.0003	.9973	.9984	-.0011
10	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0004	.0003	.0001	1.0000	.9984	.0016
11	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0000	.0003	-.0003	.9972	.9984	-.0012
12	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0000	.0003	.0003	.9969	.9984	-.0015
13	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0000	.0003	-.0003	.9968	.9984	-.0016
14	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0004	.0003	.0001	.9970	.9984	-.0014
15	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.0004	.0003	.0001	1.0000	.9984	.0016
0 RAZIZ CUADRADA DE LA DESVIACION PROMEDIO											
			.000			.000		.0002			.0014

Fig. 5.22A, Tabla de resultados Benceno(1) - Agua(2), Líquido-Líquido

2. N-Heptano (1) – Agua (2)

Para el equilibrio líquido-líquido:

Para esta mezcla también se tomaron datos de diferentes autores publicados en la *DECHEMA* página 471, Vol. 5. Los datos se tomaron a 25 °C y 760 mmHg. La fig. (5.23A) muestra los resultados obtenidos con la regla de mezclado de *van der Waals* dos parámetros. La fig. (5.23) muestra los resultados con diferentes reglas de mezclado.

N-Heptano(1)-Agua(2), L-L								
Regla	No. Datos Exp.	No. Iter.	P1	P2	P3	α_{12}	SSQ	σ^2 Estim. Global
van der Waals	6	10	2.9572	2.1049	-----	-----	0.0686	0.0171
Huron-Vidal, Wilson			NO SE LOGRÓ LA CONVERGENCIA.					
Wong-Sandler, Wilson								
Wong-Sandler, NRTL								

Fig. 5.23 Líq-Líquido, Sistema N-Heptano(1)–Agua(2) resumen de resultados con diferentes reglas de mezclado

Para este sistema no se logró la convergencia con la mayoría de las reglas de mezclado propuestas en este trabajo.

hept-agua

ECUACION EDO. : PENG-ROBINSON SV
REGLA DE MEZCLADO : VAN DER WAALS 2 PARAMETROS

1SISTEMA :
0(1)HEPTANO
0(2)WATER

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO

IST= 0
REGRESION EN P,T,X,Y, ERROR EN T,X (P,Y FUNCL.ERROR)

1 SUMARIO DE LA REGRESION

010ITERACIONES REQUERIDAS

OLA SUMA DE LOS RESIDUALES AL CUADRADO ES= .68586E-01

OLA SUMA DE LOS RES. LLV AL CUADRADO ST(1)= .68586E-01

OLA FLV(1)=, .00000

OLA VARIANZA ESTIMADA GLOBAL ES = .17146E-01

OPARAMETROS Y ESTIMADOS DE SUS DESVIACIONES ESTANDAR

P1 = 2.9572 +/- 8.493

P2 = 2.1048 +/- 7.264

OMATRIZ COVARIANZA

0 72.139 61.693
0 61.693 52.762

OMATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION

0 1.0000 .99998
0 .99998 1.0000

IVALORES MEDIDOS, CALCULADOS, Y RESIDUALES (MED. - CALC.)

NO	PM	PC	PD	TM	TC	TD	X1M	X1C	X1D	Y1M	Y1C	Y1D
1	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0000	.0000	.0000	.9993	.9996	-.0003
2	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0000	.0000	.0000	.9992	.9996	-.0004
3	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0000	.0000	.0000	1.0000	.9996	-.0004
4	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	.000	.0000	.0000	.0000	.9995	.9996	-.0001

5	760.000	760.000	.000	25.000	25.000	hept-agua	.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	.9996	.0004
6	760.000	760.000	.000	25.000	25.000		.000	.0000	.0000	.0000	.9995	.9996	.0000
0	RAIZ CUADRADA DE LA DESVIACION PROMEDIO												
			.000				.000			.0000			.0003

Fig. 5.23A, Tabla de resultados Heptano(1) - Agua(2), Líquido-Líquido

3. Acetona (1) – Agua (2)

Para el equilibrio líquido-vapor:

Los datos experimentales fueron tomados de la DECHEMA Vol. 1, parte 1a "Aqueous-Organic Systems", los parámetros fueron ajustados a diferentes temperaturas, en cada gráfica se muestran los parámetros calculados. Los datos experimentales a 100 °C presentaron inconsistencia, presencia de error aleatorio en varios puntos. La figura (5.24) muestra los resultados.

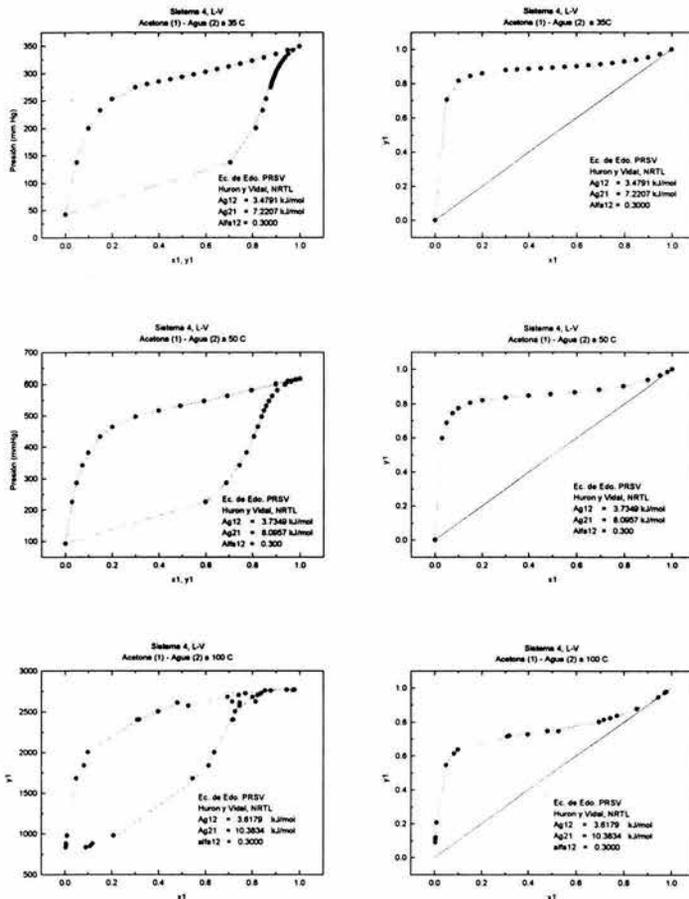


Fig. 5.24 Liq-Vap, Sistema Acetona(1)-Agua(2) con Huron y Vidal (NRTL),
 ● Experimental, — Calculado

Conclusiones

ANÁLISIS DE RESULTADOS

1. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del presente trabajo se ha logrado comprender que en la mayoría de las situaciones donde se busca un valor no experimental de una propiedad termodinámica, es necesario predecirla o estimarla. La “estimación” y la “predicción” se utilizan como si fueran sinónimos, aunque éste último término implica que el resultado solo es aproximadamente correcto, mientras que por otro lado los estimados pueden estar basados en la teoría, en correlaciones de valores experimentales, en la combinación de los dos. Los científicos y los ingenieros están cada vez mas preocupados por obtener mejores resultados en el cálculo de propiedades de gases y de líquidos. El ingeniero químico o ingeniero de proceso, en particular, encuentra que el conocimiento de las propiedades de los fluidos se utiliza esencial para el diseño de una gran variedad de equipos industriales.

Se ha entendido que no obstante, de que las propiedades físicas de cualquier sustancia dependen directamente de la naturaleza de las moléculas de las cuales esta formada, se requiere desarrollar las herramientas o modelos generalizados para tratar las propiedades físicas de los fluidos y que esto es posible si se utiliza la información que proporcionan los datos experimentales.

Los datos experimentales juegan un papel importante en la obtención de los parámetros, dichos datos pueden ser obtenidos de la publicación *Dechema*, en esta publicación regularmente aparece mas de un juego de datos experimentales para un solo tipo de equilibrio, es decir, se debe tener especial cuidado a la hora de seleccionar los datos experimentales, esto se puede hacer comparando los errores reportados junto con cada juego de datos experimentales.

2. OBSERVACIONES AL MÉTODO DE MÁXIMA VEROSIMILITUD

Se puede decir que el método propuesto aquí puede ser utilizado cuando existen dos restricciones o en todo caso cuando existe una sola restricción. No obstante la aproximación, aquí se presentan dos variables en término de las variables restantes y de parámetros. El procedimiento que se ha desarrollado no trata covarianzas cero, sin embargo, ésta no es una limitación restrictiva debido en la mayoría de los casos a que estas covarianzas son cero o no pueden ser estimadas de ninguna forma razonable, el método ha sido modificado con procedimientos de paso limitante, proporcionando una convergencia superior al método de *Britt y Luecke* [12].

Como ya se ha mencionado el método esta basado en el principio de máxima verosimilitud, converge rápidamente para casi cualquier estimado inicial de los parámetros, sobre todo en el equilibrio L-V. La rápida convergencia se debe en parte a la semejanza con el método de iteración de *Gauss-Newton* y en parte a la aplicación exitosa del procedimiento de paso-limitante.

Además de los mejores estimados para los parámetros, el procedimiento produce información útil en el análisis tanto del modelo como de los datos experimentales. Parte de esta información adicional se obtiene de la matriz varianza-covarianza de los parámetros estimados. Esta matriz proporciona un estimado de las incertidumbres en los parámetros estimados, las cuáles pueden ser utilizadas para determinar la significancia de los parámetros o para estimar incertidumbres en las propiedades calculadas utilizando dichos parámetros. Tal información es importante para los ingenieros en la elección del modelo mas apropiado que se utilizará en los cálculos de diseño y en la estimación de las incertidumbres en dichos cálculos.

Información adicional es obtenida en la forma de estimados de los valores verdaderos de todas las variables medidas. Las desviaciones de las variables medidas con respecto a los estimados de los valores verdaderos son llamadas residuales, residuales que son útiles para la comparación de diferentes modelos, detección de puntos malos de los datos experimentales, para la discriminación entre el error sistemático y para la detectar la carencia de ajuste del modelo utilizado.

Los residuales obtenidos en el proceso de estimación graficados contra otras variables del sistema, pueden ayudar a determinar que también el modelo representa los datos. La interpretación y uso de esta información adicional derivada del equilibrio líquido-vapor ya ha sido discutida por *Fabries y Renon* [13] y por *Anderson y Col.* [76].

Se puede decir que el principio de máxima verosimilitud provee un criterio muy versátil y poderoso para la estimación de parámetros a partir de datos experimentales. Este método esta basado en consideraciones estadísticas bien estructuradas y permite la aplicación directa de pruebas estadísticas en la evaluación de resultados del proceso de la estimación de parámetros. El criterio es generalmente aplicable a una gran variedad de tareas en la reducción de datos.

3. COMPARACIÓN CON OTROS MÉTODOS

El algoritmo propuesto por *Powell y Macdonald* [11] es de alguna manera diferente en naturaleza al algoritmo desarrollado en el presente trabajo. El propuesto por *Powell y Macdonald* [11] es del tipo *Newton-Raphson* y por lo tanto requiere del cálculo de segundas derivadas de la función criterio, además de que es capaz de tratar sistemas con una sola restricción y como en el caso de *Britt y Luecke* [12], no puede ser fácilmente modificado con el procedimiento de paso limitante, por lo tanto este método tiene problemas de convergencia a menos de que el estimado inicial de los parámetros sea suficientemente "bueno". Para superar este problema, ellos también utilizan el método de *Demming* [6] para obtener estimados iniciales y poder utilizar de manera eficiente sus algoritmos.

Recientemente, *Fabries y Renon* [13] desarrollaron un método para la estimación de parámetros en ecuaciones que representan los datos del equilibrio líquido-vapor, sin

embargo, su método no está directamente basado en la satisfacción del criterio de *Demming* [6] como lo estableció *Britt y Luecke* [12] y *Southwell* [9], la convergencia simultánea en los parámetros y valores verdaderos de las variables medidas es necesaria para satisfacer este criterio. Por otro lado, *Fabries y Renon* [13] primero determinan los parámetros óptimos y las varianzas de las variables medidas minimizando una función residual basada en la diferencia entre fugacidades y/o coeficientes de actividad medidos y calculados. Una vez que los parámetros y varianzas han sido estimados, ellos calculan los estimados de los valores verdaderos de las variables medidas de cada experimento minimizando los residuales para cada experimento, separadamente. El método de *Peneloux y Col.* [14], tiene bases similares al método de *Fabries y Renon* [13].

El método de *Baker* [49] por otro lado, utiliza solamente los datos de P - T - x y asume que las mediciones de T y x están libres de error.

Los parámetros obtenidos por estos métodos pueden ser evaluados en las bases de la diferencia promedio absoluta de las fugacidades calculadas (sobre todas las mediciones y ambos componentes) entre las fases líquido y vapor.

4. OBSERVACIONES AL DESEMPEÑO DE LAS REGLAS DE MEZCLADO

Como es sabido, existe una gran variedad de reglas de mezclado que pueden ser utilizadas con ecuaciones de estado cúbicas. Estas reglas de mezclado por lo general calculan los parámetros a y b de acuerdo a las reglas de mezclado un-fluido para dichas ecuaciones de estado y la única diferencia entre ellas es la regla de combinación que determina como calcular los coeficientes a_{ij} y b_{ij} . Sin embargo, se debe aclarar que un ejemplo contrario es la regla de mezclado de *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83], la cuál no puede ser escrita en los términos de las reglas de mezclado de *van der Waals* un fluido, ecuaciones (1.3.1 y 1.3.2). La práctica dice que con el fin de minimizar cualquier confusión, el término "regla de mezclado" se utiliza en vez del término "regla de combinación".

Algunas reglas de mezclado ofrecen tres parámetros de interacción binarios que deben ser ajustados y otras que ofrecen solo dos parámetros ajustables por sistema binario, es el caso de las reglas de mezclado cuadráticas. Como es sabido un parámetro de interacción se utiliza para ajustar el parámetro de la mezcla b mientras que el otro parámetro se utiliza para ajustar el parámetro de la mezcla a .

Cabe hacer notar que las reglas de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82] y de *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83] sufren el síndrome de *Michelsen-Kistenmacher* [87], estas reglas de mezclado producen diferentes resultados si $\lambda \neq 0$ y la fracción mol x_i de uno de los componentes es arbitrariamente dividida en dos fracciones mol x_i' y x_i'' con $x_i' + x_i'' = x_i$. No se recomienda la utilización de estas reglas debido a que esta desventaja teórica está fuertemente correlacionada a la imposibilidad de representar sistemas reales como ha sido mostrado por *Mathias y Col.* Se

recomienda la utilización de la regla de mezclado de *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83], esta regla no sufre de este problema, aunque es idéntica a la mayoría de las reglas de mezclado para sistemas binarios. La regla de mezclado de *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83] reproduce dependencia cuadrática del segundo coeficiente virial soportado correctamente por la teoría.

Reglas de mezclado cuadráticas

La regla de mezclado cuadrática, es la única regla de mezclado que ofrece un máximo de dos parámetros binarios de interacción por sistema binario, pero solamente uno es utilizado para ajustar el parámetro a . Algunas otras reglas utilizadas en este trabajo, como ya hemos visto, utilizan un máximo de tres parámetros binarios ajustables, de donde solamente dos son utilizados para ajustar el parámetro a . Esas reglas de mezclado normalmente se pueden reducir a reglas de mezclado cuadráticas, si el tercer parámetro α no se utiliza, por ejemplo, que su valor sea fijado en cero. Frecuentemente la regla de mezclado cuadrática es suficiente para interpretar la correlación de equilibrio en sistemas que no contienen interacciones específicas. Casi siempre, se elimina el segundo parámetro de interacción l_{ij} , fijando todas $l = 0$.

Huron y Vidal con NRTL, con Wilson

Como se sabe, *Huron y Vidal* [60] propusieron una regla de mezclado que utiliza modelos basados en energía de *Gibbs* en exceso, regla de mezclado que tiene la gran ventaja de manejar tres parámetros pero solamente dos ajustables, el valor del tercer parámetro α_{12} normalmente se fija entre 0.2 y 0.35, este último permite hacer mejores aproximaciones a los valores verdaderos. Su desempeño en el equilibrio L-V en general es muy bueno, se encontró que tiene algunos problemas en zonas cerca del punto azeótropico con mezclas formadas por componentes polares. Este problema lo resuelve *Wong-Sandler* [84] NRTL con cuatro parámetros. Para el equilibrio L-L no resulta tan eficiente, en los casos aquí estudiados no arrojó buenos resultados o al menos no mejoró los resultados obtenidos con otras reglas de mezclado más sencillas como la de *Panagiotopoulos y Reid* [82]. Para el equilibrio L-L, en la mayoría de los casos no se logró la convergencia debido a la alta dependencia de los estimados iniciales. El problema de los estimados iniciales se puede resolver fijando el valor de un parámetro y ajustando el valor del otro parámetro, tomando el resultado como el valor inicial para encontrar los valores verdaderos.

No obstante los resultados obtenidos en el presente trabajo, *Huron y Vidal* [60] es una regla recomendable para mezclas con comportamiento no ideal, tanto para el equilibrio L-L como para el equilibrio L-V.

Wong-Sandler con NRTL, con Wilson

Regla de mezclado con desempeño parecido a *Huron y Vidal* [60], trabaja bien con mezclas no ideales tanto para el equilibrio L-V como L-L, sobre todo si se utiliza NRTL con cuatro parámetros ajustables, la desventaja radica, como ya se ha mencionado, en la asignación de los estimados iniciales de los parámetros, recordando que el ajuste se complica en el equilibrio L-L.

Panagiotopoulos y Reid

Panagiotopoulos y Reid [82] fueron los primeros en utilizar dos parámetros de interacción binarios por sistema binario, con el fin de afinar el parámetro a . En la mayoría de los casos, los parámetros l_{ij} se igualan a cero, debido a que el uso de k_{ij} y α_{ij} permiten hacer excelentes predicciones de equilibrio de fases para sistemas binarios áltamente no lineales. El uso de los dos parámetros k_{ij} y α_{ij} permite tener una regla de mezclado más poderosa que usar los parámetros k_{ij} y l_{ij} de la regla de mezclado cuadrática. Si todas las α se fijan igual a cero, se obtiene de nuevo la regla de mezclado cuadrática. Regla muy eficiente para describir tanto el equilibrio L-V como el equilibrio L-L. Esta regla de mezclado arrojó buenos resultados para el equilibrio L-V en sistemas donde no se presenta punto azeótropico muy pronunciado. De acuerdo a lo observado en este trabajo, se puede decir que esta regla no tiene buena aproximación en el punto azeótropico para el equilibrio L-V. Hablando del equilibrio L-L, la regla de mezclado de *Panagiotopoulos y Reid* [82] no decepciona, para los sistemas aquí estudiados los resultados fueron buenos, en algunos casos tiene mejor desempeño que las reglas de mezclado que utilizan energía de *Gibbs* en exceso. Esta regla se recomienda como una primera opción cuando no se tiene idea del valor numérico de los parámetros.

Mathias-Klotz-Prausnitz

Mathias-Klotz-Prausnitz [83], es una regla de mezclado que en algunos casos funciona mejor que reglas de mezclado que utilizan modelos de energía de *Gibbs* en exceso, los resultados para el equilibrio L-V en general son muy buenos requiriendo de muy pocas iteraciones para ajustar los parámetros, debemos de mencionar que el error arrojado para el equilibrio L-V en mezclas con componentes polares es significativo, sobre todo cerca del punto azeótropico para mezclas que presentan esta característica. Para el equilibrio L-L la demanda de iteraciones es poca y su desempeño es muy eficiente, el error es aceptable aun para mezclas polares.

La regla de mezclado de *Mathias y Col.* [83] no sufre del síndrome de *Michelsen-Kistenmacher* [87]. Esta regla de mezclado produce los mismos resultados si la fracción mol x_i de un componente es arbitrariamente dividida en dos fracciones mol x_i' y x_i'' con $x_i' + x_i'' = x_i$. Esta ventaja teórica está fuertemente correlacionada con la

habilidad de modelar sistemas reales con componentes similares, por ejemplo benceno y ciclohexano. Vale la pena hacer notar que esta regla de mezclado es idéntica a la regla de mezclado de *Panagiotopoulos-Reid* [82] para sistemas binarios, por lo que parámetros de interacción binarios ajustados para sistemas binarios publicados en la literatura, pueden ser utilizados en esta regla de mezclado, sin necesidad de optimizar los parámetros de nuevo.

5. OBSERVACIONES AL AJUSTE DE PARÁMETROS

En el equilibrio Líquido-Vapor

La convergencia se logró con la mayoría de las reglas de mezclado utilizadas, se utilizó mucho *Huron-Vidal* [60] NRTL o *Wong-Sandler* [84] con NRTL, estas dos reglas trabajan muy bien, en general se requieren de 5 a 10 iteraciones para lograr la convergencia, como ya se ha dicho anteriormente; la zona cercana al punto azeotrópico es la más difícil de predecir, no obstante se logra la convergencia aunque en el caso de *Huron-Vidal* [60] el error es considerable. El problema de convergencia para este tipo de equilibrio en la mayoría de los casos, no depende de los estimados iniciales, se trabajó con mezclas conteniendo componentes polares y se observó que el problema de la convergencia con cualquier regla es casi nulo. El error obtenido utilizando las diferentes reglas de mezclado es aceptable.

En el equilibrio Líquido-Líquido

Los cálculos de separación del equilibrio líquido-líquido son superficialmente similares a los cálculos de flash isotérmico del equilibrio líquido-vapor, de hecho estos cálculos también utilizan una función objetivo para α (o V/F) en la iteración de paso limitante de *Newton-Raphson*, sin embargo, debido a la dependencia tan fuerte de las relaciones de equilibrio en la composición de las fases, los cálculos descritos para procesos de flash isotérmico pueden converger de manera muy lenta, especialmente cerca del punto crítico, algunas veces se requieren 50 o más iteraciones. Se debe dejar en claro que en este trabajo se encontró que la convergencia para el equilibrio L-L tiene una alta dependencia del estimado inicial de cada parámetro. Como ya se ha dicho, una forma de elegir buenos estimados es fijar el valor de un parámetro y calcular el otro valor utilizando las mismas rutinas.

En este tipo de equilibrio, se puede observar repetidamente que las variables de baja convergencia, siguiendo el procedimiento de flash isotérmico, son las fracciones mol de los dos componentes que hacen de solvente en las fases líquidas conjugadas. Además, se ha encontrado que las fracciones mol de estos componentes, siguen rigurosamente relaciones lineales con ciertas medidas de desviación con respecto al

equilibrio, tales como diferencias en la fugacidad de los componentes en el extracto y en el refinado.

La convergencia es fuertemente afectada por la distancia entre la composición de alimentación y cualquier región de punto crítico. Para cálculos que producen fases conjugadas removidas o alejadas del punto crítico, o donde no existe punto crítico (sistemas tipo II), la convergencia se logra normalmente en la sexta u octava iteración.

Cuando la composición de la alimentación de aproxima al punto crítico, la velocidad de convergencia del procedimiento de calculo es marcadamente reducida, se requieren alrededor de 10 a 20 iteraciones, muy cerca del punto crítico, la convergencia puede ser extremadamente lenta, se requieren hasta 50 iteraciones para lograr la convergencia. Para este caso cuando el número de iteraciones es muy elevado el programa finaliza y retorna un letrero que dice "límite de iteraciones excedidas". La mayoría de las reglas de mezclado utilizadas en este trabajo presentan dificultades serias para lograr la convergencia, en muchos casos no se logra, es necesario afinar los valores de los estimados iniciales de los parámetros.

En el equilibrio Líquido-Líquido-Vapor

En el equilibrio L-L-V el trabajo de encontrar el mejor juego de parámetros es intenso, primeramente se deben optimizar los parámetros para los dos equilibrios por separado L-L y L-V con todos los problemas que presenta cada optimización, después es necesario generar la curva de los parámetros para cada equilibrio utilizando la técnica mencionada en el **Capítulo 5**, es decir, fijar un valor del parámetro P1 y calcular el valor del parámetro P2 o viceversa, esto depende de la tendencia que siga la curva descrita por los parámetros. Una vez teniendo las curvas de los parámetros que describen cada equilibrio se procede a obtener el mejor juego de parámetros L-L-V, es necesario fijar valores de cada parámetro y calcular el error arrojado si utilizamos los parámetros para predecir el equilibrio L-L y L-V, evidentemente el juego de parámetros que arroje el menor error será el mejor juego de parámetros. Muchas veces el cálculo de estas curvas resulta ser muy difícil, esto depende del tipo de regla de mezclado seleccionada para hacer el análisis.

6. ELECCIÓN DE LA REGLA DE MEZCLADO

En términos generales, se puede decir que no existe una regla de mezclado mejor que otra, cuándo usar una regla de mezclado depende del tipo de equilibrio y de las características de las moléculas que forman la mezcla. Por ejemplo, para equilibrios L-V de mezclas con moléculas no polares y que no formen puentes químicos se puede utilizar la regla de *van der Waals* dos parámetros con resultados aceptables. En mezclas mas complejas como hidrocarburos en agua o aromáticos en agua, la regla de mezclado de *Panagiotopoulos y Reid* [82] o *Mathias-Klotz-Prausnitz* [83] pueden

ajustar los parámetros con resultados también aceptables. Cabe recordar que para el equilibrio L-L, estas dos últimas reglas de mezclado permiten llegar a la convergencia rápidamente ya que no son tan sensibles al valor de los estimados iniciales de los parámetros. Las reglas de mezclado que utilizan energías en exceso presentan mayores dificultades para la convergencia en el equilibrio L-L, el esfuerzo es grande debido a la alta dependencia de los estimados iniciales y los resultados utilizando estas reglas no siempre resultan tan convincentes.

En los cálculos de diseño de procesos, no es necesario relacionar los datos con la incertidumbre experimental, la economía dicta que es preferible un número mínimo de parámetros ajustables con la mayor exactitud posible. Este compromiso entre “buen ajuste” y número de parámetros requiere un método para discriminar los modelos. Una forma es comparar las incertidumbres en los parámetros calculados, mientras que un método alternativo consiste en el estudio de los residuales para tendencias y errores excesivos cuando dichos residuales se grafican contra otras variables del sistema. Una forma más utilizada para comparación es obtenida de la suma de los residuales cuadrados dados por la ecuación de máxima verosimilitud (SSQ). Esta suma, cuando es dividida por el número de puntos de los datos menos el número de los grados de libertad, aproxima los errores de la varianza global. Esta es una medida del ajuste global de la ecuación a los datos. Así, dos modelos diferentes con el mismo número de parámetros ajustables producen diferentes valores para esta varianza cuando se ajusta para los mismos datos con los mismos errores estándar estimados en las variables medidas. Similarmente, el mismo modelo, ajustado a diferentes juegos de datos, produce diferentes valores para la varianza global. Las diferencias en estas varianzas son las bases para muchas pruebas estadísticas estándar para comparación de datos y modelos.

Anexo

LISTADO DEL PROGRAMA

PROGRAM PAAJUSTE
 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K-M,O-Z)
 IMPLICIT INTEGER (I-J,N)

C
 C*****C

C PROGRAMA PAAJUSTE (PRINCIPAL) CALCULA LOS PARAMETROS DE INTE- C
 C RACCION BINARIA A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO C
 C L-V Y L-L, UTILIZANDO ECUACIONES DE EDO. (PRSV,RKSM) Y REGLAS DE C
 C MEZCLADO APLICANDO LA TECNICA DEL PRINCIPIO DE MAXIMA VEROSIMI- C
 C LITUD C

C ITEQ= VARIABLE PARA ELEGIR EL TIPO DE EQUILIBRIO C
 C 1 - EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR C
 C 2 - EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO C
 C 3 - EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR C

C IRR = VARIABLE DE CONTROL INDICA ERROR EN LOS DATOS DE ENTRADAC
 C ON EN LA REGRESION C

C ISTOP= VARIABLE DE CONTROL PARA TERMINAR EL PROGRAMA C

C IKK = NUMERO DE VARIABLES INDEPENDIENTES C

C ILL = NUMERO DE PARAMETROS A SER AJUSTADOS DE ACUERDO A LA C
 C REGLA DE MEZCLADO C

C IST = VARIABLE PARA ELEGIR EL TIPO DE REGRESION C
 C 0 - REGRESION EN P-T-X-Y C
 C 1 - REGRESION EN P-T-X C
 C 2 - REGRESION EN P-Y C
 C 3 - REGRESION EN P C

C IPRT= CONTROL DE IMPRESION C

C ITMX= NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES C

C ILMV= CONTROL DE LAS VARIABLES EN LAS RESTRICCIONES C
 C 1 - RESTRICCIONES A SER POSITIVAS C
 C 2 - SIN RESTRICCIONES C

C ILMP= CONTROL DE LAS VARIABLES EN LOS PARAMETROS C
 C 1- EL CAMBIO MAXIMO ABSOLUTO ES LIMITADO AL VALOR DE C
 C PRCG C
 C 2- SIN RESTRICCIONES C

C NPBIN=NUMERO DE PARAMETROS A SER AJUSTADOS C

C IEQ = INDICADOR DEL TIPO DE ECUACION DE EDO. C
 C 1- PRSV C
 C 2- RKMS C

C ALST= CONTROLADOR DE CONVERGENCIA, NORMALMENTE = 1.0 C

C BETA= CONTROLADOR DE CONVERGENCIA, NORMALMENTE = 0.25 C

C PRCG= VALOR MAXIMO ABSOLUTO DE CAMBIOS EN LOS PARAMETROS C
 C CUANDO ILMP = 2, NORMALMENTE = 1000 C

C RP = CONTROL DE CONVERGENCIA , NORMALMENTE = 1.5 C

C SSTL= TOLERANCIA DE CONVERGENCIA, POR DEFAULT = 5.0E-4 C

C DP = VECTOR DE DIFERENCIA CENTRAL, INCREMENTOS PARA CALCULAR C
 C LAS DERIVADAS CON RESPECTO A LOS PARAMETROS C

C DX = VECTOR DE DIFERENCIA CENTRAL, INCREMENTOS PARA CALCULAR C
 C LAS DERIVADAS CON RESPECTO A LAS VARIABLES INDEPEN- C
 C DIENTES C

C DF = CRITERIO DE DIFERENCIA LLV C
 C C

C IRM = INDICADOR DEL TIPO DE REGLA DE MEZCLADO USADA C

- | | | | |
|---|--|--------------|---|
| C | 2. VAN DER WAALS | 1 PARAMETRO | C |
| C | 3. VAN DER WAALS | 2 PARAMETROS | C |
| C | 4. PANAGIOTOPOULOS Y REID | 2 PARAMETROS | C |
| C | 5. SANDOVAL Y COLABORADORES | 3 PARAMETROS | C |
| C | 6. MATHIAS, KLOTZ Y PRAUSNITZ | 2 PARAMETROS | C |
| C | 7. HURON, VIDAL (WILSON) | 2 PARAMETROS | C |
| C | 8. HURON, VIDAL (NRTL) | 3 PARAMETROS | C |
| C | 9. WONG, SANDLER (WILSON) | 3 PARAMETROS | C |
| C | 10. WONG SANDLER (NRTL) | 4 PARAMETROS | C |
| C | 11. KURIHARA, TOCHIGI, KOJIMA (WILSON) | 2 PARAMETROS | C |
| C | 12. KURIHARA, TOCHIGI, KOJIMA (NRTL) | 3 PARAMETROS | C |
| C | 13. HURON, VIDAL (UNIQUAC) | 2 PARAMETROS | C |
| C | 14. WONG SANDLER (UNIQUAC) | 3 PARAMETROS | C |
| C | 15. HURON VIDAL (HSM1) | 1 PARAMETRO | C |
| C | 16. WONG SANDLER (HSM1) | 2 PARAMETROS | C |

C*****C

COMMON /ALL/ NN,NPBIN,IKK,IPRT,IST,ITEQ,NML,NPBINL
 COMMON /RGRS/ SSTL,BETA,ITMX,RP,ILMV,ILMP,ALST,PRCG
 COMMON /VARIA2/ NC

```
COMMON /DIFF/ DP(5),DX(5)
COMMON /CONST3/ IEQ, IRM
COMMON /LLV/ ST(20), FLV(20)
COMMON /LLV1/ SSQLC
COMMON /LLV2/ SSQVC
EXTERNAL PRERB, FLASHL
```

```
C
WRITE(*,*) '*****'
WRITE(*,*) '****  PROGRAMA DE CALCULO DE PARAMETROS  ****'
WRITE(*,*) '**** DE INTERACCION BINARIOS PARA EQUILIBRIO ****'
WRITE(*,*) '**** LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR ****'
WRITE(*,*) '**** JOSE CARLOS MEDINA V. ****'
WRITE(*,*) '**** DR. ERIQUE BAZUA RUEDA ****'
WRITE(*,*) '**** M.C. FERNANDO BARRAGAN AROCHE ****'
WRITE(*,*) '**** GRUPO DE TERMODINAMICA APLICADA ****'
WRITE(*,*) '**** FACULTAD DE QUIMICA, UNAM ****'
WRITE(*,*) '*****'
```

```
C
ISTP=0
IKK=2
```

```
C
OPEN (5, FILE='M2/ACETONA-AGUA/LV/DMATHV2.TXT')
```

```
C
LEER LOS PARAMETROS DE CONTROL
```

```
C
READ (5,*) ITEQ
READ (5,*) IRM
READ (5,*) IST
READ (5,*) IPRT
READ (5,*) ITMX
READ (5,*) ILMV
READ (5,*) ILMP
READ (5,*) NPBIN
READ (5,*) IEQ
IF (ITEQ.EQ.0) ITEQ = 1
IF (IPRT.EQ.0) IPRT = 2
IF (ITMX.EQ.0) ITMX = 15
IF (IRM.EQ.0) IRM = 4
IF (ILMV.EQ.0) ILMV = 1
IF (ILMP.EQ.0) ILMP = 1
IF (IEQ.EQ.0) IEQ = 2
ITO = IST
```

```
C
DEFINIR EL NUMERO DE PARAMETROS A SER AJUSTADOS
```

```
C
IF (NPBIN.GT.0) GO TO 5
NPBIN = 2
IF (IRM.EQ.2.OR.IRM.EQ.15) NPBIN = 1
IF (IRM.EQ.5.OR.IRM.EQ.9.OR.IRM.EQ.12.OR.IRM.EQ.14)
1 NPBIN = 3
IF (IRM.EQ.10) NPBIN=4
5 CONTINUE
```

```
C
IF (ITEQ.EQ.3) THEN
NPBINL=NPBIN
NPBIN=NPBIN+NPBINL
ELSE
IF (ITEQ.EQ.1) THEN
NPBINL=0
ELSE
NPBINL=NPBIN
ENDIF
ENDIF
```

```
C
LEER CONTROLADORES DE LA REGRESION RESTANTES
```

```
C
READ (5,*) ALST
READ (5,*) BETA
READ (5,*) PRCG
READ (5,*) RP
READ (5,*) SSTL
IF (ALST.LT.1.E-9) ALST = 1.0
IF (BETA.LT.1.E-9) BETA = 0.25
```

```
IF (PRCG.LT.1.E-9) PRCG = 1000
IF (RP.LT.1.E-9) RP = 1.5
IF (SSTL.LT.1.E-9) SSTL = 5.E-7
```

```
FIJAR LOS TAMAÑOS DE PASO PARA CALCULAR LAS DERIVADAS CON
RESPECTO A LAS VARIABLES INDEPENDIENTES
```

```
DO 13 IK=1,IKK
READ (5,*) DX(IK)
13 CONTINUE
IF (DX(1).LT.1.E-9) DX(1) = 0.001 !X1L1,P
IF (DX(2).LT.1.E-9) DX(2) = 0.001 !X1L2,Y1
```

```
FIJAR LOS TAMAÑOS DE PASO PARA CALCULAR LAS DERIVADAS CON
RESPECTO A LOS PARAMETROS DE LA REGLA DE MEZCLADO QUE SE
VA A UTILIZAR
```

```
DO 16 IL=1,NPBIN
READ (5,*) DP(IL)
16 CONTINUE
IF (DP(1).GT.1.E-9) GO TO 15
DO 10 IL=1,NPBIN
10 DP(IL) = 0.0001
15 CONTINUE
```

```
READ (5,*) DF
READ (5,*) FLV(1)
```

```
IMPRIMIR LOS PARAMETROS DE CONTROL
```

```
WRITE (6,2001)
WRITE (6,2002) IKK, NPBIN, NPBINL, IRM, IST, IPRT, ITMX, ILMV,
```

```
1 ILMP
WRITE (6,2003) ALST, BETA, PRCG, RP, SSTL
WRITE (6,2004) (IK,DX(IK),IK=1,IKK)
WRITE (6,2005) (IL,DP(IL),IL=1,NPBIN)
```

```
20 CONTINUE
IRR = 0
IST = ITO
```

```
CARGAR DATOS DE COMPONENTE PURO
```

```
CALL PUREDATA (ISTP)
IF (ISTP.GT.0) GO TO 60
```

```
CARGAR DATOS DE EQUILIBRIO EXPERIMENTALES L-V Y/O L-L DESVIACIONES
ESTANDAR Y ESTIMADOS INICIALES DE LOS PARAMETROS
```

```
IF (ITEQ.EQ.3) THEN
CALL EXPDATLL (IRR)
CALL EXPDATLV (IRR)
IF (IRR.GT.0) GO TO 60
ELSE
IF (ITEQ.EQ.1) THEN
CALL EXPDATLV (IRR)
IF (IRR.GT.0) GO TO 60
ELSE
CALL EXPDATLL (IRR)
IF (IRR.GT.0) GO TO 60
END IF
END IF
```

```
INICIAR REGRESION E IMPRIMIR RESULTADOS
```

```
REGRESION L-L-V
```

```
IF (ITEQ.EQ.3) THEN
IF (DF.EQ.0.0) DF=0.3
FLV(1) = 0.0
CALL REGRESLL (IRR)
ST(1) = SSQLC + SSQVC
CALL OUTDATLL (IRR)
FLV(1) = 0.1
```

```

70 IF (FLV(1).LT.0.1.OR.FLV(1).EQ.0.9) THEN
  CALL REGRESLL (IRR)
  ST(1) = SSQLC + SSQVC
  CALL OUTDATLL (IRR)
  CALL REGRESLV (IRR)
  ST(1) = SSQLC + SSQVC
  CALL OUTDATLV (IRR)
  FLV(1) = FLV(1) + DF
  GOTO 70
ELSE
  FLV(1) = 1.0
  CALL REGRESLV (IRR)
  ST(1) = SSQLC + SSQVC
  CALL OUTDATLV (IRR)
  GOTO 80
END IF
ELSE
  C
  C
  C
  REGRESION L-V
  IF (ITEQ.EQ.1) THEN
  IF (FLV(1).EQ.0.0) FLV(1) = 1.0
  CALL REGRESLV (IRR)
  ST(1) = SSQLC + SSQVC
  CALL OUTDATLV (IRR)
  GOTO 20
ELSE
  C
  C
  C
  REGRESION L-L
  IF (FLV(1).EQ.0.0) FLV(1) = 0.0
  CALL REGRESLL(IRR)
  ST(1) = SSQLC + SSQVC
  CALL OUTDATLL (IRR)
  GOTO 20
END IF
END IF
C
80 CONTINUE
GOTO 20
C
60 STOP
C
2001 FORMAT (1H1,70HMAXIMA VEROSIMILITUD, ESTIMACION DE PARAMETOS A PAR
1TIR DE DATOS DE ELV//1X,53HLOS PARAMETROS DE CONTROL FUERON FIJADO
2S COMO SIGUE -/)
2002 FORMAT (1X,6HIKK =,I2/1X,6HILL =I2/1X,8HNPBINL =I2/1X, 5HIRM=,
1I2/1X,5HIST =,I2/1X,5HIPRT=,I2/1X,5HITMX=,
2I3/1X,6HILMV =I2/1X,6HILMP =,I2)
2003 FORMAT (1X,5HALST=,F7.2/1X,5HBETA=,F7.2/1X,5HPRCG=,F7.1/1X,
15HRP =,F7.2/1X,5HSSTL=,F7.5)
2004 FORMAT (/1X,48HDIFERENCIA-FINITA INCREMENTOS PARA LAS VARIABLES//
1 (1X,3HDX(,I2,2H)=,F6.4))
2005 FORMAT (/1X,49HDIFERENCIA-FINITA INCREMENTOS PARA LOS PARAMETROS//
1 (1X,3HDP(,I2,2H)=,F6.4))
END

```

Bibliografía

-
- [1] J.M. Prausnitz, T.F. Anderson, E.A. Greens
Computer Calculations For Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria
2nd. Ed., Prentice Hall, Inc (1980)
- [2] Eqfases
Rutinas para el calculo de equilibrio fisico
Dr. Bazúa Rueda Enrique, M. C. Barragán Aroche Fernando
Facultad de Química UNAM
- [3] Draper, N. R., and Smith,
Applied Regression Analysis,
Wiley, New York (1966)
- [4] Daniel, C., and F. S. Wood,
Fitting Equations to Data
Wiley Interscience, New York (1971)
- [5] Clifford, A. A.,
Multivariate Error Analysis,
Halsted Press, Division of John Wiley & Sons, Inc., New York (1973)
- [6] Demming, W. E.,
Statistical Adjustment of Data,
Wiley, New York (1943)
- [7] York P.,
Least Squares Fitting of a Straight Line
Ibid., 44, 1709 (1966)
- [8] Williamson J. H.,
Least Squares Fittings of a Straight Line
Can. J. Physics, 46, 1845 (1968)
- [9] Southwell, W. H.,
Fitting Experimental Data
J. Computational Physics, 4, 465 (1969)
- [10] O'Neil, M., I. G. Sinclair, and F. J. Smith,
Polynomial Curve Fitting When Abscissas and Ordinates are Both Subject to Error
Computer J., 12, 52 (1969)
- [11] Powell, P. R. and J. R. MacDonald,
A Rapidly Convergent Iterative Method for the Solution of the Generalized
Nonlinear Least Squares Problem
Computer J., 15, 148 (1972)

-
- [12] Britt, H. I., and R. H. Luecke,
The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models
Technometrics, 5, No. 2, 233 (1973)
- [13] Fabries J., and H. Renon,
Method of Evaluation and Reduction of Vapor-liquid Equilibrium Data of Binary Mixtures
AICHE J., 21, 735 (1975)
- [14] Peneloux, A., R. Deyrieux, E. Canals, and E. Neau,
The Maximum Likelihood Test and the Estimation of Experimental Inaccuracies: Application to Data Reduction for Vapor-Liquid Equilibrium,
J. de Chim. Phys., 73, 706 (1976)
- [15] Gauss, K. F.,
Theory of the Motion of the Heavenly Bodies Moving About the Sun in Conic Sections, 1809
Reprinted by Dover Publications, Inc., New York, 1963
- [16] Fisher R. A.,
On the Mathematical Foundations of Theoretical Statistics
Phil. Trans. Royal Soc. London, A222, 309 (1922)
- [17] J. Willard Gibbs
The Scientific Papers of J. Willard Gibbs
Vol. I, New York. Dover Publications Inc.
1961, PP 55-100
- [18] Lewis, G.N. and M. Randall,
Thermodynamics (rev. K.S. Pitzer and L. Brewer)
New York, McGraw Hill Book Company, 1961
- [19] Schneider. G.M.,
Pure Appl. Chem., 47, 227 (1976)
- [20] Chueh, P. L. and J.M. Prausnitz,
AICHE J., 13, 1099 (1967)
- [21] Hankinson, R. W., and G. H. Thomson,
AICHE J., 25, 653 (1979); 28, 671 (1982)
- [22] Soave, G.,
Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equations of state,
Chem. Eng. Sci., 27, 1197 – 1203 (1972)

-
- [23] Redlich, O., and Kwong, J. N. S.,
On thermodynamics of solutions V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions,
Chem. Rev., 44, 223 – 244 (1949)
- [24] Tsonopoulos, c. and Heidman, J. L.,
From Redlich-Kwong to the present,
Fluid Phase Eq., 24, 1 – 23 (1985)
- [25] Wilson, G. M.,
Vapor-liquid equilibria correlated by means of a modified Redlich-Kwong equation of state,
Adv. Cryogen. Eng., 9, 168 – 176 (1964)
- [26] Pitzer, K. S.
The volumetric and thermodynamic properties of fluids.
I. Theoretical basis and virial coefficients,
J. Am. Chem. Soc., 77, 3427 (1955)
- [27] Peng, D. Y., and Robinson D. B.,
A new two-constant equation of state,
Ind. Eng. Chem. Fund., 15, 59 – 64 (1976)
- [28] Mansoori, G. A.,
Mixing rules for cubic equations of state,
ACS Symp. Ser., 300, 314 – 330 (1986)
- [29] Legendre, A. M.
Nouvelles Methodes Pour la Détermination des Orbites des Comètes,
Paris, 1806
- [30] Draper, N. R. and Smith, H.,
Applied Regression Analysis,
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966
- [31] Box, G. E. P. and Jenkins, G. M.,
Time Series Analysis forecasting and control,
Holden-Day, Inc., San Francisco, 1970
- [32] Myers, R. H., Response Surface Methodology,
Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1971.
- [33] Bard, Y., Nonlinear Parameter Estimation,
Academic Press, New York, 1974

-
- [34] Sage, A. P. and Melsa, J. L.,
Estimation Theory with Applications to Communications and Control,
McGraw-Hill Book Co., New York, 1974
- [35] Sage A. P., Optimum systems Control,
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1968
- [36] Deutsch, R.,
Estimation Theory,
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965
- [37] Bryson, A. E., Jr. and Ho, Yu-Chi,
Applied Optimal Control Optimization, Estimation and Control,
Blaisdell Publishing Co., Waltham, Mass., 1969
- [38] Graupe, D.,
Identification of systems,
Van nostrand-Reinhold Co., New York, 1972
- [39] Mendel, J. M.,
Discrete Techniques of Parameter Estimation The Equation Error Formulation,
Marcel Dekker, Inc., New York, 1973
- [40] Kmenta, J.,
Elements of Econometrics,
The Mcmillan Co., New York, 1971
- [41] H.R. Null and D.A. Palmer
Predicting Phase Equilibria
Chemical Engineering Progress
Vol. 65, No. 9, 1969
- [42] Robert E. Treybal
Ternary Liquid Equilibria
Predicted From Binary Vapor-Liquid Data
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 36, No. 10, 1944
- [43] Harrison C. Carlson and Allan P. Colburn
Vapor-Liquid Equilibria of Non Ideal Solutions
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 34, No. 5

-
- [44] Henri Renon and J.M. Prausnitz
Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures
Aiche Journal
Vol. 14, No. 1, 1968
- [45] Henri Renon and J.M. Prausnitz
Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquids
I & EC Process Design and Development
Vol. 8, No.3 1969
- [46] Jorgen Mollerup
A Note on Excess Gibbs Energy Models, Equations of State and the Local Composition Concept
Fluid Phase Equilibria
Vol. 7, 121-138, 1981
- [47] Marco A. Satyro, Mark A. Trebble
On the Applicability of the Sandler-Wong Mixing Rules for the Calculation of Thermodynamic Excess Properties-VE, HE, SE,CPE
Fluid Phase Equilibria
Vol. 115, 135-164, 1996
- [48] Stryjek, R. And Vera, J. H.,
1986a. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures,
Can. J. Chem. Eng., 64: 323 - 333
- [49] Barker, J. A.,
Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements
Austral. J. Chem., 6, 207 (1953)
- [50] Kreyszig, E.,
Introductory Mathematical Statistics,
Wiley, New York (1970)
- [51] Cramér, H.,
Mathematical Methods of Statistics,
9 printing, Princeton Univ. Press., N. J. (1961)
- [52] Bard, Y. and L. Lapidus,
Kinetics Analysis by Digital Parameter Estimation
Catalysis Reviews, 2 No. 1, 67 (1968)

-
- [53] Morrison, D.F.,
Multivariate Statistical Methods,
McGraw-Hill, New York (1967)
- [54] Widder, D. V.,
Advanced Calculus,
2 ed., Prentice-Hall Englewood Cliffs, N. J. (1961)
- [55] Abrams, D. S.,
Thermodynamic Properties of Strongly Non-ideal Liquid Mixtures
Ph. D. thesis, Univ. Calif., Berkeley (1974)
- [56] Law, V. J., and R. V. Bailey,
A Method for the Determination of Approximate System Transfer Functions
Chem. Eng. Sci., 18, 189 (1963)
- [57] Brownlee, K. A.,
Statistical theory and Methodology in Science and Engineering,
2 ed., Wiley, New York (1965)
- [58] Crow, E. L., F. A. Davis, and M. W. Maxfield,
Statistics Manual,
Dover Publications, New York (1960)
- [59] Iguchi A.,
Kagaku Sochi 20, 66 (1978)
DECHEMA, Vol I, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", pp. 219
- [60] M. J. Huron and J. Vidal,
New Mixing Rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria
of strongly non-ideal mixtures,
Fluid Phase Equilibria, 3, 255 – 271 (1979)
- [61] D. S. H. Wong and S. I. Sandler,
A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state,
AIChE J., 38, 671 – 680 (1992)
- [62] Bruin, S., Prausnitz, J. M.,
Ind. Chem. Process Des. Dev., 10, 562 (1971)
- [63] Abrams, D.S., Prausnitz, J. M.,
AIChE J., 21, 116 (1975)
- [64] Van Ness, H. C., Byer, S. M., S. M. Gibbs, R. E.,
AIChE J., 19, 238 (1973)

-
- [65] Abbot, M. M., Van Ness, H. C.,
Fluid Phase Equilibria, 1, 3 (1977)
- [66] Tatsuhiko Ohta
Prediction of ternary phase equilibria by PRSV2 equation of state with NRTL mixing
rule
Fluid Phase Equilibria, 47 (1989) 1 - 15
- [67] Boublikova L., LU B.C.Y.
J. APPL. CHEM. 19,89 (1969)
DECHEMA, Vol I, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", pp. 465
- [68] Barbaudy M. J.,
REV. INST. FR. PET. AN. COMB. LIQ. 6, 228 (1931)
DECHEMA, Vol. I, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", pp. 175
- [69] DECHEMA, Vol. V, "Liquid-Liquid Equilibrium Binary Systems", pp. 341
- [70] Rothmund V.
Z. PHYS. CHEM. 26, 433 (1898)
DECHEMA, Vol. V, "Liquid-Liquid Equilibrium Binary Systems", pp. 93
- [71] Benedict M., Johnson C.A., Solomon E., Rubin L.C.
TRANS. AM. INST. CHEM. ENG. 41, 371 (1945)
DECHEMA, Vol. I, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", pp. 274
- [71A] Yasuda M., Kawade H., Katayama Y.,
KAKAKU KOYAKU RONBUNSHU 1, 172 (1975)
DECHEMA, Vol. I, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", pp. 244
- [72] DECHEMA, Vol. V, "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection", pp. 94
- [73] Harris K.R., Dunlop P. J.
J. CHEM. THERMODYN. 2, 805 (1970)
DECHEMA, Vol. I, "Vapor-Liquid Equilibrium Binary System", pp. 542
- [74] Smyth C.P., Engel E.W.
J. AMER. CHEM. SOC. 51, 2646 (1929)
DECHEMA, Vol. I, "Vapor-Liquid Equilibrium Binary System", pp. 605
- [74A] Bushmakin I.N., Kuchinskaya K.J.
Sintet. Kauchuk 5, 8 (1936)
DECHEMA, Vol. I, "Vapor-Liquid Equilibrium Binary System", pp. 245

-
- [74B] Hill A.E., Malisoff W.M.
J. AM. CHEM. SOC., 48 (1926) 918
DECHEMA, Vol. V, "Liquid-Liquid Equilibrium Binary Systems", pp. 236
- [75] Werner G., Schubert H.
J. PRAKT. CHEM. 31, 225 (1966)
DECHEMA, Vol. VII, "Vapor-Liquid Equilibrium Binary System", pp. 605
- [76] T.F. Anderson, D.S. Abrams and E. A. Greens
Evaluation Thermodynamic Models,
AIChE Journal Vol. 24 (1978), No. 1, Pag. 20-29
- [77] Bazúa Rueda Enrique
Notas del Curso de Equilibrio Físico
Facultad de Química UNAM, 1997
- [78] Reid R. C. J., Prausnitz, and B.E. Poling
The Properties of Gases and Liquids
4th. Ed. McGraw Hill, New York (1987)
- [79] V. Beck James J. Arnold Kenneth
Parameter Estimation In Engineering and Science
2nd. Ed., John Wiley & Sons (1997)
- [80] John M. Prausnitz, Rudiger N. Lichtenthaler, Edmundo Gomes de Acevedo
Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria,
3rd edition Prentice Hall PTR (2000)
- [81] Paul M. Mathias
A Versatile Phase Equilibrium Equation of State
Ing. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, No. 3 (1983), 385-391
- [82] A.Z. Panagiotopoulos and R.C. Reid
Multiphase high pressure equilibria in ternary aqueous systems
Fluid Phase Equilibria, 29 (1986) 525-534
- [83] P.M. Mathias, H.C. Klotz and J.M. Prausnitz
Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance
Fluid Phase Equilibria, 47 (1989), 189-237
- [84] D.S.H. Wong and S.I. Sandler

A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state
AIChE J., 38 (1992) 671-680

- [85] R. Sandoval, G. Wilczek-Vera and J.H. Vera
Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state
Fluid Phase Equilibria, 52 (1989) 119-126
- [86] K. Kurijara, K. Tochigi and K. Kojima
Mixing rule containing regular solution and residual excess free energy
J. Chem. Eng. Japan, 20 (1987) 227-231
- [87] M.L. Michelsen and H. Kistenmacher
On composition –dependent interaction coefficients
Fluid Phase Equilibria, 58 (1990) 229-230