

AVANCES EN MODELADO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES EN MEZCLAS DE INTERÉS EN DESTILACIÓN ALCOHÓLICA

José O. Valderrama^{1,2} y Claudio Faúndez³

(1) Facultad de Ingeniería, Universidad de La Serena, Casilla 554, La Serena-Chile

(2) Centro de Información Tecnológica, Casilla 724, La Serena - Chile

(3) Facultad de Ciencias, Universidad de La Serena, Casilla 554, La Serena-Chile

Palabras Claves: destilación alcohólica, equilibrio entre fases, modelado, vinos y mostos

Introducción

Se presentan y discuten los avances realizados en nuestro grupo de investigación relacionados con el modelado del equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios y ternarios que incluyen componentes presentes en procesos de destilación alcohólica de mostos y vinos. En los procesos de destilación vínica, la gran cantidad de sustancias presentes en la mezcla a destilar (mosto) y las muy bajas concentraciones de la mayoría de los componentes (diferentes al alcohol y al agua, y denominadas congéneres) hacen que el modelado de estos sistemas para la correlación y predicción de la composición y concentración del destilado (que es la variable de mayor interés), sea compleja. Muchos de los llamados compuestos congéneres forman parte esencial del aroma de un destilado, y por lo tanto su concentración es un importante parámetro enológico. En nuestros estudios hemos considerado estas sustancias y usado diversos modelos termodinámicos para representar el equilibrio entre fases en mezclas binarias y ternarias.

En los procesos de destilación vínica, las muy bajas concentraciones de la mayoría de los componentes (diferentes al alcohol y al agua, y denominadas congéneres) hacen que el modelado de estos sistemas para la correlación y predicción de la composición y concentración del destilado (que es la variable de mayor interés), sea compleja. Para estos casos el uso de "*modelos para la fase líquida*" en el cálculo del equilibrio líquido-vapor han mostrado relativo éxito, aunque se han propuesto también ecuaciones de estado (EdE). Muchos de los llamados compuestos congéneres forman parte esencial del aroma de un destilado, y por lo tanto su concentración es un importante parámetro enológico. (1). Estas sustancias congéneres están usualmente presentes en un mosto en concentraciones de partes por millón, 10^{-6} a 10^{-4} mg/L, (2). La presión de operación en la destilación vínica es del orden de la atmosférica y prácticamente todas las sustancias involucradas son de tipo polar. Los modelos clásicos y que pueden funcionar razonablemente bien para es-

tos sistemas requieren de una gran cantidad de parámetros, siendo este tal vez el principal problema para el correcto modelado de estos sistemas. Por ejemplo, para un sistema con cinco componentes, los clásicos modelos para la fase líquida, UNIQUAC y WILSON, requieren de 20 parámetros mientras que NRTL requiere de 30. Sin embargo, este inconveniente puede ser reducido considerando un número limitado de congéneres estableciendo así un "mosto modelo" (1).

Durante los últimos tres años hemos analizado diversas mezclas binarias y ternarias conteniendo agua+congéner, etanol+congéner, agua+etanol+ congéneres y agua+ congéner+ congéner y etanol+congéner+congéner. En la legislación chilena, aparte del agua y del etanol, hay diez sustancias congéneres consideradas "legales", o sea que son controladas en cuanto a los límites de concentración aceptables en el licor comercial denominado "Pisco". Nuestros estudios han estado dirigidos a modelar este tipo de mezclas para los que la literatura presenta importantes vacíos en cuanto a datos experimentales de equilibrio, como se observa en la Figura 1. La Tabla 1 muestra una selección de trabajos publicados en la literatura internacional que hemos generado en nuestro grupo de investigación y que se resumen en esta presentación. Se muestran también, más adelante en este trabajo, algunos resultados.

Modelado de Equilibrio Líquido-Vapor

El problema de equilibrio entre fases consiste en el cálculo de algunas variables del conjunto (T, P, x, y), cuando se conocen algunas de ellas. Para una mezcla dada, el número de variables F que debe ser fijado para que el sistema quede completamente definido es determinado por la Regla de las Fases de Gibbs. Para una mezcla líquido-vapor en equilibrio, la temperatura y la presión son las mismas en ambas fases y las restantes variables son definidas por el balance de materia y la "*ecuación fundamental del equilibrio entre fases*". Esta ecuación fundamental puede ser expresada como la igualdad de fugacidades de cada componente de la mezcla en ambas fases

1	Etanol
---	--------

Tabla 1: Selección publicaciones en la literatura internacional generadas por nuestro grupo en el tema de destilación alcohólica

1.- Faúndez, C.A.; Alvarez, V.H., y Valderrama, J.O. "Phase Equilibrium in Binary Aqueous Mixtures of Interest in Alcoholic Distillation using a Modified PSRK Equation of State", Journal Phase Equil. and Diff. 25 (3), 230-236 (2004a).
2.- Faúndez, C.A.; Alvarez, V.H., y Valderrama, J.O. "Reglas de Mezclas Modernas para Describir el Equilibrio entre Fases en Mezclas Binarias que Contienen Etanol", Ing. Química-Uruguay, 25, 40-46 (2004b).
3.- Faúndez, C.A., y Valderrama, J.O. "Phase Equilibrium Modeling in Binary Mixtures found in Wine and Must Distillation". Journal of Food Engineering. 65 (4), 577-583 (2004).
4.- Faúndez, C.A., y Valderrama, J.O. "Ecuaciones de Estado-vs-Modelos de Coeficientes de Actividad para Describir el ELV en Mezclas Ternarias de Interés en Destilación Alcohólica", Alimentaria, Abril 04, 141-146 (2004a).
5.- Valderrama, J.O., y Faúndez, C.A. "Modelado del Equilibrio Líquido-Vapor en Mezclas Binarias y Ternarias de Interés en Destilación Vínica", Inf. Tecnol., 14(1), 83-92 (2003).
6.- Valderrama, J.O., Pizarro, C. y Rojas, R. "Equilibrio Líquido-Vapor en Mezclas Complejas para la Simulación de Procesos de Destilación de Mostos y Vinos", Revista Alimentaria, 39(334), 151-156 (2001).
7.- Valderrama, J.O, Rojas, R. y Pizarro, C. "Estudio Comparativo de Modelos Termodinámicos para la Descripción de Mezclas Complejas en Destilación Vínica", Inf. Tecnol., 11(6), 189-192 (2000).

La fugacidad de un componente en la fase vapor es usualmente expresada a través del coeficiente de fugacidad ϕ , mientras que la fugacidad de un componente en la fase líquida es expresada a través del coeficiente de actividad (γ) o del coeficiente de fugacidad (ϕ). Esto es:

$$\bar{f}_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (1)$$

$$\bar{f}_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (2)$$

$$\bar{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \quad (3)$$

A bajas presiones, f_i^o puede ser reemplazada por la presión de vapor a la temperatura del sistema P_i^{sat} . En estas ecuaciones y_i es la fracción molar del componente "i" en la fase vapor, x_i es la fracción molar del componente "i" en la fase líquida, y P es la presión. La fugacidad está relacionada con T , P y la concentración a través de relaciones termodinámicas estándares (3).

Si se utiliza ϕ en ambas fases, el método de solución del problema de equilibrio entre fases es conocido como "método de la EdE". Si ϕ es utilizado para la fase vapor y γ es utilizado para la fase líquida se conoce como "método gama-fi". Los métodos modernos para la correlación del equilibrio entre fases incluyen la energía libre de Gibbs de exceso g^E en las reglas de mezcla de la EdE.

Aplicaciones

Como se mencionó, en la legislación chilena, aparte del agua y del etanol, hay una serie de sustancias presentes en bajas concentraciones (congéneres), que son controladas en cuanto a los límites de concentración aceptables en un licor comercial. La Figura 1 muestra las sustancias congéneres "legales" consideradas en nuestros estudios indicando los vacíos existentes en cuanto a información de datos de equilibrio entre fases para mezclas binarias. Para mezclas ternarias y de más componentes, la situación es aún más crítica. Esta ausencia de datos es uno de los principales problemas en nuestros estudios para realizar un buen modelado de las complejas mezclas multicomponentes que se encuentran en los procesos de destilación. A pesar de estos problemas, nuestros estudios proporcionan resultados alentadores y muestran que hay un camino apropiado para poder modelar en forma adecuada estos complejos procesos de destilación, modelado aún no disponible en la literatura. Datos experimentales disponibles en la literatura han sido usados y se han determinado los necesarios parámetros binarios para los modelos estudiados.

La Tabla 2 resume los congéneres incluidos en las mezclas estudiadas y los modelos usados. De todos estos estudios, se presentan aquí dos casos con mezclas binarias y ternarias usando diversos modelos termodinámicos. En lo que sigue se presentan brevemente estos dos casos y se muestra una selección de resultados. En las Tablas de resultados las desviaciones relativas y absolutas para la fracción molar del congéner en la fase gas se definen como:

$$\% \Delta y_i = \frac{100}{N} \sum \left[\frac{y_{cal} - y_{exp}}{y_{exp}} \right] \quad (4)$$

$$|\% \Delta y_i| = \frac{100}{N} \left| \sum \left[\frac{y_{cal} - y_{exp}}{y_{exp}} \right] \right| \quad (5)$$

Cuando se usa los modelos UNIFAC y NRTL para la fase líquida, en la fase gas se considera la ecuación Soave Redlich-Kwong (4). El modelo predictivo PSRK es del tipo "EdE + modelo para g", se aplica a ambas fases y no requiere de parámetros de interacción de ningún tipo (5). Para los sistemas ternarios estudiados se usó la EdE de Peng y Robinson (6) con una regla modificada de Wong y Sandler (7) y otros modelos predictivos y de correlación. Una descripción detallada de todos estos modelos se encuentra en la literatura (8-11).

Caso 1: mezclas binarias agua+congéner y etanol+congéner con NRTL, UNIFAC y PSRK.

Como se observa en las Tabla 3 y 4, los tres modelos dan resultados similares para la temperatura de saturación mientras que el modelo NRTL da los mejores resultados para la concentración del congéner en la fase gas. Aunque este es un resultado esperado ya que el modelo NRTL es un modelo de correlación mientras que UNIFAC y PSRK son modelos predictivos, es importante observar que estos modelos predictivos representan buenas herramientas cuando no se dispone de datos experimentales. Esto es especialmente verdadero para el modelo UNIFAC el que da desviaciones del orden de 9% excepto para ácido acético+agua, 3-metilbutanol+agua, ácido acético+etanol y furfural+etanol. El modelo PSRK da desviaciones promedio más altas (hasta 26%) para sistemas con furfural.

Tabla 2: Congéneres considerados y modelos estudiados. Los componentes mayoritarios son agua y etanol. En la Tabla, P significa modelo Predictivo y C significa modelo de Correlación.

Congéner	Modelo	Líquida	Vapor	Tipo	Parám.
ácido acético	Universal Quasi Chemical	UNIQUAC	SRK	P	0
acetaldehído	Non Random Two Liquids	NRTL	SRK	C	3
acetato de etilo	Wong-Sandler	WS-UNIQUAC	WS-UNIQUAC	C	3
furfural		WS-NRTL	WS-NRTL	C	4
metanol		PR-WS-SR	PR-WS-SR	C	2
3-metilbutanol	Pred. Soave-Redlich-Kwong	PSRK	PSRK	P	0
2-metil-1-propanol		PSRKmod	PSRKmod	C	2
1-pentanol	Stat. Associating Fluid Theory	SAFT	SAFT	P	0
1-propanol					

Tabla 3: Porcentaje de desviación para la temperatura T y la fracción molar del congéner en la fase gas, usando varios modelos para la fase líquida.

Agua (2) +	NRTL				UNIFAC				PSRK			
	%DT	%DT	%D _{y₁}	%D _{y₁}	%DT	%DT	%D _{y₁}	%D _{y₁}	%DT	%DT	%D _{y₁}	%D _{y₁}
Acido Acético	-0.4	0.5	-1.3	2.8	2.0	2.0	-12.7	21.3	0.8	1.1	-5.3	15.4
Acetaldehído	-2.1	2.3	4.5	7.9	-0.6	1.5	1.5	5.4	-1.3	2.3	2.2	5.9
Etil acetato	1.5	1.5	-0.7	1.7	3.2	3.3	-2.3	4.0	2.1	2.2	-5.3	5.3
Furfural	-0.2	0.9	0.5	8.8	-0.4	0.9	-0.1	8.8	-1.8	1.8	10.8	26.9
Metanol	0.2	0.4	0.4	2.4	0.3	0.3	2.0	3.7	0.0	0.2	5.0	6.3
3-metilbutanol	0.0	1.1	-2.2	2.8	3.1	3.1	-21.0	35.4	2.3	2.8	-8.8	16.4
2-metil-1-propanol	0.2	0.7	4.1	6.0	-0.1	0.6	4.0	5.8	-1.6	1.6	8.4	12.7
1-Pentanol	0.2	0.3	-0.4	7.5	2.0	2.0	3.2	4.9	0.2	1.2	-6.0	14.5
1-Propanol	0.1	0.6	3.9	5.9	-0.9	0.9	7.1	8.6	-1.7	1.7	10.7	14.3

Tabla 4: Porcentaje de desviación para la temperatura T y la fracción molar del congéner en la fase gas, usando varios modelos para la fase líquida.

Etanol (2) +												
Acido Acético	-2.0	3.0	1.0	6.6	0.9	1.7	-3.0	20.9	0.6	1.6	3.8	19.3
Acetaldehído	3.6	3.6	6.4	6.4	7.3	7.3	1.3	2.4	4.4	7.1	2.5	2.9
Etil acetato	0.1	0.5	-2.5	3.1	1.2	1.3	-4.6	5.8	1.3	1.4	-2.5	3.8
Furfural	0.1	1.4	0.2	20.8	-1.4	1.5	-5.7	23.1	-1.3	1.5	-3.0	26.1
Metanol	-0.7	0.7	-1.5	3.5	0.8	1.1	-5.4	6.8	1.0	1.3	-3.1	5.4
3-metilbutanol	0.1	0.2	-2.2	2.3	0.0	0.1	-2.1	2.2	0.9	0.9	-7.6	7.6
2-metil-1-propanol	0.4	0.4	-0.6	1.4	0.7	0.7	-1.0	1.8	1.0	1.0	-0.2	1.7
1-Pentanol	-0.7	0.7	7.1	8.5	-0.6	0.6	6.8	8.4	-0.2	0.9	2.2	4.9
1-Propanol	0.1	0.4	6.2	7.5	-0.1	0.4	6.2	7.6	0.5	0.5	6.4	7.6

Caso 2: mezclas ternarias agua+2 congéneres y etanol+2 congéneres con PSRK y NRTL.

La Tabla 5 muestra las desviaciones entre los valores calculados y los experimentales, para las fracciones molares de los congéneres en la fase vapor, en sistemas ternarios conteniendo agua. En la Tabla, A) metanol(1)+acetato de etilo (2) +agua(3); B) metanol (1)+1-propanol (2) + agua (3); y C) metanol (1)+1-pentanol(2)+agua (3). En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para los sistemas ternarios conteniendo etanol. En la Tabla A) metanol (1) + acetato de etilo (2) +etanol (3) y B) metanol (1) + 1-propanol (2) +etanol (3). Como se observa en la Tabla 5, la ecuación PSRK y el modelo NRTL predicen la concentración del congéner 1 en la fase vapor (y_1) con desviaciones relativas y absolutas promedio inferiores al 7%. Para las mezclas etanol+congéner la Tabla 6 muestra que las desviaciones promedio son más altas que en el caso agua+congéner.

Con la excepción de algunos casos puntuales, el modelo NRTL es el que mejor correlaciona las variables de interés mostradas en la Tabla 5. Como se observa en la Tabla 6, para el sistema metanol (1)+acetato de etilo (2) + etanol (3), los dos modelos proporcionan buenos resultados en la predicción de la concentración del congéner 1 y del congéner 2 en la fase vapor (y_1 , y_2), encontrándose desviaciones relativas y absolutas promedio entre los valores calculados y los experimentales (12) inferiores al 9%. Los resultados mostrados en las tablas 5 y 6, para el modelo NRTL, indican que no se puede extender la predicción a sistemas ternarios usando solamente datos de sistemas binarios (la adición por pares no es adecuada).

Simulación de Procesos

En nuestros proyectos hemos explorado el uso del simulador comercial Batch de ChemCAD. El módulo Batch es un simulador del proceso de destilación batch que opera en régimen transiente y que forma hoy parte del simulador comercial ChemCAD III (Chemstations, 1995), aunque puede operar en forma independiente. La Fig. 2 muestra el módulo genérico disponible en CC-Batch. ChemCAD es un programa de gran envergadura, no sólo por los problemas que puede resolver sino también por la gran cantidad de modelos termodinámicos (75 modelos), la muchas opciones de operación, la extensa base de datos (1700 sustancias), y la gran versatilidad y características "amigables" que contiene.

En el caso particular de la destilación vínica, de especial y crítica importancia para la simulación es el problema de equilibrio entre fases, casos en los que es fundamental la buena elección del modelo termodinámico para la "volatilidad relativa (expresada a través de la "razón de equilibrio" $K_i=y_i/x_i$) y la buena elección del modelo para la entalpía H, para la correcta solución de los balances de energía.

Antecedentes de la literatura indican que el modelo NRTL es el que permite correlacionar en mejor forma datos experimentales en sistemas agua+congéner y etanol+congéner (13). Para simular el proceso de destilación se requiere, además de la información termodinámica, de una serie de datos de variables de operación y de diseño de la planta real. La Tabla 7 muestra las variables requeridas por el simulador ChemCAD Batch mientras que la Fig. 3 muestra la salida del simulador.

Tabla 5: Sistemas ternarios conteniendo agua como componente mayoritario.

Modelo	Desv.	A	B	C
PSRK	$\% \Delta y_1 \text{ mín.}$	0.2	-0.8	0.3
	$\% \Delta y_1 \text{ máx.}$	20.8	26.4	14.0
	$\% \Delta y_2 \text{ mín.}$	-3.0	-3.2	-10.0
	$\% \Delta y_2 \text{ máx.}$	-40.9	28.4	-191.7
	$\% \Delta y_1$	3.9	-1.4	-0.5
	$ \% \Delta y_1 $	3.8	6.4	5.2
	$\% \Delta y_2$	-14.4	5.1	-102.7
	$ \% \Delta y_2 $	14.4	9.9	102.7
NRTL	$\% \Delta y_1 \text{ mín.}$	-1.1	0.0	-0.8
	$\% \Delta y_1 \text{ máx.}$	-7.8	14.6	-7.5
	$\% \Delta y_2 \text{ mín.}$	0.2	-4.3	-20.0
	$\% \Delta y_2 \text{ máx.}$	-15.6	23.7	-158.0
	$\% \Delta y_1$	-2.4	0.2	-3.7
	$ \% \Delta y_1 $	3.3	4.3	4.0
	$\% \Delta y_2$	-3.1	13.6	-79.8
	$ \% \Delta y_2 $	3.9	14.3	79.8

Tabla 6: Sistemas ternarios conteniendo etanol como componente mayoritario.

Modelo	Desv.	A	B
PSRK	$\% \Delta y_1 \text{ mín.}$	1.0	-2.4
	$\% \Delta y_1 \text{ máx.}$	-15.3	58.9
	$\% \Delta y_2 \text{ mín.}$	-0.54	4.4
	$\% \Delta y_2 \text{ máx.}$	4.5	70.2
	$\% \Delta y_1$	-5.5	-9.4
	$ \% \Delta y_1 $	6.9	20.2
	$\% \Delta y_2$	1.8	48.3
	$ \% \Delta y_2 $	2.2	48.3
NRTL	$\% \Delta y_1 \text{ mín.}$	-0.4	-0.7
	$\% \Delta y_1 \text{ máx.}$	-15.8	-67.5
	$\% \Delta y_2 \text{ mín.}$	-1.6	31.8
	$\% \Delta y_2 \text{ máx.}$	2.6	77.2
	$\% \Delta y_1$	-3.9	2.2
	$ \% \Delta y_1 $	6.8	25.3
	$\% \Delta y_2$	0.9	53.1
	$ \% \Delta y_2 $	2.2	53.1

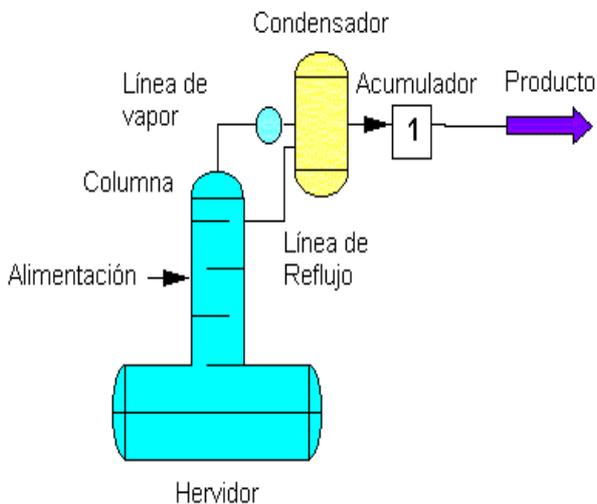


Fig. 2. - Esquema del módulo para destilación Batch disponible en CC-Batch

En la Fig. 3 se puede observar claramente los tiempos a los que salen del destilador la mayor concentración de congéneres, dato de especial interés para determinar la calidad del destilado. Actualmente se están explorando otros mostos modelos y alguna aplicación industrial del simulador, usando la información sobre los modelos termodinámicos obtenido de los estudios anteriores.

Tabla 7: Características y variables de un proceso típico en alambique para la destilación de un vino o mosto.

Variable	Valor
Temp. inicial (°C)	25
Presión (atm)	1
Flujo total (kmol/h)	10
Agua (kmol/h)	95
Etanol (kmol/h)	4.6
n-Propanol (kmol/h)	0.1
n-Butanol (kmol/h)	0.1
Isobutanol (kmol/h)	0.1
Nº de etapas columna	25
Caída de presión	0
Eficiencia de platos	0.4
Tipo de condensador	total
Retención líq. (L)	6
Razón de reflujo	25
Flujo dest. (kmol/h)	10
Tiempo de operación (h)	2

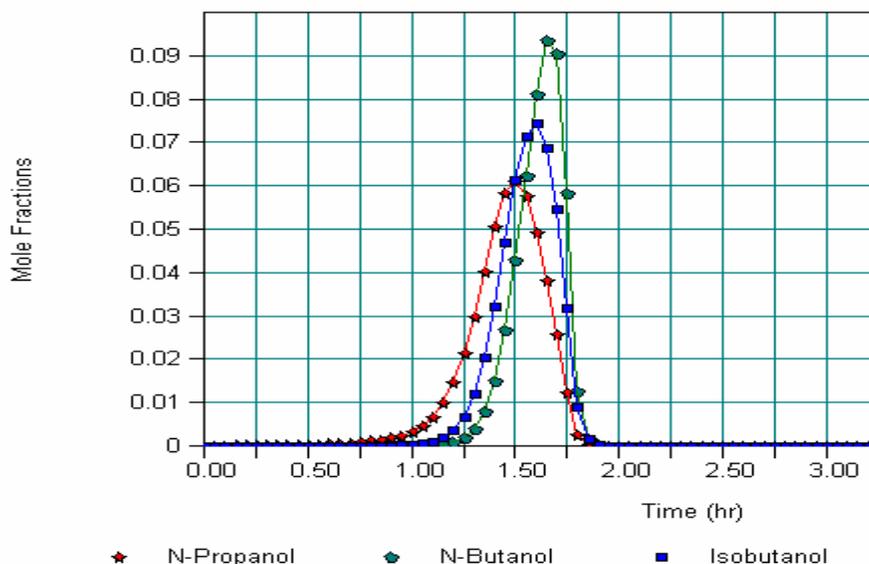


Fig. 3: Concentraciones de congéneres en el producto destilado en función del tiempo de destilación

Conclusiones

Los trabajos desarrollados y resumidos en este trabajo permiten obtener las siguientes conclusiones: 1) Los ejemplos tratados muestran la importancia que tienen en algunos cálculos, la correcta selección de los modelos termodinámicos y la disponibilidad de los parámetros de interacción para mezclas; 2) El problema más complejo en el caso de la destilación vínica lo constituye la disponibilidad de datos y parámetros de interacción para la gran cantidad de sustancias congéneres presentes en un mosto a destilar; 3) No se puede ignorar los parámetros de algunos pares binarios, aunque la concentración de los congéneres sea muy baja; 4) el software de simulación usado representa una poderosa herramienta si se disponen de los modelos y parámetros adecuados.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de: Conicyt a través del proyecto FONDECYT 3020020, del Programa FDI 2001 del Ministerio de Educación de Chile, de la Dirección de Investigación de la Univ. de La Serena-Chile, y del Centro de Información Tecnológica.

Referencias

- 1.- Lora, J., Iborra, M.I., Pérez, R. y Carbonell, I., Simulación del Proceso de Destilación para la Concentración de Aromas del Vino. *Rev. Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 32(6), 621 (1992)
- 2.- Hikari, A. y Kubo, R., Behavior of Various Impurities in Simple Distillation of Aqueous Solutions of Ethanol. *J. Chem. Eng. Japan*, 8(4), 294-299 (1975).

- 3.- Walas, S.M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Pub., Storeham, USA (1985).

- 4.- Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203 (1972).

- 5.- Holderbaum, T. y Gmehling, J., PRSK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC, *Fluid Phase Equil.*, 70, 251-265 (1991).

- 6.- Peng, D.Y. y D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15(1), 59-64 (1976).

- 7.- Wong, D.S. y S. I. Sandler, A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State, *AIChE J.*, (38), 671-680, (1992).

- 8.- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. y Gomes de Azevedo, E., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall, New Jersey-USA (1999).

- 9.- Faúndez, C.A., y Valderrama, J.O., Phase Equilibrium Modeling in Binary Mixtures found in Wine and Must Distillation. *Journal of Food Engineering*. 65 (4), 577-583 (2004).

- 10.- Faúndez, C.A.; Alvarez, V.H., y Valderrama, J.O., Phase Equilibrium in Binary Aqueous Mixtures of Interest in Alcoholic Distillation using a Modified PSRK Equation of State. *Journal Phase Equil. and Diff.* 25 (3), 230-236 (2004a).

- 11.- Faúndez, C.A.; Alvarez, V.H., y Valderrama, J.O., Reglas de Mezclas Modernas para Describir el Equilibrio entre Fases en Mezclas Binarias que Contienen Etanol. *Ing. Química*, 25, 40-46 (2004b).

- 12.- Gmehling, J., Onken, U. y Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Dechema, Alemania (1982).

- 13.- Valderrama, J.O, Rojas, R. y Pizarro, C. Estudio Comparativo de Modelos Termodinámicos para la Descripción de Mezclas Complejas en Destilación Vínica, *Inf. Tecnol.*, 11(6), 189-192 (2000).