

“PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR POR EL MÉTODO UNIFAC – DORTMUND PARA EL CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD MEDIANTE EL SOFTWARE ‘ELVIQ’”

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA

El equilibrio líquido – vapor tiene gran importancia en las operaciones de separación basadas en el principio de la diferencia relativa de volatilidades, como son evaporaciones flash, destilación, absorción, extracción, etc. El diseño de los equipos usados en estas operaciones requiere un conocimiento cuantitativo lo más exacto posible de las propiedades parciales de equilibrio de los componentes de una mezcla. Estas estimaciones se deben basar en datos experimentales confiables para la mezcla particular en estudio, a las condiciones de presión, temperatura y concentración que nos interesan. Pero dada la enorme cantidad de mezclas posibles que existen en la práctica, no siempre se pueden conseguir datos experimentales que cumplan con los requisitos de calidad, cantidad y rango de propiedades de estados necesarios.

Para poder conseguir datos confiables que puedan ser utilizados en el estudio de estos sistemas es indispensable analizar la estimación de la constante de equilibrio para mezclas multicomponentes, o lo que vale decir también, las propiedades directamente relacionadas para su cálculo, como son coeficientes de actividad, coeficientes de fugacidad y presiones de vapor.

Es por ello que se pretende elaborar un programa computacional que nos permita facilitar el cálculo de estos datos y así puedan ser utilizados en el estudio de estos sistemas para presiones bajas o moderadas (0 a 5 atm).

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

PROBLEMA GENERAL

¿Cómo predecir el equilibrio líquido – vapor creando un software que utilice en el cálculo de los coeficientes de actividad el modelo UNIFAC – DORTMUND?

SUB – PROBLEMAS

- a) ¿Cómo se podrá calcular el coeficiente de actividad por el método UNIFAC – DORTMUND?
- b) ¿Cómo se podrá calcular los coeficientes de fugacidad por las ecuaciones de Soave – Redlich – Kwong y Peng – Robinson?
- c) ¿Cómo se podrá generar cuando los sistemas sean binarios graficas de equilibrio que nos ilustren el comportamiento para sistemas isotérmicos e isobáricos?
- d) ¿Se podrá realizar pruebas de validación del programa comparando el resultado obtenido por el software y los reportados tanto en bibliografía como experimentalmente?

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

OBJETIVO GENERAL

Predecir el equilibrio líquido – vapor mediante el software “*ELVIQ*” utilizando el modelo UNIFAC – DORTMUND para el cálculo de los coeficientes de actividad.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- a) Calcular los coeficientes de actividad por el modelo de UNIFAC – DORTMUND.
- b) Calcular los coeficientes de fugacidad por la ecuación de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson.

- c) Generar, cuando los sistemas sean binarios, gráficas de equilibrio que nos ilustren el comportamiento para sistemas isotérmicos e isobáricos.
- d) Realizar pruebas de validación del programa comparando el resultado obtenido por el software y los reportados tanto en bibliografía como experimentalmente.

1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

- a) Es necesario tener en cuenta la gran cantidad de mezclas posibles que existen en la práctica, por lo que no siempre se pueden conseguir datos experimentales que puedan ser utilizados y que además se encuentren a las condiciones a la cual se desean.
- b) Para poder estimar el coeficiente de fugacidad, el campo de estudio es demasiado amplio que sería imposible incluir todos los criterios de selección posibles. Para este caso, sólo se han incluido dos ecuaciones (Soave – Redlich – Kwong y Peng – Robinson) de los muchos criterios existentes y además se ha dado preferencia a los métodos que tienen más exactitud y además que se puedan programar con relativa facilidad.
- c) Para poder estimar el coeficiente de actividad estamos escogiendo una modificación del método *UNIFAC*, pues la investigación se encamina hacia la aplicación del método *UNIFAC – DORTMUND* el cual es el aporte que deseamos brindar ya que no existen programas computacionales de fácil entendimiento que empleen este tipo de modelo debido a su complejidad y además también por que este modelo posee parámetros de interacción binaria importantes para el cálculo de sistemas en equilibrio líquido vapor.

1.4. ENUNCIADO DE LA HIPOTESIS.

“Se puede predecir el equilibrio líquido – vapor para sistemas multicomponentes de fases totalmente miscibles creando un software que

utilice, en el cálculo de los coeficientes de actividad, el modelo UNIFAC – DORTMUND”.

I. MARCO TEÓRICO

2.1. GENERALIDADES TERMODINÁMICAS

2.1.1. EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

Equilibrio entre Fases

Se desarrollan diferentes modelos para el cálculo de los coeficientes de actividad y de fugacidad que, finalmente, permitirán resolver el equilibrio para diferentes tipos de mezclas desde las ideales y no ideales.

Los datos de equilibrio entre fases son indispensables para el cálculo y diseño de los aparatos donde se desarrollan las operaciones donde está implicada la transferencia de masa entre ellas. Es enorme la cantidad y complejidad de sistemas que se pueden representar con las cuatro combinaciones de fases (líquido – gas, líquido – líquido, sólido – gas y sólido – líquido) que resultan prácticas desde el punto de vista de la transferencia de masa, por lo que muy esporádicamente encontramos los datos de equilibrios respectivos en la bibliografía.

Ante esto, sólo restan dos posibilidades:

- ✓ La obtención experimental de los datos de equilibrio.
- ✓ La predicción termodinámica de los mismos basándose en el mínimo número de datos experimentales sobre los componentes de la mezcla o sobre las distintas mezclas binarias que con ellos pueden formarse.

En el presente trabajo se optará por la segunda posibilidad, la cual, posteriormente, podremos comparar con datos experimentales también.

Condiciones Termodinámicas de Equilibrio.

Si consideramos un sistema cerrado a temperatura (**T**) y presión (**P**) constantes que consta de F fases (I, II, ..., F) y C componentes (1, 2, ..., C), cada una de las fases constituirá un sistema abierto, capaz de transferir componentes a sus vecinas y cambiar con ello de concentración y masa. Claro que, en el equilibrio completo del sistema global, estas transferencias y cambios no deben producirse.

Tomando en cuenta que la entalpía libre no sólo está en función de la presión (**P**) y la temperatura (**T**) sino también del número de moles de cada componente, finalmente, se deduce:

$$\begin{array}{c} \mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^F \\ \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\ \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^F \\ \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\ \mu_c^I = \mu_c^{II} = \dots = \mu_c^F \end{array}$$

Esto quiere decir que los potenciales químicos o energía libre de Gibbs molar de cualquier componente en todas las fases de un sistema cerrado a presión (**P**) y temperatura (**T**) constantes deben ser idénticos en el equilibrio. En otras palabras, para sistemas cerrados con dos fases, I y II, las condiciones termodinámicas de equilibrio son:

$$\begin{array}{l} T^I = T^{II} \\ P^I = P^{II} \\ \mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{para todos los componentes})^{(1)} \end{array}$$

Algunos procesos industriales importantes como destilación, absorción y extracción, trabajan con dos fases en contacto. Cuando las fases no están en equilibrio, existe transferencia de masa entre ellas; la

⁽¹⁾ MARCILLA GOMIS, A. Introducción a las Operaciones de Separación. Págs. 96 – 99.

rapidez de transferencia de cada componente es función de la desviación que presenta al sistema respecto al equilibrio y su tratamiento cuantitativo necesita el conocimiento de los estados de equilibrio (temperatura “T”, presión “P” y concentración “x, y”) del sistema. En la mayor parte de los procesos industriales las fases que coexisten son vapor y líquido, aunque también se encuentran sistemas líquido/líquido, vapor/sólido y líquido/sólido.

El equilibrio es una condición estática en la que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo; esto implica un balance de todos los potenciales que podrían causar un cambio. Cabe mencionar que a nivel microscópico el equilibrio se considera dinámico, ya que las moléculas están en constante movimiento. En la ingeniería aplicada, esta hipótesis de equilibrio se justifica cuando permite obtener resultados de precisión aceptable. Muchos sistemas experimentan cambios que no se pueden medir, incluso bajo la influencia de fuerzas impulsoras grandes, debido a una resistencia muy grande. Los potenciales químicos tienden a hacer que las sustancias reaccionen químicamente o que sean transferidas de una fase a otra.

En el equilibrio, todas las fuerzas se encuentran balanceadas. A menudo tiene que tratarse con sistemas que se encuentran en equilibrio parcial. En muchas aplicaciones de la termodinámica, las reacciones químicas no son de interés. Por ejemplo, una mezcla de hidrógeno y oxígeno, bajo condiciones ordinarias no está en equilibrio químico, debido a la fuerza impulsora tan grande necesaria para la formación de agua. En ausencia de reacciones químicas, este sistema bien puede estar en equilibrio térmico y mecánico, y los procesos puramente físicos pueden analizarse sin considerar las reacciones químicas posibles.

La regla de fases para sistemas no reactivos proviene de la aplicación de una regla de álgebra. El número de variables de la regla de fases deben especificarse arbitrariamente para fijar el estado del sistema al

equilibrio, se llama grados de libertad F , a la diferencia entre el número total de variables de la regla de fases y el número de ecuaciones independientes que se puede escribir para conectar esas variables.

Equilibrio Líquido – Vapor de Soluciones

El estudio del equilibrio vapor – líquido de soluciones hace referencia a las condiciones de equilibrio entre un líquido y el vapor en contacto con este líquido.

Para poder interpretar el equilibrio líquido – vapor de soluciones, resulta conveniente aplicar el principio conocido como “Regla de Fases de Gibbs” o, sencillamente, “Regla de Fases”. Esta se puede expresar por la siguiente relación:

$$\mathbf{F} = \mathbf{C} - \mathbf{P} + 2$$

Donde: \mathbf{C} = número de componentes del sistema

\mathbf{P} = número de fases presentes en el equilibrio

\mathbf{F} = número de grados de libertad

Una fase puede definirse como cualquier porción homogénea de un sistema limitado por una superficie y que pueda separarse de las otras porciones.

El número de grados de libertad se define como el número de variables independientes (temperatura, presión y concentraciones) que tienen que fijarse para definir por completo el sistema.

Aplicando la “Regla de Fases” para el caso de MEZCLAS BINARIAS:

- ✓ El número de componentes es igual a dos, donde A representa al componente más volátil mientras que B representa al componente menos volátil.

- ✓ Si los dos componentes líquidos son completamente miscibles, es decir que se disolverán en todas las proporciones para formar una solución homogénea, se tendrá una sola fase líquida.
- ✓ Siendo el número de fases presentes en el equilibrio igual a dos (1 fase líquida y 1 fase vapor).

Entonces el número de grados de libertad será:

$$F = 2 - 2 + 2 = 2 \text{ grados de libertad.}$$

Esto indica que para un sistema binario, donde los componentes en fase líquida son completamente miscibles, deben fijarse dos variables para definir completamente el sistema. Si se fija la presión y la concentración en una de las fases, queda determinada la temperatura y la concentración en la otra fase. Si se fija la presión y la temperatura, quedan determinadas ambas concentraciones.

Aplicando la “Regla de Fases” para el caso de MEZCLAS MULTICOMPONENTES, constituida por n componentes, y bajo la suposición de que los líquidos son completamente miscibles:

- ✓ Número de componentes = n .
- ✓ Número de fases = 2.

Luego, el número de grados de libertad será:

$$F = n - 2 + 2 = n \text{ grados de libertad.}$$

Si se fija la presión o la temperatura, será necesario fijar $(n - 1)$ concentraciones para definir completamente el sistema.

Diagrama de Fases

Para mezclas binarias es posible representar gráficamente el equilibrio entre las fases líquido – vapor, relacionando las variables temperatura, presión y concentración, lo que requiere de un diagrama tridimensional como se indica en la *figura 2.1.1.1*.

Resulta más conveniente fijar una de las variables (generalmente temperatura o presión), de modo que la relación entre las dos restantes se puede representar en un diagrama plano.

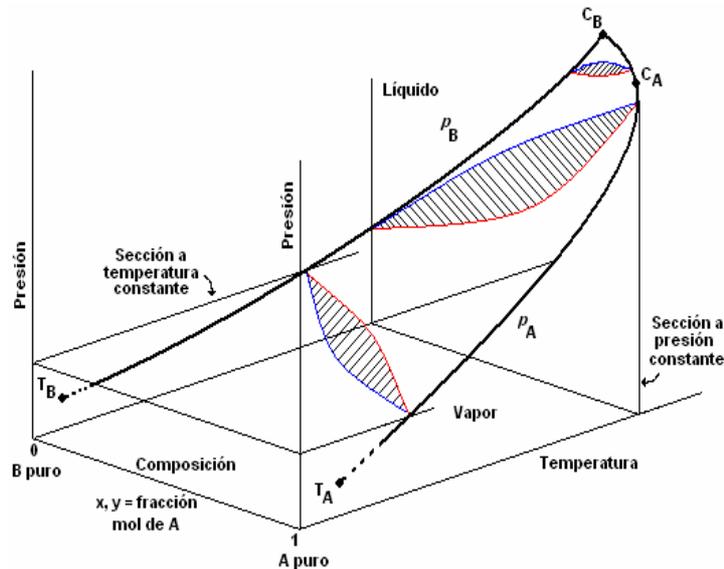
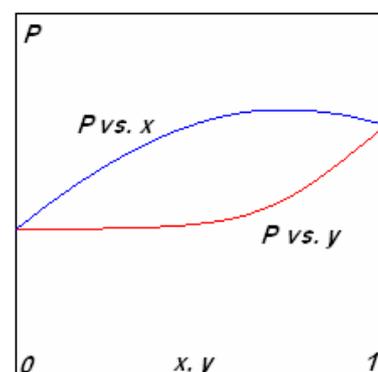
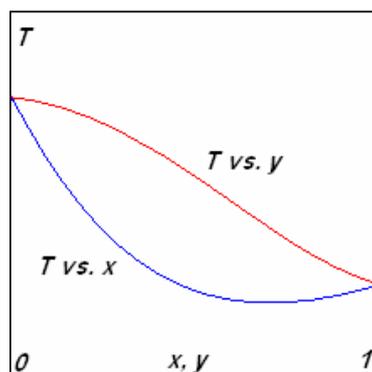


Figura 2.1.1.1: Diagrama Tridimensional que representa la Presión, Temperatura y Concentración de un sistema binario.

En la destilación es más frecuente fijar la presión que la temperatura, resultando de gran utilidad los datos de equilibrio a presión constante. Estos datos se pueden representar en un DIAGRAMA TEMPERATURA – CONCENTRACIÓN, graficando la temperatura de equilibrio (T) vs. la concentración, expresada en fracción molar, en las fases líquida (x) y vapor (y). La curva superior resulta de representar la temperatura vs. la concentración en fase vapor y corresponde a la Curva de los Puntos de Rocío, en la cual la mezcla se encuentra como vapor saturado. La curva inferior resulta de representar la temperatura vs. la concentración en fase líquida y corresponde a la Curva de los Puntos de Burbuja, en la cual la mezcla se encuentra como líquido saturado (**figura 2.1.1.2 (a)**). Si la temperatura se mantiene constante, los datos de equilibrio se representan en un DIAGRAMA PRESIÓN – CONCENTRACIÓN (**figura 2.1.1.2 (b)**).



(a)

(b)

Figura 2.1.1.2: (a) Diagrama T vs. x, y ; (b) Diagrama P vs. x, y .

Las concentraciones líquido – vapor en el equilibrio pueden mostrarse también sobre un diagrama de concentración o de distribución (x vs. y) (figura 2.1.1.3).

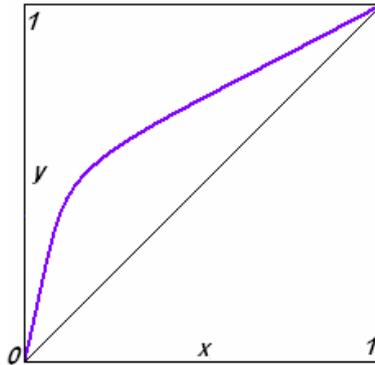


Figura 2.1.1.3: Diagrama x vs. y .

Entre los sistemas de interés para la destilación se pueden distinguir los siguientes:

Sistemas del Tipo I (figura 2.1.1.4): Son sistemas que se caracterizan por presentar un punto de ebullición variable y donde la presión total que ejerce la fase vapor es intermedia entre la presión de vapor de los componentes puros. Ejemplos: Benceno – Tolueno, Metanol – Agua, Tetracloruro de Carbono – Ciclohexano, Tetracloruro de Carbono – Tolueno.

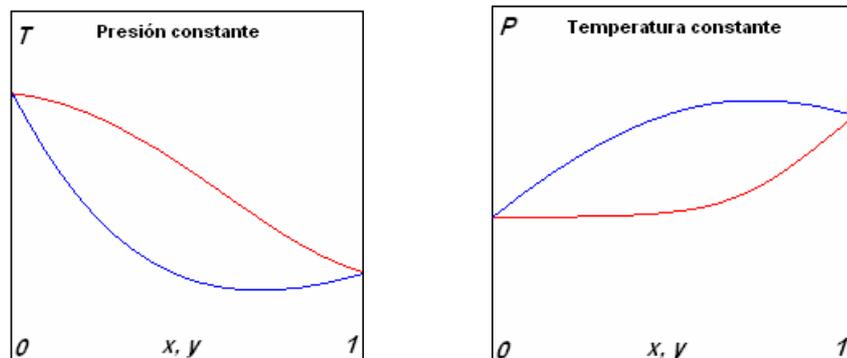


Figura 2.1.1.4: Sistemas del Tipo I

Sistemas del Tipo II (figura 2.1.1.5): Son sistemas que se caracterizan por presentar un punto de ebullición constante, que a la vez es un punto mínimo de ebullición, y donde la presión total que ejerce la fase vapor presenta un valor máximo. Ejemplos: Etanol – Agua, Hexano – Etanol, Benceno – Etanol, Acetona – Disulfuro de Carbono, Metanol – Cloroformo.

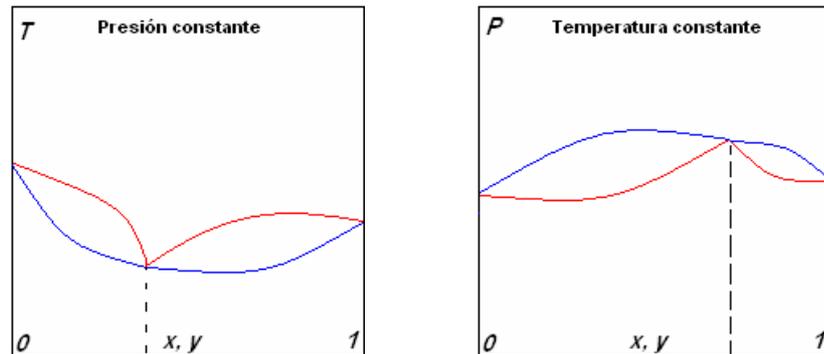


Figura 2.1.1.5: Sistema del Tipo II

Sistemas del Tipo III (figura 2.1.1.6): Son sistemas que se caracterizan por presentar un punto de ebullición constante, que a la vez es un punto máximo de ebullición, y donde la presión total que ejerce la fase vapor presenta un valor mínimo. Ejemplos: Alcohol Bencílico – p-Cresol, Ácido Fórmico – Agua, Acetona – Cloroformo, Ácido Clorhídrico – Agua.

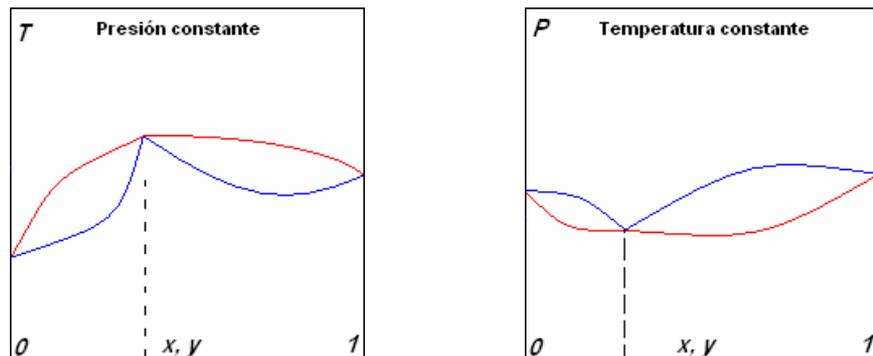


Figura 2.1.1.6: Sistema del Tipo III

Para mezclas multicomponentes resulta difícil representar las relaciones de equilibrio líquido – vapor, salvo el caso de sistemas de tres componentes donde es posible utilizar diagramas triangulares. Los cálculos de las temperaturas de rocío y de burbuja para mezclas multicomponentes se

determinan mediante iteraciones, a diferencia de las mezclas binarias donde se obtienen directamente de los diagramas de fases.

2.1.2. MODELOS TERMODINÁMICOS PARA LA PREDICCIÓN DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD PARA LA FASE VAPOR

La evaluación de los coeficientes de fugacidad (φ_i) de distintos componentes de una mezcla gaseosa real estará dada para el presente trabajo en las ecuaciones analíticas de estado cúbicas de *Soave – Redlich – Kwong* y *Peng – Robinson*. La selección de cualquiera de estas dos ecuaciones es debido a que, a pesar de haber sido postuladas hace muchos años atrás, han demostrado arrojar resultados tan confiables como para ser tomadas en cuenta.

Se ha encontrado diferentes reglas de mezcla, entre las principales tenemos las de tipo *Cuadrática o de Combinación Empírica*, *Panagiotopoulos – Reid* (1985), *Adachi – Sugie* (1986), *Stryjek-Vera* (1986), *Melhem y col.* (1991), *Mathias – Klotz – Prausnitz* (1991), *MKP – WS* (1995) de *Bünz*⁽²⁾; de las cuales hemos seleccionado la *Regla de Mezcla de Combinación Empírica*.

Además, las ecuaciones de estado de estado cúbicas son dependientes del parámetro α (T). Existen varias expresiones para α (T) que han sido propuestas recientemente: *Soave* (1980), *Mathias* (1983), *Mathias y Copeman* (1983), *Adachi y Lu* (1984), *Stryjek y Vera* (1986), *Yu y Lu* (1987); *Androulakis y col.* (1989), *Melhem y col.* (1989). Cada propuesta tiene sus virtudes y defectos. En algunos trabajos se compara la expresión propuesta con los precedentes, sin embargo, dado que la base de comparación en cada

(2) GAST, KAI. “Verf Beure Zustandsgleichungen in Pe”.
http://www.tu-harburg.de/vt2/pe2000/Dokumentation/PE2000_Kap8A2.htm

caso es diferente, no se ha podido llegar a una conclusión definitiva de cuál es la mejor expresión.⁽³⁾

Todas las ecuaciones propuestas presentan el problema de valores negativos de α (T) a temperaturas altas, por esa razón se aplica un rango de temperaturas entre 298.15 K y 413.15 K. Para superar esta situación, algunos autores proponen una segunda expresión de α (T) para temperaturas superiores a la crítica (*Mathias*, 1983; *Yu y Lu*, 1987; *Melhem y col.*, 1989 y *Androulakis y col.*, 1989). Esta función debe cumplir tres requisitos:

- 1) Debe ser finita y positiva a cualquier temperatura.
- 2) Debe ser unitaria en el punto crítico.
- 3) Debe ser convergente cuando la temperatura tiende al infinito.

Las ecuaciones referidas anteriormente cumplen con estos requisitos, además no introducen ningún parámetro adicional, lo cual las hace muy atractivas para las aplicaciones en simulación de procesos.

Cabe mencionar que la ventaja de trabajar con las ecuaciones de estado cúbicas es que permiten describir el comportamiento tanto de la fase líquida como la de vapor mediante expresiones matemáticas simples para un rango determinado de presión (que van de bajas a moderadas) y temperatura, según el sistema que corresponda.

Además, para las ecuaciones de estado con que se trabaja:

b : Representa el volumen finito de las moléculas y depende de la naturaleza química de las mismas.
 $\frac{a}{v^2 + bv}$, $\frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$: Representan las fuerzas de atracción molecular (interacciones moleculares).

Ecuación de Soave – Redlich – Kwong (SRK)

⁽³⁾ KLEIMAN N., BARRAGÁN F. Y BAZÚA E. “Estudio Comparativo de la Predicción de Propiedades Termodinámicas de sustancias Polares con Modelos Recientes de Ecuaciones de Estado Cúbicas”. http://posgrado.fiq.umich.mx/~amidig/2002_p_119.pdf

Propuesta en 1972, la ecuación de **Soave** es una modificación a la de **Redlich – Kwong** (1949):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + bv} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

$$m_i = 0.48 + 1.74w_i - 0.176w_i^2 \quad \text{Ec. (2.3)}$$

$$T_{r_i} = \frac{T}{T_{C_i}} \quad \text{Ec. (2.4)}$$

$$\alpha_i = \left[1 + m_i \left(1 - T_{r_i}^{0.5} \right) \right]^2 \quad \text{Ec. (2.5)}$$

$$a_{C_i} = 0.42748 \frac{(RT_{C_i})^2}{P_{C_i}} \quad \text{Ec. (2.6)}$$

$$a_i = a_{C_i} \cdot \alpha_i \quad \text{Ec. (2.7)}$$

$$b_i = 0.8664 \frac{RT_{C_i}}{P_{C_i}} \quad \text{Ec. (2.8)}$$

$$K_{ij} = 1 - 8 \frac{(V_{C_i} \cdot V_{C_j})^{1/2}}{(V_{C_i}^{1/3} \cdot V_{C_j}^{1/3})^3} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[y_i \cdot y_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - K_{ij}) \right] \quad \text{Ec. (2.10)}$$

$$b = \sum_{i=1}^n b_i \cdot y_i \quad \text{Ec. (2.11)}$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{Ec. (2.12)}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \text{Ec. (2.13)}$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad \text{Ec. (2.14)}$$

$$A_i = (1/a) \cdot \left[2 \cdot a_i^{0.5} \sum_{j=1}^n y_j \cdot a_j \cdot (1 - K_{ij}) \right] \quad \text{Ec. (2.15)}$$

$$B_i = \frac{b_i}{b} \quad \text{Ec. (2.16)}$$

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1) \cdot B_i - \left(\frac{A}{B}\right) \cdot [A_i - B_i] \cdot \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad \text{Ec. (2.17)}$$

$$\varphi_i = e^{(-\ln(Z - B) + (Z - 1) \cdot B_i - \left(\frac{A}{B}\right) \cdot [A_i - B_i] \cdot \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right))} \quad \text{Ec. (2.18)}$$

Ecuación de Peng – Robinson (PR)

Propuesta en 1976, la ecuación de estado resulta:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad \text{Ec. (2.19)}$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{Ec. (2.20)}$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226w_i - 0.26992w_i^2 \quad \text{Ec. (2.21)}$$

$$T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \quad \text{Ec. (2.22)}$$

$$\alpha_i = \left[1 + m_i \left(1 - T_{r_i}^{0.5}\right)\right]^2 \quad \text{Ec. (2.23)}$$

$$a_{c_i} = 0.45724 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \quad \text{Ec. (2.24)}$$

$$a_i = a_{c_i} \cdot \alpha_i \quad \text{Ec. (2.25)}$$

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad \text{Ec. (2.26)}$$

$$K_{ij} = 1 - 8 \frac{(V_{c_i} \cdot V_{c_j})^{1/2}}{(V_{c_i}^{1/3} \cdot V_{c_j}^{1/3})^3} \quad \text{Ec. (2.27)}$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [y_i \cdot y_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - K_{ij})] \quad \text{Ec. (2.28)}$$

$$b = \sum_{i=1}^n b_i \cdot y_i \quad \text{Ec. (2.29)}$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{Ec. (2.30)}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \text{Ec. (2.31)}$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{Ec. (2.32)}$$

$$A_i = (1/a) \cdot \left[2 \cdot a_i^{0.5} \sum_{j=1}^n y_j \cdot a_j \cdot (1 - K_{ij})\right] \quad 15$$

Ec. (2.33)

$$B_i = \frac{b_i}{b} \quad \text{Ec. (2.34)}$$

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1) \cdot B_i - \left(\frac{A}{B}\right) \cdot [A_i - B_i] \cdot \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad \text{Ec. (2.35)}$$

$$\varphi_i = e^{(-\ln(Z - B) + (Z - 1) \cdot B_i - \left(\frac{A}{B}\right) [A_i - B_i] \cdot \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right))} \quad \text{Ec. (2.36)}$$

2.1.3. MODELOS TERMODINÁMICOS PARA LA PREDICCIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA LA FASE LÍQUIDA

Ecuaciones representativas de la entalpía molar de exceso

Se requiere una expresión explícita de la entalpía libre molar de exceso en función de la concentración. Atendiendo a la forma de deducir esta expresión de los modelos, se clasifican en tres grupos:

- ✓ Modelos empíricos.
- ✓ Modelos basados en el concepto de composición local.
- ✓ Modelos de contribución de grupos.

Además, **Hildebrand**⁽⁴⁾, basándose en la estructura molecular y en la naturaleza de las fuerzas de interacción intermoleculares clasificó las mezclas líquidas en:

- ✓ Ideales: La mezcla de componentes se desarrolla sin interacciones químicas.
- ✓ Semiideales atérmicas: A diferencia de las ideales, estas mezclas se producen con una variación de entropía siempre mayor que en la ideal, debido a la diferencia de los volúmenes libres de los componentes aislados.
- ✓ Regulares: Son endotérmicas en su formación, pero ideales en lo que respecta a su entropía de mezcla.
- ✓ Asociadas: La mezcla de componentes es endotérmica y la variación de entropía es inferior a la correspondiente a las mezclas ideales.

⁽⁴⁾ MARCILLA GOMIS, A. Introducción a las Operaciones de Separación. Págs. 133 – 135.

- ✓ Solvatadas: La solvatación de los distintos componentes es exotérmica, con un cambio de entropía inferior al del comportamiento ideal.

Los métodos de contribución de grupos se han venido utilizando para la estimación de propiedades de compuestos puros, tales como las densidades, capacidades caloríficas, constantes críticas, etc. La idea básica de estos métodos es que mientras existen varios miles de compuestos químicos de interés tecnológico, el número de grupos funcionales que constituyen estos compuestos es mucho menor.

De esta forma, si imaginamos que una determinada propiedad física es la suma de contribuciones de los grupos funcionales que constituyen la molécula, se pueden establecer una técnica para correlacionar las propiedades de un gran número de compuestos, o de mezclas, en función de un reducido número de parámetros que caracterizan las contribuciones de los grupos funcionales. Estos métodos son necesariamente aproximados, ya que la contribución de un determinado grupo en una molécula no necesariamente tiene que ser la misma que para otra molécula distinta. La característica fundamental de estos métodos es la aditividad, pues supone que la contribución de un determinado grupo es independiente de la presencia de otros grupos.

UNIFAC es uno dentro de un conjunto de métodos conocidos como métodos de contribución de grupos. Estos métodos surgieron como consecuencia de la necesidad de hacer estimaciones de propiedades termodinámicas en casos en los que no se cuenta con ningún dato experimental. La idea sustantiva de estos métodos es que una molécula se puede considerar como la suma de todos los grupos que la integran.

La exactitud de un método de contribución se incrementa con la fineza de detalle usada en la definición y distinción de los mismos. Por ejemplo, si consideramos los alcoholes alifáticos, en una primera aproximación no se hace diferencias entre un alcohol primario o secundario; pero en una segunda aproximación es mejor hacerla porque aumenta la exactitud. En el caso

extremo de máximo detalle en la definición de cada grupo, el grupo se hace igual a la molécula.

La extensión de los métodos de contribución de grupos a las mezclas es sumamente atractiva porque aunque la cantidad de compuestos puros que se encuentra en la práctica industrial es sumamente grande, la cantidad de mezclas diferentes es muchas veces mayor dado que cada mezcla es una combinación de sustancias puras y la cantidad de combinaciones posibles es un número grande que depende de la cantidad de sustancias en la mezcla.

Por ello es que ese gran conjunto de mezclas está compuesto a lo sumo por un centenar de grupos, de modo que la generación de predicciones a partir de un método de contribución de grupos resuelve problemas que de otro modo tendrían que esperar a la obtención de valores experimentales confiables con la consiguiente pérdida de tiempo y dinero. Por este motivo el método *UNIFAC* se ha usado cada vez más en los últimos tiempos y se ha aplicado a la estimación de muchas propiedades termodinámica de mezclas. Consideraremos el método modificado de *UNIFAC*, el método *UNIFAC – DORTMUND*, ya que considera una mayor cantidad de parámetros de interacción binaria y ha venido dando resultados confiables y precisos.

En resumidas cuentas, *UNIFAC* es útil cuando no hay datos experimentales a mano, pero se debe preferir la base de los datos experimentales a cualquier estimación.

Partiendo de la ecuación de *UNIQUAC*, en los métodos de contribución de grupos, para un componente cualquiera *i* de la mezcla se tiene que:

$$\ln \gamma_i = \underbrace{\ln \gamma_i^C}_{(Combinatoria)} + \underbrace{\ln \gamma_i^R}_{(Residual)}$$

Un término combinatorio para explicar el tamaño molecular y las diferencias de forma y un término residual para explicar las interacciones moleculares.

El Método UNIFAC – DORTMUND

Los procesos de la separación son de gran importancia, ya que ellos normalmente involucran la mayor parte de costos (la inversión, operación) de un proceso químico. Para la optimización de procesos de separación, en particular, es necesario un conocimiento fiable de la conducta de equilibrio de fases que se aproxime a lo que ocurre en la realidad. Ningún dato experimental puede usar los métodos de las contribuciones de grupo disponibles para predecir el equilibrio de fases requerido y propiedades del exceso.

En los recientes años, el método de *UNIFAC Modificado (Dortmund)* descrita por *Roland von Wittig, J. Schiller, Jürgen Lohmann, Ralph Joh, Sven Horstmann y Jürgen Gmehling* ha venido siendo muy popular debido a sus resultados fiables obtenidos para las propiedades termodinámicas diferentes como el equilibrio de líquido – vapor (ELV), equilibrio de sólido – líquido (ESL), datos del azeótropo, coeficientes de actividad a la dilución infinita (γ^∞) y entalpías molares de exceso (h^E) en un rango de temperatura ancho.

En este trabajo se pretende dar a conocer sobre la gran importancia y el potencial del *UNIFAC – DORTMUND* como un método que contribuye notablemente a la predicción confiable del equilibrio líquido – vapor mediante modelos termodinámicos.

El método *UNIFAC – DORTMUND* es probablemente la herramienta de cálculo más poderosa con que cuenta el ingeniero especializado en problemas de modelado de sistemas multicomponentes. Sin embargo, no es la solución segura a todos los casos. Definitivamente, toda herramienta tiene sus limitaciones que merman su exactitud y versatilidad. Por lo tanto, se debe tener cuidado de no pasar por alto estas limitaciones ⁽⁵⁾:

- ✓ La cantidad de grupos funcionales a emplear debe ser menor a 10.

⁽⁵⁾ SCENNA, NICOLÁS y Col. Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos. Págs. 291 – 292.

- ✓ La presión de la mezcla debe ser menor a 5 atm, a menos que se utilice una corrección para la no idealidad de la fase vapor.
- ✓ La temperatura de la mezcla debe estar en el rango comprendido entre 25 y 160 °C.
- ✓ Los componentes deben estar muy por debajo de sus puntos críticos.
- ✓ **UNIFAC – DORTMUND** no puede manejar sistemas inmiscibles ni parcialmente miscibles. Esta es una seria limitación.
- ✓ **UNIFAC – DORTMUND** no puede manejar sistemas en los que hay presentes no condensables.

El efecto de las altas presiones sobre la fase líquida no es importante; dado que los líquidos son casi incompresibles, es más bien sobre la fase vapor que el efecto de la presión es muy marcado. Para los casos de inmiscibilidad parcial o total, se puede emplear las ecuaciones **NRTL** y **UNIQUAC** que pueden manejar inmiscibilidad. Las demás limitaciones son, hasta hoy, difíciles de vulnerar.

Se apreciará en el término restante del parámetro de interacción Ψ_{nm} del método de **UNIFAC – DORTMUND** varía respecto al método **UNIFAC** ya que hay una mayor dependencia de la temperatura a través de los parámetros de interacción binaria b_{nm} y c_{nm} , lo cual sustenta mejor el exceso de entalpía. El ajuste del parámetro de correlación del **UNIFAC – DORTMUND** en comparación con el **UNIFAC**, puede predecir otros tipos de datos termodinámicos aparte del Equilibrio Líquido – Vapor (ELV) y los coeficientes de actividad a dilución infinita (γ^∞)⁽⁶⁾:

- ✓ Entalpía molar de exceso (h^E).
- ✓ Exceso de la capacidad calorífica (Cp^E).
- ✓ Equilibrio Líquido – Líquido (ELL).
- ✓ Equilibrio Sólido – Líquido (ESL).
- ✓ Datos azeotrópicos.

Evaluación del coeficiente de actividad (γ)

⁽⁶⁾ VON ROLAND, WITTIG. “Experimentelle und Theoretische Untersuchungen Zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (DORTMUND)”. <http://www.uni-oldenburg.de>

Evaluando γ mediante el método de *UNIFAC – DORTMUND*:

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^{k'} V_{k_i} \cdot R_k \quad \text{Ec. (2.37)}$$

$i \rightarrow$ número de componentes
 $k \rightarrow$ número de subgrupos

$$q_i = \sum_{k=1}^n V_{k_i} \cdot Q_k \quad \text{Ec. (2.38)}$$

$$V_i' = \frac{\Gamma_i^{3/4}}{\sum_{i=1}^n \Gamma_i^{3/4} \cdot x_i} \quad \text{Ec. (2.39)}$$

$$V_i = \frac{\Gamma_i}{\sum_{i=1}^n \Gamma_i \cdot x_i} \quad \text{Ec. (2.40)}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_{i=1}^n q_i \cdot x_i} \quad \text{Ec. (2.41)}$$

$$\text{Ln } \gamma_i^C = 1 - V_i' + \text{Ln } V_i' - 5q_i \cdot \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \text{Ln} \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad \text{Ec. (2.42)}$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left[\frac{-a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T} \right] \quad \text{Ec. (2.43)}$$

$$S_{ki} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n Q_k \cdot V_{ki} \cdot \Psi_{ki} \quad \text{Ec. (2.44)}$$

$$\theta_k = \sum_{i=1}^n V_{ki} \cdot x_i \quad \text{Ec. (2.45)}$$

$$n_k = \sum_{i=1}^n S_{ki} \cdot x_i \quad \text{Ec. (2.46)}$$

$$B_i = \sum_{i=1}^n Q_k \cdot \frac{\theta_k \cdot S_{ki}}{n_k} - V_{ki} \cdot \text{Ln} \left(\frac{S_{ki}}{n_k} \right) \quad \text{Ec. (2.47)}$$

$$\text{Ln } \gamma_i^R = q_i \cdot (1 - \text{Ln } F_i) - B_i \quad \text{Ec. (2.48)}$$

$$\text{Ln } \gamma_i = \text{Ln } \gamma_i^C + \text{Ln } \gamma_i^R \quad \text{Ec. (2.49)}$$

$$\boxed{\gamma_i = e^{(\text{Ln } \gamma_i^C + \text{Ln } \gamma_i^R)}} \quad \text{Ec. (2.50)}$$

2.2. FUNDAMENTO DE PREDICCIÓN DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO

2.2.1. PRINCIPIO DEL MODELAMIENTO PARA EL CÁLCULO

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo en la predicción del equilibrio líquido – vapor parten de la formulación γ / Φ , pues en este caso para especies i en una mezcla de vapor, se puede modelar de la siguiente manera:

$$f_i^v = y_i \phi_i P \quad \text{Ec. (2.51)}$$

Y para especies i en la solución líquida, se puede modelar así:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i \quad \text{Ec. (2.52)}$$

De acuerdo a la teoría antes mencionada, la cual hace referencia a que los potenciales químicos o energía libre de Gibbs molar de cualquier componente en todas las fases de un sistema cerrado a presión (P) y temperatura (T) constantes deben ser idénticos en el equilibrio; por lo tanto estas dos expresiones anteriormente presentadas deben ser iguales, por lo cual

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad \text{Ec. (2.53)}$$

$(i = 1, 2, \dots, N)$

Los superíndices v y l no se usan aquí debido a la suposición de que ϕ_i se refiere a la fase vapor, y que γ_i y f_i son las propiedades de la fase líquida. Además se sabe que la ecuación para f_i es la siguiente:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right]} \quad \text{Ec. (2.53)}$$

Sustituyendo para f_i en la ecuación antes propuesta cuando se encontraba la mezcla en el equilibrio tenemos:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad \text{Ec. (2.54)}$$

$$(i = 1, 2, \dots, N)$$

En donde:

$$\Phi_i = \left(\frac{\varphi_i}{\varphi_i^{sat}} \right) e^{\left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right]} \quad \text{Ec. (2.55)}$$

Dado que el factor de Poynting (representado por el exponencial) a presiones de bajas a moderadas difiere de la unidad al igual que φ_i^{sat} por pocas milésimas, su omisión introduce un error que resulta despreciable, y esta ecuación se simplifica en:

$$\Phi_i = \varphi_i \quad \text{Ec. (2.56)}$$

La aplicación sistemática de las ecuaciones propuestas anteriormente depende básicamente de la disponibilidad de las correlaciones de datos de los cuales se pueden obtener valores para Φ_i , γ_i , P_i^{sat} .

Las presiones de vapor de las especies puras se calculan con frecuencia a partir de ecuaciones que dan P_i^{sat} como funciones de la temperatura. Se emplea más comúnmente la ecuación de Antoine, ecuación que se puede escribir para especies i como:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{t + C_i} \quad \text{Ec. (2.57)}$$

Donde P_i^{sat} está expresada en mmHg y t en °C.

Por otro lado en el cálculo del coeficiente de actividad γ_i se está utilizando la ecuación de **UNIFAC – DORTMUND** que ya ha sido desarrollada en el capítulo anterior del presente trabajo, por el mismo motivo sólo se mencionará que para el cálculo del coeficiente de fugacidad φ_i se están empleando las ecuaciones de estado cúbicas de **SOAVE – REDLICH – KWONG** y **PENG – ROBINSON**.

Cálculos de Punto de Burbuja y Rocío

Aunque son posibles los cálculos de equilibrio líquido – vapor con otra combinación de variables, los de interés y aplicación para la ingeniería a menudo son los cálculos de *punto de rocío* y de *punto de burbuja*. Existen cuatro clases:

Temperatura de Rocío: Calcular $\{x_i\}$ y T , dadas $\{y_i\}$ y P .

Temperatura de Burbuja: Calcular $\{y_i\}$ y T , dadas $\{x_i\}$ y P .

Presión de Rocío: Calcular $\{x_i\}$ y P , dadas $\{y_i\}$ y T .

Presión de Burbuja: Calcular $\{y_i\}$ y P , dadas $\{x_i\}$ y T .

Todos estos cálculos requieren esquemas iterativos debido a la compleja funcionalidad implícita de la ecuación inicialmente mostrada. En particular, se tienen las siguientes relaciones funcionales para el equilibrio líquido – vapor a bajas presiones:

$$\begin{aligned}\Phi_i &= \Phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}) \\ \gamma_i &= \gamma(T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \\ P_i^{sat} &= f(T)\end{aligned}$$

Por ejemplo, cuando se resuelve para $\{y_i\}$ y P , no se cuentan con valores necesarios para el cálculo de Φ_i y cuando se resuelve para $\{x_i\}$ y T , no se puede evaluar ni las P_i^{sat} ni los γ_i . Los procedimientos iterativos simples, descritos en los párrafos siguientes, permiten una resolución eficiente de cada uno de los cuatro tipos de problemas. En todos los casos, la base de los cálculos la proporciona la ecuación:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad \text{Ec. (2.58)}$$

Esta ecuación, válida para cada una de las especies i en un sistema de multicomponentes, se puede escribir como:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad \text{Ec. (2.59)}$$

O también:

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$$

Ec. (2.60)

Dado que $\sum_i y_i = 1$ y $\sum_i x_i = 1$, también se tiene:

$$1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad \text{Ec. (2.61)}$$

O bien:

$$P = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \quad \text{Ec. (2.62)}$$

Y:

$$1 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad \text{Ec. (2.63)}$$

O bien:

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}} \quad \text{Ec. (2.64)}$$

Para los casos de Temperatura de Burbuja y de Rocío, en donde no se conoce la temperatura y debe calcularse, son cálculos no tan simples como los anteriores descritos. Aunque las presiones de vapor individuales P_i^{sat} son funciones fuertes de las temperaturas, las relaciones de presión de vapor son funciones débiles de t y los cálculos se facilitan mucho por la introducción de estas relaciones. Por consiguiente, se multiplican los lados derechos de las ecuaciones 2.64 y 2.66 por P_j^{sat} (fuera de la suma) y se dividen por P_j^{sat} (dentro de la suma). La solución para las P_j^{sat} fuera de la suma será entonces:

$$P_j^{sat} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i \gamma_i}{\Phi_i} \right) \left(\frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}} \right)} \quad \text{Ec. (2.65)}$$

Y:

$$P_j^{sat} = P \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \right) \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \quad \text{Ec. (2.66)}$$

En estas ecuaciones las sumas se hacen sobre las especies incluyendo la j , la cual es una especie *seleccionada arbitrariamente* del conjunto $\{i\}$. La

$$t = \frac{B_j}{P_j^{sat}} - C_i$$

temperatura correspondiente a la presión de vapor P_j^{sat} como una función de t . La ecuación propuesta para el cálculo de la P_i^{sat} resuelta para t se modela de la siguiente forma:

Ec. (2.67)

Donde P_i^{sat} está expresada en mmHg y t en °C.

A fin de encontrar una temperatura inicial para comenzar un proceso iterativo, se necesitan valores de las temperaturas de saturación de las especies t_i^{sat} , a la presión P . Estas están dadas también por la ecuación de Antoine escrita como:

$$t_i^{sat} = \frac{Bi}{A_i - \ln P} - C_i \quad \text{Ec. (2.68)}$$

2.2.2. ESQUEMATIZACIÓN DEL CÁLCULO

Para esta parte trataremos de esquematizar el procedimiento de cálculo utilizado en la elaboración del software el cual fue desarrollado en el lenguaje de programación *Visual Basic*.

Como se sabe, la base de todo inicio de programación consiste en poder diseñar un diagrama de flujo que permita generar de una manera rápida y sencilla la codificación de lo que queremos realizar. Para esto, hemos dividido internamente el software en cuatro partes que son los sistemas a los cuales estamos mencionamos anteriormente. Lo presentaremos a modo de casos para que se aprecie de una manera más didáctica y fácil de entender.

CASO 1: Temperatura y $\{x_i\}$ fijados

Para llevarlo a cabo, con referencia a un programa de computadora se leen y se almacenan los valores dados de t y $\{x_i\}$ junto con todas las constantes que se requieren en la evaluación de las P_i^{sat} , γ_i y φ_i . Dado que $\{y_i\}$ no se ha

dado como dato inicial, aún no se pueden determinar los valores para ϕ_i , y cada una se ajusta a la unidad. Los valores $\{P_i^{sat}\}$ se encuentran a partir de la ecuación de Antoine y los valores de $\{\gamma_i\}$ provienen de una correlación del coeficiente de actividad. Las ecuaciones 2.59 y 2.62 se resuelven ahora para $\{y_i\}$ y P . Los valores de ϕ_i de la ecuación 2.18 ó 2.36 permiten volver a calcular a P mediante 2.62. La iteración lleva a valores finales para P y $\{y_i\}$.

El esquema de iteración para este cálculo simple y directo del punto de burbuja se muestra a continuación:

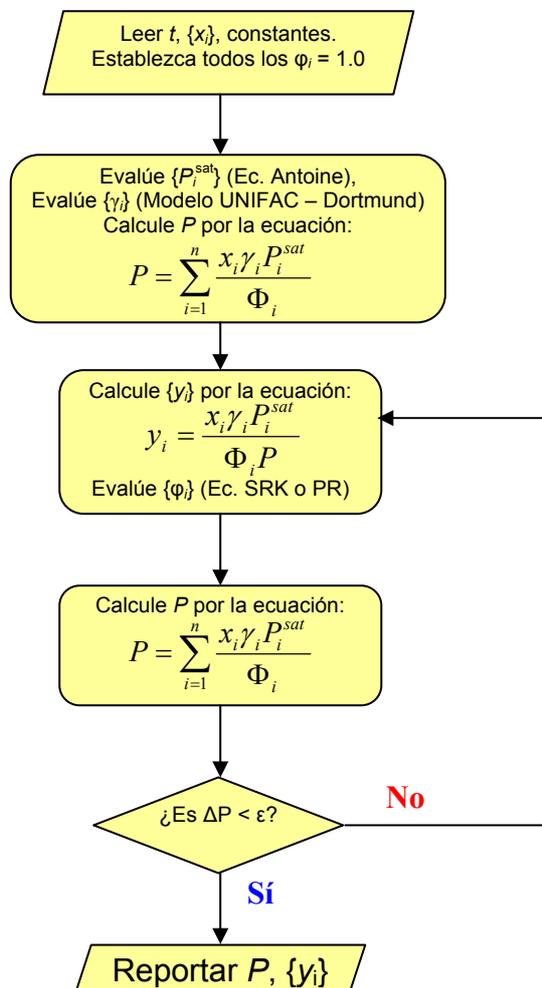
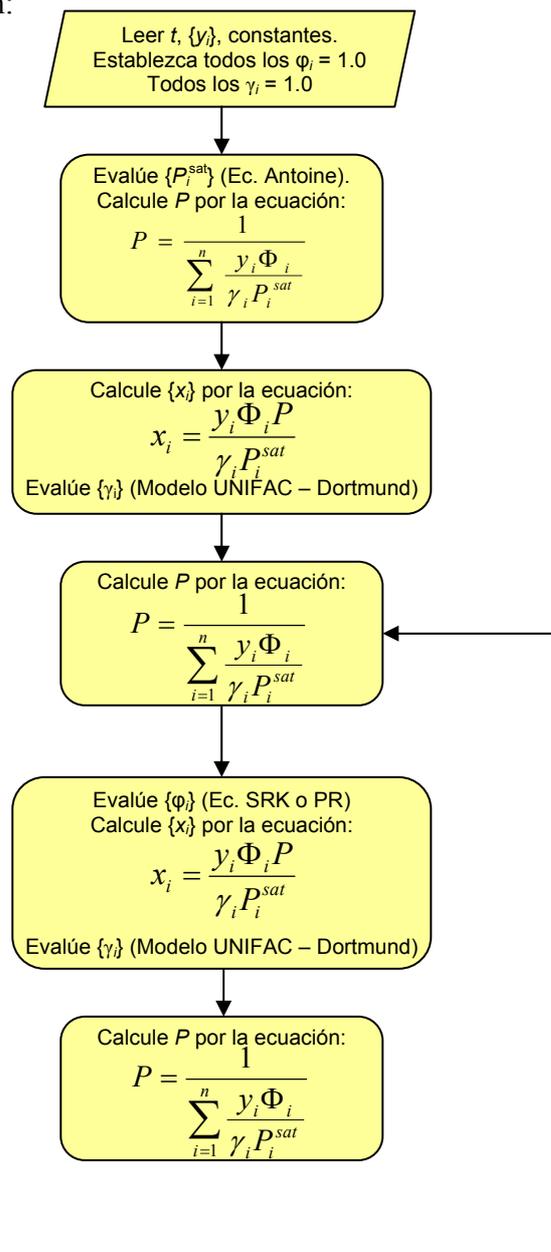


Diagrama 2.2.2.1: Presión de Burbuja

CASO 2: Temperatura y $\{y_i\}$ fijados

Para llevarlo a cabo, con referencia a un programa de computadora se leen y se almacenan los valores dados de t y $\{y_i\}$ junto con todas las constantes apropiadas. Dado que no se pueden calcular ni ϕ_i ni las γ_i todos los valores se ajusta a la unidad. Los valores de $\{P_i^{sat}\}$ se encuentran de la ecuación de Antoine, y las ecuaciones 2.60 y 2.64 se resuelven entonces para $\{x_i\}$ y P . La evaluación de $\{\gamma_i\}$ permite recalculer P mediante la ecuación 2.64. Con esta estimación más bien buena de P , se puede evaluar $\{\phi_i\}$ e ingresarla en un rizo interno de iteración que converge en los valores de $\{x_i\}$ y $\{y_i\}$. Volver a calcular posteriormente a P por medio de la ecuación 2.64, lleva al rizo exterior de iteración que establece el valor final de P .

El esquema de iteración para este cálculo del punto de rocío se muestra a continuación:



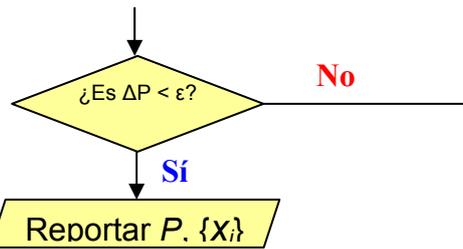


Diagrama 2.2.2.2: Presión de Rocío

CASO 3: Presión y $\{x_i\}$ fijados

El esquema de iteración para este cálculo del punto de burbuja se muestra a continuación:

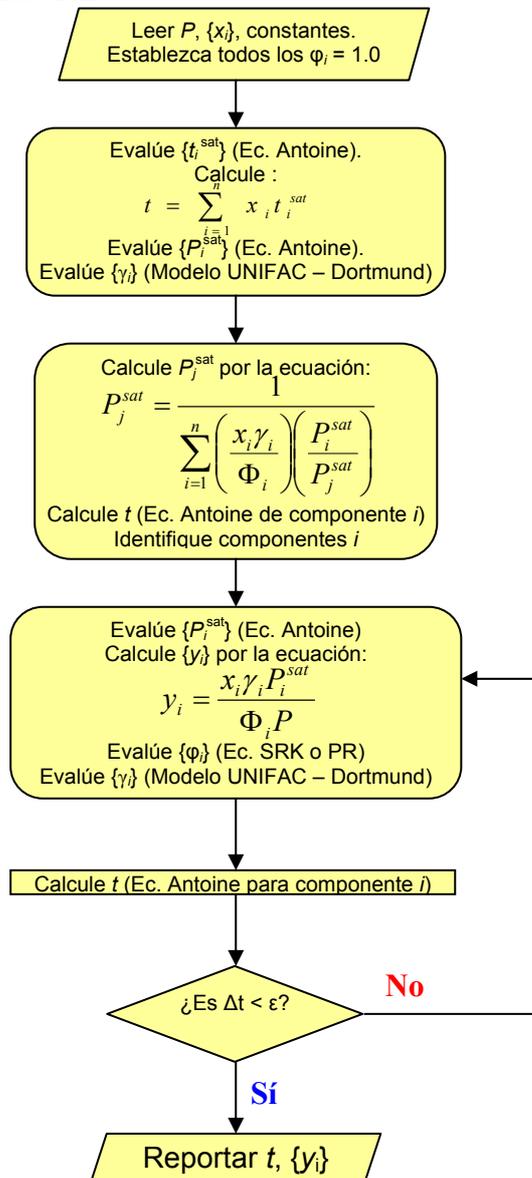


Diagrama 2.2.2.3: Temperatura de Burbuja

Los valores apropiados de P y $\{x_i\}$, junto con las constantes apropiadas se leen y se guardan. En ausencia de valores de t y de $\{y_i\}$, los valores de todos los valores de φ_i se ajustan a la unidad. La iteración es controlada por t y para una estimación inicial, se establece:

$$t = \sum_{i=1}^n x_i t_i^{sat} \quad \text{Ec. (2.69)}$$

En donde las t_i^{sat} se calculan a partir de la ecuación 2.68 para poder tener la temperatura inicial con la cual empezara el cálculo y los valores de $\{y_i\}$, a partir de la correlación del coeficiente de actividad. Identificada la especie j se calcula P_j^{sat} mediante la ecuación 2.65, y se encuentra un nuevo valor de t mediante la ecuación 2.67. Inmediatamente se reevalúa P_i^{sat} , y se calculan las $\{y_i\}$ mediante la ecuación 2.59. Ahora se puede encontrar valores para ambas $\{\varphi_i\}$ y $\{\gamma_i\}$, permitiendo volver a calcular, de la ecuación 2.65 un valor revisado de P_j^{sat} mientras que, por otro lado, se encuentra, de la ecuación 2.67 una mejor estimación de t . La iteración lleva entonces a valores finales de t y $\{y_i\}$.

CASO 4: Presión y $\{y_i\}$ fijados

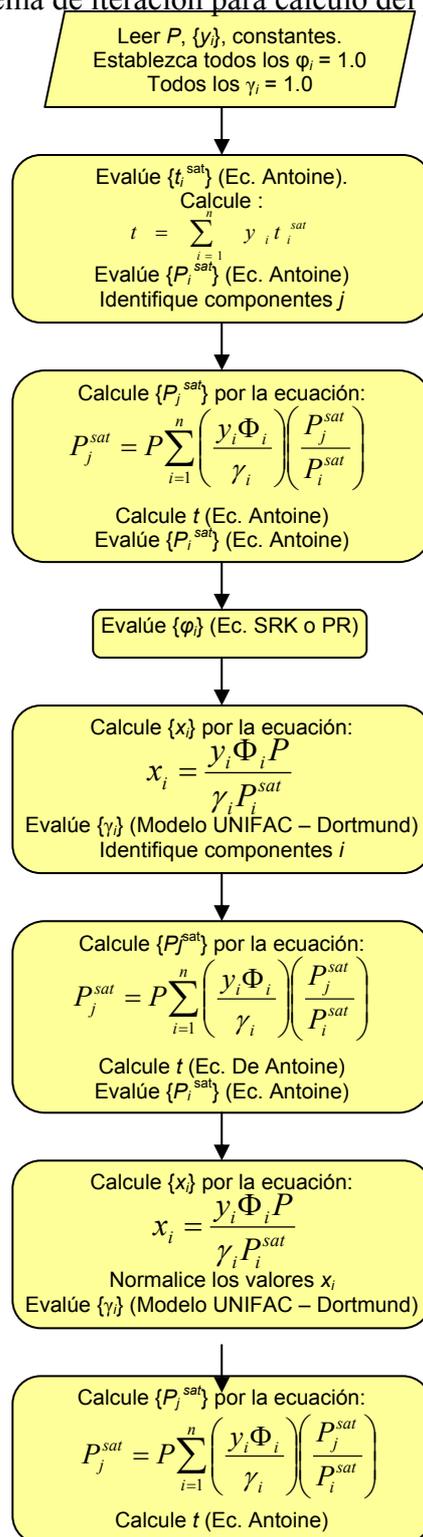
Dado que no se conocen ni los valores de x_i ni la temperatura, todos los valores de φ_i como γ_i se ajustan a la unidad. De nuevo la iteración es controlada por t y para una estimación inicial y aquí se encuentra un valor inicial mediante:

$$t = \sum_{i=1}^n y_i t_i^{sat} \quad \text{Ec. (2.70)}$$

Con este valor de t , se determina $\{P_i^{sat}\}$, a partir de las ecuaciones de Antoine. Todas las cantidades en el lado derecho de la ecuación 2.66 están fijadas ahora; se identifica la especie j y se resuelve para P_j^{sat} , para obtener un nuevo valor de t mediante la ecuación 2.67. Inmediatamente se reevalúa $\{P_i^{sat}\}$, lo cual junto con $\{\varphi_i\}$ permite el cálculo de las x_i por medio de la ecuación

2.60. Esto permite recalcular P_j^{sat} por medio de la ecuación **2.66** y t mediante la ecuación **2.67**. Con esta estimación, más bien buena, de t , se evalúa nuevamente $\{P_i^{sat}\}$ y $\{\varphi_i\}$, y se introduce un rizo interior de iteración que converge en los valores de $\{x_i\}$ y $\{y_i\}$. Volver a calcular posteriormente P_j^{sat} y t lleva, entonces, al rizo exterior de iteración que produce un valor final de t .

El esquema de iteración para cálculo del punto de rocío se muestra aquí:



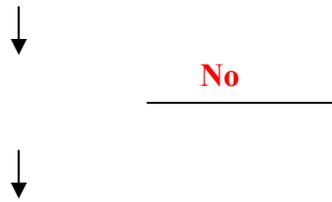


Diagrama 2.2.2.4: Temperatura de Rocío

2.3. FUNDAMENTO DE PROGRAMACIÓN

2.3.1. PRESENTACIÓN DEL SOFTWARE “ELVIQ” (*EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR PARA INGENIERÍA QUÍMICA*)

El software llamado “*ELVIQ*” el cual son iniciales de *Equilibrio Líquido Vapor para Ingeniería Química* está diseñado íntegramente para desarrollar la predicción de los datos de equilibrio líquido – vapor que se puedan necesitar en sistemas multicomponentes y para mezclas que sean de fases totalmente miscibles entre sí.

A continuación, brindaremos una orientación de cómo funciona el programa y de los cálculos que realiza cada uno de los controles internos dentro del mismo.

Ejecutando el Software podemos apreciar una ventana (*figura 2.3.1.1*) la cual nos brinda los submenús “*Sistemas*” y “*Ayuda*”:

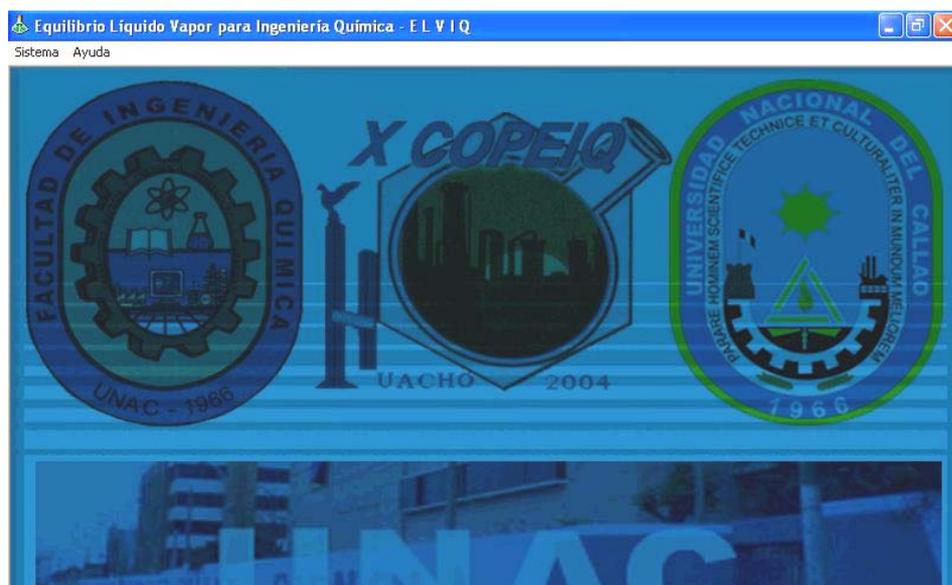


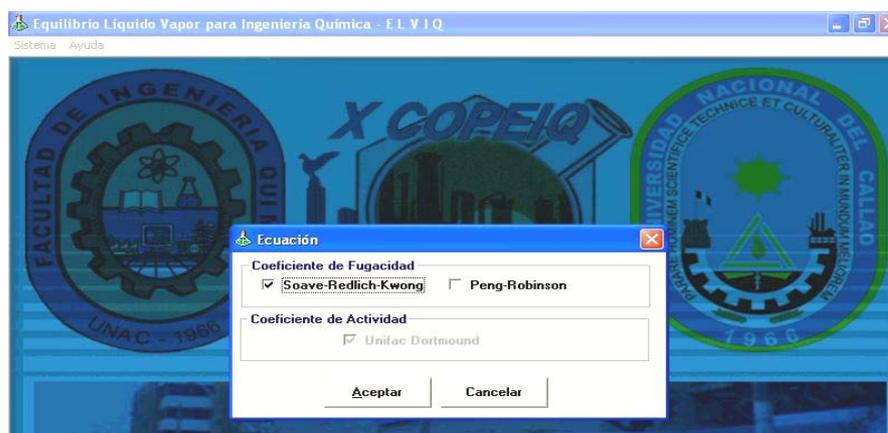
Figura 2.3.1.1: Pantalla de Presentación.

En el submenú “*Sistemas*” podemos apreciar otras cuatro opciones (*figura 2.3.1.2*) que corresponden al tipo de cálculo que se emplea en el cálculo para la predicción de los datos de equilibrio de acuerdo a las variables fijadas.



Figura 2.3.1.2: Pantalla de *Sistemas* y sus opciones.

Al seleccionar una de las opciones, se muestra otra ventana (*figura 2.3.1.3*) la cual nos pide seleccionar el tipo de ecuación que se va utilizar para el cálculo de coeficientes de fugacidad el cual tiene dos alternativas que son las de *Soave – Redlich – Kwong* y *Peng – Robinson*. Para el cálculo de coeficientes de actividad tenemos la elección del modelo *UNIFAC – DORTMUND* automáticamente seleccionado, ya que el presente trabajo se centraliza en la aplicación de dicho modelo.



Una vez seleccionadas las ecuaciones que serán utilizadas en el cálculo, hacemos clic en el botón aceptar y aparecerá otra ventana (*figura 2.3.1.4*) en la cual nosotros podemos seleccionar cuántos componentes quisiéramos que tenga la mezcla (sabiendo que se debe tener que los componentes de la mezcla son miscibles entre sí). A continuación, ingresamos la condición fijada que se requiera según el sistema como también las concentraciones que se necesitan.

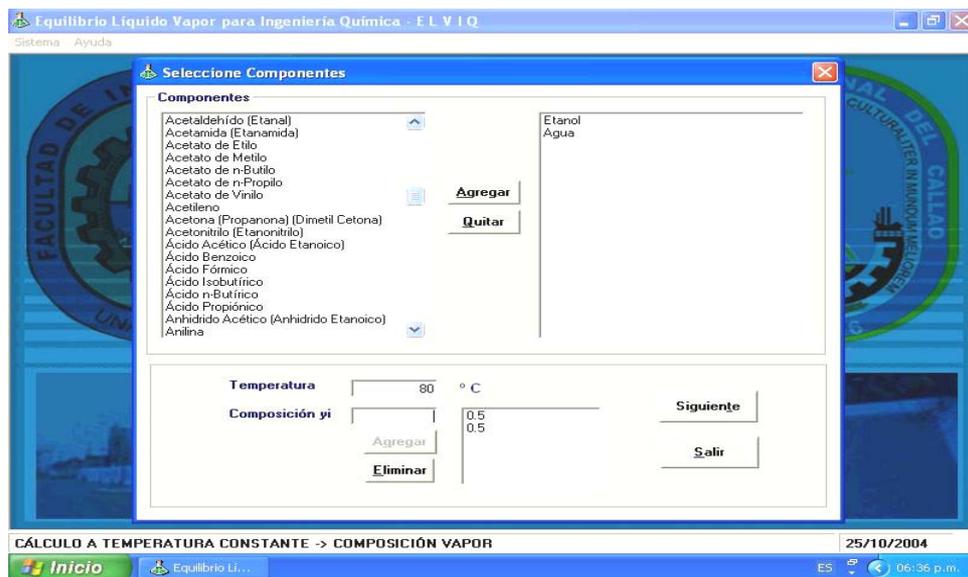
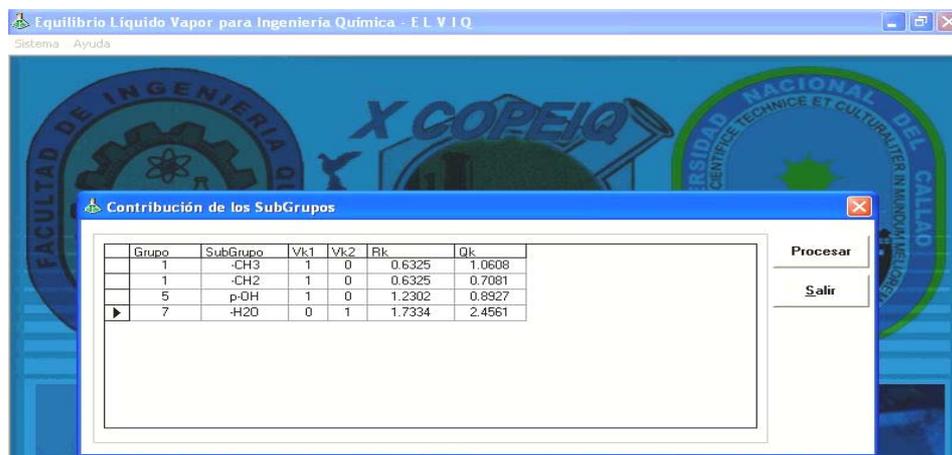


Figura 2.3.1.4: Pantalla de Selección de Componentes.

Se mostrará una ventana en la cual se observan los subgrupos y la frecuencia en la cual éstos están presentes en los compuestos seleccionados (*figura 2.3.1.5*); así también mostrará la contribución que aportan éstos en el cálculo de los coeficientes de actividad.



A continuación damos clic en “Procesar” y obtendremos una ventana de resultados (**figura 2.3.1.6**) en la cual se visualizarán los parámetros que hemos pretendido predecir. En este caso, se visualizarán las condiciones fijadas y los parámetros calculados por el software.

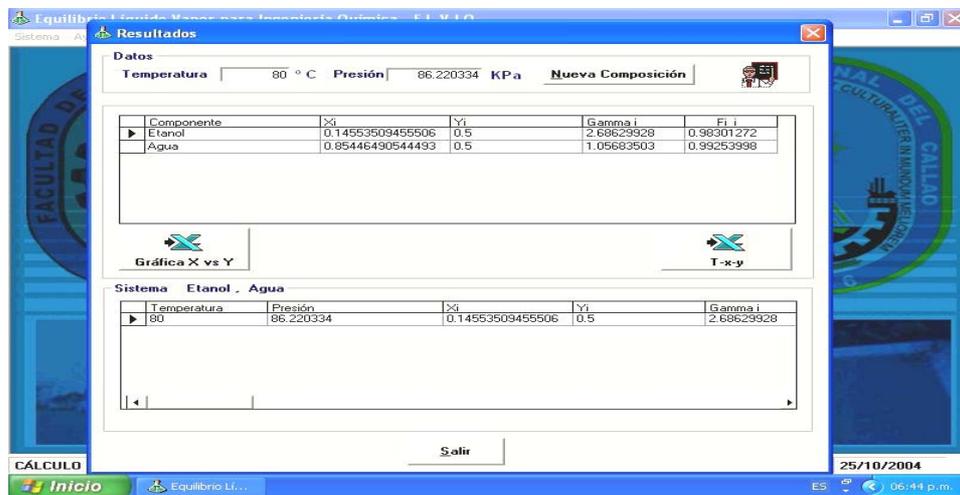


Figura 2.3.1.6: Pantalla de Resultados.

Para el caso de sistemas binarios, como un solo punto obtenido es insuficiente para elaborar una gráfica apropiada entonces se ingresarán nuevas concentraciones que nos permitan predecir otro valor de la condición no fijada debido a que hemos seleccionado una de las cuatro alternativas de cálculo. A continuación, se muestra cómo se vería esta ventana una vez procesada para varios puntos ingresados y además se ve el almacenamiento que va realizando en la parte inferior la cual nos va a permitir realizar gráficas en el caso que sean mezclas binarias tal como se muestra en la **figura 2.3.1.7**.

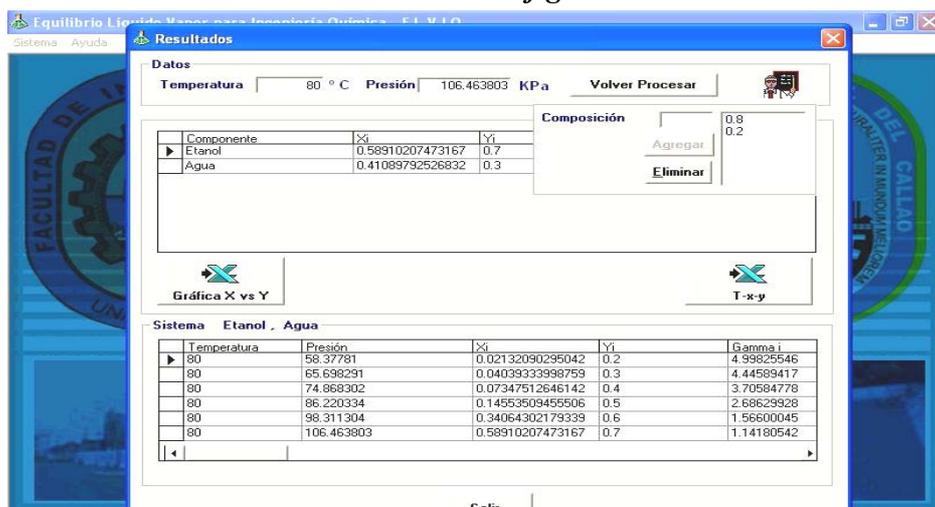


Figura 2.3.1.7: Pantalla de Varios Resultados para Elaborar Gráficas.

Como se mencionó anteriormente, cuando se trata de mezclas binarias, tendremos la alternativa de realizar graficas en el formato *Excel* ya que el lenguaje de programación utilizado permite enlazarse con este paquete de una manera rápida y fácil, también nos permite modificar el gráfico ya obtenido y guardarlos en una carpeta para posteriormente ser utilizados. Si seleccionáramos cualquiera de los íconos que aparecen en la ventana anteriormente mostrada se verían resultados como los que se presentan en las figuras 2.3.1.8 (a) y figura 2.3.1.8 (b):

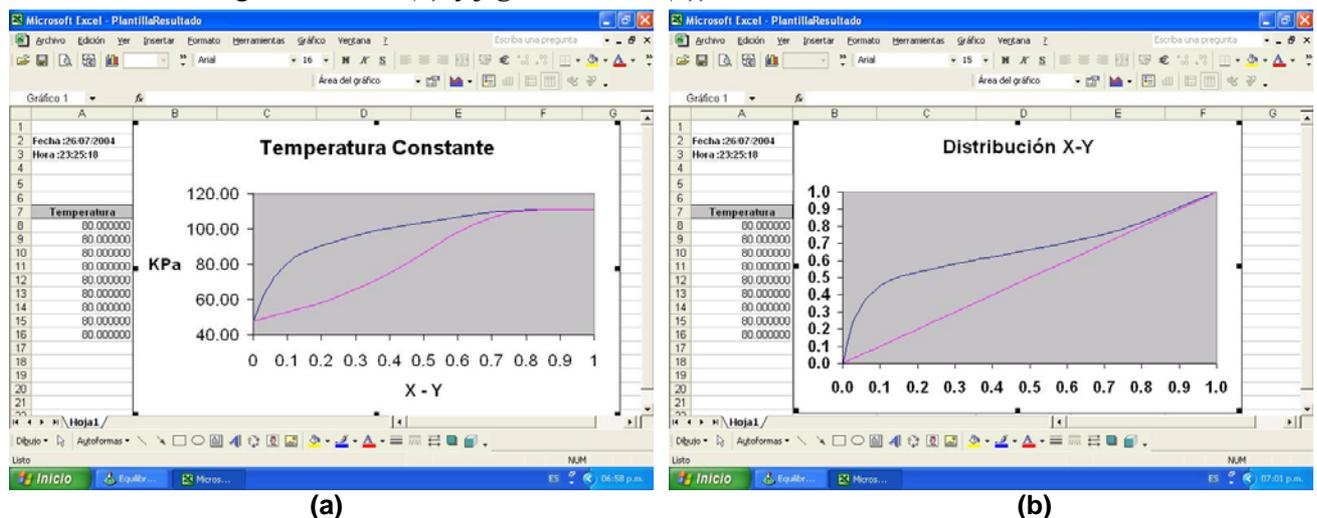


Figura 2.3.1.8: (a) Pantalla de Diagrama a Temperatura Constante o Diagrama P vs. x, y. (b) Pantalla de Diagrama de Distribución o Diagrama x vs. y.

2.3.2. METODOLOGÍA DE TRABAJO

Como se sabe en la predicción de los datos de equilibrio es necesario utilizar ecuaciones que nos permitan ajustar a la realidad la totalidad de los datos obtenidos.

Los parámetros necesarios para la realización de los cálculos han sido puestos en una base de datos creada apropiadamente en el formato MS –

ACCESS, esto se tuvo que crear por que el software realiza un enlace con la base de datos para recolectar información necesaria que le permita realizar sus cálculos de una manera satisfactoria.

Para el caso de las presiones de vapor la ecuación de Antoine cuenta con tres parámetros en este caso *A*, *B* y *C* los cuales están almacenados en una base de datos con el respectivo código de cada componente. Para el caso de las ecuaciones cúbicas de estado la base de datos creada almacena datos de propiedades críticas las cuales también al igual que al anterior se encuentra con el respectivo código de cada componente. En el caso de la ecuación *UNIFAC – DORTMUND* se crea la base de datos la cual permite almacenar los parámetros de interacción binaria necesarios para poder obtener dentro sus ecuaciones el coeficiente de actividad.

Y así también se han elaborado muchas más bases de datos las cuales permiten enlazarse perfectamente con el software que está elaborado en Visual Basic, es decir si quisiéramos agregar más parámetros para los diferentes cálculos sólo tendríamos que ingresar al formato de la base de datos y adicionarlos, lo que no ocurre con otros lenguajes de programación que necesariamente tenemos que ingresar al lenguaje mismo y hacerles las modificaciones necesarias lo cual resulta difícil si es que no se tiene conocimiento de cómo programar.

2.3.3. VIRTUDES DEL SOFTWARE “*ELVIQ*”

- ✓ Una de las principales virtudes del software elaborado sería la gran facilidad que éste presenta para trabajar con él, la sencillez que presenta el formato de trabajo hace que “*ELVIQ*” sea un software que sea fácil y rápido de aplicar a la predicción del equilibrio líquido – vapor en sistemas multicomponentes.
- ✓ Así también las razones principales por las que se elaboró “*ELVIQ*” es por que las ecuaciones con las que trabajan, en este caso *Soave – Redlich – Kwong*, *Peng – Robinson* y *UNIFAC – DORTMUND*, nos permiten encontrar datos que difieren un poco de la realidad comparándolo con datos experimentales y

así también sean difíciles de encontrar en una bibliografía, los cuales son necesarios para poder aplicarlos en operaciones ya sea de destilación u otra que implique el equilibrio líquido – vapor.

- ✓ Otra de las cualidades que presenta “**ELVIQ**” es la gran base de datos que presenta, la cual ha sido recopilada y creada revisando cuidadosamente que no se repitieran parámetros ni se tengan datos ficticios que podrían traer consigo datos errados que conllevan a predicciones no confiables con gran porcentaje de error.
- ✓ El software trabaja para sistemas de multicomponentes con los algoritmos desarrollados para determinar los coeficientes de actividad y fugacidad. Los sistemas binarios, además, se pueden representar gráficamente en este caso para sistemas a presión constante se obtendrá una gráfica de Temperatura vs. Concentración y para el caso de temperatura constante se tendrá una gráfica de Presión vs. Concentración., también se puede obtener un diagrama de distribución de los componentes seleccionados con sólo hacer clic en el icono respectivo.

2.3.4. LIMITACIONES DEL SOFTWARE “ELVIQ”

- ✓ Este software ofrece la limitación de no contar con todos los datos de constantes críticas y constantes de Antoine de todos los compuestos existentes; pero ofrece la ventaja que se pueden ir almacenando y agregando más constantes para compuestos que no se encuentren en la base de datos del software originalmente elaborado, una vez instalado.
- ✓ Otra de las limitaciones del software elaborado es que no arroja resultados válidos para mezcla de componentes de fases parcialmente miscibles o inmiscibles entre sí; más bien trabaja eficientemente para mezclas de fases totalmente miscibles entre sí.
- ✓ Se ha trabajado asumiendo que $\varphi_i^{sat} = 1$, por lo que $\Phi_i = \varphi_i$; además, asumimos también que el factor de Poynting es también igual a 1 debido a que

se trabaja a presiones bajas y moderadas, por lo que se recomienda trabajar a presiones entre 0 y 5 atm y a temperaturas entre 298.15 a 413.15 K por el rango válido para las ecuaciones de Antoine y los parámetros de interacción binaria.

III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

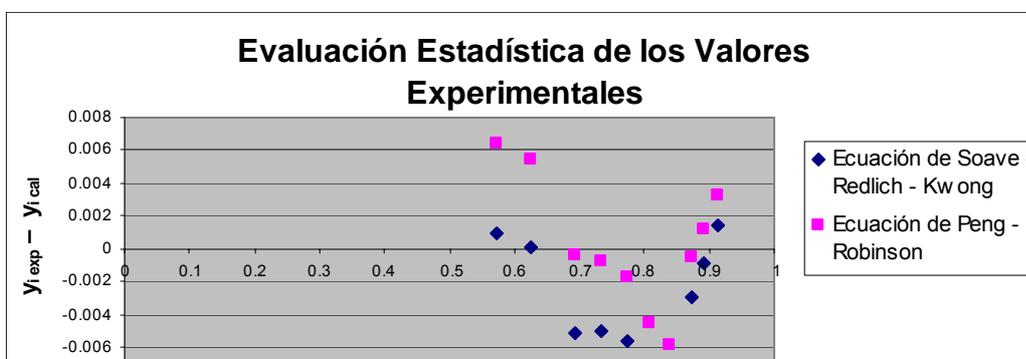
Compararemos los Sistemas de Equilibrio Líquido – Vapor encontrados en bibliografía (A), con los calculados con el software “ELVIQ” empleando la ecuación de estado de Soave – Redlich – Kwong (B) y la ecuación de estado de Peng – Robinson (C) para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la fase vapor y, posteriormente haremos un comentario de cada caso.

Resultados

1. Sistema Metanol (1) / Agua (2) a 60 °C y $\{x_i\}$ fijado.

(A)			(B)			(C)		
Presión (KPa)	x_i	y_i	Presión (KPa)	x_i	y_i	Presión (KPa)	x_i	y_i
19.953000	0.00000	0.00000	20.338825	0.00000	0.00000	19.820613	0.00000	0.00000
39.223000	0.16860	0.57140	39.922332	0.16860	0.56491	39.047202	0.16860	0.56495
42.984000	0.21670	0.62680	43.880055	0.21670	0.62136	42.896355	0.21670	0.62140
48.852000	0.30390	0.69430	50.045326	0.30390	0.69465	48.868288	0.30390	0.69468
52.784000	0.36810	0.73450	54.003105	0.36810	0.73518	52.686455	0.36810	0.73521
56.652000	0.44610	0.77420	58.373775	0.44610	0.77596	56.888875	0.44610	0.77599
60.614000	0.52820	0.80850	62.631656	0.52820	0.81294	60.968602	0.52820	0.81298
63.998000	0.60440	0.83830	66.389980	0.60440	0.84416	64.557912	0.60440	0.84419
67.924000	0.68040	0.87330	70.035255	0.68040	0.87373	68.028594	0.68040	0.87376
70.229000	0.72550	0.89220	72.174530	0.72550	0.89095	70.060452	0.72550	0.89098
72.832000	0.77760	0.91410	74.639623	0.77760	0.91081	72.397154	0.77760	0.91083
84.562000	1.00000	1.00000	85.334572	1.00000	1.00000	82.475547	1.00000	1.00000

y_i experimental (A)	y_i calculado (B)	y_i calculado (C)	% ϵ (SRK)	% ϵ (PR)	$y_i \text{ exp} - y_i \text{ cal (B)}$	$y_i \text{ exp} - y_i \text{ cal (C)}$
0.000000	0.000000	0.000000	---	---	0.000000	0.000000
0.571400	0.570487	0.564950	0.159783	1.1288064	0.000913	0.006450
0.626800	0.626693	0.621400	0.017071	0.8615188	0.000107	0.005400
0.694300	0.699438	0.694680	-0.740026	-0.0547314	-0.005138	-0.000380
0.734500	0.739567	0.735210	-0.689857	-0.0966644	-0.005067	-0.000710
0.774200	0.779872	0.775990	-0.732627	-0.2312064	-0.005672	-0.001790
0.808500	0.816358	0.812980	-0.971923	-0.5541126	-0.007858	-0.004480
0.838300	0.847107	0.844190	-1.050579	-0.7026124	-0.008807	-0.005890
0.873300	0.876198	0.873760	-0.331845	-0.0526738	-0.002898	-0.000460
0.892200	0.893119	0.890980	-0.103004	0.1367406	-0.000919	0.001220
0.914100	0.912615	0.910830	0.162455	0.3577289	0.001485	0.003270
1.000000	1.000000	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000



2. Sistema Metil Etil Cetona (1) / Tolueno (2) a 50 °C y $\{y_i\}$ fijado.

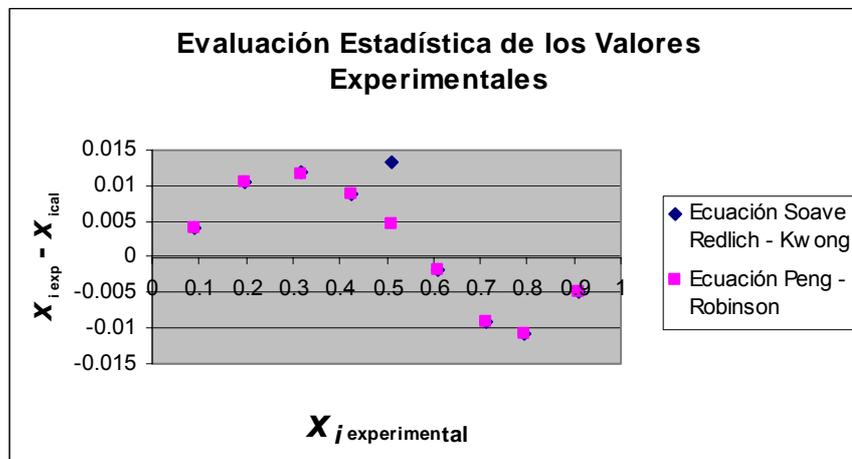
(A)

(B)

(C)

Presión (KPa)	x_i	y_i	Presión (KPa)	x_i	y_i	Presión (KPa)	x_i	y_i
12.300000	0.00000	0.00000	12.355209	0.000000	0.00000	12.357110	0.000000	0.00000
15.510000	0.08950	0.27160	15.591171	0.085466	0.27160	15.594213	0.085465	0.27160
18.610000	0.19810	0.45650	18.825782	0.187595	0.45650	18.830240	0.187595	0.45650
21.630000	0.31930	0.59340	22.027035	0.307429	0.59340	22.033171	0.307545	0.59340
24.010000	0.42320	0.68150	24.532378	0.414504	0.68150	24.540009	0.414504	0.68150
25.920000	0.51190	0.74400	26.342950	0.498503	0.73840	26.537916	0.507412	0.73840
27.960000	0.60960	0.80500	28.638241	0.611494	0.80500	28.648688	0.611494	0.80500
30.120000	0.71350	0.86390	30.798033	0.722584	0.86390	30.810138	0.722584	0.86390
31.750000	0.79340	0.90480	32.349542	0.804122	0.90480	32.362914	0.804122	0.90480
34.150000	0.91020	0.95900	34.443985	0.915240	0.95900	34.459165	0.915240	0.95900
36.090000	1.00000	1.00000	36.039201	1.000000	1.00000	36.055833	1.000000	1.00000

x_i experimental (A)	x_i calculado (B)	x_i calculado (C)	% ϵ (SRK)	% ϵ (PR)	$x_{i \text{ exp}} - x_{i \text{ cal}}$ (B)	$x_{i \text{ exp}} - x_{i \text{ cal}}$ (C)
0.00000	0.000000	0.00000	---	---	0.00000	0.00000
0.08950	0.085466	0.085465	0.159783	1.1288064	0.000913	0.00645
0.19810	0.187595	0.187595	0.017071	0.8615188	0.000107	0.0054
0.31930	0.307429	0.307545	-0.740026	-0.0547314	-0.005138	-0.00038
0.42320	0.414504	0.414504	-0.689857	-0.0966644	-0.005067	-0.00071
0.51190	0.498503	0.507412	-0.732627	-0.2312064	-0.005672	-0.00179
0.60960	0.611494	0.611494	-0.971923	-0.5541126	-0.007858	-0.00448
0.71350	0.722584	0.722584	-1.050579	-0.7026124	-0.008807	-0.00589
0.79340	0.804122	0.804122	-0.331845	-0.0526738	-0.002898	-0.00046
0.91020	0.915240	0.915240	-0.103004	0.1367406	-0.000919	0.00122
1.00000	1.000000	1.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000



3. Sistema Acetonitrilo (1) / Nitrometano (2) a 70 KPa y $\{x_i\}$ fijado.

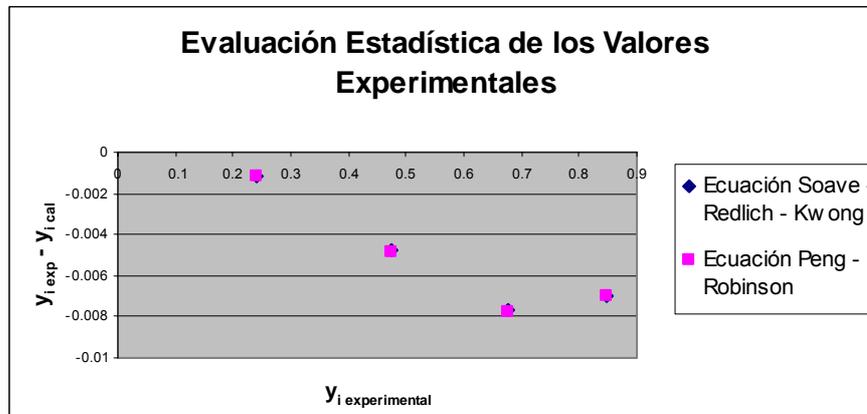
(A)

(B)

(C)

Temperatura (°C)	x_i	y_i	Temperatura (°C)	x_i	y_i	Temperatura (°C)	x_i	y_i
89.58000	0.00000	0.00000	89.608013	0.00000	0.00000	89.608013	0.00000	0.00000
86.00000	0.14240	0.24010	85.453904	0.14240	0.24124	85.435242	0.14240	0.24128
82.00000	0.31840	0.47420	81.274210	0.31840	0.47898	81.254285	0.31840	0.47904
78.00000	0.51560	0.67590	76.990929	0.51560	0.68357	76.969972	0.51560	0.68363
74.00000	0.73780	0.84840	72.642973	0.73780	0.85535	72.621238	0.73780	0.85538
69.84000	1.00000	1.00000	68.747214	1.00000	1.00000	68.747214	1.00000	1.00000

y_i experimental (A)	y_i calculado (B)	y_i calculado (C)	% ϵ (SRK)	% ϵ (PR)	$y_i \text{ exp} - y_i \text{ cal}$ (B)	$y_i \text{ exp} - y_i \text{ cal}$ (C)
0.00000	0.00000	0.00000	---	---	0.00000	0.00000
0.24010	0.24124	0.24128	-0.4748022	-0.4914619	-0.00114	-0.00118
0.47420	0.47898	0.47904	-1.008014	-1.0206664	-0.00478	-0.00484
0.67590	0.68357	0.68363	-1.1347833	-1.143660	-0.00767	-0.00773
0.84840	0.85535	0.85538	-0.8191891	-0.8227251	-0.00695	-0.00698
1.00000	1.00000	1.00000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000



4. Sistema Acetona (1) / Agua (2) a 101.33 KPa y $\{y_i\}$ fijado.

(A)

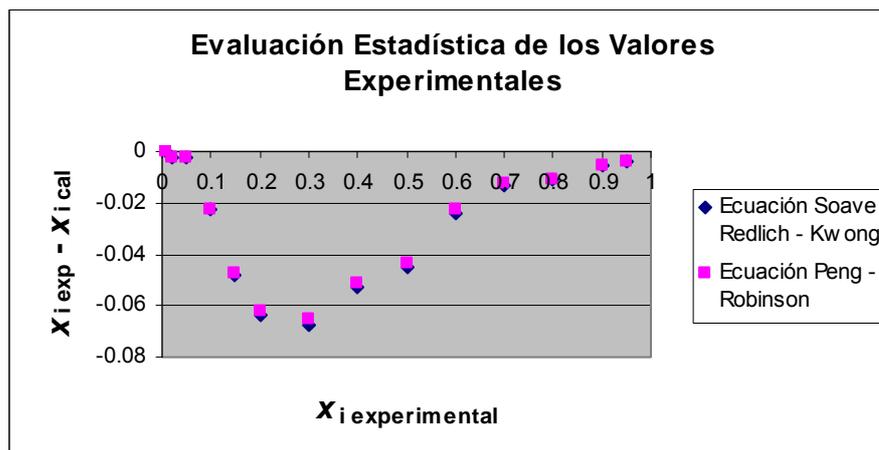
(B)

(C)

Temperatura (°C)	x_i	y_i
58.20000	0.8000	0.8980
57.50000	0.9000	0.9350
76.00000	0.8000	0.8980
56.50000	0.8000	0.8980
57.70000	0.0100	0.2530
86.60000	0.0200	0.4250
75.70000	0.0500	0.6240
66.60000	0.1000	0.7550
63.40000	0.1500	0.7980
62.20000	0.2000	0.8150
61.00000	0.3000	0.8300
60.40000	0.4000	0.8390
60.00000	0.5000	0.8490
59.50000	0.6000	0.8590
58.90000	0.7000	0.8740

Temperatura (°C)	x_i	y_i
100.001004	0.0000	0.0000
92.102717	0.01012	0.2530
85.541211	0.02209	0.4250
75.530551	0.05270	0.6240
66.360392	0.12265	0.7550
62.673885	0.19784	0.7980
61.159000	0.26359	0.8150
59.873383	0.36733	0.8300
59.177364	0.45313	0.8390
58.505451	0.54506	0.8490
57.939881	0.62370	0.8590
57.256562	0.71315	0.8740

					Temperatura (°C)	X_i	Y_i
			56.467585	0.81100	0.8980		
			55.736313	0.90560	0.9350		
			55.439084	0.95362	0.9630		
X_i experimental (A)	X_i calculado (B)	X_i calculado (C)	% ϵ (SRK)	% ϵ (PR)	$X_i \text{ exp} - X_i \text{ cal}$ (B)	$X_i \text{ exp} - X_i \text{ cal}$ (C)	
0.00000	0.000000	0.00000	---	---	0.00000	0.00000	
0.0100	0.01012	0.01011	-1.20000	-1.10000	85.535864	0.02206	
0.0200	0.02209	0.02206	-10.4500	-10.3000	75.5200172	0.05263	
0.0500	0.05270	0.05263	-5.40000	-5.26000	66.3554709	0.12237	
0.1000	0.12265	0.12237	-22.6500	-22.3700	62.6674270	0.19719	
0.1500	0.19784	0.19719	-31.89333	-31.4600	61.1502265	0.26248	
0.2000	0.26359	0.26248	-31.79500	-31.2400	59.8624784	0.36554	
0.3000	0.36733	0.36554	-22.44333	-21.84667	59.1606879	0.45124	
0.4000	0.45313	0.45124	-13.28250	-12.81000	58.4896593	0.54330	
0.5000	0.54506	0.54330	-9.012000	-8.66000	57.9205213	0.62245	
0.6000	0.62370	0.62245	-3.950000	-3.741667	57.2342406	0.71233	
0.7000	0.71315	0.71233	-1.878571	-1.761429	56.441558	0.81056	
0.8000	0.81100	0.81056	-1.375000	-1.320000	55.706565	0.90543	
0.9000	0.90560	0.90543	-0.622222	-0.603333	55.4073895	0.95355	
0.9500	0.95362	0.95355	-0.381053	-0.373684	56.101287	1.00000	
1.00000	1.000000	1.00000	0.000000	0.000000	-0.00560	-0.00543	
					-0.00362	-0.00355	
					0.00000	0.00000	



5. Sistema n – Hexano (1) / Etanol (2) / Metilciclopentano (MPC) (3) / Benceno (4) a 101.325 KPa y $\{x_i\}$ fijado.

(A)

#	X_i	Y_i
1	0.162	0.139
2	0.068	0.279
3	0.656	0.500
4	0.114	0.082

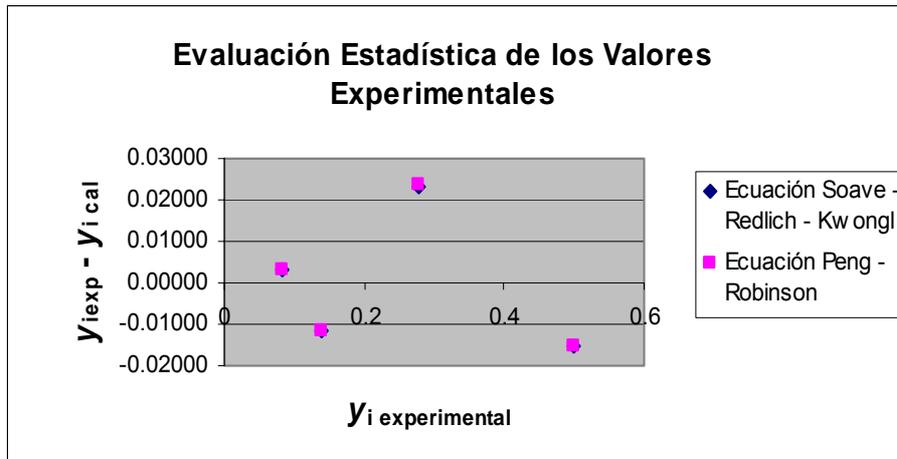
(B)

#	X_i	Y_i
1	0.162	0.15034
2	0.068	0.25563
3	0.656	0.51503
4	0.114	0.07900

(C)

#	X_i	Y_i
1	0.162	0.15042
2	0.068	0.25545
3	0.656	0.51514
4	0.114	0.07899

Y_i experimental (A)	Y_i calculado (B)	Y_i calculado (C)	% ϵ (SRK)	% ϵ (PR)	$Y_i \text{ exp} - Y_i \text{ cal}$ (B)	$Y_i \text{ exp} - Y_i \text{ cal}$ (C)
0.13900	0.15034	0.15042	-8.15827338	-8.21582734	-0.01134	-0.01142
0.27900	0.25563	0.25545	8.37634409	8.44086022	0.02337	-0.02355
0.50000	0.51503	0.51514	-3.0060000	-3.02800000	-0.01503	-0.01514



Discusión de Resultados

Los sistemas analizados discrepan con un error relativo no mayor a 2% en la mayoría de casos para sistemas binarios y no mayor a 5.5% para sistemas multicomponentes, en los que discrepa en un porcentaje mayor es debido a que muchas veces la bibliografía proporciona datos que se redondean en dos o hasta tres decimales y que proporcionan los datos de equilibrio líquido – vapor con un fin didáctico, cosa que no ocurre con datos experimentales, los cuales sí aproximan sus datos en 4 ó 5 decimales, siendo más cercanos éstos a la realidad.

El gráfico de residuales muestra la diferencia entre los valores calculados y medidos de las concentraciones x o y , según corresponda, como una función de los valores experimentales. El modelo de regresión representa los datos correctamente, ya que los residuales están distribuidos de manera aleatoria alrededor de la línea de error igual a 0 (con puntos muy cercanos al valor 0). A veces, la insuficiencia de datos no da una buena información de la aleatoriedad de la distribución del error.

IV. CONCLUSIONES Y APORTES

- ✓ El software “*ELVIQ*” fue elaborado para el cálculo de equilibrio líquido – vapor en el lenguaje de programación Visual Basic, el cual nos permite trabajar con el programa en el entorno Windows de una manera fácil y dinámica.
- ✓ Concluimos que las ecuaciones de *UNIFAC – Dortmund* y las ecuaciones de estado *Soave – Redlich – Kwong* y *Peng – Robinson* son ecuaciones que predicen el equilibrio líquido – vapor con mucha precisión y aproximación a valores experimentales reales tanto en sistemas binarios como en multicomponentes, siempre y cuando trabajamos a presiones bajas y moderadas.
- ✓ El software elaborado trabaja eficientemente para fases miscibles. No arroja resultados válidos para componentes parcialmente miscibles o inmiscibles entre sí, por lo que estos sistemas multicomponentes de fases inmiscibles predicen un equilibrio Líquido – Líquido – Vapor (ELLV). Tal como se ha experimentado, por ejemplo, en el sistema Benceno – Agua.
- ✓ Este software ofrece la limitación de no contar con todos los datos de constantes críticas y constantes de Antoine de todos los compuestos existentes; pero ofrece la ventaja que se pueden ir almacenando y agregando más constantes para compuestos que no se encuentren en la base de datos del software originalmente elaborado, una vez instalado.
- ✓ Una de las aplicaciones más importantes que podríamos darle a la predicción de los datos de equilibrio líquido – vapor es en el diseño de columnas de destilación para sistemas binarios y multicomponentes.
- ✓ El trabajo, además, tiene un aporte valioso como material didáctico, ya que en la bibliografía es muy difícil encontrar sistemas en equilibrio líquido – vapor a las condiciones de temperatura o presión dadas.

V. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda tener cuidado de ingresar los datos correctamente es decir verificar en las casillas de ingreso las unidades de los mismos, pues de no hacer esto, conducirían a resultados erróneos.
- ✓ Se ha trabajado asumiendo que $\varphi_i^{sat} = 1$, por lo que $\Phi_i = \varphi_i$; además, asumimos también que el factor de Poynting es también igual a 1 debido a que se trabaja a presiones bajas y moderadas, por lo que se recomienda trabajar a presiones entre 0 y 5 atm y a temperaturas entre 298.15 a 413.15 K por el rango válido para las ecuaciones de Antoine y los parámetros de interacción binaria.
- ✓ Los mayores errores se presentan en aquellas mezclas que poseen puntos azeotrópicos equimolares y en donde el modelo no puede simular correctamente el Equilibrio Líquido – Vapor. Se recomienda cambiar el **UNIFAC – DORTMUND** por un método empírico de correlación de la G^E , cuando se busque una alta precisión en el cálculo del Equilibrio Líquido – Vapor para estos sistemas. Si se necesita sólo de un análisis cualitativo de estas mezclas, se recomienda el modelo usado, pero se recuerda el grado de error que puede resultar en un sistema determinado.
- ✓ El método establecido es predictivo y no correlativo, la precisión evaluada en este trabajo afirma que se le puede usar en el diseño de operaciones de separación; siempre y cuando no se disponga de datos experimentales de la mezcla utilizada o el grado de precisión no sea exigente.

VI. BIBLIOGRAFÍA Y OTRAS REFERENCIAS

1. **GAST KAI.** “*Verf Beure Zustandsgleichungen in Pe*”. Universidad Técnica de Hamburgo. Alemania. http://www.tu-harburg.de/vt2/pe2000/Dokumentation/PE2000_Kap8A2.htm. 2005.
2. **KLEIMAN N., BARRAGÁN F. Y BAZÚA E.** “*Estudio Comparativo de la Predicción de Propiedades Termodinámicas de sustancias Polares con Modelos Recientes de Ecuaciones de Estado Cúbicas*”. Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F. http://posgrado.fiq.umich.mx/~amidig/2002_p_119.pdf. 2005.
3. **INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMICAL RESEARCH.** “*A modified UNIFAC (DORTMUND) Model 2. Present Parameter Matrix and Results or Different Thermodynamic Properties*”, Revista N° 1, Vol 32. Pág. 178 – 193. 1993.
4. **INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMICAL RESEARCH.** “*Revision and Extension*”, Revista N° 12, Vol 37. Pág. 4876 – 4882. 1998.
5. **INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMICAL RESEARCH.** “*Vapor – Liquid Equilibria and Enthalpies of Mixing in a Temperature Range from 298.15 to 413.15 K for the Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund)*”, Revista N° 24, Vol 40. Pág. 5831 – 5838. 2001.
6. **MARCILLA GOMIS, A.** “*Introducción a las Operaciones de Separación. Cálculo por etapas de equilibrio*”. Publicaciones de la Universidad de Alicante. Primera Edición. España, 1998.
7. **PRAUSNITZ, JOHN.** “*Computer Calculations for Multicomponent Vapor – Liquid and Liquid – Liquid Equilibria*”. Editorial Pretice – Hall. Primera Edición. USA, 1980.
8. **SCENNA, NICOLÁS y Col.** “*Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*”. Publicaciones de la Universidad Tecnológica Nacional. Primera Edición. Argentina, 2002.

9. SMITH, VAN NESS Y ABBOTT. “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”. Editorial McGraw Hill. Quinta Edición. México, 2001.

10. VON ROLAND WITTIG. “Experimentelle und Theoretische Untersuchungen Zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (DORTMUND)”. – Universidad de Oldenburg, Alemania. VII, 193 Bl. <http://www.uni-oldenburg.de>. 2005.

VII. APÉNDICES

APÉNDICE A

Diagramas Pxy y Txy de los Sistemas Binarios analizados

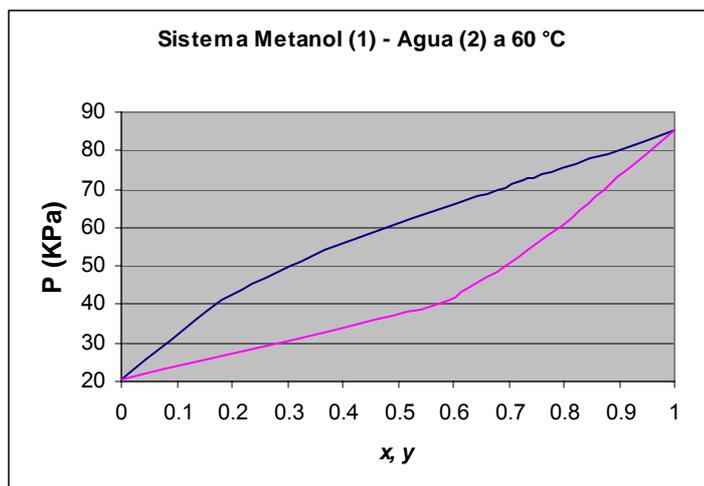


Diagrama A.1: Sistema Metanol (1) – Agua (2) a 60 °C

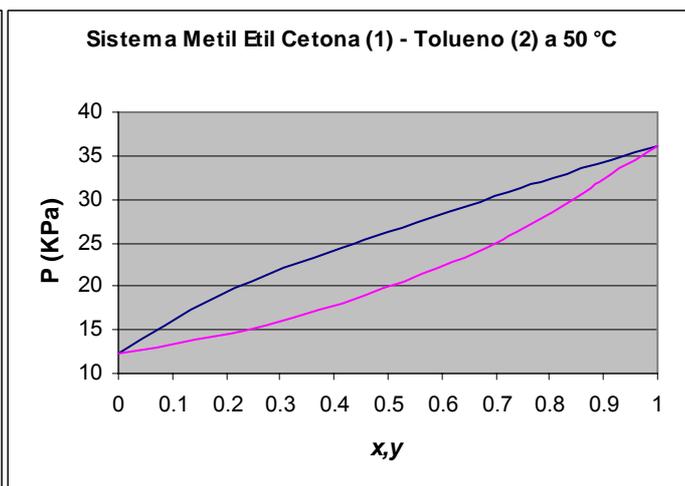


Diagrama A.2: Sistema Metil Etil Cetona (1) – Tolueno (2) a 50 °C

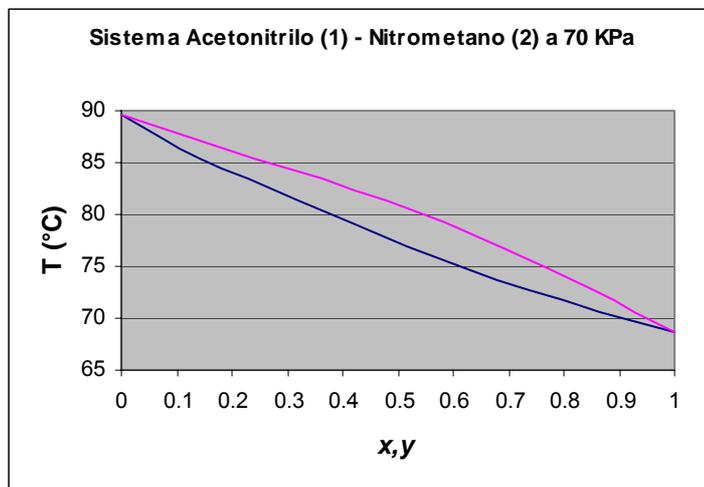


Diagrama A.3: Sistema Acetonitrilo (1) – Nitrometano (2) a 70 KPa

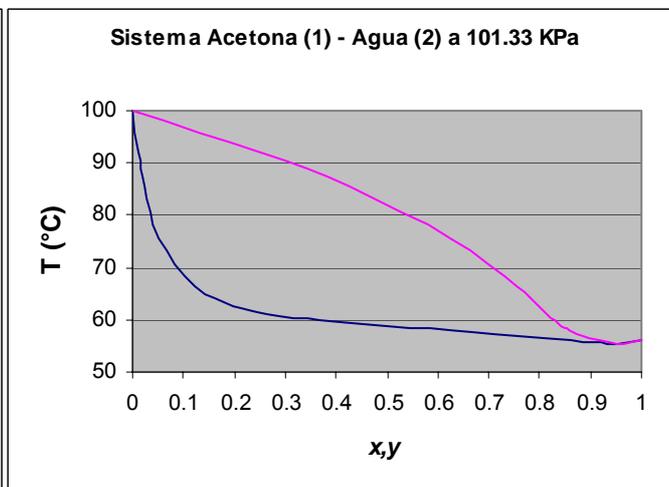


Diagrama A.4: Sistema Acetona (1) – Agua (2) a 101.33 KPa

APÉNDICE B

Diagramas de Distribución x vs. y de los Sistemas Binarios analizados

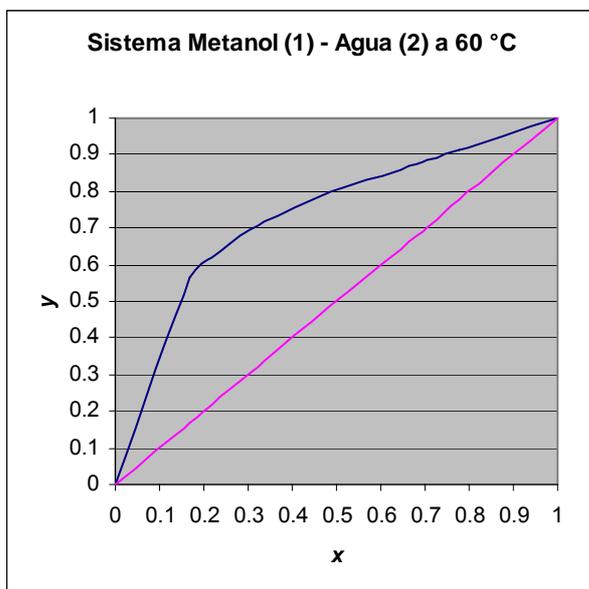


Diagrama B.1: Sistema Metanol (1) – Agua (2) a 60 °C

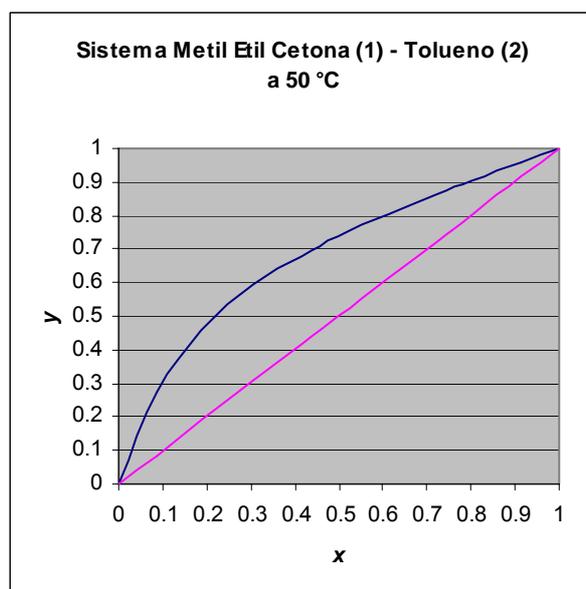


Diagrama B.2: Sistema Metil Etil Cetona (1) – Tolueno (2) a 50 °C

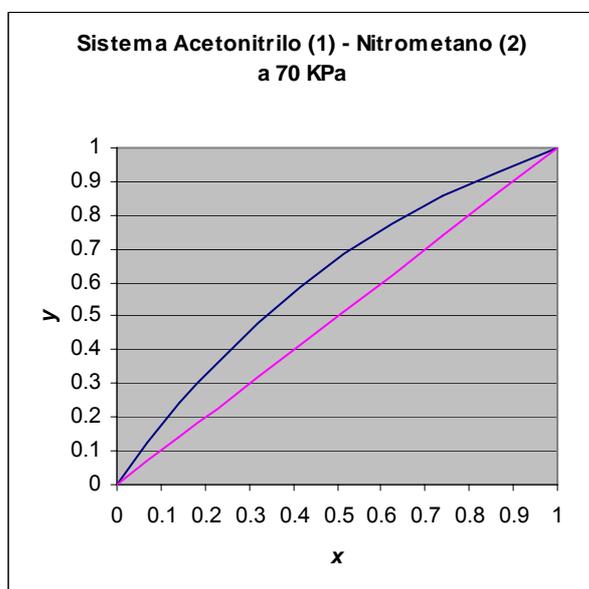


Diagrama B.3: Sistema Acetonitrilo (1) – Nitrometano (2) a 70 KPa

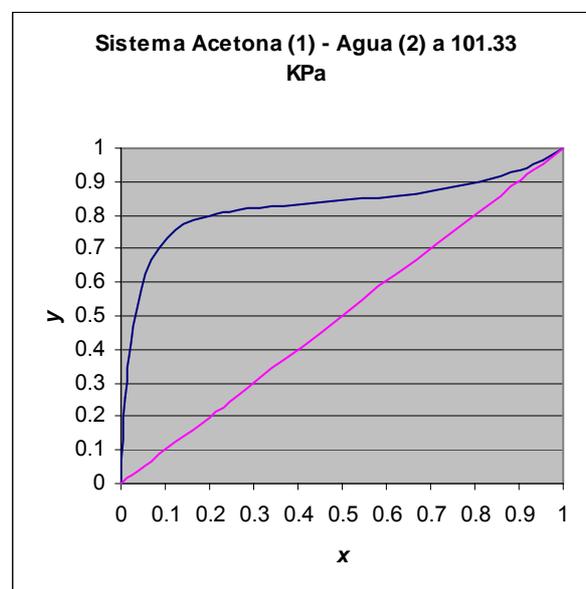


Diagrama B.4: Sistema Acetona (1) – Agua (2) a 101.33 KPa

APÉNDICE C

Tabla de Subgrupos

Código de Subgrupo	Descripción de Subgrupo	Código de Subgrupo	Descripción de Subgrupo
1	CH ₃	49	CCl ₂
2	CH ₂	50	CHCl ₃
3	CH	51	CCl ₃
4	C	52	CCl ₄
5	CH ₂ =CH	53	ACCl
6	CH=CH	54	CH ₃ NO ₂
7	CH ₂ =C	55	CH ₂ NO ₂
8	CH=C	56	CHNO ₂
9	ACH	57	ACNO ₂
10	AC	58	CS ₂
11	ACCH ₃	59	CH ₃ SH
12	ACCH ₂	60	CH ₂ SH
13	ACCH	61	-Furfural
14	OH	62	DOH
15	CH ₃ OH	63	I
16	H ₂ O	64	Br
17	ACOH	65	CH≡C
18	CH ₃ CO	66	C≡C
19	CH ₂ CO	67	DMSO
20	CHO	68	ACRY
21	CH ₃ COO	69	Cl(C=C)
22	CH ₂ COO	70	C=C
23	HCOO	71	ACF
24	CH ₃ O	72	DMF
25	CH ₂ O	73	HCON(CH ₂) ₂
26	CH-O	74	CF ₃
27	c - CH ₂ OCH ₂	75	CF ₂
28	CH ₃ NH ₂	76	CF
29	CH ₂ NH ₂	77	COO
30	CHNH ₂	78	c - CH ₂
31	CH ₃ NH	79	c - CH
32	CH ₂ NH	80	c - C
33	CHNH	81	s - OH
34	CH ₃ N	82	t - OH
35	CH ₂ N	83	c - CH ₂ O(CH ₂) _{1/2}
36	ACNH ₂	84	c - (CH ₂) _{1/2} O(CH ₂) _{1/2}
37	AC ₂ H ₂ N	85	CNH ₂
38	AC ₂ HN	86	cy-CON-CH ₃
39	AC ₂ N	87	cy-CON-CH ₂
40	CH ₃ CN	88	cy-CON-CH
41	CH ₂ CN	89	cy-CON-C
42	COOH	101	CON(CH ₃) ₂
43	HCOOH	102	CONCH ₂ (CH ₃)
44	CH ₂ Cl	103	CON(CH ₂) ₂
45	CHCl	104	AC ₂ H ₂ S
46	CCl	105	AC ₂ HS
47	CH ₂ Cl ₂	106	AC ₂ S
48	CHCl ₂		

APÉNDICE D

Tabla de Constantes de Antoine

Sea:

$$\ln P_i^{sat} (\text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{t(^{\circ}\text{C}) + C_i} \quad t_i^{sat} (^{\circ}\text{C}) = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat} (\text{mmHg})} - C_i$$

Componente	Rango de Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)		A	B	C
1,1-Dimetilciclohexano	10	147	6.79821	1321.705	217.85
1,2,4-Trimetilbenceno	52	198	7.04383	1573.267	208.56
1,2-Butadieno	-26	30	6.99383	1041.117	242.274
1,2-Dicloropropano	45	96	6.9807	1308.1	222.8
1,2-Propilenglicol (1,2-Propanodiol)	45	120	9.5578	3217.497	293.68
1,3,5-Trimetilbenceno (Mesitileno)	49	193	7.07436	1569.622	209.58
1,3-Butadieno	-58	15	6.84999	930.546	238.854
1,4-Dioxano	20	105	7.43155	1554.68	240.34
1-Butanal (n-Butiraldehído)	31	74	6.38544	913.59	185.48
1-Butanol (Alcohol Butílico)	15	131	7.4768	1362.39	178.77
1-Butanotiol (Butilmercaptán)	-2	123	6.92754	1281.018	218.1
1-Buteno	-82	13	6.7929	908.8	238.54
1-Cloropropano (Cloruro de n-Propilo)	-25	47	6.92648	1110.19	227.94
1-Decanal (n-Capraldehído)	51	208	8.35166	2495	247.55
1-Deceno	44	172	7.6638	2004.106	247
1-Heptanal (n-Heptaldehído) (Aldehído Enántico)	12	155	4.44028	304.96	40.556
1-Heptanol (Alcohol n-Heptílico)	60	176	6.64767	1140.64	126.56
1-Hepteno	-6	118	6.90187	1258.345	219.3
1-Hexanol (Alcohol n-Hexílico)	35	157	7.86045	1761.26	196.66
1-Hexeno	16	64	6.8577	1148.62	225.35
1-Metilciclopentano	-24	96	6.86283	1186.059	226.04
1-Nonanal (Nonaldehído)	10	180	8.25236	2365.403	255.36
1-Noneno	35	175	6.9543	1436.2	205.69
1-Octanal (n-Caprilaldehído)	73	169	17.811	9226.28	449.46
1-Octeno	15	147	6.93495	1355.46	213.05
1-Pentanol (Alcohol n-Pentílico)	37	138	7.17758	1314.56	168.11
1-Penteno	-55	51	6.84424	1044.01	233.5
1-Pentino	-44	61	6.96734	1092.52	227.18
1-Propanol (Alcohol n-Propílico)	-108	-25	6.80338	804	247.04
1-Propanotiol (Propilmercaptán)	-25	91	6.92846	1183.307	224.62
2,2,4-Trimetilpentano	24	100	6.81189	1257.84	220.74
2,3,3-Trimetilpentano	-20	90	6.84353	1328.05	220.38
2,3-Dimetilpentano	-10	115	6.85382	1238.017	221.82
2-Butanol (Alcohol Isobutílico) (2-Metil-1-Propanol)	25	120	7.47431	1314.19	186.55
2-Cloropropano (Cloruro de Isopropilo)	0	30	7.771	1582	288
2-Hexanona (Butil Metil Cetona)	7	128	7.8455	1576.2489	189.99
2-Metil-1,3-Butadieno (Isopreno)	-19	55	6.88564	1071.578	233.51
2-Metil-1-Butanol	34	129	7.0673	1195.26	156.83
2-Metil-1-Buteno	-53	52	6.84637	1254.885	218.76
2-Metil-2-Buteno	-48	60	6.96659	1124.33	236.63
2-Metil-2-Propanol (Alcohol t-Butílico)	20	103	7.31994	1154.48	117.65
2-Metilbutano (Isopentano)	-57	49	6.83315	1040.73	235.45

Componente	Rango de Temperaturas (°C)		A	B	C
2-Metilheptano (Isoctano)	42	119	6.91735	1337.47	213.69
2-Metilpentano (Isohexano)	-32	83	6.8391	1135.41	226.57
2-Metilpropano (Isobutano)	-87	7	6.91048	946.35	246.68
2-Metilpropeno (Isobuteno)	-82	12	6.68466	866.25	234.64
2-Pentanona (Metil n-Propil Cetona)	56	111	7.02193	1313.85	215.01
2-Pentino	-33	78	7.04614	1189.87	229.6
2-Propanol (Isopropanol) (Alcohol Isopropílico)	0	101	8.11778	1580.92	219.61
3-Hexino	-20	24	5.895	863.3	194
3-Metil-1-Butanol (Isopentanol) (Alcohol Isopentílico)	25	153	7.25821	1314.36	169.36
3-Metil-1-Butino (Isopentino)	-55	47	6.8848	1014.81	227.11
3-Pentanona (Dietil Cetona)	56	111	7.02529	1310.28	214.19
Acetaldehído (Etanal)	0	200	8.00552	1600.017	291.809
Acetamida (Etanamida)	65	210	8.06631	2253.339	212.546
Acetato de Etilo	15	76	7.10179	1244.95	217.88
Acetato de Metilo	1	56	7.0652	1157.63	219.73
Acetato de n-Butilo	60	126	7.12712	1430.418	210.745
Acetato de n-Propilo	39	101	7.01615	1282.28	208.6
Acetato de Vinilo	22	72	7.2101	1296.13	226.66
Acetileno	-82	-72	7.0999	711	253.4
Acetona (Propanona) (Dimetil Cetona)	0	200	7.11714	1210.595	229.664
Acetonitrilo (Etanonitrilo)	0	200	7.11988	1314.4	230
Ácido Acético (Ácido Etanoico)	0	200	7.14948	1444.718	199.817
Ácido Benzoico	60	110	9.033	3333.3	273.15
Ácido Fórmico	37	101	7.5818	1699.2	260.7
Ácido Isobutírico	58	152	4.894	382.6	38
Ácido n-Butírico	90	163	7.7399	1764.7	199.9
Ácido Propiónico	56	139	6.403	950.2	130.3
Agua	0	200	8.9156	2327.255	285.639
Anhidrido Acético (Anhidrido Etanoico)	0	200	7.14948	1444.718	199.817
Anilina	102	185	7.3201	1731.515	206.049
Benceno (Ciclohexatrieno)	8	103	6.90565	1211.033	220.79
Benzoato de Etilo	44	213	7.7968	2264.695	247.28
Benzoato de Metilo	111	199	7.273	1847	221
Benzonitrilo	0	200	6.74631	1436.72	181
Bifenilo	69	271	7.24541	1998.725	202.733
Bromobenceno	56	154	6.86064	1438.817	205.441
Bromoetano (Bromuro de Etilo)	28	75	6.9886	1121.9	234.7
Bromometano (Bromuro de Metilo)	-97	4	7.07996	1041.82	244.5
Ciclohexano	20	81	6.8413	1201.53	222.65
Ciclohexanol	94	161	6.2253	912.87	109.13
Ciclohexanona	2	156	7.3715	1779.06	240.568
Ciclohexeno	0	200	6.88617	1229.973	224.1
Ciclopentano	-40	72	6.88676	1124.162	231.36
Ciclopenteno	0	200	6.92066	1121.818	223.45
cis-2-Buteno	-73	23	6.88468	967.32	237.87
Clorobenceno	62	132	6.97808	1431.05	217.55
Cloroetano (Cloruro de Etilo)	-56	12	6.98647	1030.01	238.61
Cloroformo (Triclorometano)	-35	61	6.4934	929.44	196.03
Clorometano (Cloruro de Metilo)	-75	-5	7.09349	948.58	249.34
Cloruro de Vinilo (Cloroetileno)	-65	-13	6.89117	905.01	239.48

Componente	Rango de Temperaturas (°C)		A	B	C
Diclorometano	-40	40	7.4092	1325.9	252.6
Dietil Éter (Éter Dietílico)	-61	20	6.92032	1064.07	228.8
Dietilamina	31	61	5.8016	583.3	144.1
Difenil Éter (Éter Difenílico)	204	271	7.01104	1799.71	177.74
Diisopropil Cetona (2,4-Dimetil-3-Pentanona)	48	125	6.96853	1382.84	213.06
Dimetil Éter (Éter Dimetílico)	-71	-25	6.97603	889.264	241.96
Dimetilacetileno (2-Butino)	-73	30	6.91002	1031.37	228.77
Dimetilamina	-72	7	7.08212	960.242	221.67
Disulfuro de Carbono	-40	60	11.2659	4768.3687	522.3732
Estireno (Feniletileno) (Vinilbeceno)	32	82	7.14016	1574.51	224.09
Etano	-142	-75	6.82915	663.72	256.68
Etanol	-2	100	8.32109	1718.1	237.52
Etanotiol (Mercaptán Etilico)	-77	35	7.05596	1147.08	239.74
Etil Metil Cetona (2-Butanona)	43	88	7.06356	1261.34	221.97
Etil Metil Éter (Éter Etil Metílico)	5	8	5.518	434.5	158
Etilamina	-20	90	7.05413	87.31	220
Etilbenceno	26	164	6.95719	1424.255	213.21
Etilciclohexano	20	160	6.86728	1382.466	214.99
Etilciclopentano	0	129	6.88709	1298.599	220.68
Etilenglicol (1,2-Etanodiol)	50	200	8.0908	2088.9	203.5
Etileno	-153	-91	6.74419	594.99	256.16
Fenil Metil Cetona (Acetofenona)	30	100	9.1352	2878.8	273.15
Fenil Metil Éter (Anisol)	110	164	7.05269	1489.99	203.57
Fenol	107	182	7.133	1516.79	174.95
Fluorobenceno	-18	84	7.187	1381.8	235.6
Fluoroetano (Fluoruro de Etilo)	-117	-32	6.8999	828.87	238.23
Fluorometano (Flururo de Metilo)	-148	-77	6.60554	600.0843	239.31
Formaldehído (Metanal)	-109	-22	7.1958	970.6	244.1
Formamida	70	210	13.1346	6705.92	443.49
Formiato de Etilo	4	54	7.009	1123.94	218.2
Formiato de Metilo	21	32	3.027	3.02	-11.9
Formiato de n-Propilo	26	82	6.848	1127	203
Furano	2	61	6.97527	1060.87	227.74
Isobutil Metil Cetona (4-Metil-2-Pentanona)	22	116	6.6727	1168.4	191.9
Isopropilbenceno (Cumeno)	39	181	6.93666	1460.793	207.78
m-Cresol	150	201	7.508	1856.36	199.07
Metano	-181	-152	6.69561	405.42	267.78
Metanol	64	110	7.97328	1515.14	232.85
Metanotiol (Mercaptán Metílico)	-91	7	7.4539	1174.605	250.05
Metil Acetileno (Propino)	-98	-22	7.15726	949.21	245.26
Metil n-Butil Éter (Éter Metil n-Butílico)	23	69	6.8871	1162.1	219.9
Metil n-Propil Éter (Éter Metil n-Propílico)	0	39	6.1186	708.69	179.9
Metilamina	-83	-6	7.3369	1011.5	233.3
Metilciclohexano	-3	127	6.823	1270.763	221.42
Metilciclopentano	-24	96	6.86283	1186.059	226.04
m-Xileno	28	166	7.00908	1462.266	215.11
N,N-Dimetilanilina	71	197	7.3677	1857.08	220.36
N,N-Dimetilformamida (DMF)	30	90	6.928	1400.87	196.43
Naftaleno	125	218	6.8181	1585.86	184.82
n-Butano	-77	19	6.80896	935.86	238.854

Componente	Rango de Temperaturas (°C)		A	B	C
n-Butirato de Metilo	0	200	6.97211	1272.73	208.5
n-Butironitrilo	-20	118	7.2643	1531.02	231.77
n-Decano	58	203	6.94365	1495.17	193.86
n-Dodecano	91	247	6.99795	1639.27	181.84
n-Eicosano	198	379	7.1522	2032.7	132.1
n-Heptadecano	161	337	7.0143	1865.1	149.2
n-Heptano	-2	124	6.89677	1264.9	216.54
n-Hexadecano	149	321	7.02867	1830.51	154.45
n-Hexano	-25	92	6.87601	1171.17	224.41
Nitrometano	56	136	7.28166	1446.94	227.6
N-Metilacetamida	40	90	2.6311	121.7	-9.3
N-Metilanilina	50	200	7.0819	1631.3	192.4
n-Nonadecano	184	366	7.0153	1932.8	137.6
n-Nonano	39	179	6.93893	1431.82	202.01
n-Octadecano	172	352	7.0022	1894.3	143.3
n-Octano	19	152	6.91868	1351.99	209.15
n-Pentadecano	136	304	7.02359	1789.95	161.38
n-Pentano	-50	58	6.85296	1064.84	233.01
n-Propilamina	23	77	6.92651	1044.05	210.84
n-Tetradecano	122	286	7.013	1740.88	167.72
n-Tridecano	107	267	7.00756	1690.67	174.22
n-Undecano	75	226	6.9722	1569.57	187.7
o-Cresol	120	191	6.9117	1435.5	165.16
o-Xileno	32	172	6.99891	1474.679	213.69
p-Cresol	128	202	7.03508	1511.08	161.85
Piridina	67	153	7.04115	1373.8	214.98
Propano	-108	-25	6.08034	804	247.04
Propilbenceno	43	188	6.95142	1491.297	207.14
Propileno	-112	-32	6.77811	770.85	245.51
Propionato de Etilo	-28	99	6.99497	1245.728	203.69
Propionato de Metilo	-42	80	7.13728	1263.988	217.16
Propionitrilo	-84	22	5.2782	665.52	159.1
p-Xileno	27	166	6.99052	1453.43	215.31
Tetracloruro de Carbono (Tetraclorometano)	0	200	6.87926	1212.021	226.41
Tiofeno	-12	108	6.95926	1246.02	221.35
Tolueno (Metilbenceno)	6	137	6.95464	1344.8	219.48
trans-2-Buteno	-76	20	6.88337	967.5	240.84
Trietilamina	50	95	5.8588	695.7	144.8
Trimetilamina	-80	3	6.85755	955.94	237.52

APÉNDICE E

Tabla de Constantes Críticas

Componente	T _C (K)	P _C (MPa)	V _C (L · mol ⁻¹)	Z _C	ω
1,1-Dimetilciclohexano	591.15	2.94	0.45	0.269	0.233
1,2,4-Trimetilbenceno	649.13	3.25	0.43	0.259	0.380
1,2-Butadieno	452	4.36	0.22	0.255	0.166
1,2-Dicloropropano	572	4.23	0.291	0.259	0.256
1,2-Propilenglicol (1,2-Propanodiol)	626	6.04	0.239	0.277	1.102
1,3,5-Trimetilbenceno (Mesitileno)	637.36	3.11	0.433	0.254	0.397
1,3-Butadieno	425.17	4.3	0.22	0.268	0.192
1,4-Dioxano	587	5.21	0.238	0.254	0.288
1-Butanal (n-Butiraldehído)	537.2	4.32	0.258	0.25	0.278
1-Butanol (Alcohol Butílico)	563.05	4.34	0.276	0.256	0.585
1-Butanotiol (Butilmercaptán)	570.1	3.97	0.307	0.257	0.272
1-Buteno	419.95	4.04	0.241	0.279	0.190
1-Cloropropano (Cloruro de n-Propilo)	503.15	4.58	0.247	0.27	0.228
1-Decanal (n-Capraldehído)	674.2	2.6	0.58	0.269	0.582
1-Deceno	616.4	2.21	0.584	0.252	0.478
1-Heptanal (n-Heptaldehído) (Aldehído Enántico)	617	3.18	0.421	0.261	0.427
1-Heptanol (Alcohol n-Heptílico)	631.9	3.18	0.435	0.263	0.592
1-Hepteno	537.29	2.82	0.413	0.261	0.330
1-Hexanol (Alcohol n-Hexílico)	611.35	3.46	0.381	0.259	0.572
1-Hexeno	504.03	3.14	0.354	0.265	0.280
1-Metilciclopentano	542	4.13	0.303	0.278	0.232
1-Nonanal (Nonaldehído)	658	2.74	0.527	0.264	0.514
1-Noneno	593.25	2.33	0.528	0.249	0.417
1-Octanal (n-Caprilaldehído)	638.1	2.97	0.474	0.265	0.474
1-Octeno	566.65	2.57	0.46	0.251	0.377
1-Pentanol (Alcohol n-Pentílico)	586.15	3.87	0.327	0.26	0.592
1-Penteno	464.78	3.56	0.295	0.271	0.236
1-Pentino	481.2	4.17	0.277	0.289	0.290
1-Propanol (Alcohol n-Propílico)	536.78	5.12	0.22	0.252	0.617
1-Propanotiol (Propilmercaptán)	536.6	4.63	0.254	0.263	0.232
2,2,4-Trimetilpentano	543.96	2.56	0.465	0.264	0.301
2,3,3-Trimetilpentano	573.5	2.81	0.455	0.268	0.289
2,3-Dimetilpentano	537.35	2.88	0.396	0.255	0.292
2-Butanol (Alcohol Isobutílico) (2-Metil-1-Propanol)	536.05	4.2	0.27	0.254	0.574
2-Cloropropano (Cloruro de Isopropilo)	489	4.51	0.247	0.274	0.196
2-Hexanona (Butil Metil Cetona)	587.05	3.31	0.369	0.25	0.395
2-Metil-1,3-Butadieno (Isopreno)	484	3.85	0.277	0.265	0.158
2-Metil-1-Butanol	565	3.87	0.327	0.27	0.678
2-Metil-1-Buteno	465	3.45	0.292	0.261	0.237
2-Metil-2-Buteno	471	3.38	0.292	0.252	0.272
2-Metil-2-Propanol (Alcohol t-Butílico)	506.21	3.99	0.276	0.262	0.613
2-Metilbutano (Isopentano)	460.43	3.37	0.304	0.268	0.226
2-Metilheptano (Isoctano)	544	2.55	0.466	0.266	0.302
2-Metilpentano (Isohexano)	497.5	3.02	0.366	0.267	0.279
2-Metilpropano (Isobutano)	408.14	3.62	0.261	0.278	0.177

Componente	T _c (K)	P _c (MPa)	V _c (L · mol ⁻¹)	Z _c	ω
2-Metilpropeno (Isobuteno)	417.9	3.98	0.238	0.272	0.192
2-Pentanona (Metil n-Propil Cetona)	561.08	3.71	0.301	0.239	0.345
2-Pentino	519	4.02	0.276	0.257	0.174
2-Propanol (Isopropanol) (Alcohol Isopropílico)	508.3	4.79	0.221	0.25	0.670
3-Hexino	544	3.54	0.334	0.261	0.219
3-Metil-1-Butanol (Isopentanol) (Alcohol Isopentílico)	577.2	3.9	0.327	0.266	0.586
3-Metil-1-Butino (Isopentino)	463.2	4.2	0.275	0.3	0.308
3-Pentanona (Diethyl Cetona)	560.95	3.7	0.336	0.267	0.340
Acetaldehído (Etanal)	466	5.57	0.154	0.221	0.292
Acetamida (Etanamida)	761	6.57	0.215	0.223	0.419
Acetato de Etilo	523.3	3.85	0.287	0.254	0.363
Acetato de Metilo	506.55	4.69	0.229	0.256	0.326
Acetato de n-Butilo	579.15	3.11	0.389	0.251	0.410
Acetato de n-Propilo	549.73	3.37	0.349	0.257	0.390
Acetato de Vinilo	519.13	3.93	0.27	0.246	0.348
Acetileno	308.32	6.15	0.113	0.271	0.188
Acetona (Propanona) (Dimetil Cetona)	508.2	4.701	0.209	0.234	0.307
Acetonitrilo (Etanonitrilo)	545.5	4.85	0.173	0.185	0.34
Ácido Acético (Ácido Etanoico)	591.95	5.74	0.179	0.208	0.463
Ácido Benzoico	751	4.47	0.347	0.248	0.603
Ácido Fórmico	588	5.81	0.125	0.148	0.317
Ácido Isobutírico	605	3.68	0.291	0.213	0.612
Ácido n-Butírico	615.7	4.07	0.291	0.231	0.682
Ácido Propiónico	600.81	4.61	0.232	0.214	0.574
Agua	647.1	22.055	0.0559	0.228	0.345
Anhidrido Acético (Anhidrido Etanoico)	606	3.97	0.29	0.229	0.450
Anilina	699	5.35	0.27	0.248	0.381
Benceno (Ciclohexatrieno)	562.16	4.88	0.261	0.273	0.209
Benzoato de Etilo	698	3.22	0.489	0.271	0.477
Benzoato de Metilo	693	3.59	0.436	0.272	0.421
Benzonitrilo	699.35	4.21	0.339	0.245	0.352
Bifenilo	789.26	3.86	0.502	0.295	0.367
Bromobenceno	670.15	4.52	0.324	0.263	0.251
Bromoetano (Bromuro de Etilo)	503.8	6.29	0.215	0.323	0.259
Bromometano (Bromuro de Metilo)	467	8	0.156	0.321	0.192
Ciclohexano	553.58	4.1	0.308	0.274	0.212
Ciclohexanol	650	4.25	0.322	0.253	0.371
Ciclohexanona	653	4.01	0.311	0.23	0.308
Ciclohexeno	560.4	4.39	0.291	0.274	0.216
Ciclopentano	511.76	4.5	0.257	0.272	0.196
Ciclopenteno	507	4.81	0.245	0.279	0.196
cis-2-Buteno	435.58	4.24	0.233	0.273	0.204
Clorobenceno	632.35	4.53	0.308	0.265	0.251
Cloroetano (Cloruro de Etilo)	460.35	5.46	0.155	0.221	0.206
Cloroformo (Triclorometano)	536.4	5.55	0.238	0.296	0.228
Clorometano (Cloruro de Metilo)	416.25	6.69	0.142	0.275	0.154
Cloruro de Vinilo (Cloroetileno)	432	5.75	0.179	0.287	0.106
Diclorometano	510	6.03	0.184	0.265	0.199
Diethyl Éter (Éter Dietílico)	466.7	3.64	0.281	0.264	0.281
Dietilamina	496.6	3.67	0.301	0.268	0.300

Componente	T _c (K)	P _c (MPa)	V _c (L · mol ⁻¹)	Z _c	ω
Difenil Éter (Éter Difenílico)	766.8	3.1	0.503	0.244	0.441
Diisopropil Cetona (2,4-Dimetil-3-Pentanona)	576	3.06	0.416	0.266	0.411
Dimetil Éter (Éter Dimetílico)	400.1	5.27	0.171	0.271	0.192
Dimetilacetileno (2-Butino)	473.2	4.87	0.221	0.274	0.239
Dimetilamina	437.2	5.26	0.18	0.26	0.293
Disulfuro de Carbono	552	8.04	0.16	0.28	0.118
Estireno (Feniletileno) (Vinilbeceno)	636	3.82	0.352	0.254	0.295
Etano	305.32	4.85	0.146	0.279	0.098
Etanol	513.9	6.148	0.167	0.24	0.645
Etanotiol (Mercaptán Etílico)	499.15	5.49	0.206	0.273	0.188
Etil Metil Cetona (2-Butanona)	535.5	4.12	0.267	0.247	0.320
Etil Metil Éter (Éter Etil Metílico)	437.8	4.47	0.221	0.271	0.229
Etilamina	456.15	5.59	0.202	0.298	0.283
Etilbenceno	617.2	3.6	0.375	0.263	0.301
Etilciclohexano	609.15	3.04	0.43	0.258	0.246
Etilciclopentano	569.52	3.4	0.374	0.269	0.271
Etilenglicol (1,2-Etanodiol)	719.7	7.71	0.191	0.246	0.487
Etileno	282.34	5.03	0.132	0.283	0.086
Fenil Metil Cetona (Acetofenona)	709.5	3.85	0.386	0.252	0.365
Fenil Metil Éter (Anisol)	645.6	4.27	0.337	0.268	0.353
Fenol	694.25	6.06	0.229	0.24	0.438
Fluorobenceno	560.09	4.54	0.269	0.262	0.247
Fluoroetano (Fluoruro de Etilo)	375.31	5.01	0.164	0.263	0.218
Fluorometano (Flururo de Metilo)	317.42	5.88	0.113	0.252	0.198
Formaldehído (Metanal)	408	6.59	0.115	0.223	0.282
Formamida	771	7.75	0.163	0.197	0.410
Formiato de Etilo	508.4	4.71	0.231	0.257	0.282
Formiato de Metilo	487.2	5.98	0.173	0.255	0.254
Formiato de n-Propilo	538	4.03	0.286	0.257	0.310
Furano	490.15	5.55	0.218	0.297	0.205
Isobutil Metil Cetona (4-Metil-2-Pentanona)	553	3.84	0.313	0.261	0.349
Isopropilbenceno (Cumeno)	631.1	3.18	0.429	0.26	0.322
m-Cresol	705.85	4.52	0.312	0.24	0.444
Metano	190.564	4.59	0.099	0.286	0.011
Metanol	512.64	8.14	0.117	0.224	0.566
Metanotiol (Mercaptán Metílico)	469.95	7.23	0.145	0.268	0.158
Metil Acetileno (Propino)	402.39	5.62	0.164	0.276	0.216
Metil n-Butil Éter (Éter Metil n-Butílico)	510	3.31	0.329	0.257	0.335
Metil n-Propil Éter (Éter Metil n-Propílico)	476.3	3.77	0.276	0.263	0.264
Metilamina	430.05	7.41	0.154	0.319	0.279
Metilciclohexano	572.19	3.48	0.368	0.269	0.236
Metilciclopentano	532.79	3.78	0.319	0.272	0.230
m-Xileno	617.05	3.53	0.377	0.259	0.325
N,N-Dimetilanilina	687.15	3.63	0.465	0.295	0.403
N,N-Dimetilformamida (DMF)	649.6	4.37	0.262	0.212	0.312
Naftaleno	748.35	3.99	0.413	0.265	0.296
n-Butano	425.12	3.77	0.255	0.272	0.197
n-Butirato de Metilo	554.5	3.48	0.34	0.257	0.378
n-Butironitrilo	582.25	3.79	0.278	0.217	0.371
n-Decano	617.7	2.09	0.601	0.245	0.488

Componente	T _c (K)	P _c (MPa)	V _c (L · mol ⁻¹)	Z _c	ω
n-Dodecano	658	1.82	0.718	0.239	0.577
n-Eicosano	768	1.17	1.169	0.215	0.912
n-Heptadecano	736	1.34	0.998	0.219	0.771
n-Heptano	540.2	2.72	0.428	0.259	0.346
n-Hexadecano	723	1.41	0.943	0.221	0.721
n-Hexano	507.6	3.04	0.373	0.269	0.304
Nitrometano	588.2	6.31	0.173	0	0.348
N-Metilacetamida	718	5	0.267	0.224	0.437
N-Metilanilina	701.55	5.19	0.373	0.332	0.480
n-Nonadecano	758	1.21	1.119	0.215	0.851
n-Nonano	594.6	2.31	0.54	0.252	0.446
n-Octadecano	747	1.26	1.059	0.214	0.806
n-Octano	568.7	2.47	0.486	0.254	0.396
n-Pentadecano	708	1.47	0.888	0.222	0.685
n-Pentano	469.7	3.36	0.315	0.271	0.251
n-Propilamina	496.95	4.74	0.26	0.298	0.280
n-Tetradecano	693	1.57	0.83	0.226	0.643
n-Tridecano	675	1.68	0.779	0.233	0.617
n-Undecano	639	1.95	0.658	0.242	0.53
o-Cresol	697.55	5.06	0.282	0.246	0.438
o-Xileno	630.33	3.74	0.374	0.267	0.311
p-Cresol	704.65	5.15	0.277	0.244	0.507
Piridina	619.95	5.64	0.254	0.278	0.239
Propano	369.83	4.21	0.2	0.273	0.149
Propilbenceno	638.32	3.2	0.44	0.265	0.344
Propileno	365.57	4.63	0.188	0.286	0.137
Propionato de Etilo	546	3.34	0.345	0.254	0.391
Propionato de Metilo	530.6	4.03	0.284	0.259	0.349
Propionitrilo	564.4	4.19	0.229	0.205	0.325
p-Xileno	616.23	3.5	0.381	0.26	0.320
Tetracloruro de Carbono (Tetraclorometano)	556.35	4.54	0.274	0.27	0.191
Tiofeno	579.35	5.71	0.219	0.26	0.195
Tolueno (Metilbenceno)	591.8	4.1	0.314	0.262	0.262
trans-2-Buteno	428.63	4.08	0.237	0.272	0.216
Trietilamina	535.15	3.04	0.389	0.266	0.316
Trimetilamina	433.25	4.1	0.254	0.289	0.210

APÉNDICE F

Nomenclatura

A	Constante en ecuaciones cúbicas de estado
a	Parámetro en las ecuaciones cúbicas de estado
a_{Ci}	Parámetro en la ecuaciones cúbicas de estado
a_i	Parámetro en la ecuaciones cúbicas de estado
A_i	Parámetro en regla de mezcla
A_i	Constante de la ecuación de Antoine
a_j	Parámetro en la ecuaciones cúbicas de estado
a_{nm}	Parámetros de interacción binaria en la expresión de Ψ_{nm}
B	Constante en ecuación cúbica de estado
b	Parámetro en las ecuaciones cúbicas de estado
b_i	Parámetro en las ecuaciones cúbicas de estado
B_i	Parámetro en las ecuaciones cúbicas de estado
B_i	Parámetro en modelo de <i>UNIFAC – DORTMUND</i>
B_i	Constante de la ecuación de Antoine
b_{nm}	Parámetros de interacción binaria en la expresión de Ψ_{nm}
C_i	Constante de la ecuación de Antoine
c_{nm}	Parámetros de interacción binaria en la expresión de Ψ_{nm}
F_i	Área fraccional evaluada en reparto sobre la concentración de cada componente i y el área molecular relativa de cada uno de ellos
f_i	Fugacidad del componente i puro
f_i^l	Fugacidad del componente i puro en la fase líquida
f_i^v	Fugacidad del componente i puro en la fase vapor
K_{ij}	Parámetro de interacción de la ecuación de estado
m_i	Correlación que depende de la temperatura reducida del componente i
n_k	Energía de mezcla por componente i
P	Presión absoluta
P_{Ci}	Presión crítica del componente i
P_i^{sat}	Presión de saturación de vapor del componente i
P_j^{sat}	Presión de saturación de vapor del componente j

q_i	Área o superficie molecular relativa del componente i
Q_k	Área superficial relativa de cada estructura funcional o subgrupo del tipo k
R	Constante universal de los gases
R_k	Volumen relativo de cada estructura funcional o subgrupo del tipo k
S_{ki}	Energía “parcial molar” por componente i
T	Temperatura absoluta en Kelvin
t	Temperatura en °C
T_{Ci}	Temperatura crítica del componente i
T_{ri}	Temperatura reducida del componente i
v	Volumen molar o específico
V_{Ci}	Volumen molar crítico del componente i
V_i	Volumen fraccional evaluado sobre la concentración de cada componente i y el volumen molecular relativo de cada uno de ellos
V_i^l	Volumen molar específico del componente i en la fase líquida
V_i'	Volumen fraccional evaluado sobre la concentración de cada especie i y el volumen molecular relativo elevado a $3/4$ de cada uno de ellos
V_{ki}	Frecuencia de presencia de cada estructura funcional o subgrupo del tipo k en una molécula del componente i
x_i	Fracción molar del componente i en una fase líquida
y_i	Fracción molar del componente i en una fase vapor
Z	Factor de compresibilidad
Z_{Ci}	Factor de compresibilidad crítico
α_i	Parámetro en a_i que relaciona a m_i y está en función de la temperatura reducida
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i en solución
γ_i^C	Término combinatorio del coeficiente de actividad
γ_i^R	Término residual del coeficiente de actividad
θ_k	Área relativa por componente i
φ_i	Coefficiente de fugacidad del componente i en solución
Φ_i	Cociente de coeficientes de fugacidad $\equiv (\varphi_i / \varphi_i^{sat})$ * Factor de Poynting
φ_i^{sat}	Coefficiente de fugacidad para el componente i puro como un vapor saturado

Ψ_{nm}	Energía funcional de la mezcla evaluada por los parámetros de interacción binaria del modelo de <i>UNIFAC – DORTMUND</i>
ω_i	Factor acéntrico o de Pitzer
Γ_i	Volumen molecular relativo del componente <i>i</i>