Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química

APLICACIÓN DE ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO PARA DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA DEL SISTEMA ETANOL-AGUA.

TESIS

Para obtener el título de:

Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta:

Sandra Valeria Vázquez Salgado 201637748

Director de tesis:

Dra. Paulina Arellanes Lozada

Codirector de tesis:

Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl

Enero 2023

Dedicatoria

Mi tesis la dedico con todo mi corazón a mi familia; a mi madre que me impulsó a no desistir y seguir mi camino muchas veces, por ser mi fortaleza; a mi padre que me recordaba de lo capaz que podía ser; y a mi hermana Annel, que siempre me apoyó y por quien siempre quiero ser mejor. Se las dedico a ellos porque me dieron ls herramientas, el apoyo, el cariño que necesitaba para continuar, porque más que nadie (a veces más que yo misma) creyeron en mí.

También quiero dedicarles esta tesis a mis primos Andrés y Enrique, a quienes quiero con todo mi corazón y siempre me dan alegría.

A mis amigos Gustavo, Jaqueline y Esteban que me apoyaron academica y emocionalmente dirante la carrera, lo he logrado y es también gracias a ellos. Los quiero mucho.

A mis profesores por todo lo que me enseñaron sobre ingeniería química y sobre la vida, sobre todo a mis asesores, por confiar en mí y su paciencia.

Cada uno ha sido indispensable en mi formación, me han motivado e impulsado, y por eso este trabajo se los dedico.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, a mi madre hermosa, a mi padre, ojalá estuvieras aquí para verme lograrlo, a mi súper talentosa hermana, ustedes me inspiran cada día, quiero ser mejor para ustedes y gracias a ustedes. Sin su presencia y constante aliento esto hubiera sido muy difícil para mí, y les agradezco siempre que estén ahí para mí. Gracias por su amor incondicional, por recordarme que sí puedo. Los amo.

También quiero agradecer a mi psicóloga Adriana, que de verdad por ella he podido ser una mejor versión de mí misma, y que me impulsó y motivó para terminar mi tesis, cuando el cansancio y la desmotivación se apoderaban de mí, gracias infinitas.

Gracias Enrique, Andrés y Juan, por darme un respiro de la vida allá afuera, por hacerme reir, emocionarme y motivarme para continuar. Los quiero.

Gracias a mis amigos. Gustavo, por ser mi mejor amigo de la universidad, por inspirarme a dar más de mí cuando empezaba a flaquear, por recordarme que sí puedo, por recordarme que la dedicación siempre es la mejor opción y por escucharme y ser mi confidente, por consolarme y darme ánimos. Jaqueline, por ser mi mejor amiga de la universidad, por motivarme a ser una buena estudiante y también por darme un respiro con tu hermosa y divertida personalidad. Gracias Esteban, por tu paciencia, por ser un excelente profesor, por ser un excelente amigo, divertido y brillante, por inspirarme y tenerme tanta paciencia.

Gracias a mis asesores, doctores Crescencio y Paulina, por darme la oportunidad de trabajar con ustedes, por sus enseñanzas, sus consejos y su dedicación, no tengo más que agredecerles inmensamente.

Gracias a la vida, que me ha puesto en los lugares indicados, que me ha colmado de bendiciones, que me ha recordado que soy capaz, que soy afortunada, que vale la pena luchar por tus sueños.

Resumen

En este trabajo se propone un método simple de resolución de ecuaciones cúbicas de estado para modelar el sistema azeotrópico etanol-agua para su aplicación en destilación azeotrópica.

Para ello se realizó una investigación de los estudios más recientes sobre la aplicación de CEoS en el estudio de sistemas azeotrópicos, donde se obtuvieron los factores de compresibilidad de las fases liquida y vapor (Z_l y Z_v) y las densidades de la mezcla (ρ) mediante modelos termodinámicos desarrollados con las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) y Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) con reglas de mezclado de Van der Waals (VDW) y Wong Sandler (WS), que depende de la energía libre de Gibbs de exceso (G^E). Estos modelos se resolvieron en Polimath V.6 mediante el método de Cardano a condiciones a distintas condiciones: 1) a presión constante de 101,300 Pa y temperatura variable en un rango de 362.16 – 351.33 K; 2) a temperatura constante de 363.15 y presión variable en un rango de 73,726 - 158,227 Pa; 3) a temperatura y presión constantes de 1, 000,000 Pa y 348.15 K; se realizó un análisis comparativo de los resultados obtenidos contra los reportados en la bibliografía.

Se obtuvo una buena predicción estas variables termodinámicas con ecuaciones cúbicas de estado con reglas de mezclado clásicas de Van der Waals mediante método de Cardano. Sin embargo, este no resultó ser útil si se utilizan reglas de mezclado de modelos de actividad como lo son las reglas de mezclado de Wong Sandler

Abstract

In this work, a simple method is proposed to model the ethanol-water azeotropic system for its application in azeotropic distillation.

For this, an investigation of the most recent studies on the application of CEoS in the study of azeotropic systems was carried out, where the compressibility factors of the liquid and vapor phases ($\boldsymbol{Z_l}$ and$\boldsymbol{Z_v}$) and the densities of the mixture (ρ) were obtained. using thermodynamic models developed with the Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) and Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) equations with Van der Waals (VDW) and Wong Sandler (WS) mixing rules, which depends on the excess Gibbs free energy ($\boldsymbol{G^E}$). These models were solved in Polimath V.6 using the Cardano method under different conditions: 1) at a constant pressure of 101,300 Pa and variable temperature in a range of 362.16 – 351.33 K; 2) at a constant temperature of 363.15 and variable pressure in a range of 73,726 - 158,227 Pa, 3) at constant temperature and pressure of 1,000,000 Pa and 348.15 K; a comparative analysis of the results obtained against those reported in the bibliography was performed.

A good prediction of these thermodynamic variables was obtained with cubic equations of state with classic Van der Waals mixing rules using the Cardano method. However, this did not prove to be useful if activity model shuffling rules such as Wong Sandler's shuffling rules are used.

Índice

Dedicatoria.. 1
Agradecimientos 2
Resumen…… 3
Abstract……. 4
Índice de figuras 8
Índice de tablas 10
Nomenclatura 11
Introducción. 13
Objetivo general 14
Objetivos específicos 14
Hipótesis…. 14
CAPÍTULO 1 15
ANTECEDENTES 15
1.1. Mezclas…… 16
1.2. Equilibrio Vapor Líquido 16
1.2.2. Diagramas de equilibrio T-x-y 17
1.3. Azeótropos… 18
1.3.1. Diagramas T contra x-y 19
1.3.2. Diagramas de equilibrio y – x 19
1.4. Ecuaciones de estado 20
1.4.1. Ecuación del gas ideal 21
1.4.2. Ecuación de Benedict-Webb-Rubin 22
1.5. Ecuaciones cúbicas de estado 22
1.5.1. Ecuación de Van der Waals 23
1.5.2. Ecuación Redlich-Kwong 25
1.5.3. Ecuación de Soave- Redlich-Kwong 26
1.5.4. Ecuación de Peng-Robbinson 28
1.5.4. Ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera 29
1.6. Reglas de mezclado 30
1.6.1. Regla de mezclado clásica o de Van der Waals 30
1.6.2. Regla de mezclado de Huron y Vidal 32

1.6.3. Regla de mezclado de Panagiotopoulos y Reid 33
1.6.4. Regla de mezclado de Wang y Sandler 33
1.8. Modelos para la energía libre de Gibbs en exceso G^E 34
1.8.1. Ecuación de Margules 35
1.8.2. Ecuación de Wilson 35
1.8.3. Ecuación Non-Random-Two-Liquid (NRTL) 35
1.9. Aplicaciones de ecuaciones cúbicas de estado en mezclas azeotrópicas 36
1.10. Método de Cardano 37
CAPÍTULO 2 39
METODOLOGÍA Y DESARROLLO DE MODELOS 39
2.1. Metodología 40
2.2. Selección de las ecuaciones cúbicas, las reglas de mezclado y el modelo de actividad 43
2.3. Modelos desarrollados 44
2.3.1. Modelo SRK-VDW-1P 45
2.3.2. Modelo SRK-VDW-2P 46
2.3.3. Modelo SRK-WS-NRTL 47
2.3.4. Modelo PR-VDW-1P 50
2.3.5. Modelo PR-VDW-2P 51
2.3.6. Modelo PR-WS-NRTL 52
2.3.7. Modelo PRSV-VDW-1P 54
2.3.8. Modelo PRSV-VDW-2P 55
2.3.9. Modelo PRSV-WS-NRTL 56
2.4. Base de datos 58
2.4.1. Datos de equilibrio 58
2.4.2. Parámetros para las reglas de mezclado 62
2.4.3. Datos para el análisis de benceno-tolueno 63
CAPÍTULO 3 65
RESULTADOS Y DISCUSION 65
3.1. Comportamiento de $\boldsymbol{Zl}$ y $\boldsymbol{Zv}$ al variar *T* para etanol-agua 70
3.2. Comportamiento de $\boldsymbol{Zl}$ y $\boldsymbol{Zv}$ al variar *P* para etanol-agua 74
3.3. Gráficas $\boldsymbol{xl\ vs\ \rho}$ 78
3.4. Cálculo de energía libre de Gibbs de exceso y composición de la fase vapor con NRTL 80

3.5. Cálculo de la composición de la fase vapor con coeficientes de fugacidad 81
3.6. Uso de reglas de mezclado de Wong Sandler en mezclas ideales 83
Conclusiones 86
ANEXO A: DESARROLLO MATEMÁTICO DE LOS MODELOS 90
AA.1. SRK-VDW-1P 91
AA.2. SRK-VDW-2P 94
AA.3. SRK-WS-NRTL 95
AA.4. PR-VDW-1P 97
AA.4. PR-VDW-2P 99
AA.6. PR-WS-NRTL 102
AA.7. PRSV-VDW-1P 104
AA.8. PRSV-VDW-2P 107
AA.9. PR-WS-NRTL 108
ANEXO B: PROGRAMAS 112

Índice de figuras

Figura 1: Diagrama T-x_i-y_i para tres presiones……..……...17

Figura 2. Diagrama de equilibrio para un sistema benceno-tolueno a 101.32 kPa (1 atm)…….. 18

Figura 3. Diagramas de equilibrio de punto de ebullición: a) azeótropo de ebullición máxima, b) azeótropo de ebullición mínima. ……...19

Figura 4. Diagrama de equilibrio vapor - líquido a 101 kPa, sistema éter isopropílico-isopropanol. ……..20

Figura 5. Clasificación de varios tipos de ecuaciones de estado. ……...21

Figura 6. Diagrama de flujo del algoritmo de cálculo. ……...42

Figura 7. Gráfica T vs x_1y_1 de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa. …….....69

Figura 8. Gráfica P vs x_1y_1 de la mezcla etanol agua a 363.15 K. …….70

Figura 9. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase líquida a 101,300 Pa, para Van der Waals……71

Figura 10. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa, para Van der Waals……..72

Figura 11. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa, para Wong Sandler…….73

Figura 12. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa, para Wong Sandler……...74

Figura 13. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Van der Waals. ……75

Figura 14. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Van der Waals. ……..…….76

Figura 15. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Wong Sandler. ……..77

Figura 16. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Wong Sandler. ……..….78

Figura 17. Gráfica de la composición de la fase líquida como función de la mezcla etanol agua a 348.15 K y 100,000 Pa, para Van der Waals.…….……..79

Figura 18. Gráfica de la densidad como función de la composición de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 348.15 K y 100,000 Pa, para Wong Sandler. ……79

Figura 19. Gráfica de la energía libre de Gibbs de exceso como función de la presión de la mezcla etanol agua a 363.15 K y con NRTL……..…80

Figura 20. Gráfica comparativa de la composición de la fase vapor de la mezcla etanol agua a a 363.15 K con NRTL……...….....81

Figura 21. Gráfica comparativa de la composición de la fase líquida y vapor de la mezcla etanol-agua a 101300 Pa con coeficientes de fugacidad. ……...82

Figura 22. Gráfica comparativa de la composición de la fase líquida y vapor de la mezcla etanol-agua a 101300 Pa con coeficientes de fugacidad. …….83

Figura 23. Gráfica de la presión como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla benceno-tolueno a 353.15 K para Wong Sandler. ……..……....84

Figura 24. Gráfica de la presión como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla benceno-tolueno a 353.15 K para Wong Sandler. …….85

Figura 25. Gráfica de la presión como función de la densidad de la mezcla benceno-tolueno a 353.15 K para Wong Sandler. ……..85

Figura 26. Programa para el modelo SRK-VDW-1P……..…113

Figura 27. Programa para el modelo SRK-VDW-2P…….……..….114

Figura 28. Programa para el modelo PR-VDW-1P…….115

Figura 29. Programa para el modelo PR-VDW-1P…….116

Figura 30. Programa para el modelo PRSV-VDW-1P……117

Figura 31. Programa para el modelo PSRV-VDW-2P……118

Índice de tablas

Tabla 1. Modelos propuestos para calcular los factores de compresibilidad Z_l y Z_v. …….....…..44

Tabla 2. Datos de equilibrio de etanol-agua a presión constante de 101,300 Pa.……58

Tabla 3. Datos de equilibrio y energía de libre de Gibbs de exceso de etanol-agua a temperatura constante de 363.15 K…..…….59

Tabla 4. Datos de equilibrio y valores de densidad de la fase líquida de etanol-agua a temperatura y presión constantes de 348.15 K y 100000 Pa ……60

Tabla 5. Datos de equilibrio de benceno-tolueno a temperatura constante de 353.15 K….61

Tabla 6. Parámetros para reglas de mezclado de van der Waals……...62

Tabla 7. Valores para los parámetros λ…….63

Tabla 8. Valores para los parámetros de los modelos de actividad……...63

Tabla 9. Valores para los parámetros de los modelos de actividad para Benceno-Tolueno…….63

Tabla 10. Valores para los parámetros de los modelos de actividad para Benceno-Tolueno…….64

Tabla 11. Parámetros para la ecuación de Antoine……...…67

Tabla 12. Error promedio de la densidad experimental y calculada para cada modelo……80

Nomenclatura

A	Parámetro de ecuaciones de estado cúbicas (fuerzas intermoleculares atractivas)
a_{ii} a_{jj}	Parámetros para especies puras de reglas de mezclado
a_{ij} a_{ji}	Parámetros de interacción binaria *i-j*
a_p a_q	Parámetros de especies puras de la regla de mezclado de Wong-Sandler
a_{pq}	Regla de combinación empírica de la regla de mezclado de Wong-Sandler
A_0	Parámetro de la ecuación Benedict-Webb-Rubin
b_i	Parámetros para especies puras de reglas de mezclado
b_p	Parámetro para especies puras de la regla de mezclado de Wong-Sandler
B	Parámetro de ecuaciones de estado cúbicas (covolumen ocupado por las moléculas)
B_0	Parámetro de la ecuación Benedict-Webb-Rubin
C	Número de componentes totales en ambas fases
C	Parámetro de la regla de mezclado de Wong-Sandler
C_0	Parámetro de la ecuación Benedict-Webb-Rubin
F	Grados de libertad del sistema
G^E	Energía de exceso de Gibbs
k_{ij}	Parámetro empírico de interacción para un par molecular *i* y *j*.
M	Parámetro dependiente del factor acéntrico, ω
N	Número de moles
P	Número de fases en equilibrio
P	Presión del sistema
$P(a)$	Fuerzas de atracción

$P(r)$	Fuerzas de repulsión
P_c	Presión crítica
P_{cij}	Parámetro crítico de presión para la interacción binaria *i-j*
P_{isat}	Presión de vapor de las especies puras del sistema
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura del sistema
T_c	Temperatura crítica
T_{cij}	Parámetro crítico de temperatura para la interacción binaria *i-j*
T_R	Temperatura reducida
$T_{máx}$	Temperatura máxima
V	Volumen del sistema
V_{cij}	Parámetro crítico de volumen para la interacción binaria *i-j*
x_{az}	Composición molar de la fase líquida del azeótropo
x_i	Composición molar de la fase líquida
y_{az}	Composición molar de la fase vapor del azeótropo
y_i	Composición molar de la fase vapor
Z	Factor de compresibilidad
Z_C	Factor de compresibilidad crítico
Z_{cij}	Parámetro crítico de factor de compresibilidad para la interacción binaria *i-j*

Símbolos griegos

α	Función alpha dependiente de ω y T
Ω_a Ω_b	Constantes específicas de la regla de mezclado de Wong-Sandler
ω	Factor acéntrico
γ	Parámetro de la ecuación Benedict-Webb-Rubin
π	Parámetro de la ecuación Benedict-Webb-Rubin

Introducción

Uno de los grandes problemas que enfrenta la industria química es comprender el equilibrio de fases, donde dos o más fases están en contacto en equilibrio termodinámico en un sistema. Considerando que las propiedades de los compuestos presentes de una mezcla son únicas en todo el sistema, es decir, cada fase tendrá propiedades diferentes entre ellas, el conocimiento de la presión y se vuelve indispensable en el estudio del equilibrio líquido-vapor. Se han estudiado distintos tipos de sistemas con el objetivo de comprender el equilibro en función de las propiedades únicas de los componentes presentes en ellos, sobre todo en sistemas que presentan comportamientos que se desvían del comportamiento ideal. Un caso concreto de interés para su estudio son los sistemas azeotrópicos, en los cuales las composiciones líquido-vapor en el punto de ebullición de la mezcla son las mismas, lo que dificulta su separación a través de métodos simples de destilación [1].

Se han propuesto métodos alternativos que modifiquen el azeótropo para la separación de sus componentes, como lo son la destilación azeotrópica o la destilación extractiva, donde se puede añadir un tercer componente, llamado arrastrador o solvente, que modifique la interacción entre las moléculas de los dos componentes a separar [2], cuyo conocimiento de sus propiedades de presión, temperatura y volumen (PVT) es indispensable. Se pueden conocer todas estas variables de forma experimental o calculándolas numéricamente modelando el equilibrio líquido-vapor, con ecuaciones cúbicas de estado, las cuáles se han empleado para sistemas azeotrópicas con el objetivo de comprender el equilibro en función de las propiedades PVT únicas de los componentes presentes en estos sistemas.

Existe distintas mezclas azeotrópicas como por ejemplo cloroformo-acetona, CCl_4-metanol, n-butanol-agua, éter isopropílico-isopropanol, benzeno-etanol, acetato de etilo-agua, etanol-agua, entre otras, siendo esta última una de las más estudiadas por la importancia del etanol en la industria, siendo la destilación azeotrópica de etanol y agua es una de las técnicas usadas en la industria para la obtención etanol, el cual es un poderoso solvente y es usado como materia prima o intermedia en la síntesis química de ésteres, cadenas de compuestos orgánicos y cíclicos, detergentes, pinturas, cosméticos, aerosoles, perfumes, medicamentos y alimentos, entre otros. Otra aplicación industrial importante es la adición de etanol

anhidro a gasolina, ya que reduce la contaminación ambiental y mejora el índice de octano del combustible.

En este sentido, el poder reproducir las variables termodinámicas que afectan el equilibrio líquido vapor en una mezcla azeotrópica como lo es etanol-agua, así como la interacción de los componentes de la mezcla con el solvente de separación es indispensable. Por ello actualmente el estudio de estos sistemas es extenso, tal es el caso de los publicados por Zhao et al [4], Matsuda et al [5], Maalem et l [6], entre otros. Dichas investigaciones modelan estos sistemas con ecuaciones de estado, sin embargo la mayoría de estas publicaciones no proponen un método sencillo para la resolución de estos modelos matemáticos, por lo que el presente trabajo centra el interés en proponer un método sencillo de resolución de ecuaciones de estado.

Objetivo general

Proponer un método simple de resolución de ecuaciones cúbicas de estado para modelar el sistema azeotrópico etanol-agua para su aplicación en destilación azeotrópica.

Objetivos específicos

- Realizar un estudio de ecuaciones cúbicas de estado para modelar un sistema en equilibrio etanol – agua.
- Resolución de las ecuaciones de estado cúbicas estudiadas mediante el método de Cardano.
- Graficar los valores de Zv y Zl y realizar un análisis comparativo de las gráficas de las ecuaciones seleccionadas.

Hipótesis

La comprensión del sistemas azeotrópico etanol-agua puede ser estudiado con el uso de ecuaciones de estado cúbicas en función de las propiedades químicas de los componentes presentes en el sistema de equilibrio líquido-vapor.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

.

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de un azeótropo es de vital importancia. Estas se pueden obtener de forma experimental o con ayuda de modelos termodinámicos para deducirlas, como lo son las ecuaciones cúbicas de estado y sus reglas de mezclado, que ayudan a extender la aplicación de estas ecuaciones de componentes puros a sistemas multicomponente.

1.1. Mezclas

Una mezcla termodinámica es un sistema donde se encuentran combinados varios componentes que son termodinámicamente distinguibles [7].

Al igual que los fluidos puros, estas se pueden clasificar con respecto a las fases presentes en ellas, donde se consideran homogéneas si son monofásicas, y se consideran heterogéneas cuando son multifásicas [7].

1.2. Equilibrio Vapor Líquido

Se reconoce al equilibrio como una condición estática donde no ocurre cambio alguno en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo [2]. Un caso de equilibrio en termodinámica lo podemos encontrar en el equilibrio de fases líquido-vapor (que es la coexistencia de fases comúnmente encontrada en la práctica industrial líquido-líquido, vapor-sólido o líquido-sólido [3].

Sabemos que la fase líquida y vapor están en equilibrio cuando un sistema aislado con ambas fases en contacto con el tiempo alcanza un estado en donde no ocurren cambios finales de temperatura, presión y concentración, que son las variables que principalmente afectan al equilibrio del sistema [3]. El equilibrio en estos sistemas sigue la regla de las fases de la Ecuación (1):

$$F = c - p + 2 \tag{1}$$

donde F representa los grados de libertad del sistema, c es el número de componentes totales en ambas fases (sin reacción química), n son las variables no composicionales (P y T) y p es el número de fases en equilibrio [1].

1.2.2. Diagramas de equilibrio T-x-y

En estos diagramas, también llamados diagramas de punto de ebullición, se ilustra la dependencia de la temperatura de ebullición con respecto a la composición de las fases líquida y vapor del componente *i.* Un ejemplo es la Figura 1, donde se muestra un diagrama de fase T-x_i-y_i a temperatura constante, para tres diferentes temperaturas. Las líneas horizontales que conectan las curvas de composición de las fases líquida y vapor son denominadas líneas de pliegue [3].

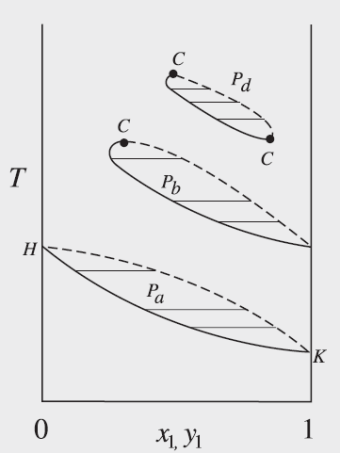


Figura 1: Diagrama T-x_i-y_i para tres presiones [3].

Siendo x_i la composición molar del componente *i* en la fase líquida y y_i la composición molar del componente *i* en la fase vapor.

1.2.3. Diagramas de equilibrio y-x

Otra forma de representar el equilibrio de las fases líquida y vapor es mediante diagramas de equilibrio *x-y*, donde se grafican los puntos de equilibrio *y* en función de *x*.

En la Figura 2 se muestra un ejemplo de este diagrama para el sistema benceno – tolueno a presión constante. Se observa que se traza una línea de 45°, esto para representar qué fase es más rica del componente A, siendo la fracción mol del benceno en el vapor (y_A).

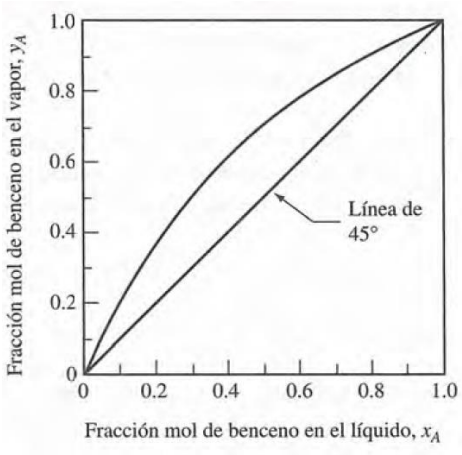


Figura 2. Diagrama de equilibrio para un sistema benceno-tolueno a 101.32 kPa (1 atm) [1].

1.3. Azeótropos

Los azeótropos son mezclas de líquidos que tienen el comportamiento que tendría una mezcla conformada por un solo componente, debido a que presenta la misma composición en la fase líquida y vapor a ciertas condiciones de presión y temperatura. Esto ocasiona que no se pueda modificar su composición mediante métodos ordinarios de destilación.

El comportamiento azeotrópico ocurre generalmente en mezclas de especies que tienen estructuras químicas diferentes, pero con puntos de ebullición próximos, por lo que en un proceso para su separación estas presentan temperaturas de ebullición máximas o mínimas, mismas que corresponden, respectivamente, a desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult [2] mostrada en la Ecuación (2):

$$y_i P = x_i P_{i_{sat}} \tag{2}$$

donde x_i es una fracción molar de la fase líquida, y_i es la fracción molar de la fase vapor, y P_{isat} es la presión de vapor de las especies puras del sistema

Algunos ejemplos de sistemas que presentan azeótropos son etanol-agua, cloroformo-acetona, CCl_4-metanol, n-butanol-agua, éter isopropílico-isopropanol, etc.

La representación convencional de estos sistemas en mezclas de dos componentes se puede realizar mediante diagramas *T-x-y* y de equilibrio *x-y*, los cuáles se muestran a continuación.

1.3.1. Diagramas T contra x-y

En la figura 3.a) se muestra el diagrama *T-x-y* de un azeótropo de ebullición máxima. El sistema acetona-cloroformo es un ejemplo típico de este tipo de azeótropos. La temperatura máxima ($T_{máx}$) corresponde a una concentración x_{az} y en este punto $x_{az} = y_{az}$, que son las fracciones molares del punto azeotrópico. En la figura 3.b) se muestra un azeótropo de ebullición mínima. Un sistema típico de este caso es el de etanol-agua [1].

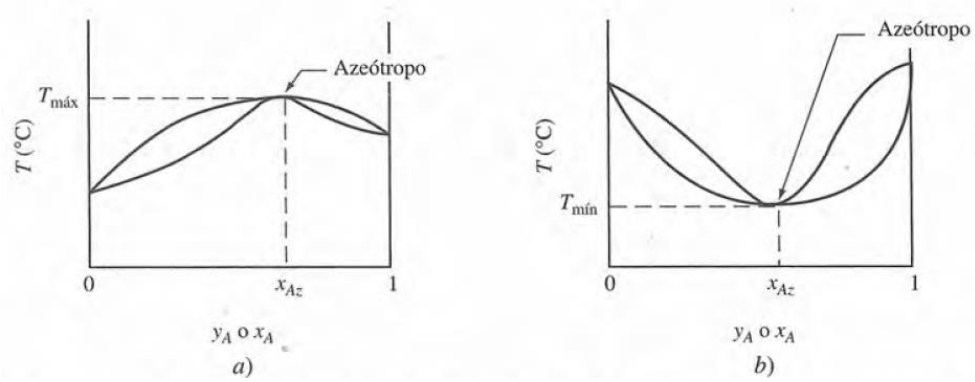


Figura 3. Diagramas de equilibrio de punto de ebullición: a) azeótropo de ebullición máxima, b) azeótropo de ebullición mínima [1].

1.3.2. Diagramas de equilibrio y – x

En la gráfica y_i en función de x_i la curva de equilibrio cruza la línea de 45° en el punto donde se forma el azeótropo, como se observa en la Figura 4, donde se muestra un diagrama de equilibrio vapor-líquido a 101 kPa de un sistema de éter isopropílico-isopropanol [2].

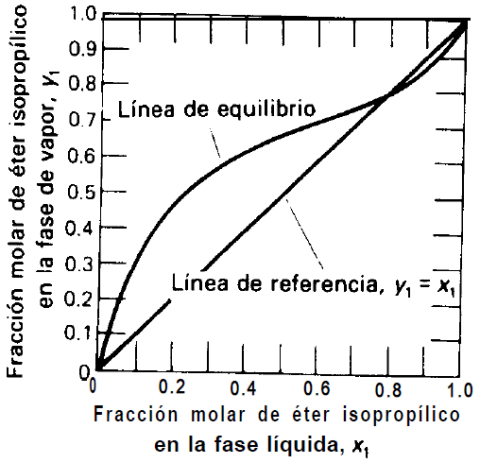


Figura 4. Diagrama de equilibrio vapor - líquido a 101 kPa, sistema éter isopropílico-isopropanol [2].

1.4. Ecuaciones de estado

El estado de un sistema es la condición a la cual se encuentra, y que es descrita por medio de variables que pueden medirse o calcularse, como lo son volumen, presión, densidad, entalpía, composición, temperatura, etc. Estas son denominadas propiedades o parámetros de estado de un sistema [8].

Las ecuaciones de estado ayudan a describir el comportamiento de las propiedades de estado de fluidos puros, así como de mezclas. Estas ecuaciones utilizan reglas de mezclado para que estos parámetros se expresen como funciones de la composición [9].

Por décadas se han desarrollado un gran número de ecuaciones de estado, en la Figura 5 se muestra una clasificación de algunas de las más importantes. Como se observa, las ecuaciones cúbicas de estado derivan de la ecuación Van der Waals generalizada.[10].

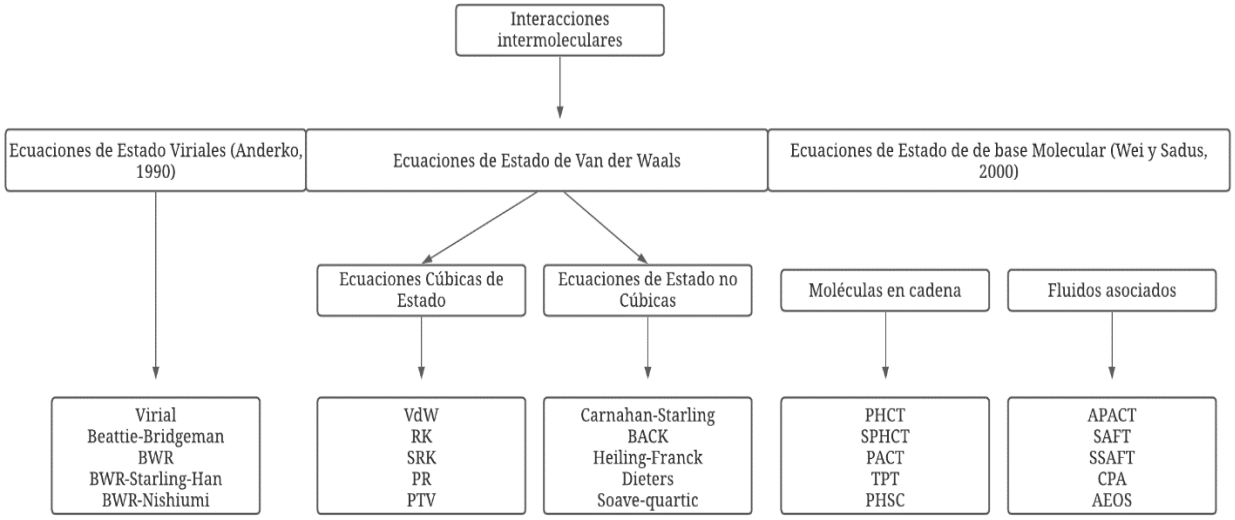


Figura 5. Clasificación de varios tipos de ecuaciones de estado [10].

A pesar de la diversidad de ecuaciones de estado, ninguna es superior para predecir diferentes propiedades en todas las condiciones [11].

1.4.1. Ecuación del gas ideal

La ecuación de estado más simple es la de un gas ideal. Para su desarrollo se modeló un gas con un comportamiento macroscópico ideal, en el que no existen fuerzas moleculares, donde se considera un tamaño de moléculas pequeño, con simetría esférica y con bajo o nulo momento dipolar [9].

La ecuación de gas ideal es una ecuación virial, es decir, una ecuación analítica para describir el comportamiento de PVT de un sistema. La Ecuación 3 es un ejemplo, en donde si los términos B/V, C/V^2, etc., de la ecuación toman en cuenta las interacciones moleculares, los coeficientes viriales B, C, etc. serían cero si estas interacciones no existen [9] y por lo tanto Z también sería uno, Ecuación 4, con lo cual el desarrollo virial se reduce a la Ecuación 5, que modela la ecuación del gas ideal:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \cdots \quad (3)$$

$$Z = 1 \quad (4)$$

$$PV = nRT = ZRT \quad (5)$$

donde P es la presión del fluido, V es su volumen, n es el número de moles, R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

A continuación, se muestran algunas ventajas y desventajas de la ecuación del gas ideal.

Ventajas	Desventajas
- Es un modelo que está descrito por ecuaciones sencillas - En ocasiones puede emplearse como una buena aproximación para el cálculo de propiedades de gases reales. - Puede ocuparse en cálculos de ingeniería donde se tienen gases sujetos a presiones bajas.	- No toma en cuenta las interacciones moleculares. - No todos los gases o mezclas de gases presentan comportamientos ideales.

1.4.2. Ecuación de Benedict-Webb-Rubin

Esta propuesta hecha en 1940 es una ecuación de 8 constantes que surge de la idea de que, si se tiene un número mayor de constantes en la ecuación de estado, mejor se podría representar el comportamiento del vapor y del líquido [8].

La ecuación Benedict-Webb-Rubin se expresa en la Ecuación 6:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\pi}{V^6} + \frac{c}{V^3 T^2}\left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right) exp\frac{-\gamma}{V^2} \qquad (6)$$

donde A_0, B_0, C_0, a, b, c, π y γ son constantes para un fluido dado, y son dependientes de la composición, sin embargo, C_0, b, y γ para algunas aplicaciones son funciones de la temperatura [12].

1.5. Ecuaciones cúbicas de estado

Una ecuación de estado cúbica es una ecuación en la que el volumen está elevado a la tercera potencia [8]. Por lo mismo, se observa que los resultados que se obtienen de una ecuación cúbica de estado son tres raíces del volumen y, para que los resultados tengan un significado físico, el valor de al menos una de las raíces de V debe ser real, positivos y mayor que la constante b [9].

Estas ecuaciones pueden describir el comportamiento de las fases líquida y vapor en fluidos puros y mezclas, y son las ecuaciones más sencillas que pueden representar el comportamiento de fluidos [9].

La primera versión de una ecuación de estado cúbica fue la de Van der Waals en el año de 1873, a partir de entonces cientos de ecuaciones modificadas se han publicado con el fin de mejorar las predicciones de propiedades volumétricas, termodinámicas y de equilibrio [10].

1.5.1. Ecuación de Van der Waals

Desde los primeros intentos de Boyle para representar el comportamiento PVT en el siglo XVII hubo varios intentos para representar el comportamiento de los gases reales, pero fue la ecuación de Van der Waals la que constituyó logró superar las limitaciones de la ecuación del gas ideal [8]. Las principales fallas de las propuestas anteriores a esta ecuación que no consideraban el volumen finito que ocupaban las moléculas, que también es el caso del modelo del gas ideal [10].

Para desarrollar su modelo, Van der Waals formuló dos hipótesis [8]:

1. Existen dos fuerzas de interacción entre moléculas: fuerzas de atracción y fuerzas de repulsión, como lo muestra la Ecuación 7.

$$P = P(r) + P(a) \tag{7}$$

2. La medida del tamaño efectivo de las moléculas no es el diámetro, puesto que la acción de repulsión se manifiesta a distancias menores que la de atracción, pero mayores que un diámetro.

Estas hipótesis dieron lugar a la Ecuación 8, que fue la primera ecuación cúbica de estado en 1873:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{8}$$

donde el parámetro a mide las fuerzas intermoleculares atractivas y b el covolúmen ocupado por las moléculas. Ambas son positivas y cuando son cero, se obtiene la ecuación del gas ideal, y se calculan con las expresiones matemáticas de las Ecuaciones 9 y 10:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \tag{9}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \tag{10}$$

Estas dos constantes dependen de las propiedades críticas de temperatura y presión (T_c y P_c), con las que se obtiene un valor de factor de compresibilidad crítico (Z_C) de 0.375 [10], descrito en la Ecuación 11:

$$Z_C = \frac{V_C P_c}{RT_c} \tag{11}$$

A continuación, se muestran algunas ventajas y desventajas de la ecuación de Van der Waals.

Ventajas	Desventajas
- Actualmente esta ecuación tiene un interés más histórico que práctico. - Es útil en aplicaciones simples. - Por encima del punto crítico la ecuación representa bastante bien el comportamiento de un gas real. - Los valores que proporciona casi siempre pueden determinarse, debido a que es sencillo conocer las temperaturas y presiones críticas	- No toma en cuenta los efectos de polaridad, enlace de hidrógeno, no esfericidad de la molécula, polarizabilidad, etc. - No funciona en las cercanías del punto crítico. - La ecuación de Van der Waals no representa fielmente el estado líquido. - El coeficiente de compresibilidad crítico que suministra es demasiado grande (a mayor parte de los valores experimentales de Z_c son de entre 0.21 y 0.30). - Puede fallar en casos en que la presión sea tan alta que el volumen resulte menor que la constante *b*, con lo que resultará del cálculo una presión o temperatura negativa.

1.5.2. Ecuación Redlich-Kwong

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comenzó en 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich-Kwong [9].

Cuando Redlich y Kwong propusieron su ecuación de estado ya había alrededor de unas 200 propuestas para ese tiempo, la mayoría de las cuáles eran modificaciones de la ecuación de Van der Waals, aunque la mejor fue la de ellos [10].

Cabe resaltar que Redlich y Kwong buscaban desarrollar una ecuación aplicable sólo a sistemas gaseosos y ninguna aplicación en líquidos se puede encontrar en su trabajo original [10].

La ecuación 12 es la expresión que obtuvieron:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{\frac{1}{2}}V(V+b)} \tag{12}$$

Donde *a* y *b* dependen de las propiedades críticas de temperatura y presión, igual que en la ecuación de Van der Waals, Ecuaciones 13 y 14:

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} \tag{13}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \tag{14}$$

Esta ecuación fue uno de los últimos intentos por desarrollar una ecuación cúbica con solo dos parámetros, ya que, debido a las recomendaciones de Pitzer, los intentos subsiguientes se enfocaron en desarrollar ecuaciones de tres parámetros, con el factor acéntrico como tercer parámetro [8].

A continuación, se muestran algunas ventajas y desventajas de la ecuación de Redlich-Kwong.

Ventajas	Desventajas
- Los valores que proporciona casi siempre	- No tiene una base teórica muy

pueden determinarse, debido a que es sencillo conocer las temperaturas y presiones críticas.

- Describe ligeramente mejor las propiedades de los gases reales que la de Van der Waals, pues proporciona un valor de Z_c= 0.333 que no resulta excesivo.
- Representa aproximadamente el comportamiento de gases reales en el estado crítico.
- Su comportamiento es excelente para gases no polares en las zonas subcrítica, crítica e hipercrítica.
- Es válida para todas las presiones.
- Es moderadamente eficaz en la predicción de propiedades de mezclas.
- Los volúmenes calculados de líquido saturado que provee no son demasiado exactos.
- La ecuación de Redlich-Kwong no es válida para sustancias polares o asociadas.
- En condiciones muy extremas el valor de volumen que suministra puede no ser menor que la constante b.
- Pocas veces proporciona valores satisfactorios para el equilibrio vapor-líquido.

1.5.3. Ecuación de Soave- Redlich-Kwong

La propuesta de Soave fue la de introducir el factor acéntrico de Pitzer ω en el término atractivo de su ecuación. Esto lo hizo incorporando la función $\alpha(T_R, \omega)$ y manteniendo la estructura y funcionalidad de la ecuación de Redlich-Kwong [10].

La expresión resultante fue la Ecuación 15:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T_R,\omega)}{V(V+b)} \tag{15}$$

Donde *a* y *b* quedan definidos por las Ecuaciones 16 y 17:

$$a = 0.42747\frac{(RT_c)^2}{P_c} \tag{16}$$

$$b = 0.08664\frac{RT_c}{P_c} \tag{17}$$

La función $\alpha(T_R, \omega)$ se expresa en la Ecuación 18:

$$\alpha(T_R, \omega) = \left[1 + m\left(1 - T_R^{0.5}\right)\right]^2 \quad (18)$$

donde T_R es la temperatura reducida, calculada con la Ecuación 19

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad (19)$$

donde m, Ecuación 20, depende de ω. Para fluidos no polares y ligeramente polares:

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (20)$$

Para fluidos muy polares, m debe ajustarse a partir de los datos experimentales, debido a que la expresión de la Ecuación 20 es sólo válida para factores acéntricos de: $0 < \omega < 0.5$ [13].

El valor Z_c obtenido con la ecuación de Soave-Redlich-Kwong cuando ω = 0 es la misma proporcionada por la ecuación Redlich-Kwong: Z_c = 0.333.

A continuación, se muestran algunas ventajas y desventajas de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong.

Ventajas

- Es la primera ecuación cúbica que emplea el enfoque de tres parámetros basado en ω.
- Es más eficaz que la de Redlich-Kwong en los cálculos de equilibrio líquido-vapor
- Es válida para todos los gases en condiciones alejadas de temperatura ambiente.
- Es válida para todos los gases en condiciones alejadas de las normales.
- Es válida para todas las presiones, excepto la crítica.
- Ha sido aplicada con éxito en líquidos.
- Es moderadamente eficaz en la predicción de propiedades de mezclas.

Desventajas

- Su falla más notable es en la estimación de densidad de líquido saturado, que da errores que varían desde el 7 al 19 %.
- No es válida para sustancias polares o asociadas.
- Al igual que en la ecuación de Redlich-Kwong, en condiciones muy extremas el valor de volumen que suministra puede no ser menor que la constante b.

1.5.4. Ecuación de Peng-Robbinson

Después de la propuesta de Soave, se presentaron modificaciones de esta que proponían modelos para la función $\alpha(T_R, \omega)$ y también modificaciones de la dependencia del volumen en el término atractivo de la ecuación, de las cuales la propuesta más popular es la ecuación de Peng y Robbinson, que en su ecuación se aplicaron estas dos modificaciones (la función $\alpha(T_R, \omega)$ y la dependencia de V) [10].

Los cambios que propusieron lograron que se pudieran obtener mejores resultados para volúmenes de líquidos y una mejor representación del equilibrio vapor-líquido para muchas mezclas [10].

La Ecuación 21 expresa la ecuación de Peng-Robbinson:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha(T_R, \omega)}{V(V + b) + b(V - B)} \tag{21}$$

donde *a* y *b* quedan definidos por las Ecuaciones 22 y 23:

$$a = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \tag{22}$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \tag{23}$$

La función $\alpha(T_R, \omega)$ se expresa con la Ecuación (24):

$$\alpha(T_R, \omega) = \left[1 + m\left(1 - T_R^{0.5}\right)\right]^2 \tag{24}$$

Para valores de $0 < \omega < 0.5$(Prausnitz, 2000, p. 581):

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.269992\omega^2 \tag{25}$$

El valor de Z_c que se obtiene con la ecuación de Peng-Robinson al tomar $\omega = 0$ es de 0.30738 y tomando en cuenta que el rango de valores experimentales suele ser de 0.21 a 0.30, este valor es bastante representativo [8].

En seguida se muestran algunas ventajas y desventajas de la ecuación de Peng-Robbinson.

Ventajas	Desventajas
- Es capaz de describir con precisión el estado líquido. En fase gaseosa su comportamiento es similar al de otras ecuaciones cúbicas - Tiene una exactitud mayor que otras ecuaciones debido al tercer parámetro. - Es válida para todos los gases en condiciones alejadas de la normal. - Es válida para todas las presiones excepto la crítica. - Es aplicable para gases y líquidos, y es eficaz en la predicción de propiedades de mezclas. - El valor de la constante b es más pequeño que en otras, causando menos errores.	- No es válida para sustancias polares o asociadas. - En condiciones muy extremas puede fallar en que el volumen calculado no sea menor que la constante b

1.5.4. Ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera

Stryjek y Vera proponen una modificación a la función $\propto(\omega_i, T)$ de la ecuación de Peng-Robinson que es aplicable a mezclas de sustancias polares y asociadas, donde normalmente se utilizan modelos de energía de Gibbs de exceso de la mezcla para simular la fase líquida y una ecuación de estado para la fase gaseosa. Para fines prácticos el uso de una sola ecuación para simular equilibrio de fases se requiere para simular todo tipo de sistemas, por lo que ellos presentan modificaciones a la ecuación Peng-Robinson, con lo que amplían los sistemas de aplicación, así como los rangos de temperatura y presión [14].

La modificación que proponen se muestra en las Ecuaciones 26, 27 y 28.

$$\alpha_i = \left[1 + k_i\left(1 - {Tr_i}^{0.5}\right)\right]^2 \tag{26}$$

$$k_i = k_{0i} + k_{li}\left(1 + {Tr_i}^{0.5}\right)(0.7 - Tr_i) \tag{27}$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (28)$$

donde k_{0i} es un parámetro para cada especie específica.

1.6. Reglas de mezclado

Las ecuaciones de estado pueden extender su aplicación a mezclas con ayuda de reglas de mezclado.

Las reglas de mezclado que dependen de la composición constituyen la forma más simple para aplicar a ecuaciones de estado de sistemas complejos. Su precisión para sistemas binarios normalmente es satisfactoria [15].

1.6.1. Regla de mezclado clásica o de Van der Waals

Las reglas de mezclado de Van der Waals (también llamadas reglas de mezclado clásicas) son las que se usan frecuentemente debido a su poca complejidad, y son las expresadas en las Ecuaciones 29 y 30:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (29)$$

donde y es la fracción vapor y a puede ser de dos tipos: los parámetros para especies puras (a_{ii} y a_{jj}) y los parámetros de interacción ($a_{ij} = a_{ji}$), y:

$$b = \sum y_i b_i \quad (30)$$

Siendo b_i el parámetro para especies puras. Las Ecuaciones 31 y 32 presentan el procedimiento para la evaluación de los parámetros a_{ij} y b_i:

$$a_{ij} = \frac{0.42748 R^2 T_{cij}^{2.5}}{P_{cij}} \quad (31)$$

$$b_i = \frac{0.08664 R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (32)$$

donde T_{cij},P_{cij}, Z_{cij} y V_{cij} son los parámetros críticos de interacción binaria *i-j*:

$$T_{cij} = \sqrt[2]{(T_{ci} T_{cj})}(1 - k_{ij}) \quad (33)$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \quad (34)$$

y

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (35)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 \quad (36)$$

En la Ecuación 31, k_{ij} es un parámetro empírico y específico de interacción para un par molecular *i* y *j*. Este usualmente es calculado con regresión de datos experimentales de equilibrio de fases. Cuando *i = j* y para especies químicas similares, k_{ij} = 0 [9].

La regla de mezclado de Van der Waals tiene una aplicación limitada a sistemas que presentan pocas desviaciones del comportamiento de solución ideal, por ejemplo, en sistemas de hidrocarburos y líquidos criogénicos [12].

Otra definición de los parámetros *a*, *b*, a_{ij} y b_{ij} de la regla de mezclado de Van der Waals nuevos que toman en cuenta las interacciones entre dos especies diferentes mediante la edición de parámetros binarios [16], como en la Ecuaciones 37 y 38:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{37}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{38}$$

Donde a_{ij} y b_{ij}, para un parámetro binario del tipo convencional se obtienen de las Ecuaciones 39 y 40:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}}(1 - k_{Ij}) \tag{39}$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2}(1 - d_{ij}) \tag{40}$$

Si k_{ij} y d_{ij} se establecen como cero se obtendrían las reglas de mezclado originales de las Ecuaciones 29 y 30. Para la mayoría de mezclas d_{ij} se considera igual a cero [16].

a_{ij} también se puede definir de la siguiente , tomando en cuenta la regla de dos parámetros binarios del tipo Margules forma [17].

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}}(1 - y_i k_{ij} - y_i k_{ji}) \tag{41}$$

1.6.2. Regla de mezclado de Huron y Vidal

Una mejora para poder eliminar las limitaciones de uso de las reglas de mezclado de Van der Waals en mezclas que presentan comportamientos altamente no ideales ha sido la aplicación de reglas de mezclado derivadas de modelos de actividad, que son los modelos que tradicionalmente se utilizan para describir la fase líquida, mientras que las ecuaciones de estado se utilizan más para la fase gaseosa, por lo que existen varias propuestas que buscan esta aproximación para modelar sistemas con desviaciones altas de idealidad

En 1979 Huron y Vidal presentaron reglas de mezclado basadas en la energía de exceso de Gibbs (G^E) a presión infinita[18], que para cualquier ecuación de estado se expresa con la Ecuación 42:

$$a_m = b_m\left(\sum_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} x_i - \frac{G_\infty^E}{\lambda}\right) \tag{42}$$

donde *x* es la fracción molar, λ es una constante dependiente de la ecuación cubica de estado (CEOS por sus siglas en ingles), el subíndice *m* denota los parámetros de la mezcla e *ii* aquellos del componente puro *i*.

1.6.3. Regla de mezclado de Panagiotopoulos y Reid

Panagiotopoulos y Reid propusieron una regla de mezclado con dos parámetros binarios [15]. La notación de la propuesta se describe por la Ecuación 43:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_2 \left(a_{ii} a_{jj}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - k_{ij} + \left(k_{ij} - k_{ji}\right) x_i\right) \tag{43}$$

1.6.4. Regla de mezclado de Wang y Sandler

En 1992 Wang y Sandler proponen una nueva clase de reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas de estado con bases teóricas más sólidas que las anteriores, con lo que se expandió la aplicación a distintas mezclas [12]:

Las ecuaciones 44 y 45 muestran estas reglas de mezclado [19]:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g^E}{C} \tag{44}$$

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(1 - k_{ij}\right) \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{g^E}{CRT}} \tag{45}$$

Para Peng-Robbinson *C* se calcula con la Ecuación 46:

$$C = \frac{ln\left(\sqrt{2} - 1\right)}{\sqrt{2}} \tag{46}$$

Las reglas de mezclado especializadas de Wong-Sandler sustituidas en las Ecuaciones 29 y 30 son descritas en las Ecuaciones 47 y 48:

$$a(T) = \sum_p \sum_q y_p y_q a_{pq}(T) \tag{47}$$

$$b = \sum_p y_p b_p \tag{48}$$

En la Ecuación 48, b_p es un parámetro para especies puras determinado a partir de la Ecuación 49:

$$b_p = \frac{\Omega_b R T_{cp}}{P_{cp}} \tag{49}$$

En la Ecuación 44, a_{pq} se estima a partir de parámetros de especies puras a_p y a_q mediante la siguiente regla de combinación empírica, Ecuación 50:

$$a_{pq} = (1 - l_{pq})(a_p a_q)^{\frac{1}{2}} \tag{50}$$

Los parámetros de especies puras a_p y a_q de la ecuación anterior se encuentran a partir de la Ecuación 51:

$$a_i(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T_{ri}, \omega_i) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \tag{51}$$

donde Ω_a y Ω_b son constantes específicas de la ecuación. Y el cálculo de $\alpha(T_{ri}, \omega_i)$ depende de si es para la ecuación Soave-Redlich-Kwong o Peng-Robbinson.

El subíndice 1 denota agua.

1.8. Modelos para la energía libre de Gibbs en exceso G^E

Se define a una propiedad de exceso M^E como la diferencia entre el valor real de la propiedad de una solución y el valor que tendría como solución ideal a las mismas temperatura, presión y composición [20]:

$$M^E = M - M^{id} \tag{52}$$

Por ejemplo, en el caso de energía libre de Gibbs de exceso

$$G^E = G - G^{id} \tag{53}$$

La energía libre de Gibbs de exceso establece un fundamento termodinámico para el coeficiente de actividad γ_i, el cual se deriva de la ley de Raoult como un parámetro que describe la no idealidad de la fase líquida [20].

Derivado de la ecuación de Gibbs/Duhem y tomando en cuenta que $ln\gamma_i$ es una propiedad parcial con respecto a ${G^E}/{RT}$ se obtiene la Ecuación 54 que tiene aplicaciones en termodinámica de equilibrio de fases.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \, ln\gamma_i \tag{54}$$

1.8.1. Ecuación de Margules

Margules propuso un modelo de la energía libre de Gibbs de exceso que toma en cuenta la dependencia que tiene esta propiedad con la presión, como se muestra en la Ecuación 55:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \tag{55}$$

1.8.2. Ecuación de Wilson

Wilson introduce el concepto de composición local, en el que se hace la suposición de que, dentro de una solución líquida, las composiciones locales, que no son las mismas que las composiciones globales de la mezcla, explican las interacciones moleculares que resultan en consecuencia de las diferencias en el tamaño molecular y las fuerzas intermoleculares [20].

Él publica su ecuación, llamada ecuación de Wilson, la cual se escribe como:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 Ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2 Ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) \tag{56}$$

donde Λ_{12} y Λ_{12} son parámetros de la ecuación, mismos que deben ser positivos.

1.8.3. Ecuación Non-Random-Two-Liquid (NRTL)

Después de la publicación de la ecuación de Wilson en 1964, derivarían otros modelos como la ecuación del modelo no aleatorio de dos líquidos (abreviado como NRTL por sus

siglas en ingles Non-Random-Two-Liquid. Esta ecuación incluye tres parámetros para un sistema binario, y no dos como la anterior ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \tag{57}$$

Teniendo:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \ \ (a) \qquad G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}) \ \ (b) \tag{58}$$

donde α_{12} , τ_{12} y τ_{21} son parámetros específicos de un par de componentes en particular.

1.9. Aplicaciones de ecuaciones cúbicas de estado en mezclas azeotrópicas

En el trabajo desarrollado por Ashour y Aly [21] realizaron cálculos de parámetros binarios de actividad para las reglas de mezclado cuadráticas de Van der Waals con dos herramientas computacionales diferentes para nueve mezclas polares y no polares, de las cuales etanol-agua fue una de las mezclas estudiadas. Ellos proponen utilizar ecuaciones cúbicas de estado correlacionadas con reglas de mezclado cuadráticas de Van der Waals en lugar modelos de coeficientes de actividad porque se cuestionan el alcance de estas a condiciones de presión altas y amplios rangos de temperatura, además de la disponibilidad de todos los parámetros que se requieren en estos modelos, lo que puede llevar a errores sino se conocen datos experimentales.

Por otra parte, Ioannidis y Knox [22] proponen para la mezcla etanol-agua un modelo de energía libre de Gibbs de exceso derivado de su trabajo acopladas con las reglas de mezclado de Huron-Vidal con un modelo, para la ecuación de Peng-Robinson modificada por Stryjek-Vera. Ellos obtienen en trabajos anteriores un modelo de energía libre de Gibbs de exceso, el cual lo acoplan a la ecuación cúbica de estado y reglas de mezclado anteriormente mencionadas, y se demuestra que la combinación de estos son una buena alternativa para modelar mezclas que contienen hidrógeno, como lo es la mezcla etanol-agua. De igual forma presentan los parámetros utilizados para sus modelos.

Luego Wong y Sandler [23]proponen una nueva regla de mezclado para ecuaciones cúbicas de estado, la cual se probó en varias mezclas ternarias y binarias, entre ellas etanol-agua, y se obtuvieron parámetros para este sistema binario, concluyendo que se puede tener los mejor de las ecuaciones cubicas de estado y de los modelos de coeficientes de actividad.

Por último, Maalem et al [24] estudiaron el modelo termodinámico de Peng-Robbinson asociado con la función alpha de Mathias-Copeman, combinados con el modelo NRTL, usando la regla de mezclado de Wong-Sadler para predecir variables azeotrópicas y estudiar la correlación de datos experimentales en sistemas ternarios de refrigerantes.

1.10. Método de Cardano

El método de Cardano es un procedimiento que ayuda a resolver ecuaciones no lineales.

Una de las características de las ecuaciones cúbica de estado es que se pueden representar de forma polinomial con respecto a su volumen molar y se puede utilizar el método de Cardano para la obtención de sus raíces [25].

Su aplicación resulta conveniente pues es un método simple, debido a que no es iterativo y no requiere valores iniciales y proporciona todas las solucione posibles, además de que requiere menor tiempo de cómputo que otros métodos iterativos [25].

Cuando da más de una solución normalmente la más grande es la de la fase gaseosa, y la más pequeña la de la fase líquida, teniendo un significado físico las soluciones que se obtienen con este método.

Dada una ecuación polinomial, Ecuación 59, con coeficientes reales a_i:

$$a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0 \tag{59}$$

1. Se divide el polinomio entre a_3 para obtener su forma normalizada:

$$x^3 + b_2x^2 + b_1x + b_0 = 0 \tag{60}$$

2. Se sustituye $x = y - b_2/3$ para eliminar el término cuadrático, quedando la expresión como:

$$y^3 = px + q = 0 \tag{61}$$

3. Se evalúa el discriminante de la Ecuación 62:

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2 \tag{62}$$

4. Si $d > 0$, se obtiene solo una solución real x_0, representada en la Ecuación 63:

$$x_0 = \sqrt[3]{\frac{-q}{2} + \sqrt{d}} + \sqrt[3]{\frac{-q}{2} - \sqrt{d}} - \frac{b_2}{3} \tag{63}$$

5. De lo contrario, se obtienen tres soluciones reales x_k, representadas en la Ecuación 64.

$$x_k = 2\sqrt{\frac{-p}{3}} cos\left(\frac{\emptyset + 2\pi k}{3}\right) - \frac{b_2}{3}, \tag{64}$$

Con $k = 0, \ldots 1,2,3$, donde

$$\emptyset = arccos\left(\frac{-q}{2}\sqrt{\frac{-27}{p^3}}\right) \tag{65}$$

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA Y DESARROLLO DE MODELOS

En este capítulo se abordan los siguientes temas: el procedimiento de los cálculos, el algoritmo de las ecuaciones cúbicas de estado, desarrollo de los modelos y finalmente se presentan los parámetros que se van a utilizar.

2.1. Metodología

En esta investigación se busca realizar un análisis comparativo de tres ecuaciones cúbicas de estado, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson y Peng-Robinson para modelar el comportamiento de equilibrio líquido-vapor de un sistema de etanol-agua, el cual forma azeótropos a determinada temperatura y presión. Se estudiarán estas ecuaciones debido a que son las más utilizadas en mezclas que presentan comportamientos no ideales, como son los azeótropos. Para su aplicación en mezclas se van a correlacionar con distintas reglas de mezclado: cuadráticas de Van der Waals con un parámetro de interacción binaria, cuadráticas de Van der Waals con dos parámetros de interacción binaria, y de Wong-Sandler.

Se utilizará el método de Cardano para obtener las raíces del factor de compresibilidad Z de las ecuaciones cúbicas estudiadas en su forma polinomial, correlacionando datos experimentales reportados en artículos científicos, esto mediante el software de análisis numérico Polymath V.6. Se realizará el análisis de los factores de compresibilidad de la fase líquida y vapor, así como las densidades de la mezcla a distintas condiciones de presión, temperatura y composición, datos que se graficarán para estudiar el comportamiento de estas variables.

Se resolverán los modelos:

- A presión constante de 101,300 Pa y temperatura variable en un rango de 362.16 – 351.33 K, para obtener el comportamiento de Z_l y Z_v variando la temperatura.
- A temperatura constante de 363.15 y presión variable en un rango de 73,726 - 158,227 Pa, para obtener el comportamiento de Z_l y Z_v variando la preesión.
- A temperatura y presión constantes de 1, 000,000 Pa y 348.15 K, para obtener valores de densidad de la fase líquida.

Esta investigación un proyecto no experimental y explicativo pues busca interpretar los resultados obtenidos en investigaciones recientes de equilibrio líquido-vapor. El método empleado es del tipo deductivo ya que demostrará que se puede correlacionar correctamente el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua con ecuaciones cúbicas de estado.

El algoritmo de cálculo se presenta en la Figura 6:

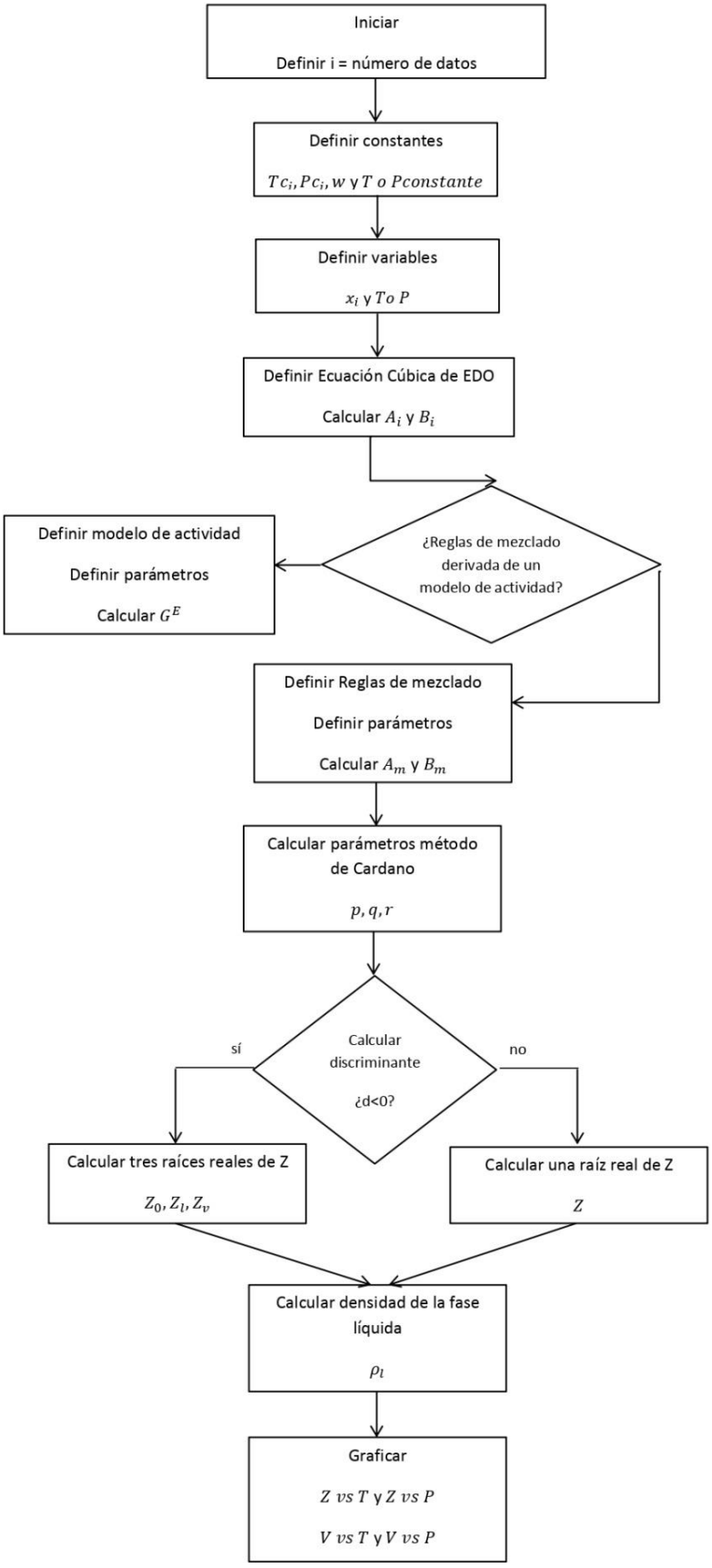


Figura 6. Diagrama de flujo del algoritmo de cálculo.

2.2. Selección de las ecuaciones cúbicas, las reglas de mezclado y el modelo de actividad

En este apartado se seleccionan las reglas de mezclado que se van a utilizar para el cálculo de los factores de compresibilidad de las fases líquido y vapor de la mezcla etanol-agua.

La selección de las ecuaciones cúbicas, parámetros que se van a utilizar en las reglas de mezclado y los modelos de actividad, se realizó a partir de la revisión bibliográfica, de acuerdo con los trabajos realizados por Ashour y Aly en 1996 [21], Wong y Sandler en 1992 [23] y Mejía et al en 2005 [26].

Debido a que las ecuaciones cúbicas de estado siguen siendo un método robusto, computacionalmente económico y simple para el cálculo de propiedades de equilibrio, las de CEoS de Soave-Redlich-Kwong, Peng Robinson y PR-Stryjek-Vera se siguen utilizando en termodinámica de fases en equilibrio, como en estudios previos donde se han modelado exitosamente el equilibrio L-V de mezclas de agua con compuestos polares, como lo es el sistema etanol-agua.

Las reglas de mezclado cuadráticas de Van der Waals han sido ampliamente usadas por su simplicidad, y sólo se requieren los parámetros de interacción binaria propias del sistema. Sin embargo, para mezclas que presentan un comportamiento de mezcla no ideal, se pueden utilizar estas reglas con la adición de otro parámetro de interacción binaria [21]. También se han propuesto reglas de mezclado basados en modelos de actividad o energía libre de Gibbs de exceso, como las propuestas por Wong-Sandler, modelo que ha demostrado estimar datos de equilibrio termodinámico de fases en la mezcla etanol-agua. La energía libre de Gibbs de exceso de la regla de mezclado de Wong-Sandler se puede calcular con modelos de coeficientes de actividad como NRTL.

Se propone modelar el sistema etanol agua con las ecuaciones cúbicas de estado de:

- Soave-Redlich-Kwong (Ecuación 15)
- Peng Robinson (Ecuación 21)
- PR-Stryjek-Vera (Ecuación 21)

Del mismo modo, se proponen correlacionar las anteriores CEoS con las siguientes reglas de mezclado:

- Van der Waals utilizando 1 parámetro (Ecuaciones 26 y 27)
- Van der Waals utilizando 2 parámetros (Ecuación 34 y 35)
- Wong Sandler (Ecuaciones 41 y 42)

Para el cálculo de energía de Gibbs de exceso se propone el modelo de actividad NRTL (ecuación 57)

2.3. Modelos desarrollados

La Tabla 1 muestra los modelos de las CEoS parametrizadas con sus respectivas reglas de mezclado. Estas se resolverán mediante el método de Cardano para obtener la solución de las raíces cúbicas para los factores de compresibilidad Z_l y Z_v. En el Anexo A se muestra el desarrollo completo de cada modelo.

Tabla 1. Modelos propuestos para calcular los factores de compresibilidad Z_l y Z_v

Núm de modelo	**CEoS**	**Regla de mezclado**	**Modelo de G^E**	**Abreviación**
1	Soave-Redlich-Kwong	Van der Waals (1 parámetro binario)	No aplica	SRK-VDW-1P
2		Van der Waals (2 parámetros binarios)	No aplica	SRK-VDW-2P
3		Wong-Sandler	NRTL	SRK-WS-NRTL
4	Peng-Robinson	Van der Waals (1 parámetro binario)	No aplica	PR-VDW-1P
5		Van der Waals (2 parámetros binarios)	No aplica	PR-VDW-2P
6		Wong-Sandler	NRTL	SRK-WS-NRTL
7	Peng-Robinson-Stryjek-Vera	Van der Waals (1 parámetro binario)	No aplica	PRSV-VDW-1P

8		Van der Waals (2 parámetros binarios)	No aplica	PRSV-VDW-2P
9		Wong-Sandler	NRTL	PRSV-WS-NRTL

2.3.1. Modelo SRK-VDW-1P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0 \tag{66}$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{a_i \alpha_i P}{R^2 T^2} \tag{67}$$

$$\alpha_i = \left[1 + (0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2)\left(1 - {Tr_i}^{0.5}\right)\right]^2 \tag{68}$$

$$Tr_i = \frac{T}{Tc_i} Pr_i = \frac{P}{Pc_i} \tag{69}$$

- Para B_i

$$B_i = 0.08664 \frac{P_r}{T_r} \tag{70}$$

Con reglas de mezclado de VDW con 1 parámetro

$$A = A_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j A_{ij} \tag{71}$$

$$B = B_{mezcla} = \sum_i^n x_i B_i \tag{72}$$

- Para A

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2 \quad (73)$$

- Para B

$$B = x_1 B_1 + x_2 B_2 \quad (74)$$

Resolviendo por método de Cardano, donde:

$$t = (A - B - B^2) \quad (75)$$

$$s = (AB) \quad (76)$$

Se obtienen los parámetros p y q de la ecuación de Cardano

$$p = \left(\frac{-1}{3} + t\right) \quad (77)$$

$$q = \left(\frac{-2}{27} + \frac{t}{3} - s\right) \quad (78)$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \quad (79)$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

2.3.2. Modelo SRK-VDW-2P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0 \quad (66)$$

A_i y B_i son los mismos que en ***2.3.1.***

Con reglas de mezclado de VDW con 2 parámetros

$$A = A_{mezcla} = \sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n} x_i x_j A_{ij} \tag{80}$$

$$B = B_{mezcla} = \sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n} x_i x_j B_{ij} \tag{81}$$

- Para A

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - C_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2 \tag{82}$$

- Para B

$$B = x_1^2 B_2 + 2x_1 x_2 \frac{(B_1 + B_2)}{2}(1 - D_{12}) + x_2^2 B_2 \tag{83}$$

Resolviendo por método de Cardano, donde:

$$p = \left(\frac{-1}{3} + t\right) \tag{77}$$

$$q = \left(\frac{-2}{27} + \frac{t}{3} - s\right) \tag{78}$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.3.3. Modelo SRK-WS-NRTL

Su forma polinomial es

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0 \tag{66}$$

A_i y B_i son los mismos que en ***2.3.1.***

- Con reglas de mezclado de WS

$$\frac{A}{RT} = \frac{A_{mezcla}}{RT} = Q\frac{D}{1-D} \tag{84}$$

$$B = B_{mezcla} = \frac{Q}{1-D} \tag{85}$$

Donde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij} \tag{86}$$

$$D = \sum_I x_i \frac{A_{ii}}{B_{ii}RT} + \frac{G^E}{\lambda RT} \tag{87}$$

- Para Q

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{11} + x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{21} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{22} \tag{88}$$

Reduciendo que queda

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{1} + 2x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{2} \tag{89}$$

Con

$$\left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} = \frac{\left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2}{2}(1 - k_{ij}) \tag{90}$$

Para la mezcla etanol-agua con la regla de mezclado Wong-Sandler se define como el valor del parámetro de interacción binaria del segundo coeficiente virial $k_{ij} = 0.23344$.

- Para D

$$D = x_1 \frac{A_1}{B_1 RT} + x_2 \frac{A_2}{B_2 RT} + \frac{G^E}{\lambda RT} \tag{91}$$

- G^E se calcula con la expresión de NRTL

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{g_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} + \frac{g_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}} \tag{92}$$

donde

$$g_{12} = \exp(-\beta\tau_{12}) \tag{93}$$

$$g_{21}\exp(-\beta\tau_{21}) \tag{94}$$

Siendo β, τ_{12} y τ_{21} parámetros de la ecuación NRTL y son específicos para cada mezcla binaria

Resolviendo por método de Cardano, donde:

Se obtienen los parámetros *p* y *q* de la ecuación de Cardano

$$p = \left(\frac{-1}{3} + t\right) \tag{77}$$

$$q = \left(\frac{-2}{27} + \frac{t}{3} - s\right) \tag{78}$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.3.4. Modelo PR-VDW-1P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (95)$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{0.45724\alpha_i Pr_i}{Tr_i^2} \quad (96)$$

$$\alpha_i = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2)\left(1 - Tr_i{}^{0.5}\right)\right]^2 \quad (97)$$

- Para B_i

$$B_i = 0.07780\frac{P_r}{T_r} \quad (98)$$

Con reglas de mezclado de VDW con 1 parámetro

- Para A

$$A = x_1{}^2 A_1 + 2x_1 x_2(1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + x_2{}^2 A_2 \quad (73)$$

- Para B

$$B = x_1 B_1 + x_2 B_2 \quad (74)$$

Resolviendo por método de Cardano, donde:

$$h = (1 - B) \quad (99)$$

$$t = (A - 3B^2 - 2B) \quad (100)$$

$$AB - B^2 - B^3 \quad (101)$$

Se obtienen los parámetros *p* y *q* de la ecuación de Cardano

$$p = \left(\frac{-h^2}{3} + t\right) \tag{102}$$

$$q = \left(\frac{-2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right) \tag{103}$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.3.5. Modelo PR-VDW-2P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{95}$$

A_i y B_i son los mismos que en ***2.3.5.***

Con reglas de mezclado de VDW con 2 parámetros

- Para A

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - C_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2 \tag{82}$$

- Para B

$$B = x_1^2 B_2 + 2x_1 x_2 \frac{(B_1 + B_2)}{2}(1 - D_{12}) + x_2^2 B_2 \tag{83}$$

Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$p = \left(\frac{-h^2}{3} + t\right) \tag{102}$$

$$q = \left(\frac{-2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right) \tag{103}$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.3.6. Modelo PR-WS-NRTL

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{95}$$

A_i y B_i son los mismos que en ***2.3.5.***

- Con reglas de mezclado de WS

$$\frac{A}{RT} = \frac{A_{mezcla}}{RT} = Q\frac{D}{1 - D} \tag{84}$$

$$B = B_{mezcla} = \frac{Q}{1 - D} \tag{85}$$

donde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij} \tag{86}$$

$$D = \sum_I x_i \frac{A_{ii}}{B_{ii}RT} + \frac{G^E}{\lambda RT} \tag{87}$$

- Para Q

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + 2x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2 \quad (89)$$

Con

$$\left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} = \frac{\left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2}{2}(1 - k_{ij}) \quad (90)$$

Para la mezcla etanol-agua con la regla de mezclado Wong-Sandler se define como el valor del parámetro de interacción binaria del segundo coeficiente virial $k_{ij} = 0.23344$

- Para D

$$D = x_1 \frac{A_1}{B_1 RT} + x_2 \frac{A_2}{B_2 RT} + \frac{G^E}{\lambda RT} \quad (91)$$

- G^E se calcula con la expresión deNRTL

$$\frac{G^E}{RTx_1 x_2} = \frac{g_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} + \frac{g_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}} \quad (92)$$

donde

$$g_{12} = \exp(-\beta\tau_{12}) \quad (93)$$

$$g_{21}\exp(-\beta\tau_{21}) \quad (94)$$

Resolviendo por método de Cardano

$$p = \left(\frac{-h^2}{3} + t\right) \quad (102)$$

$$q = \left(\frac{-2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right) \quad (103)$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.3.7. Modelo PRSV-VDW-1P

Tomando en cuenta que la forma polinomial de la ecuación PRSV es la misma que la de la ecuación PR, entonces tenemos:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{95}$$

- Para A_i 96 98

$$A_i = \frac{0.45724\alpha_i Pr_i}{Tr_i^2} \tag{96}$$

$$\alpha_i = \left[1 + k_i\left(1 - Tr_i{}^{0.5}\right)\right]^2 \tag{104}$$

$$k_i = k_{0i} + k_{li}\left(1 + Tr_i{}^{0.5}\right)(0.7 - Tr_i) \tag{105}$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \tag{106}$$

- Para B_i

$$B_i = 0.07780\frac{P_r}{T_r} \tag{98}$$

Con reglas de mezclado de VDW con 1 parámetro

- Para A

$$A = x_1{}^2 A_1 + 2x_1 x_2(1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + x_2{}^2 A_2 \tag{73}$$

- Para B

$$B = x_1 B_1 + x_2 B_2 \tag{74}$$

Resolviendo por método de Cardano, donde

$$h = (1 - B) \tag{99}$$

$$t = (A - 3B^2 - 2B) \tag{100}$$

$$AB - B^2 - B^3 \tag{101}$$

Se obtienen los parámetros *p* y *q* de la ecuación de Cardano

$$p = \left(\frac{-h^2}{3} + t\right) \tag{102}$$

$$q = \left(\frac{-2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right) \tag{103}$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.3.8. Modelo PRSV-VDW-2P

La forma polinomial de la ecuación PRSV es:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{95}$$

A_i y B_i son los mismos que en ***2.3.7.***

Con reglas de mezclado de VDW con 2 parámetros

- Para A

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - C_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2 \tag{82}$$

- Para B

$$B = x_1^2 B_2 + 2x_1 x_2 \frac{(B_1 + B_2)}{2}(1 - D_{12}) + x_2^2 B_2 \tag{83}$$

Resolviendo por método de Cardano

$$p = \left(\frac{-h^2}{3} + t\right) \tag{102}$$

$$q = \left(\frac{-2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right) \tag{103}$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.3.9. Modelo PRSV-WS-NRTL

La forma polinomial de la ecuación PRSV es:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{95}$$

A_i y B_i son los mismos que en ***2.3.7.***

- Con reglas de mezclado de WS

$$\frac{A}{RT} = \frac{A_{mezcla}}{RT} = Q\frac{D}{1 - D} \tag{84}$$

$$B = B_{mezcla} = \frac{Q}{1 - D} \tag{85}$$

donde

donde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij} \tag{86}$$

$$D = \sum_I x_i \frac{A_{ii}}{B_{ii} RT} + \frac{G^E}{\lambda RT} \tag{87}$$

- Para Q

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + 2x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2 \tag{89}$$

Con

$$\left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} = \frac{\left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2}{2} (1 - k_{ij}) \tag{90}$$

Para la mezcla etanol-agua con la regla de mezclado Wong-Sandler se define como el valor del parámetro de interacción binaria del segundo coeficiente virial $k_{ij} = 0.23344$.

- Para D

$$D = x_1 \frac{A_1}{B_1 RT} + x_2 \frac{A_2}{B_2 RT} + \frac{G^E}{\lambda RT} \tag{91}$$

- G^E se calcula con la expresión de NRTL

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = \frac{g_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} + \frac{g_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}} \tag{92}$$

donde

$$g_{12} = \exp(-\beta \tau_{12}) \tag{93}$$

$$g_{21}\exp(-\beta\tau_{21}) \tag{94}$$

Resolviendo por método de Cardano

$$p = \left(\frac{-h^2}{3} + t\right) \tag{102}$$

$$q = \left(\frac{-2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right) \tag{103}$$

Con los cuales se va a evaluar el discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2 \tag{79}$$

2.4. Base de datos

En este apartado se muestra la base de todos los datos numéricos que se requieren para resolver los modelos desarrollados, constantes y variables de las ecuaciones utilizadas.

2.4.1. Datos de equilibrio

En las Tabla 2, 3, 4 y 5 se muestran los datos de las composiciones en equilibrio de etanol y agua que se utilizaron para resolver los modelos desarrollados.

La Tabla 2 contiene los datos de las composiciones en equilibrio de etanol y agua a presión constante de 101300 Pa y temperatura variable.

Tabla 2. Datos de equilibrio de etanol-agua a presión constante de 101,300 Pa [28]

Etanol (1) + Agua (2)				
T [K]	x_1	y_1	x_2	y_2
362.19	0.056	0.366	0.944	0.634
359.26	0.091	0.448	0.909	0.552

356.33	0.189	0.539	0.811	0.461
354.89	0.286	0.582	0.714	0.418
354.46	0.323	0.6	0.677	0.4
354.41	0.331	0.605	0.669	0.395
353.59	0.419	0.627	0.581	0.373
352.85	0.512	0.666	0.488	0.334
352.16	0.62	0.712	0.38	0.288
351.74	0.704	0.759	0.296	0.241
351.7	0.715	0.764	0.285	0.236
351.41	0.798	0.818	0.202	0.182
351.37	0.843	0.851	0.157	0.149
351.37	0.847	0.854	0.153	0.153
351.36	0.849	0.856	0.151	0.144
351.34	0.884	0.886	0.116	0.114
351.33	0.908	0.907	0.092	0.093
351.33	0.922	0.92	0.078	0.08

La Tabla 3 contiene los datos de las composiciones en equilibrio de etanol y agua a temperatura constante de 363.15K y presión variable.

Tabla 3. Datos de equilibrio y energía de libre de Gibbs de exceso de etanol-agua a temperatura constante de 363.15 K [29]

Etanol (1) + Agua (2)					
P [Pa]	X_1	Y_1	X_2	Y_2	G^E
73726	0.004	0.996	0.052	0.948	23
81909	0.015	0.985	0.154	0.846	79.1
89620	0.027	0.973	0.234	0.766	138.1

99667	0.046	0.954	0.320	0.680	227.2
108298	0.067	0.933	0.382	0.618	319.2
119548	0.109	0.891	0.453	0.547	476.4
128811	0.171	0.829	0.506	0.494	654.1
135640	0.246	0.754	0.545	0.455	804
140677	0.324	0.676	0.576	0.424	891.6
144188	0.388	0.612	0.601	0.399	923
145622	0.417	0.583	0.612	0.388	926.2
149595	0.504	0.496	0.648	0.352	899.2
152616	0.580	0.420	0.683	0.317	835.8
154470	0.634	0.366	0.711	0.289	771.6
157003	0.724	0.276	0.764	0.236	630.9
157811	0.764	0.236	0.790	0.210	558.2
158489	0.808	0.192	0.822	0.178	467.8
158914	0.858	0.142	0.862	0.138	358.7
158987	0.891	0.109	0.890	0.110	281.5
158963	0.899	0.101	0.898	0.102	260.5
158868	0.924	0.076	0.922	0.078	198.4
158600	0.954	0.046	0.951	0.049	123.5
158354	0.973	0.027	0.971	0.029	72.4
158227	0.982	0.018	0.980	0.020	50

La Tabla 4 contiene los datos de las composiciones en equilibrio de etanol y agua a temperatura y presión constantes de 348.15K y 100000 Pa, respectivamente.

Tabla 4. Datos de equilibrio y valores de densidad de la fase líquida de etanol-agua a temperatura y presión constantes de 348.15 K y 100000 Pa [30]

Etanol (1) + Agua (2)			
X_1	ρ_l [Kg/m^3]	X_1	ρl [Kg/m^3]
0.003	973.1	0.18	899.5
0.0082	970.7	0.1903	895.8
0.0158	966.6	0.2269	883.1
0.0219	963.9	0.2745	868
0.0279	960.4	0.35	846.7
0.0366	956.7	0.4034	833.4
0.0483	951.2	0.498	812.7
0.0516	950.2	0.5501	802.6
0.06	946.9	0.6489	785.6
0.0722	941.5	0.6967	778.2
0.084	937.5	0.7996	763.9
0.0958	932.2	0.8484	757.6
0.1006	930.2	0.9503	745.7
0.1225	921.5	1	739.4
0.151	910.4		

La Tabla 5 contiene los datos de las composiciones en equilibrio de benceno y tolueno a temperatura constante de 353.15K y presión variable.

Tabla 5. Datos de equilibrio de benceno-tolueno a temperatura constante de 353.15 K [29]

Benceno (1) + Tolueno (2)			
P[Pa]	X_1	X_2	ρl [Kg/m^3]
38500	0	1	809.8

44800	0.096	0.904	810.4
50500	0.207	0.793	811.1
56800	0.301	0.699	811.8
63200	0.401	0.599	812.6
69500	0.5	0.5	813.4
75800	0.591	0.409	814.3
82700	0.702	0.298	815.3
88400	0.802	0.198	816.4
94700	0.894	0.106	817.4
100500	1	0	818.6

2.4.2. Parámetros para las reglas de mezclado

Se pueden tener las reglas de mezclado de Van der Waals con un parámetro de interacción binaria k_{ij} o con dos parámetros de interacción binaria C_{ij} y D_{ij}. Estos parámetros se muestran en la Tabla 6. En la Tabla 7 se muestran los valores de la constante λ para las reglas de mezclado de Wong-Sandler, y por último la Tabla 8 muestra los parámetros del modelo de actividad NRTL.

Tabla 6. Parámetros para reglas de mezclado de van der Waals

Núm. de parámetros	**Parámetro de interacción binaria**		**REF**
1	k_{ij}		
	-0.10105		[21]
	-0.10846		[26]
2	C_{ij}	D_{ij}	
	0.08824	0.17482	[21]

Tabla 7. Valores para los parámetros λ

Ecuación	Λ	**REF**
Soave-Redlich-Kwong	ln (2)	[31]
Peng-Robinson	$\frac{1}{\sqrt{2}} ln(\sqrt{2}-1)$	[23]
Peng-Robinson-Stryjek-Vera	-0.62	[32]

Tabla 8. Valores para los parámetros de los modelos de actividad

Modelo de G^E					
NRTL	k_{IJ}	$\propto_{12}$	τ_{12}	τ_{21}	REF
	0.23344	0.4	0.4376	1.0243	[26]
	0.28	0.3	0.3	1.48	[23]

2.4.3. Datos para el análisis de benceno-tolueno

Para el análisis de las reglas de mezclado de Wong Sandler en una mezcla ideal, se seleccionó benceno-tolueno como sistema de estudio, cuyos parámetros para esta mezcla se muestran en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Valores para los parámetros de los modelos de actividad para Benceno-Tolueno

Componente	**Presión crítica [Pa]**	**Temperatura crítica [K]**	**Factor acéntrico**	k_{li} **(Para PRSV)**
Benceno	4898000	562.2	0.210	0.07019
Tolueno	4106000	591.8	0.262	0.03849
REF	[27]	[27]	[27]	[14]

Tabla 10. Valores para los parámetros de los modelos de actividad para Benceno-Tolueno

Modelo de G^E					
NRTL	k_{IJ}	$\propto_{12}$	τ_{12}	τ_{21}	REF
	0	0.3	-0.2190	0.2119	[33]

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

Para cada variable de x_i, P, T se obtuvieron las raíces de los factores de compresibilidad mediante el método de Cardano, de las cuáles la raíz menor es el factor de compresibilidad del líquido Z_l y la mayor es el factor de compresibilidad del vapor Z_v.

Para el análisis del comportamiento de las variables al variar la presión y la temperatura se graficó T vs Z_l y T vs Z_v a presión constante, así como P vs Z_l y P vs Z_v a temperatura constante en los apartados 3.1 y 3.2, respectivamente.

En el apartado 3.3 se discuten los factores de compresibilidad a temperatura y presión constante, utilizados para calcular la densidad de la fase líquida, utilizando la siguiente Ecuación 2.1:

$$\rho = \frac{\mathrm{P}\overline{M}}{Z_l RT} \tag{107}$$

El apartado 3.4 presenta la energía libre de Gibbs de exceso y la composición de la fase vapor con el modelo de actividad NRTL, para determinar la validez de los parámetros utilizados para las reglas de mezclado de Wong Sandler. La energía libre de Gibbs de exceso se calculó con la Ecuación 108:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{g_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} + \frac{g_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}} \tag{108}$$

donde

$$g_{12} = \exp(-\beta\tau_{12})$$

$$g_{21}\exp(-\beta\tau_{21})$$

Los parámetros g_{12}, g_{21} y β son específicos de la mezcla y se pueden consultar en la Tabla 8. El cálculo de las composiciones de la fase vapor se realiza con la ley de Raoult modificada:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \tag{109}$$

que, despejando y_1 se tiene:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} \tag{110}$$

Los valores experimentales de x_1 se utilizan para calcular y_1, los cuales se comparan con valores experimentales.

Para el cálculo de la presión de saturación se utiliza la ecuación de Antoine con los parámetros para etanol-agua que se muestran en la Tabla 11.

$$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{T\,[°C] + C} \tag{111}$$

Tabla 11. Parámetros para la ecuación de Antoine

Componente	A	B	C
Etanol	16.8958	3795.17	230.918
Agua	16.3872	3885.7	230.17

Con NRTL se definen los coeficientes de actividad como en las ecuaciones 112 y 113:

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \tag{112}$$

$$\ln(\gamma_2) = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \tag{113}$$

Se sustituyen los valores de γ_1, γ_2, x_1 y P^{sat} en la ecuación 110.

En el apartado 3.5 se calcula la composición de la fase vapor haciendo uso de los coeficientes de fugacidad. Para ello se parte de la ecuación fundamental del equilibrio líquido-vapor, Ecuación 114, que dice que hay equilibrio de fases si las fugacidades de ambas fases son las mismas en cada componente i de una mezcla:

$$f_i^V = f_i^L \tag{114}$$

donde, si

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \tag{115}$$

y

$$f_i^L = \phi_i^L x P \tag{116}$$

entonces la Ecuación 114 queda como:

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \tag{117}$$

Por lo tanto, para el cálculo de y_i la expresión queda como la Ecuación 118:

$$y_i = \frac{\phi_i^L x_i}{\phi_i^V} \tag{118}$$

ϕ_i^V y ϕ_i^L son los coeficientes de fugacidad del componente i en la fase vapor y de la fase líquida, respectivamente. Estos dependen de la ecuación cúbica de estado, donde para Soave-Redlich-Kwong se calculan con la Ecuación 119:

$$ln(\phi_i) = \frac{B_i}{B}(Z-1) - ln(Z-B) + \frac{A}{B}\left[\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A}\sum_j y_j A_{ij}\right] ln\left(1 + \frac{B}{V}\right) \tag{119}$$

Para Soave-Redlich-Kwong se calculan con la Ecuación 120:

$$ln(\phi_i) = \frac{B_i}{B}(Z-1) - ln(Z-B) + \frac{A}{2.828B}\left[\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A}\sum_j y_j A_{ij}\right] ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \tag{120}$$

Se calculan los cuatro coeficientes de actividad ϕ_1^L, ϕ_2^L, ϕ_1^V, ϕ_2^V, donde Z para cada coeficiente es Z_l para la fase líquida y Z_v para la fase vapor.

Finalmente, en el apartado 3.6 se analiza el uso de las reglas de mezclado de Wong Sandler en una mezcla benceno-tolueno, para determinar si se obtiene una buena predicción de la densidad en la fase líquida en este tipo de sistemas.

En el Anexo B, se presentan los cálculos completos para el cálculo de los factores de compresibilidad Z_l y Z_v con el software Polimath.

La Figura 7 presenta la gráfica de temperatura contra los datos de equilibrio, T vs x_1, y_1, de etanol-agua a presión constante de 101,300 Pa. Se observa que los valores de equilibrio aumentan con el descenso de la temperatura. Además, las curvas se traslapan a la composición de 0.893 y temperatura de 351.33 K, indicando la formación del azeótropo.

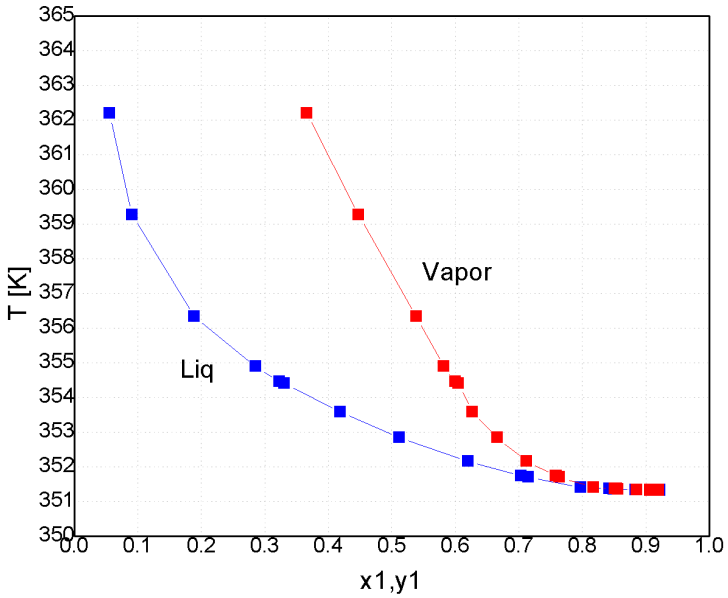


Figura 7. Gráfica *T vs* $x_1 y_1$ de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa.

En la Figura 8 se presenta la gráfica de presión vs composición, P vs x_1, y_1, de etanol-agua a temperatura constante de 363.15 K. Se observa que los valores de equilibrio aumentan con el incremento de la presión. La composición del azeótropo (x_1) es 0.8845 y presión 158.95 Pa.

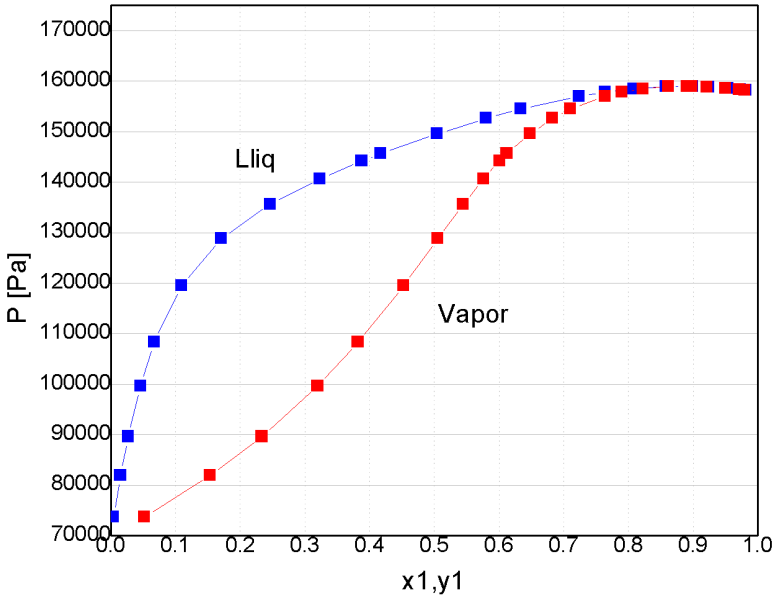


Figura 8. Gráfica *P vs* $x_1 y_1$ de la mezcla etanol agua a 363.15 K.

3.1. Comportamiento de Z_l y Z_v al variar T para etanol-agua

La Figura 9 presenta el comportamiento de temperatura en función del factor de compresibilidad de la fase líquida Z_l con los diferentes modelos de CEoS-VDW. Se observa en todas las curvas que con el incremento de la temperatura los valores de Z_l disminuyen, Se nota un comportamiento decreciente en todas las curvas, debido a que al aumentar la temperatura disminuye la composición de la fase líquida, y por lo tanto Z_l al estar relacionado directamente con el volumen de la fase líquida.

Además, se observa que con los modelos SRK-VDW-1P y PRSV-VDW-2P la variación de los valores calculados de Z_l a altas temperaturas es muy grande y se reduce a bajas temperaturas,-esto se debe a que las funciones α (ωi,T) son distintas.

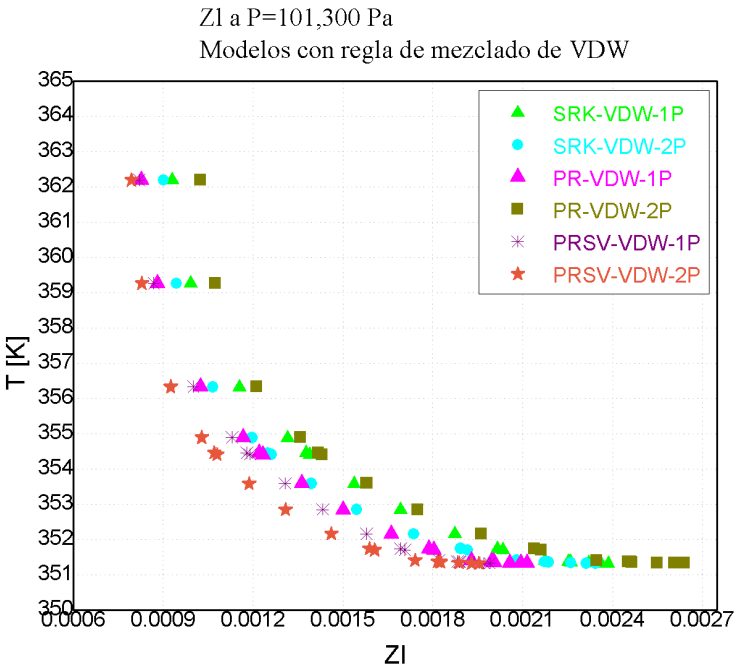


Figura 9. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase líquida a 101,300 Pa, para Van der Waals

La Figura 10 presenta las curvas de temperatura en función del factor de compresibilidad de la fase vapor Z_v. Se observa una relación de temperatura y Z_v directamente proporcional, es decir, con el incremento de la temperatura la concentración de la fase vapor incrementa, y por lo tanto, también Z_v. En el caso de la ecuación de Peng-Robinson original y modificada con dos parámetros de interacción binaria (PR-VDW-2P y PRSV-VDW-2P) presentan valores de Z_v prácticamente iguales. Es decir, la modificación a la ecuación de Peng-Robinson con dos parámetros de interacción binaria no brinda una variación importante en los valores calculados de Z_l a presión constante para el sistema etanol-agua.

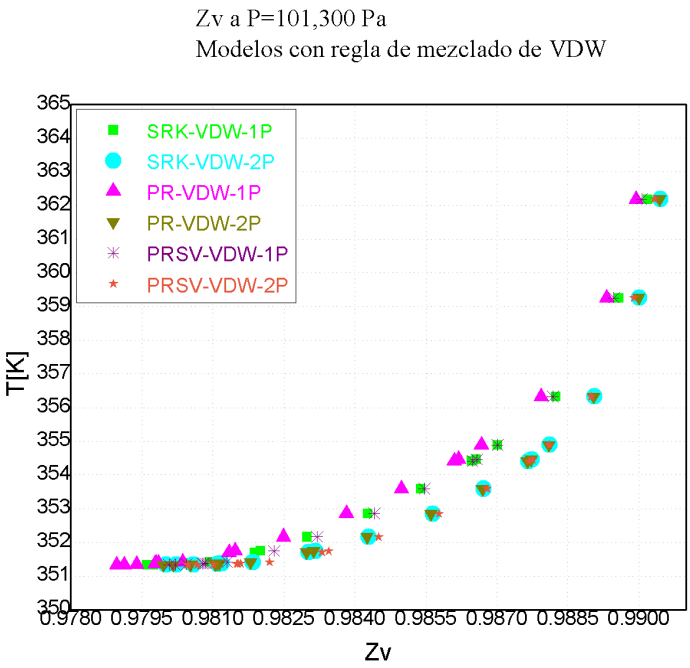


Figura 10. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa, para Van der Waals

La Figura 11 muestra el comportamiento de la temperatura en función del factor de compresibilidad de la fase líquida Z_l con los modelos de reglas de mezclado de Wong Sandler. En este gráfico solo se muestran las CEoS de Peng-Robinson y PR-Stryjek-Vera debido a que la ecuación de Soave-Redlich-Kwong no logró modelar este sistema con estas reglas de mezclado.

Se presenta un comportamiento decreciente del factor de compresibilidad de la fase líquida con el incremento de la temperatura en un rango de 351.33 a 352 K, mientras que los valores de Z_l incrementan con la temperatura en un rango de 352 a 362.19 K. Se observan valores negativos de los factores de compresibilidad de la fase líquida, lo cual es físicamente incorrecto. Esto está relacionado a la no idealidad del sistema, a los grandes valores de la energía libre de Gibbs de exceso y a que el parámetro A de la regla de mezclado al volverse negativo afecta directamente a los valores de factor de compresibilidad.

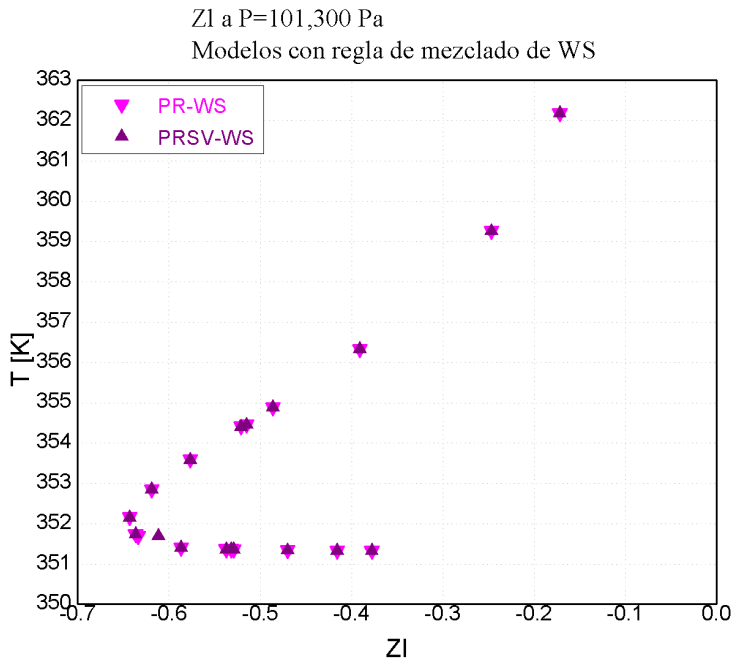


Figura 11. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa, para Wong Sandler

La Figura 12 muestra los valores del factor de compresibilidad de la fase vapor Z_v con los modelos de reglas de mezclado de Wong Sandler. Solo se muestran las CEoS de Peng-Robinson y PR-Stryjek-Vera.

Los valores del factor de compresibilidad de la fase vapor aumentan con la temperatura en el rango de 351.33 a 352 K y disminuyen con la temperatura en el rango de 352 a 362.19 K. Se observan valores mayores a 1 de los factores de compresibilidad de la fase vapor, lo cual es físicamente incorrecto. Esto debido al comportamiento de la energía libre de Gibbs de exceso relacionado con el parámetro A de las reglas de mezclado de Wong Sandler.

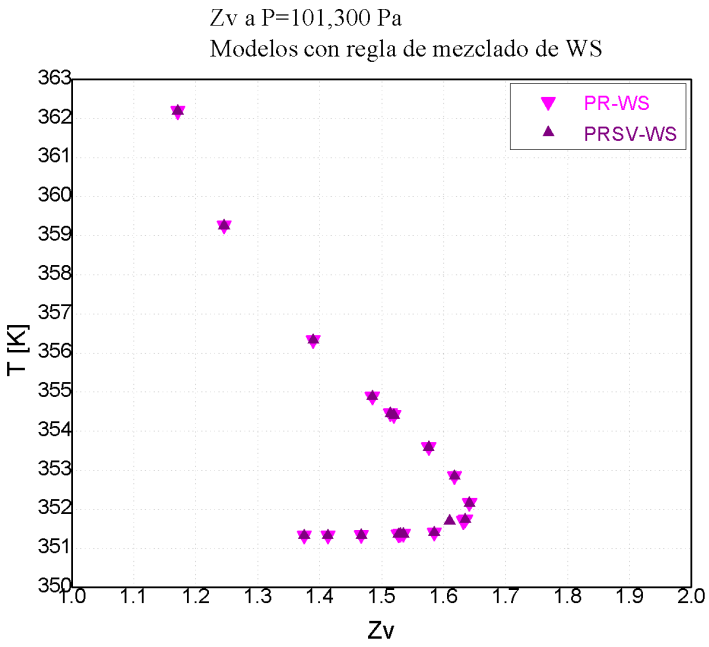


Figura 12. Gráfica de temperatura como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 101,300 Pa, para Wong Sandler

3.2. Comportamiento de Z_l y Z_v al variar P para etanol-agua

En la Figura 13 se observa un comportamiento de la presión directamente proporcional a los valores de Z_l, es decir que con el incremento de la presión los valores de Z_l aumentan Al aumentar la Z_l aumenta el volumen de la fase líquida, y por lo tanto también Z_l.

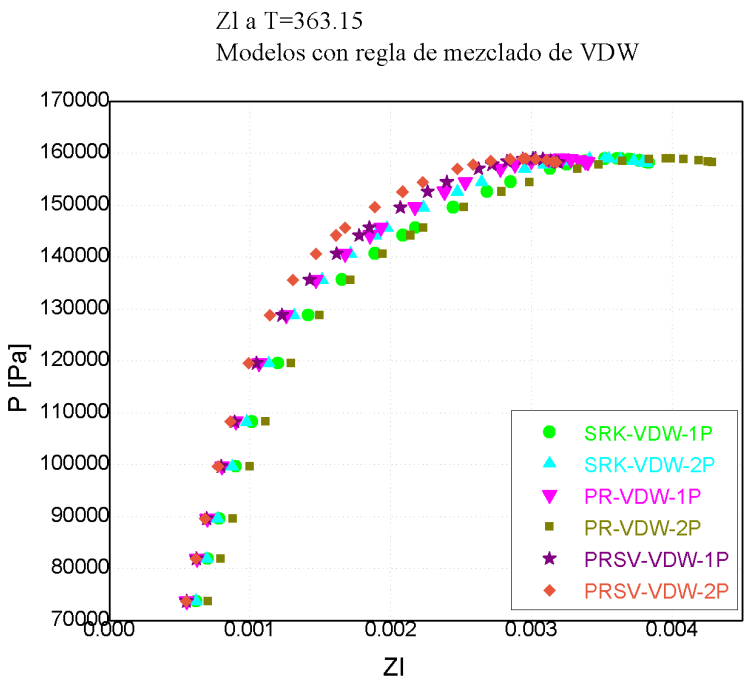


Figura 13. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Van der Waals.

La Figura 14 presenta el comportamiento de la presión contra el factor de compresibilidad de la fase vapor Z_v con los diferentes modelos de CEoS-VDW. Se observa en todas las curvas que con el incremento de la presión los valores de Z_v disminuyen, debido a que al aumentar la presión disminuye la composición de la fase vapor, y así también lo hace Z_v. Además, con los modelos SRK-VDW-2P y PR-VDW-1P la separación de lar curvas de Z_v es mayor, debido a que las funciones α (ωi,T) son distintas. En el caso de la ecuación de Peng-Robinson original y modificada con dos parámetros de interacción binaria (PR-VDW-2P y PRSV-VDW-2P) presentan valores de Z_v prácticamente iguales, es decir, la modificación a la ecuación de Peng-Robinson no brinda una variación significativa de los valores calculados de Z_v respecto a la original para el sistema etanol-agua a temperatura constante.

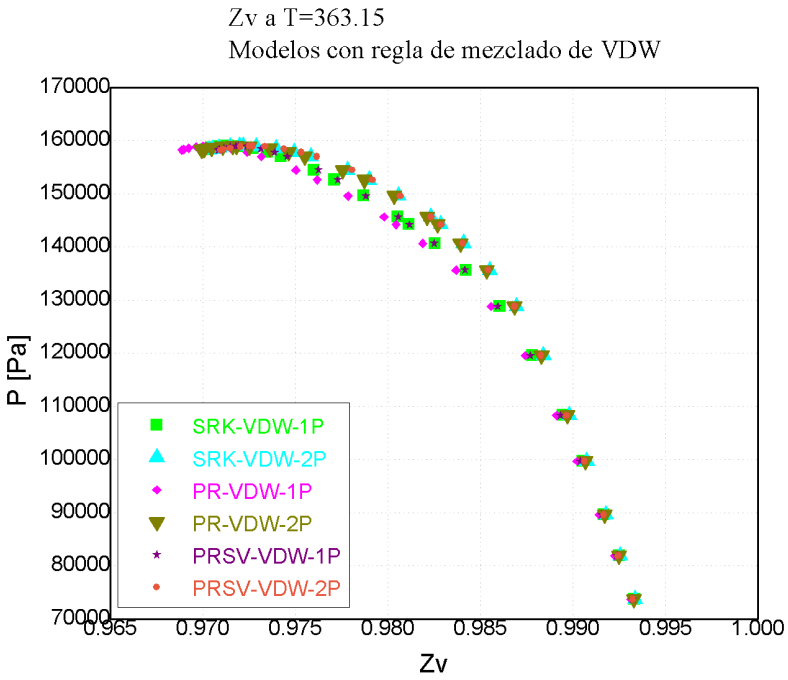


Figura 14. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Van der Waals.

La Figura 15 muestra el comportamiento de la presión en función del factor de compresibilidad de la fase líquida Z_l con los modelos de Peng-Robinson y PR-Stryjek-Vera y reglas de mezclado de Wong Sandler.

Los valores de Z_l disminuyen con el incremento de la presión en un rango de 70,000 a 150,000 Pa y aumentan con la presión en un rango de 15,000 a 16,000 Pa. Adicionalmente, se obtuvieron valores de Z_l negativos, resultado relacionado con el comportamiento de la energía libre de Gibbs de exceso.

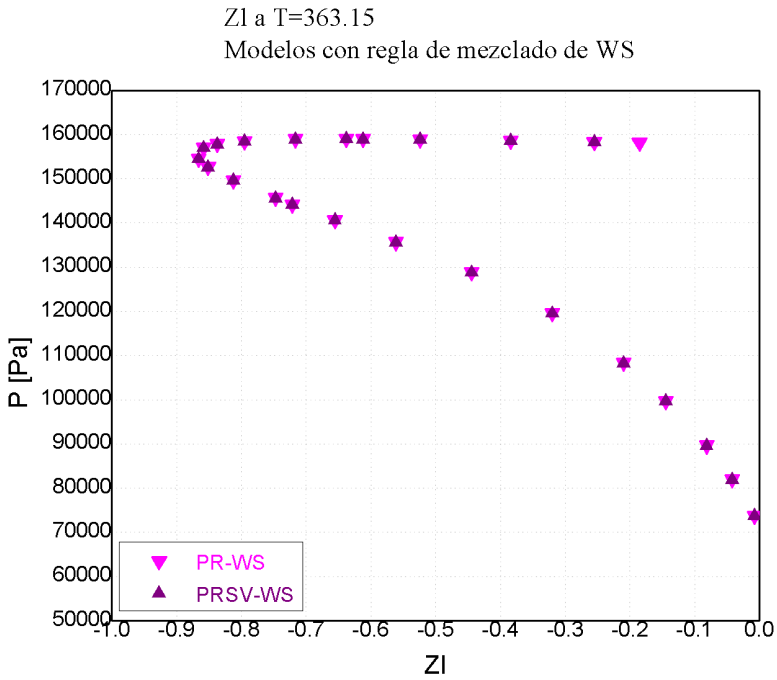


Figura 15. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Wong Sandler.

La Figura 16 muestra el comportamiento del Z_v con los modelos con reglas de mezclado de Wong Sandler.

Los valores de Z_v aumentan con presiones de 70,000 a 150, 000 Pa y disminuyen con el incremento de la presión en el rango de 15,000 a 16,000 Pa. Los valores obtenidos de Z_v son mayores a 1, al igual que a temperatura constante.

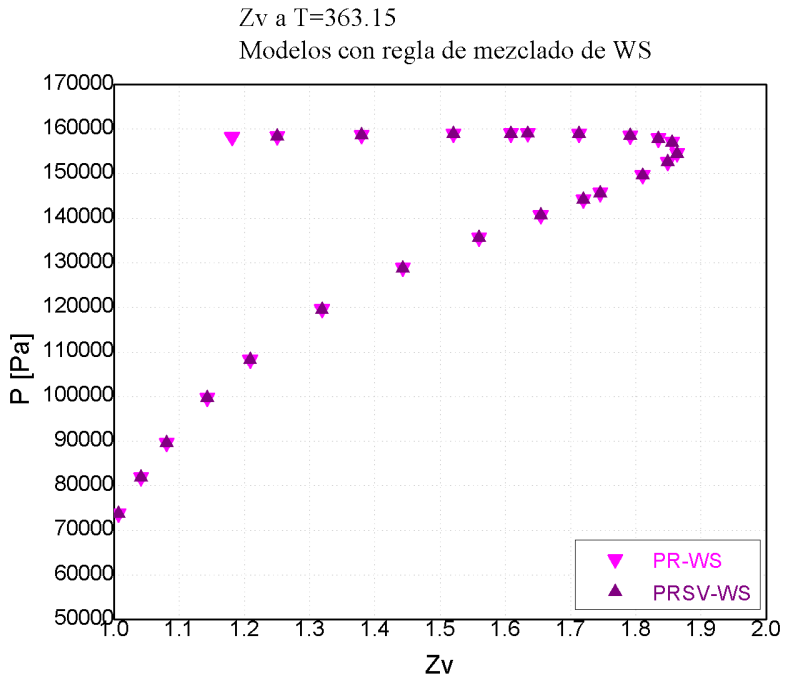


Figura 16. Gráfica de presión como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla etanol agua a 363.15 K, para Wong Sandler.

3.3. Gráficas x_l *vs* ρ

La Figura 17 muestra la gráfica de la composición en función de la densidad de la fase líquida, calculada con las reglas de mezclado clásicas de Van der Waals a temperatura y presión constantes de 348.15 K y 100,000 Pa, en comparación de los valores de densidad experimentales. De igual manera, la Figura 18 presenta el gráfico de los modelos con reglas de mezclado de Wong Sandler. El error promedio de las densidades calculadas con respecto a los valores experimentales se presenta en la Tabla 9.

El modelo que predice mejor los valores de densidad del sistema etanol-agua a estas condiciones de temperatura y presión constantes es el de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con dos parámetros de interacción binaria, con un porcentaje de error de 7.93%. Los modelos que más error proporcionan son los de reglas de mezclado de Wong Sandler, con un error de 92.06% y 91.57 % debido a que proporcionan densidades negativas, lo cual es físicamente incorrecto. Los modelos de PR-VDW-2P y SRK-VDW-1P sí proporcionan valores físicamente correctos, pero tienen un error del 27.29% y 21.31 % respectivamente.

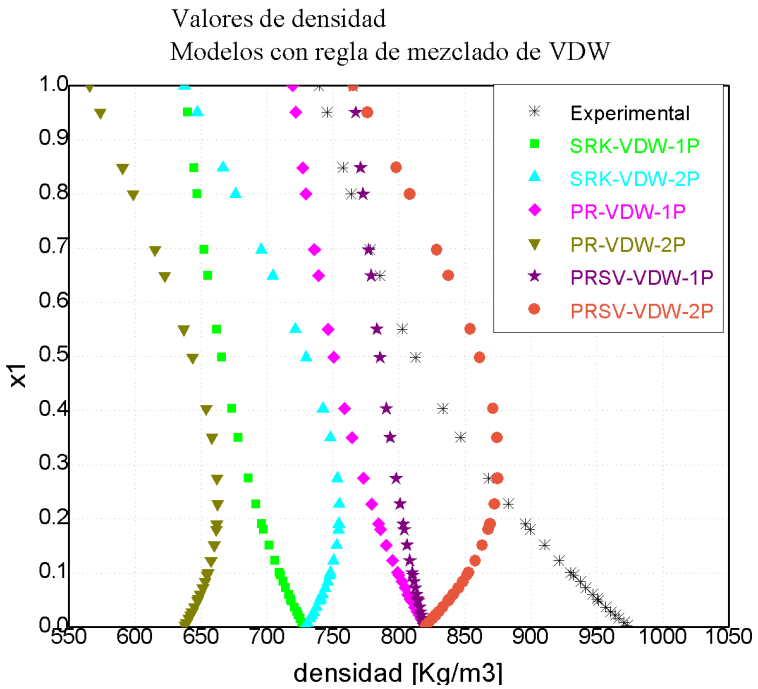


Figura 17. Gráfica de la composición de la fase líquida como función de la mezcla etanol agua a 348.15 K y 100,000 Pa, para Van der Waals.

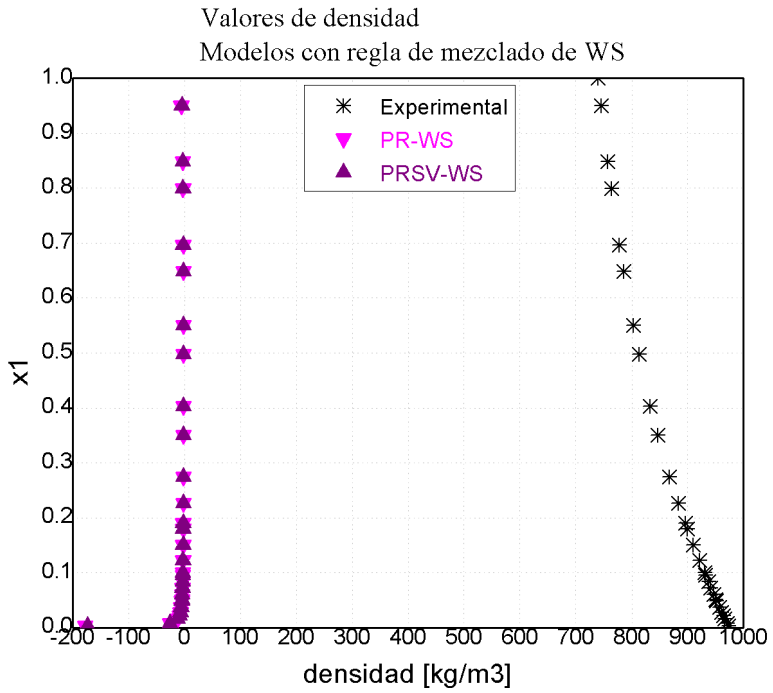


Figura 18. Gráfica de la densidad como función de la composición de la fase líquida de la mezcla etanol agua a 348.15 K y 100,000 Pa, para Wong Sandler.

Tabla 12. Error promedio de la densidad experimental y calculada para cada modelo

Modelo	Error %	Modelo	Error %
SRK-VDW-1P	21.31	PR-WS-NRTL	91.57
SRK-VDW-2P	17.26	PRSV-VDW-1P	9.56
PR-VDW-1P	11.32	PRSV-VDW-2P	7.93
PR-VDW-2P	27.29	PRSV-VDW-NRTL	92.06

3.4. Cálculo de energía libre de Gibbs de exceso y composición de la fase vapor con NRTL

En la Figura 19 muestra el comportamiento de G^E como función de la presión con el modelo de NRTL. Se observa poca desviación de los valores calculados con respecto a los valores experimentales de G^E, obteniéndose un error promedio de 14%, por lo que se deduce que con este modelo es posible determinar satisfactoriamente los valores de energía libre de Gibbs de exceso.

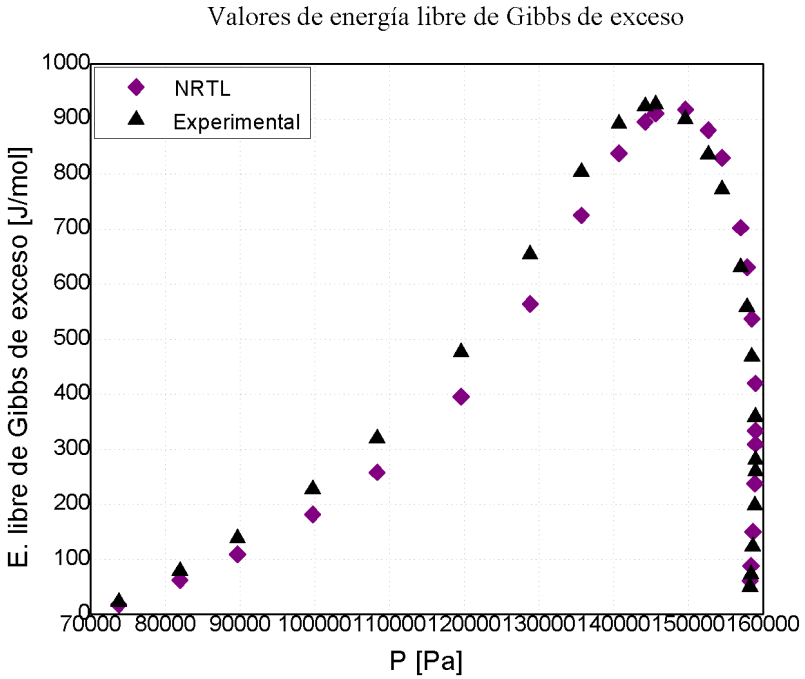


Figura 19. Gráfica de la energía libre de Gibbs de exceso como función de la presión de la mezcla etanol agua a 363.15 K y con NRTL

El cálculo de la composición de la fase gas en función de la presión se presenta en la Figura 20. Se observa una buena predicción de la composición de la fase vapor con el modelo de coeficientes de actividad NRTL, con un error promedio de 7.4%, es decir, se tiene una buena predicción de esta variable con los parámetros utilizados.

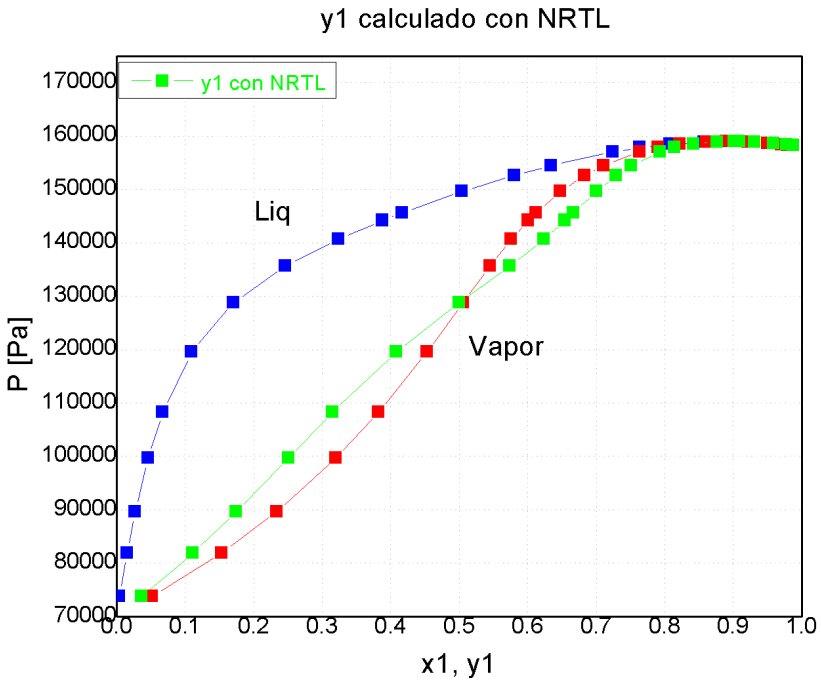


Figura 20. Gráfica comparativa de la composición de la fase vapor de la mezcla etanol agua a a 363.15 K con NRTL

3.5. Cálculo de la composición de la fase vapor con coeficientes de fugacidad

En las Figuras 21 y 22 se muestran los valores de y_1 que se obtuvieron utilizando los coeficientes de fugacidad en función de la temperatura y presión, respectivamente.

De los datos de equilibrio a presión constante de 101300 Pa, Figura 21, se calculó y_1 únicamente con los modelos SRK-VDW-1P, PR-VDW-1P y PRSV-VDW-1P, debido a que con los otros modelos no se obtuvieron valores que tuvieran un significado físico, es decir, se obtenían valores de la composición de la fase vapor mayor a 1. El modelo que tuvo una

mejor predicción de y_1 fue PR-VDW-1P, con un error promedio del 6.6%, seguido de PRSV-VDW-1P con un 7.46% y por último SRK-VDW-1P con 9.07%. El modelo que tuvo una mejor predicción para y_2 fue PRSV-VDW-1P con un error promedio del 12.37%, seguido de PR con un 14.98% y por último SRK-VDW-1P con un 22.66%.

Por otra parte, los datos de equilibrio a temperatura constante de 363.15 K se muestran en la Figura 21. En esta se observa el cálculo de y_1 con los modelos SRK-VDW-1P y PR-VDW-1P. El modelo que tuvo una mejor predicción tanto para y_1 como para y_2 fue PR-VDW-1P, con un error promedio de y_1 del 6.28% y un error promedio de y_2 de 15.77%, mientras que con SRK-VDW-1P el error promedio de y_1 es 7.55%, y de y_2 19.35%.

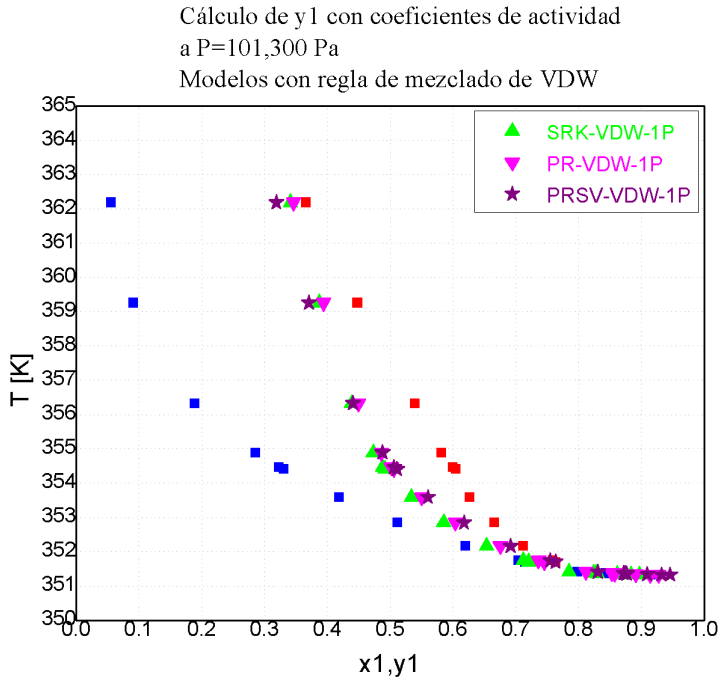


Figura 21. Gráfica comparativa de la composición de la fase líquida y vapor de la mezcla etanol-agua a 101300 Pa con coeficientes de fugacidad.

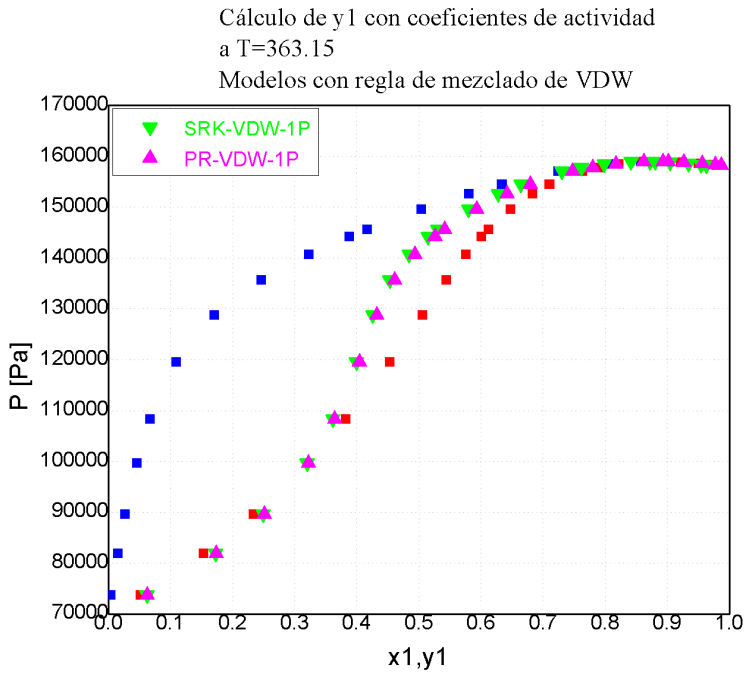


Figura 22. Gráfica comparativa de la composición de la fase líquida y vapor de la mezcla etanol-agua a 101300 Pa con coeficientes de fugacidad.

3.6. Uso de reglas de mezclado de Wong Sandler en mezclas ideales

En este apartado se analiza el uso de la ecuación de Peng-Robinson con las reglas de mezclado de Wong Sandler en una mezcla benceno-tolueno, para determinar si en sistemas que no presenten una alta desviación de la idealidad, como etanol-agua, se obtiene una buena predicción de la densidad en la fase líquida.

Para este sistema se obtuvieron factores de compresibilidad con validez física, a diferencia de etanol-agua, donde se obtuvieron valores de Z_l negativos y valores de Z_v mayores a 1. Los datos obtenidos para benceno-tolueno tienen un error promedio del 1-54%, por lo que se tiene una buena predicción de factores de compresibilidad y densidad de la fase líquida en este tipo de sistemas con el método de Cardano utilizando las reglas de Wong Sandler, pero no son efectivas en el cálculo de estas variables en sistemas no ideales, como lo es etanol-agua.

En las Figura 23 y 24 se muestran las gráficas de los valores de Z_l y Z_v del sistema benceno-tolueno en función de la presión a temperatura constante de 252.15 K.,

respectivamente. Se observa un comportamiento creciente de Z_l y un comportamiento decreciente de Z_v con respecto al aumento de la presión. La Figura 25 muestra los valores experimentales y calculados de la densidad de la fase líquida en función de la presión a temperatura constante.

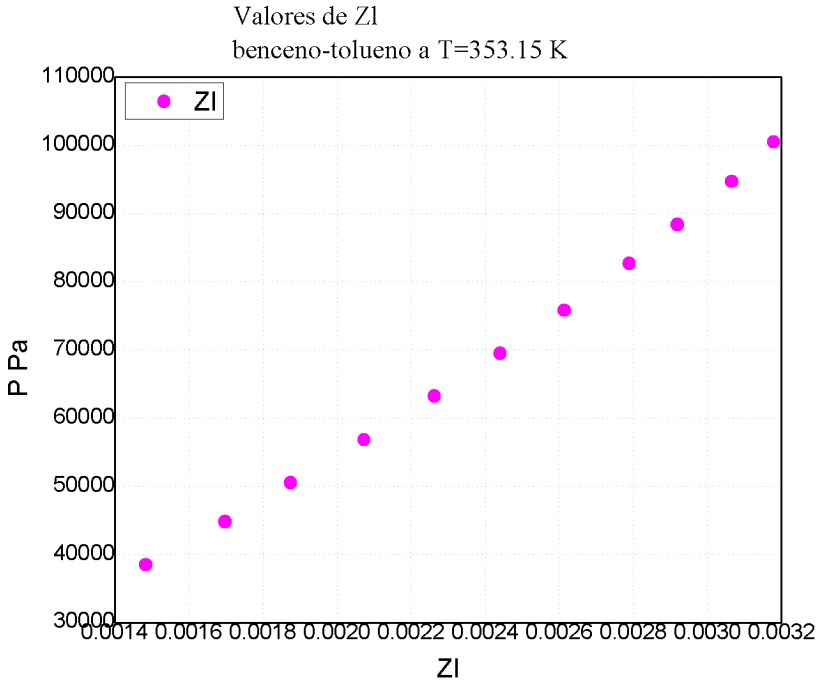


Figura 23. Gráfica de la presión como función del factor de compresibilidad de la fase líquida de la mezcla benceno-tolueno a 353.15 K para Wong Sandler.

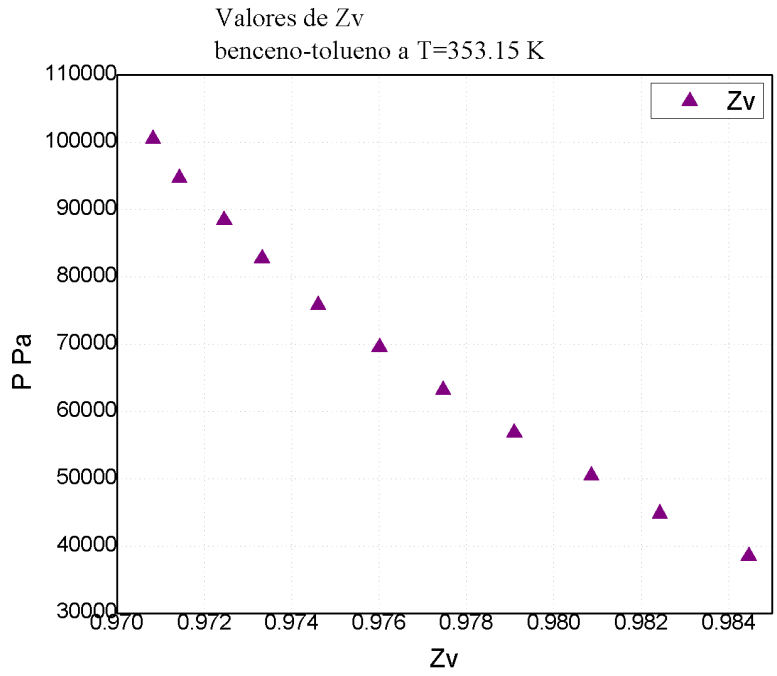


Figura 24. Gráfica de la presión como función del factor de compresibilidad de la fase vapor de la mezcla benceno-tolueno a 353.15 K para Wong Sandler.

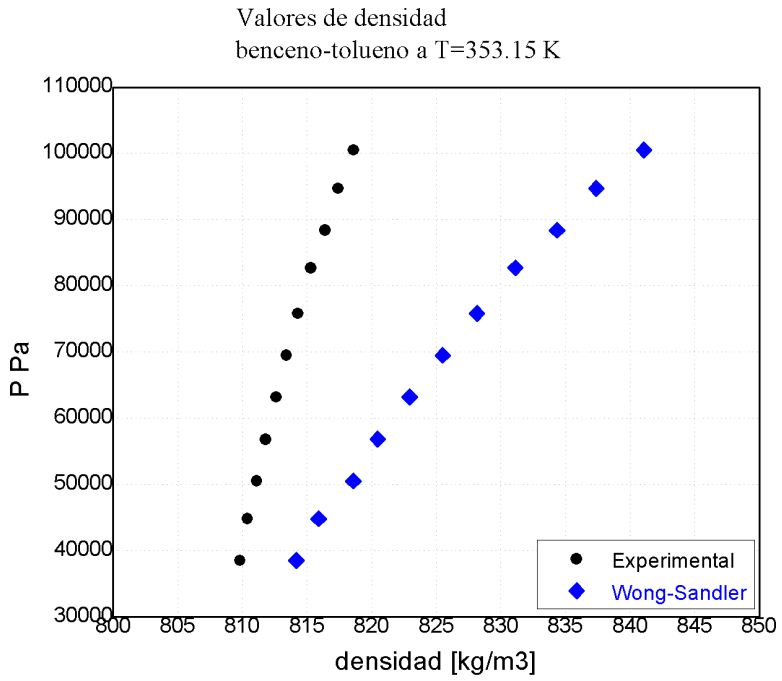


Figura 25. Gráfica de la presión como función de la densidad de la mezcla benceno-tolueno a 353.15 K para Wong Sandler.

Conclusiones

En este trabajo se obtuvo una buena predicción de los factores de compresibilidad, densidad y composición de un sistema etanol-agua utilizando ecuaciones cúbicas de estado con reglas de mezclado clásicas de Van der Waals mediante método de Cardano. Sin embargo, este método no resulta ser útil si se utilizan reglas de mezclado de modelos de actividad como lo son las reglas de mezclado de Wong Sandler debido a su complejidad, donde podrían utilizarse otros modelos de resolución de ecuaciones cúbicas iterativas como newton raphson.

Debido a esto se concluye que el método de Cardano resulta ser una opción práctica y sencilla para la obtención de las raíces de ecuaciones cúbicas de estado si se correlacionan con reglas de mezclado simples, como lo son las de Van der Waals, sin embargo no lo es para modelos más complejos.

Los modelos termodinámicos desarrollados con reglas de mezclado de VDW pudieron aplicarse al sistema azeotrópico en condiciones de temperatura y presión de bajas a moderadas, y se pudieron obtener los factores de compresibilidad de las fases líquida y vapor y densidades de la mezcla parecidos a los experimentales, por lo se pueden aplicar a estos sistemas.

El algoritmo desarrollado se adapta mejor a sistemas que presentan un comportamiento de mezcla ideal, como lo es la mezcla no polar Benceno-Tolueno, donde se obtiene una correlación muy similar a los datos experimentales a diferencia del sistema azeotrópico por su naturaleza no ideal.

10. Bibliografía

[1] C. Geankoplis, *Procesos de transporte y principios de procesos de separación (incluye operaciones unitarias)*, 4 ed. México, D.F.: Compañía editorial continental S. A., 2006.

[2] J. Henley, E., Seader, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. México, D.F.: Reverté Ediciones S.A. de C.V., 2000.

[3] P. McCabe, W., Smith, J., Harriott, *Operaciones unitarias en ingeniería química*, 7 ed. México, D.F.: McGraw – Hill – Interamericana., 2007.

[4] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Zhang, H. Guo, and J. Wu, "Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 425, pp. 72–83, 2016.

[5] H. Matsuda *et al.*, "Isothermal vapor–liquid equilibria at 383.15–413.15 K for the binary system methanol + dimethyl carbonate and the pressure dependency of the azeotropic point," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 492, pp. 101–109, 2019.

[6] Y. Maalem, A. Zarfa, Y. Tamene, S. Fedali, and H. Madani, "Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 517, pp. 1–14, 2020.

[7] I. Martinez, *Termodinamica Básica y Aplicada*. España, Madrid: DOSSAT S.A., 1992.

[8] J. Rodriguez, *Introduccion a la termodinamica con algunas aplicaciones de ingeniería*.

[9] M. Smith J., Van Ness, H., Abbott, *Introducción a la termodinámica en ingeniería Química*, 5 ed. México, D.F.: McGraw – Hill – Interamericana, 1997.

[10] J. O. Valderrama, "The state of the cubic equations of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1603–1618, 2003.

[11] M. R. Faradonbeh, J. Abedi, and T. G. Harding, "Comparative study of eight cubic equations of state for predicting thermodynamic properties of alkanes," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 91, no. 1, pp. 101–110, 2013.

[12] S. Perry, R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Perry's chemical engineers' handbook seventh edition*, 7 ed. Estados Unidos de América,: McGraw Hill, 1997.

[13] E. Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., Gomez de Azevedo, *Termodinamica molecular de los equilibrios de fase*, 3 ed. España, Madrid: Prentice Hall, 2000.

[14] R. Stryjek and J. H. Vera, “PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, no. 2, pp. 323–333, 1986, doi: 10.1002/cjce.5450640224.

[15] H. Sengers, J., Kayser, R., Peters, C. White, *Equations of state for fluids and fluid mixtures, part I.* Amsterdam: ELSEVIER SCIENCE B.V., 2000.

[16] P. Ghosh, “Prediction of vapor-liquid equilibria using peng-robinson and soave-redlich-kwong equations of state,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 379–399, 1999.

[17] M. A. Al-Nimr, “Phase equilibrium analysis using cubic equation of state,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 21, no. 12, pp. 1133–1143, 1997.

[18] K. Leonhard, J. Veverka, and K. Lucas, “A comparison of mixing rules for the combination of COSMO-RS and the Peng-Robinson equation of state,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 275, no. 2, pp. 105–115, 2009.

[19] M. Nakazawa *et al.*, “Bubble point pressures of binary mixtures of ethanol with propane, dimethyl ether or trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene and correlation with equations of state and Wong-Sandler mixing rules,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 522, no. 1, pp. 1–7, 2020.

[20] M. Smith J., Van Ness, H., Abbott, *Introducción a la termodinámica en ingeniería Química*, 7 ed. México, D.F.: McGraw – Hill – Interamericana, 2007.

[21] G. A. I. Ashour, “Effect of computationtechniques for equation of state binary interaction parameters on the prediction of binary vle data,” vol. 20, no. 1, pp. 79–91, 1996.

[22] S. Ioannidis and D. E. Knox, “Vapor – liquid equilibria predictions of hydrogen – hydrocarbon mixtures with the Huron – Vidal mixing rule,” pp. 23–40, 1999.

[23] D. S. H. Wong and S. I. Sandler, “A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state,” *AIChE J.*, vol. 38, no. 5, pp. 671–680, 1992.

[24] Y. Maalem, A. Zarfa, Y. Tamene, S. Fedali, and H. Madani, “Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 517, p. 112613, 2020.

[25] U. K. Deiters, “Calculation of Densities from Cubic Equations of State,” *ChemCologne*, vol. 48, no. 4, 2002.

[26] A. Mejía, H. Segura, J. Wisniak, and I. Polishuk, “Correlation and prediction of interface tension for fluid mixtures: An approach based on cubic equations of state with the Wong-Sandler mixing rule,” *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 26, no. 3, pp. 215–224, 2005

[27] S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, United States of America: Butterworth Publishers, 1984.

[28] K. K. Kiyofumi Kurihara, Mikiyoshi Nakamichi, “Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water and the Three Constituent Binary Systems,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 3, pp. 446–449, 1993.

[29] R. C. Pemberton and C. J. Mash, “Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 10, no. 9, pp. 867–888, 1978.

[30] D. Pečar and V. Doleček, “Volumetric properties of ethanol-water mixtures under high temperatures and pressures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 230, no. 1–2, pp. 36–44, 2005.

[31] J. V. Marie-Jose Huron, “New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liqud Equiljilria of Strongly Non-ideal Mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 3, no. August 1978, pp. 255–271, 1979.

[32] S. Ioannidis and D. E. Knox, “Vapor-liquid equilibria predictions at high-pressures with the Huron-Vidal mixing rule,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 187–188, pp. 1–14, 2001.

[33] K. J. Lee, W. K. Chen, L. S. Lee, C. M. J. Chang, and J. W. Ko, “Isothermal vapor-liquid equilibria for binary mixtures of benzene, toluene, m-xylene, and N-methylformamide at 333.15 K and 353.15 K,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 42–48, 2009.

ANEXO A: DESARROLLO MATEMÁTICO DE LOS MODELOS

AA.1. SRK-VDW-1P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{a_i \alpha_i P}{R^2 T^2}$$

Siendo $a_i = \frac{0.42748 R^2 Tc_i^2}{PC_i}$

$$A_i = \frac{0.42748 \alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + \left(0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2\right)\left(1 - {Tr_i}^{0.5}\right)\right]^2$$

$$Tr_i = \frac{T}{Tc_i} Pr_i = \frac{P}{Pc_i}$$

- Para B_i

$$B_i = \frac{b_i P}{RT}$$

Con $b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$

$$B_i = 0.08664\frac{P_r}{T_r}$$

- Valores de las constantes

$$R = 8.314472\frac{Pam^3}{molk}$$

- Siendo etanol el componente 1

$$Tc_1 = 516.2K$$

$$Pc_1 = 6783475Pa$$

$$\omega_1 = 0.645$$

- Siendo agua el componente 2

$$Tc_2 = 647.3K$$

$$Pc_{2=22048320Pa}$$

$$\omega_2 = 0.345$$

- Con reglas de mezclado de VDW con 1 parámetro

$$A = A_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j A_{ij}$$

$$B = B_{mezcla} = \sum_i^n x_i B_i$$

Para la mezcla binaria etano- agua

$$i = 1{,}2$$

$$j = 1{,}2$$

- Para A

$$A = x_1 x_1 A_{11} + x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_1 A_{21} + x_2 x_2 A_{22}$$

Donde $A_{12} = A_{21}$ ∴

$$A = x_1 x_1 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_2 A_{22}$$

$A = {x_1}^2 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_{22}$ A_{11} y A_{22} son para las especies puras 1 y 2 respectivamente

A_{12} son coeficientes cruzados

$A_{12}(1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} con\ k_{12} = -0.10105 \therefore A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_2$

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2$$

- Para B

$$B = x_1 B_1 + x_2 B_2$$

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0$$

Donde $t = (A - B - B^2)$

$$s = (AB)$$

$$Z^3 - z^2 + tz - s = 0$$

Para la forma estándar:

$$X_3 + b_2 X_2 + b_1 X_1 + bo = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - b_2/3$$

$$Z = y - \frac{(-1)}{3} = y + \frac{1}{3}$$

Entonces

$$\left(y + \frac{1}{3}\right)^3 - \left(y + \frac{1}{3}\right)^2 + t\left(y + \frac{1}{3}\right) - s$$

Desarrollando y simplificando queda

$$y^3 + y^2 + \frac{y}{3} + \frac{1}{27} - \left[y^2 + \frac{2y}{3} + \frac{1}{9}\right] + ty + \frac{th}{3} - s = 0$$

$$y^3 - \frac{y}{3} + ty - \frac{2}{27} + \frac{t}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(\frac{-1}{3} + t\right)$$

$$q = \left(\frac{-2}{27} + \frac{t}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.2. SRK-VDW-2P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{0.42748\alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + \left(0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2\right)\left(1 - {Tr_i}^{0.5}\right)\right]^2$$

- Para B_i

$$B_i = 0.08664\frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de VDW con 2 parámetros

$$A = A_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j A_{ij}$$

$$B = B_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j B_{ij}$$

- Para A

$${x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_2$$

$$A_{12}(1 - C_{12})(A_1 A_2)^{0.5} con C_{12} = 0.08824$$

$$\therefore A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - C_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2$$

- Para B

$$B = x_1^2 B_2 + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_2$$

B_{12} son coeficientes cruzados

$$B_{12} = \frac{(B_1 + B_2)}{2}(1 - D_{12})\ con\ D_{12} = 0.17482$$

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0$$

Donde $t = (A - B - B^2)$

$$s = (AB)$$

$$Z^3 - z^2 + tz - s = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - \frac{(-1)}{3} = y + \frac{1}{3}$$

Entonces, tomando en cuenta el desarrollo en AA.1.

$$y^3 - \frac{y}{3} + ty - \frac{2}{27} + \frac{t}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(\frac{-1}{3} + t\right)$$

$$q = \left(\frac{-2}{27} + \frac{t}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.3. SRK-WS-NRTL

Su forma polinomial es

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{0.42748\alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + \left(0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2\right)\left(1 - Tr_i{}^{0.5}\right)\right]^2$$

- Para B_i

$$B_i = 0.08664\frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de WS

$$\frac{A}{RT} = \frac{A_{mezcla}}{RT} = Q\frac{D}{1 - D}$$

$$B = B_{mezcla} = \frac{Q}{1 - D}$$

donde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij}$$

$$D = \sum_I x_i \frac{A_{ii}}{B_{ii} RT} + \frac{G^E}{\lambda RT}$$

- Para Q

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{11} + x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{21} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{22}$$

Reduciendo que queda

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{1} + 2 x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{2}$$

con

$$\left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} = \frac{\left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2}{2} (1 - k_{ij})$$

Para la mezcla etanol-agua con la regla de mezclado Wong-Sandler se define como el valor del parámetro de interacción binaria del segundo coeficiente virial $k_{ij} = 594$.

- Para D

$$D = x_1 \frac{A_1}{B_1 RT} + x_2 \frac{A_2}{B_2 RT} + \frac{G^E}{\lambda RT}$$

- G^E se calcula con la expresión deNRTL

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = \frac{g_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} + \frac{g_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}}$$

donde

$$g_{12} = \exp(-\beta \tau_{12})$$

$$g_{21} \exp(-\beta \tau_{21})$$

Siendo β, τ_{12} y τ_{21} parámetros de la ecuación NRTL y son específicos para cada mezcla binaria

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - (AB) = 0$$

Donde $t = (A - B - B^2)$

$$s = (AB)$$

$$Z^3 - z^2 + tz - s = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - \frac{(-1)}{3} = y + \frac{1}{3}$$

Entonces, tomando en cuenta el desarrollo en AA.1.

$$y^3 - \frac{y}{3} + ty - \frac{2}{27} + \frac{t}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(\frac{-1}{3} + t\right)$$

$$q = \left(\frac{-2}{27} + \frac{t}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.4. PR-VDW-1P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{a_i \alpha_i P}{R^2 T^2}$$

Siendo $a_i = \frac{0.45724 R^2 Tc_i^2}{PC_i}$

$$A_i = \frac{0.45724 \alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2\right)\left(1 - Tr_i{}^{0.5}\right)\right]^2$$

- Para B_i

$$B_i = \frac{b_i P_i}{RT_i}$$

Con $b_i = 0.07780 \frac{RTc_i}{Pc_i}$

$$B_i = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de VDW con 1 parámetro

$$A = A_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j A_{ij}$$

$$B = B_{mezcla} = \sum_i^n x_i B_i$$

Para la mezcla binaria etano- agua

$$i = 1,2$$

$$j = 1,2$$

- Para A

$$A = x_1 x_1 A_{11} + x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_1 A_{21} + x_2 x_2 A_{22}$$

Donde $A_{12} = A_{21}$ ∴

$$A = x_1 x_1 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_2 A_{22}$$

$$A = {x_1}^2 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_{22}$$

A_{11} y A_{22} son para las especies puras 1 y 2 respectivamente

A_{12} son coeficientes cruzados

$$A_{12}(1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} con k_{12} = -0.10105$$

$$\therefore A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_2$$

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2$$

- Para B

$$B = x_1 B_1 + x_2 B_2$$

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

$$\text{Donde} \quad h = (1 - B)$$

$$t = (A - 3B^2 - 2B)$$

$$s = (AB - B^2 - B^3)$$

$$Z^3 - hz^2 + tz - s = 0$$

Para la forma:

$$X^3 + b_2X_2 + b_1X_1 + bo = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - B^2/3$$

$$Z = y - \frac{(-h)}{3} = y + \frac{h}{3}$$

Entonces

$$\left(y + \frac{h}{3}\right)^3 - h(y + \frac{h}{3})^2 + t\left(y + \frac{h}{3}\right) - s = 0$$

$$y^3 + hy^2 + \frac{h^2y}{3} + \frac{h^3}{27} - h\left[y^2 + \frac{2hy}{3} + \frac{h2}{9}\right] + ty + \frac{th}{3} - s = 0$$

Simplificada queda

$$y^3 - \frac{h^2y}{3} + ty - \frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(-\frac{h^2}{3} + t\right)$$

$$q = \left(-\frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.4. PR-VDW-2P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{0.45724\alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2\right)\left(1 - Tr_i^{0.5}\right)\right]^2$$

- Para B_i

$$B_i = 0.07780\frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de VDW con 2 parámetros

$$A = A_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j A_{ij}$$

$$B = B_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j B_{ij}$$

- Para A

$$A = x_1 x_1 A_{11} + x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_1 A_{21} + x_2 x_2 A_{22}$$

Donde $A_{12} = A_{21}$ ∴

$$A = x_1 x_1 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_2 A_{22}$$

$$A = {x_1}^2 A_{11} + x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_{22}$$

A_{11} y A_{22} son para las especies puras 1 y 2 respectivamente

A_{12} son coeficientes cruzados

$$A_{12}(1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} con k_{12} = -0.10105$$

$$\therefore A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_2$$

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2$$

- Para B

$$B = x_1^2 B_2 + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_2$$

B_{12} son coeficientes cruzados

$$B_{12} = \frac{(B_1 + B_2)}{2}(1 - D_{12}) con D_{12} = 0.17482$$

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Donde $h = (1 - B)$

$$t = (A - 3B^2 - 2B)$$

$$s = (AB - B^2 - B^3)$$

$$Z^3 - hz^2 + tz - s = 0$$

Para la forma:

$$X^3 + b_2X_2 + b_1X_1 + bo = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - B^2/3$$

$$Z = y - \frac{(-h)}{3} = y + \frac{h}{3}$$

Entonces

$$\left(y + \frac{h}{3}\right)^3 - h(y + \frac{h}{3})^2 + t\left(y + \frac{h}{3}\right) - s = 0$$

$$y^3 + hy^2 + \frac{h^2y}{3} + \frac{h^3}{27} - h\left[y^2 + \frac{2hy}{3} + \frac{h2}{9}\right] + ty + \frac{th}{3} - s = 0$$

Simplificada queda

$$y^3 - \frac{h^2y}{3} + ty - \frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(-\frac{h^2}{3} + t\right)$$

$$q = \left(-\frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.6. PR-WS-NRTL

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{a_i \alpha_i P}{R^2 T^2}$$

Siendo $a_i = \frac{0.45724 R^2 Tc_i^2}{PC_i}$

$$A_i = \frac{0.45724 \alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2\right)\left(1 - Tr_i^{0.5}\right)\right]^2$$

- Para B_i

$$B_i = \frac{b_i P_i}{RT_i}$$

Con $b_i = 0.07780 \frac{RTc_i}{Pc_i}$

$$B_i = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de WS

$$\frac{A}{RT} = \frac{A_{mezcla}}{RT} = Q\frac{D}{1-D}$$

$$B = B_{mezcla} = \frac{Q}{1-D}$$

donde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij}$$

$$D = \sum_I x_i \frac{A_{ii}}{B_{ii} RT} + \frac{G^E}{\lambda RT}$$

- Para Q

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{11} + x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{21} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{22}$$

Reduciendo que queda

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + 2x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2$$

con

$$\left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} = \frac{\left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2}{2}(1 - k_{ij})$$

Para la mezcla etanol-agua con la regla de mezclado Wong-Sandler se define como el valor del parámetro de interacción binaria del segundo coeficiente virial $k_{ij} = 594$.

- Para D

$$D = x_1 \frac{A_1}{B_1 RT} + x_2 \frac{A_2}{B_2 RT} + \frac{G^E}{\lambda RT}$$

- G^E se calcula con la expresión deNRTL

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{g_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} + \frac{g_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}}$$

donde

$$g_{12} = \exp(-\beta\tau_{12})$$

$$g_{21}\exp(-\beta\tau_{21})$$

Siendo β, τ_{12} y τ_{21} parámetros de la ecuación NRTL y son específicos para cada mezcla binaria

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Donde $h = (1 - B)$

$$t = (A - 3B^2 - 2B)$$

$$s = (AB - B^2 - B^3)$$

$$Z^3 - hz^2 + tz - s = 0$$

Para la forma:

$$X^3 + b_2 X_2 + b_1 X_1 + bo = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - B^2/3$$

$$Z = y - \frac{(-h)}{3} = y + \frac{h}{3}$$

Entonces

$$\left(y + \frac{h}{3}\right)^3 - h(y + \frac{h}{3})^2 + t\left(y + \frac{h}{3}\right) - s = 0$$

$$y^3 + hy^2 + \frac{h^2 y}{3} + \frac{h^3}{27} - h\left[y^2 + \frac{2hy}{3} + \frac{h2}{9}\right] + ty + \frac{th}{3} - s = 0$$

Simplificada queda

$$y^3 - \frac{h^2 y}{3} + ty - \frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(-\frac{h^2}{3} + t\right)$$

$$q = \left(-\frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.7. PRSV-VDW-1P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{a_i \alpha_i P}{R^2 T^2}$$

Siendo $a_i = \frac{0.45724 R^2 T c_i^2}{PC_i}$

$$A_i = \frac{0.45724 \alpha_i P r_i}{T r_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + k_i\left(1 - {Tr_i}^{0.5}\right)\right]^2$$

$$k_i = k_{0i} + k_{li}\left(1 + {Tr_i}^{0.5}\right)(0.7 - Tr_i)$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

donde k_{li} es un parámetro para la ecuación PRSV y depende de cada especie *i*

- Para B_i

$$B_i = \frac{b_i P_i}{RT_i}$$

Con $b_i = 0.07780 \frac{RTc_i}{Pc_i}$

$$B_i = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de VDW con 1 parámetro

$$A = A_{mezcla} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j A_{ij}$$

$$B = B_{mezcla} = \sum_i^n x_i B_i$$

Para la mezcla binaria etano- agua

$$i = 1,2$$

$$j = 1,2$$

- Para A

$$A = x_1 x_1 A_{11} + x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_1 A_{21} + x_2 x_2 A_{22}$$

Donde $A_{12} = A_{21}$ ∴

$$A = x_1 x_1 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_2 A_{22}$$

$$A = {x_1}^2 A_{11} + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_{22}$$

A_{11} y A_{22} son para las especies puras 1 y 2 respectivamente

A_{12} son coeficientes cruzados

$$A_{12}(1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} con k_{12} = -0.10105$$

$$\therefore A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 A_{12} + {x_2}^2 A_2$$

$$A = {x_1}^2 A_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12})(A_1 A_2)^{0.5} + {x_2}^2 A_2$$

- Para B

$$B = x_1 B_1 + x_2 B_2$$

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

$$\text{Donde} \quad h = (1 - B)$$

$$t = (A - 3B^2 - 2B)$$

$$s = (AB - B^2 - B^3)$$

$$Z^3 - hz^2 + tz - s = 0$$

Para la forma:

$$X^3 + b_2X_2 + b_1X_1 + bo = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - B^2/3$$

$$Z = y - \frac{(-h)}{3} = y + \frac{h}{3}$$

Entonces

$$\left(y + \frac{h}{3}\right)^3 - h(y + \frac{h}{3})^2 + t\left(y + \frac{h}{3}\right) - s = 0$$

$$y^3 + hy^2 + \frac{h^2y}{3} + \frac{h^3}{27} - h\left[y^2 + \frac{2hy}{3} + \frac{h2}{9}\right] + ty + \frac{th}{3} - s = 0$$

Simplificada queda

$$y^3 - \frac{h^2y}{3} + ty - \frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(-\frac{h^2}{3} + t\right)$$

$$q = \left(-\frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.8. PRSV-VDW-2P

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{0.45724\alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + k_i\left(1 - {Tr_i}^{0.5}\right)\right]^2$$

$$k_i = k_{0i} + k_{li}\left(1 + {Tr_i}^{0.5}\right)(0.7 - Tr_i)$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

- Para B_i

$$B_i = 0.07780\frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de VDW con 2 parámetros
- Para A

$$A_{12}(1 - k_{12})(A_1A_2)^{0.5} con k_{12} = -0.10105$$

$$\therefore A = {x_1}^2A_1 + 2x_1x_2A_{12} + {x_2}^2A_2$$

$$A = {x_1}^2A_1 + 2x_1x_2(1 - k_{12})(A_1A_2)^{0.5} + {x_2}^2A_2$$

- Para B

$$B = x_1^2B_2 + 2x_1x_2B_{12} + x_2^2B_2$$

B_{12} son coeficientes cruzados

$$B_{12} = \frac{(B_1 + B_2)}{2}(1 - D_{12}) con D_{12} = 0.17482$$

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Donde $h = (1 - B)$

$$t = (A - 3B^2 - 2B)$$

$$s = (AB - B^2 - B^3)$$

$$Z^3 - hz^2 + tz - s = 0$$

Para la forma:

$$X^3 + b_2X_2 + b_1X_1 + bo = 0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z = y - B^2/3$$

$$Z = y - \frac{(-h)}{3} = y + \frac{h}{3}$$

Entonces

$$\left(y + \frac{h}{3}\right)^3 - h(y + \frac{h}{3})^2 + t\left(y + \frac{h}{3}\right) - s = 0$$

$$y^3 + hy^2 + \frac{h^2 y}{3} + \frac{h^3}{27} - h\left[y^2 + \frac{2hy}{3} + \frac{h2}{9}\right] + ty + \frac{th}{3} - s = 0$$

Simplificada queda

$$y^3 - \frac{h^2 y}{3} + ty - \frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(-\frac{h^2}{3} + t\right)$$

$$q = \left(-\frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

AA.9. PR-WS-NRTL

Su forma polinomial es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^3 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

- Para A_i

$$A_i = \frac{a_i \alpha_i P}{R^2 T^2}$$

Siendo $a_i = \frac{0.45724 R^2 Tc_i^2}{PC_i}$

$$A_i = \frac{0.45724 \alpha_i Pr_i}{Tr_i^2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + k_i\left(1 - Tr_i^{0.5}\right)\right]^2$$

$$k_i = k_{0i} + k_{li}\left(1 + Tr_i^{0.5}\right)(0.7 - Tr_i)$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

donde k_{li} es un parámetro para la ecuación PRSV y depende de cada especie *i*

- Para B_i

$$B_i = \frac{b_i P_i}{RT_i}$$

Con $b_i = 0.07780 \frac{RTc_i}{Pc_i}$

$$B_i = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$$

- Con reglas de mezclado de WS

$$\frac{A}{RT} = \frac{A_{mezcla}}{RT} = Q \frac{D}{1 - D}$$

$$B = B_{mezcla} = \frac{Q}{1 - D}$$

donde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{ij}$$

$$D = \sum_I x_i \frac{A_{ii}}{B_{ii} RT} + \frac{G^E}{\lambda RT}$$

- Para Q

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{11} + x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{21} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{22}$$

Reduciendo que queda

$$Q = x_1 x_1 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_1 + 2 x_1 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_{12} + x_2 x_2 \left(B - \frac{A}{RT}\right)_2$$

con

$$\left(B-\frac{A}{RT}\right)_{12}=\frac{\left(B-\frac{A}{RT}\right)_1+\left(B-\frac{A}{RT}\right)_2}{2}(1-k_{ij})$$

Para la mezcla etanol-agua con la regla de mezclado Wong-Sandler se define como el valor del parámetro de interacción binaria del segundo coeficiente virial $k_{ij}=594$.

- Para D

$$D=x_1\frac{A_1}{B_1RT}+x_2\frac{A_2}{B_2RT}+\frac{G^E}{\lambda RT}$$

- G^E se calcula con la expresión deNRTL

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2}=\frac{g_{12}\tau_{12}}{x_2+x_1g_{12}}+\frac{g_{21}\tau_{21}}{x_1+x_2g_{21}}$$

donde

$$g_{12}=\exp(-\beta\tau_{12})$$

$$g_{21}\exp(-\beta\tau_{21})$$

Siendo β, τ_{12} y τ_{21} parámetros de la ecuación NRTL y son específicos para cada mezcla binaria

- Ahora, resolviendo por método de Cardano

$$Z^3-(1-B)Z^2+(A-3B^3-2B)Z-(AB-B^2-B^3)=0$$

Donde $h=(1-B)$

$$t=(A-3B^2-2B)$$

$$s=(AB-B^2-B^3)$$

$$Z^3-hz^2+tz-s=0$$

Para la forma:

$$X^3+b_2X_2+b_1X_1+bo=0$$

Con Cardano tendríamos:

$$Z=y-B^2/3$$

$$Z=y-\frac{(-h)}{3}=y+\frac{h}{3}$$

Entonces

$$\left(y+\frac{h}{3}\right)^3-h(y+\frac{h}{3})^2+t\left(y+\frac{h}{3}\right)-s=0$$

$$y^3+hy^2+\frac{h^2y}{3}+\frac{h^3}{27}-h\left[y^2+\frac{2hy}{3}+\frac{h2}{9}\right]+ty+\frac{th}{3}-s=0$$

Simplificada queda

$$y^3 - \frac{h^2 y}{3} + ty - \frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s = 0$$

Por lo tanto, factorizando

$$p = \left(-\frac{h^2}{3} + t\right)$$

$$q = \left(-\frac{2h^3}{27} + \frac{ht}{3} - s\right)$$

Queda de la forma

$$y^3 + py + q = 0$$

Se debe evaluar la discriminante

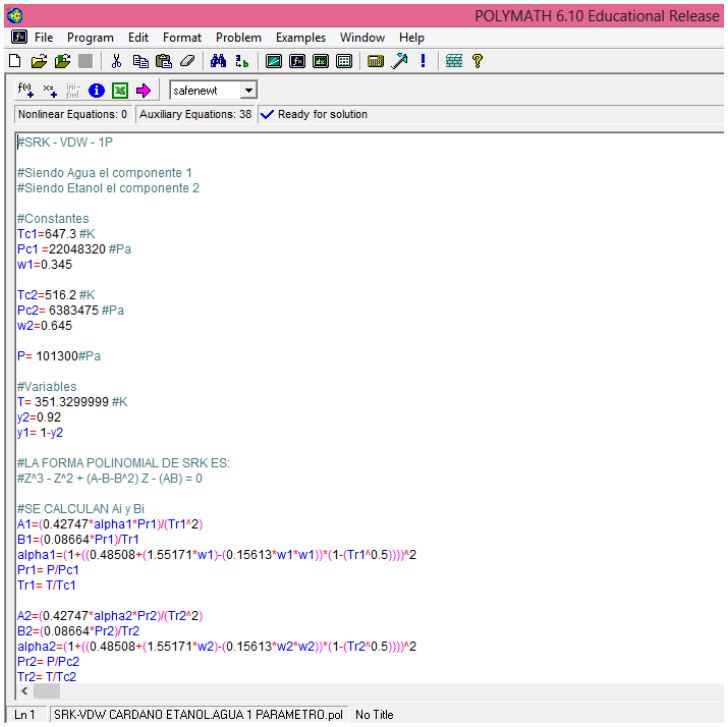
$$d = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{9}{2}\right)^2$$

Si d > 0, solo una solución real

Si d < 0, tres soluciones reales

ANEXO B: PROGRAMAS

Figura 26. Programa para el modelo SRK-VDW-1P



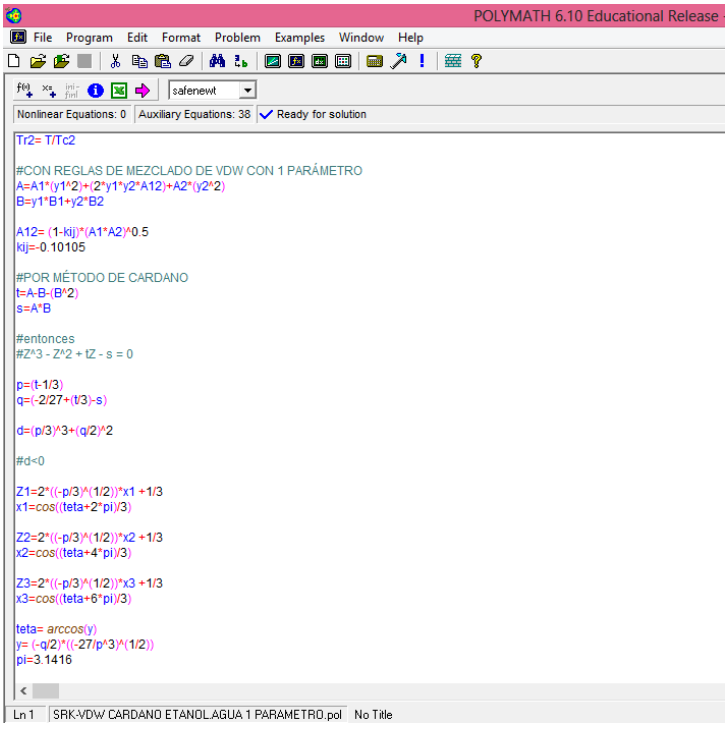
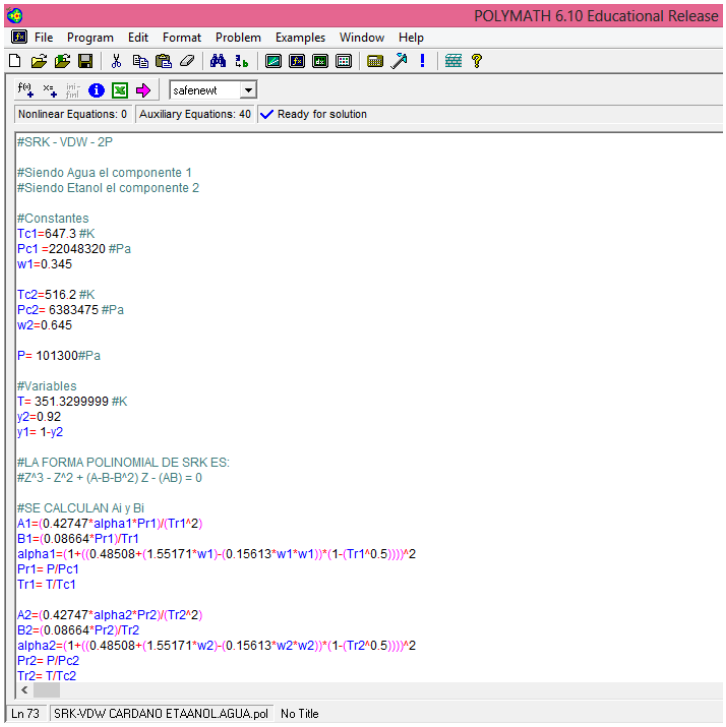


Figura 27- Programa para el modelo SRK-VDW-2P



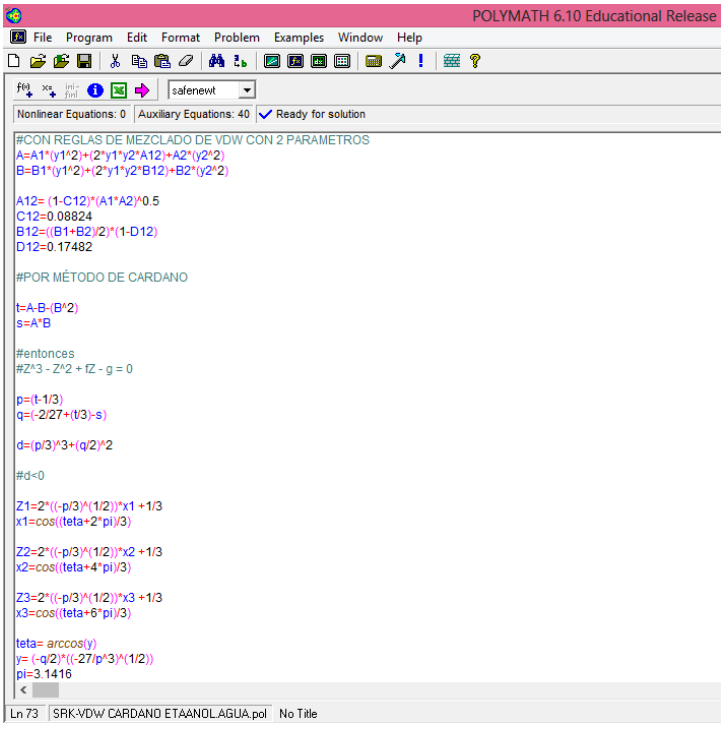
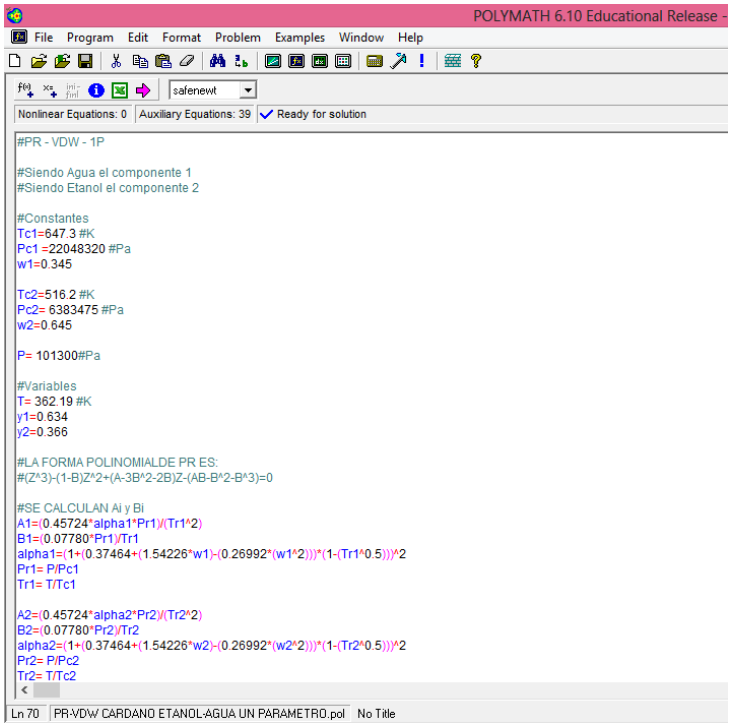


Figura 28. Programa para el modelo PR-VDW-1P



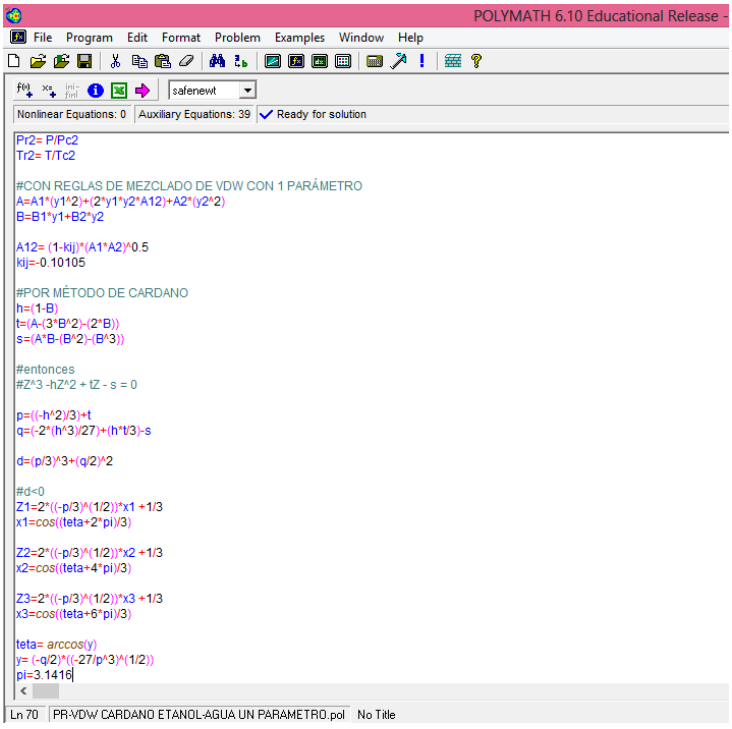
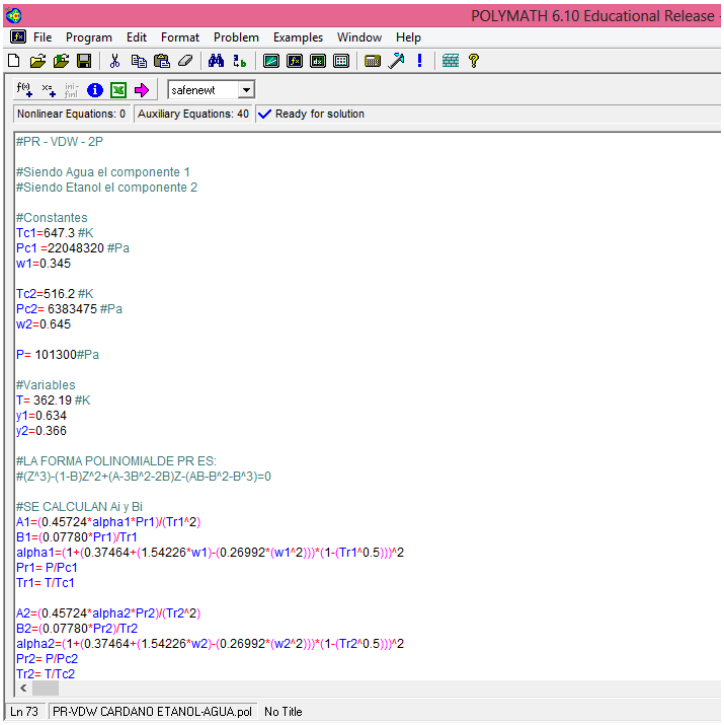


Figura 29. Programa para el modelo PR-VDW-1P



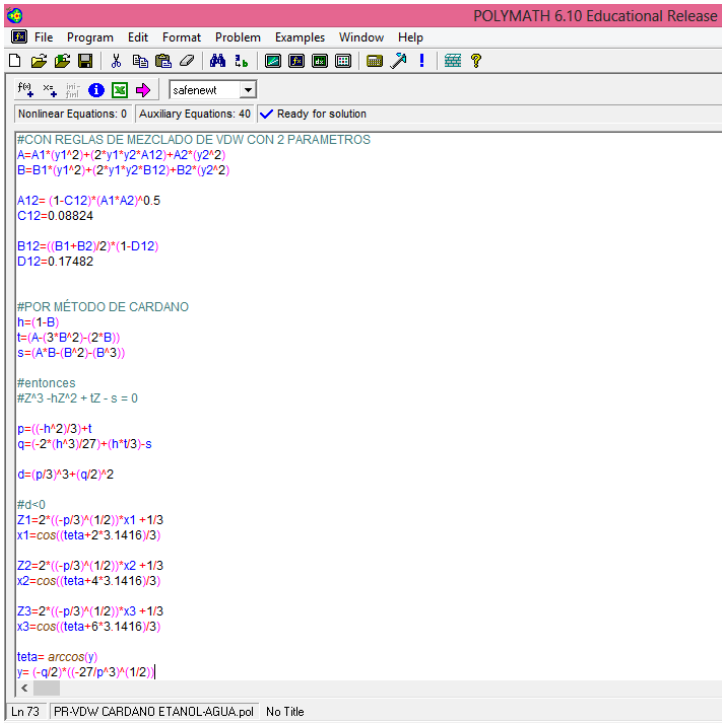
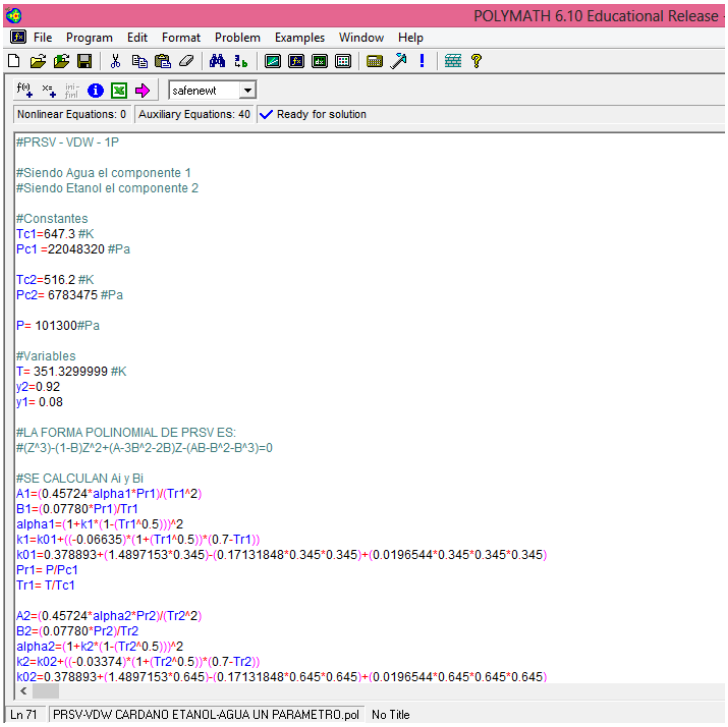


Figura 30. Programa para el modelo PRSV-VDW-1P



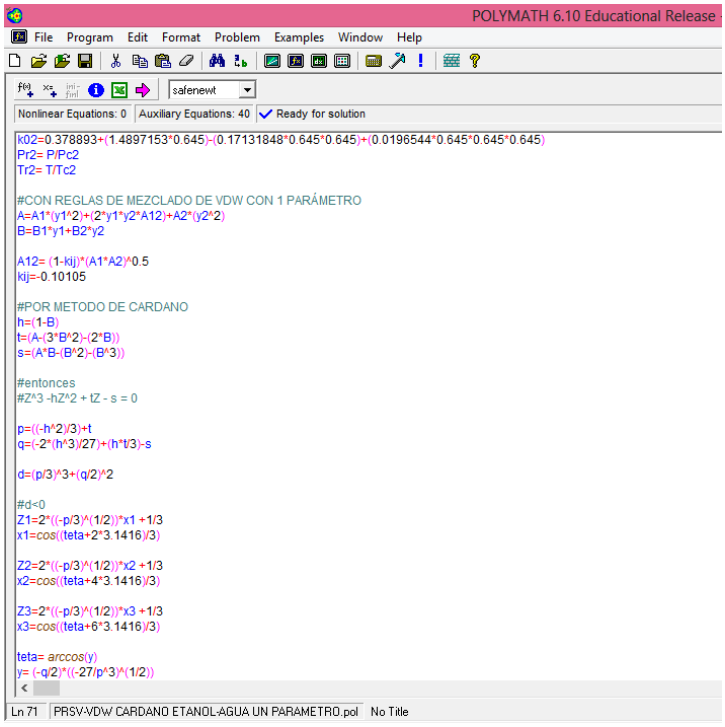
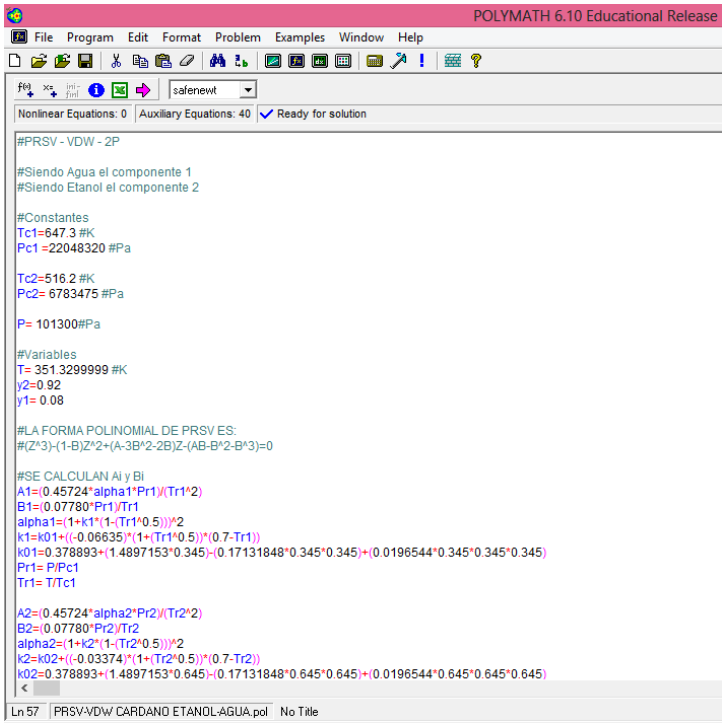
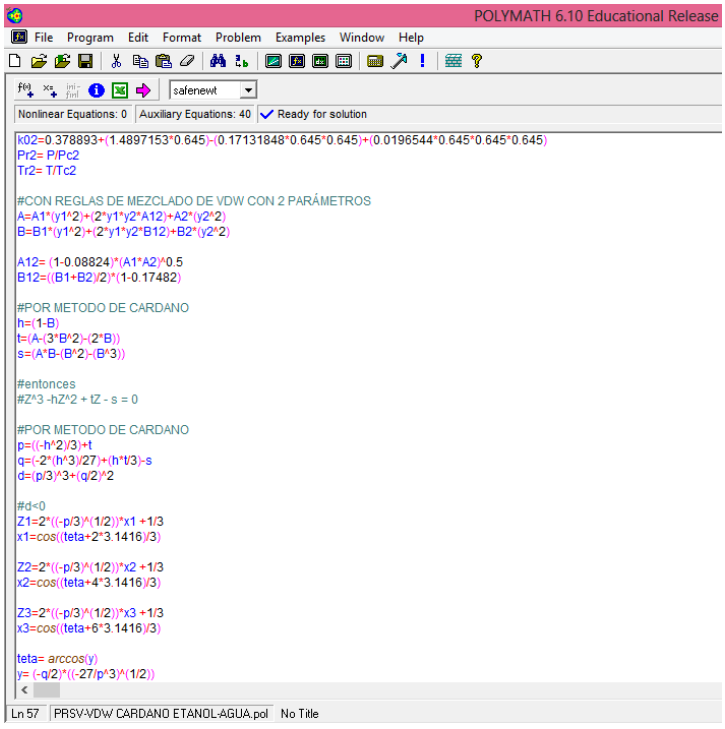



Figura 31. Programa para el modelo PSRV-VDW-2P