

F. Villalobos Diaz y J.L. Sánchez
División de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

CORRELACION Y PREDICCION DE DATOS DE EQUILIBRIO VAPOR - LIQUIDO DE SISTEMAS BINARIOS

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollaron un conjunto de algoritmos para correlacionar y predecir datos de equilibrio vapor-líquido de sistemas binarios tanto isotérmico como isobárico, mediante las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L. para correlacionar los coeficientes de actividad en la fase líquida y la ecuación virial truncada en el segundo término para la fase gaseosa. En general se estudiaron datos de equilibrio experimentales P-T-X-Y a bajas presiones, de más de 60 sistemas de componentes de mezclas no polar-no polar, polar-no polar y polar-polar tomados de la literatura, previo análisis de consistencia termodinámica. A partir de los datos de equilibrio experimentales P-T-X-Y se determinaron los parámetros binarios A y B de las ecuaciones de Margules y Van Laar por medio de técnica de regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados de los cálculos de GE(energía libre de Gibbs en exceso) Vs X(1); mientras que los parámetros binarios de las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L. se evaluaron aplicando el método de Rosenbrock modificado por Davies, Swann y Campey para resolver sistemas de ecuaciones no lineales por ajuste de mínimos cuadrados. En general se observó que para todos los sistemas binarios estudiados la R.M.S. en los valores calculados de P o T; e Y(1) era menor cuando se utilizaban las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L. Sin embargo, para algunos sistemas las ecuaciones más sencillas de Van Laar y Margules se ajustaban adecuadamente a los datos experimentales.

ABSTRACT

In the present work a set of algorithms was developed to correlate and predict vapor-liquid equilibrium data for binary systems both isothermal and isobaric, by means of the Margules, Van Laar, Wilson and N.R.T.L. equations to correlate the activity coefficients in the liquid phase and the second order virial equation for the vapor phase. In general, experimental equilibrium data P-T-X-Y for low pressure was analyzed, for more than 60 system components which includes nonpolar-nonpolar, polar-nonpolar and polar-polar mixtures, taken from the recent literature, and previous thermodynamic consistency analyses was made. Starting from the experimental equilibrium data P-T-X-Y, it was deter-

mined the binary parameters A and B from the Margules and Van Laar equations by mean of the linear regression technic of least square method for the GE determinations (excess Gibbs free energy) Vs X(1), while the parameters for the Wilson and N.R.T.L. equations were evaluated applying the Rosenbrock method modified by Davies, Swann and Campey to solve set of nonlinear equations adjusted by the least square-method. In general, it was observed that for all of the binary systems, the root-mean-square (R.M.S) in the calculated values for P or T and Y(1) were small when the Wilson and N.R.T.L. equations were used. However, for some systems the simple Van Laar and Margules equations are in satisfactory agreement with the experimental data.

INTRODUCCION

En el diseño de equipos para procesos de separación de sistemas vapor-líquido en equilibrio, se requiere disponer de datos de equilibrio en un rango continuo de composición. En la práctica, no siempre se dispone de estos datos ni en cantidad, ni en la calidad que se desea, sin embargo para vencer dicha dificultad, el presente trabajo tiene como finalidad establecer un conjunto de algoritmos que permiten correlacionar y predecir datos de equilibrio vapor-líquido isotérmico e isobárico de sistemas binarios.

En este trabajo se presentan los fundamentos teóricos básicos para correlacionar datos de equilibrio vapor-líquido de sistemas binarios isotérmicos e isobáricos, por medio de las ecuaciones de coeficientes de actividad de Van Laar, Margules, Wilson y N.R.T.L. Con los programas desarrollados (1), se calculan los valores de los parámetros binarios A y B de las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L, a partir de datos experimentales P-T-X-Y isotérmico e isobárico. Se estudiaron 68 sistemas binarios, tomados de la literatura a los cuales se les realizó el estudio de la consistencia termodinámica, mediante la prueba integral de la ecuación de Gibbs-Duhem. Los sistemas binarios estudiados incluyen tanto componentes polares como no polares.

Una vez determinados los parámetros binarios de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L se utilizó el cálculo del punto de burbujeo para los 68 siste-

mas binarios a una determinada temperatura o presión y composición de la fase líquida para evaluar la presión o temperatura de burbujeo y la composición del vapor en equilibrio. Se estableció un cuadro comparativo de los valores de la presión o temperatura de burbujeo y de la composición del vapor Y(1), obtenidos con las cuatro ecuaciones de coeficientes de actividad utilizando cálculos de la desviación cuadrática media (R.M.S.), para seleccionar la correlación de los coeficientes de actividad que mejor ajusta los datos experimentales. Con los parámetros binarios y la mejor ecuación para correlacionar los coeficientes de actividad, se procede a predecir datos de equilibrio en el rango completo X-Y, mediante el punto de burbujeo, utilizando el método de convergencia secuencial.

METODOLOGIA Y PROCEDIMIENTO UTILIZADO

1. Correlación de los datos de equilibrio experimentales

1.1. Cálculo de los coeficientes de actividad γ_i a partir de los datos experimentales P-T-X-Y, mediante la siguiente ecuación (2,3,4):

$$\gamma_i = \frac{Y_i \phi_i P}{Y_i \phi_i P_{Vi}} \exp \left\{ - \frac{V_i^L (P - P_{Vi})}{R T} \right\} \dots [1]$$

Los coeficientes de actividad ϕ_i y ϕ_{si} se evaluaron a partir de la ecuación virial explícita en presión, truncada en el segundo término. Los coeficientes viriales B_{ij} se calcularon por las correlaciones de Tsionopoulos (5,6) y/o Vetere (3,7).

La presión de vapor de un componente i , P_{Vi} , se determinó mediante la ecuación de Antoine (3) y el volumen molar líquido V_i a una temperatura específica, se calculó con la ecuación de Rackett (3) modificada por Spencer y Danner, y ampliada por O'Connell para temperatura reducida mayor que 0.75. Los parámetros de Rackett se tomaron de la literatura (3,4,8).

1.2. Análisis de la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio experimentales, por medio de ecuación de Gibbs-Duhem (prueba integral) (2,12)

$$\int_{X(1)=0}^{X(1)=1} L_n \frac{\gamma(1)}{\gamma(2)} dX(1) = 0 \dots [2]$$

2. Procedimiento para determinar los parámetros binarios A y B para las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L.

2.1. Cálculo de la energía libre de Gibbs en exceso (2).

$$G^E = R T \sum_{i=1}^2 X_i \ln \gamma_i \dots [3]$$

2.2. Ajuste de G^E para determinar los parámetros binarios A y B de las ecuaciones de Margules y Van Laar por técnica de regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados.

2.2.1. Ecuación de Margules (2,3)

$$\frac{G^E}{R T X(1) X(2)} = A + B (X(1) - X(2)) \dots [4]$$

2.2.2. Ecuación de Van Laar (2,3,9)

$$\frac{R T X(1) X(2)}{G^E} = X(1) \frac{A}{B} + X(2) \dots [5]$$

2.3. Ajuste de $\gamma(i)$ para determinar los parámetros binarios A y B de las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L., por medio del método de Rosenbrock (10) modificado por Davies, Swann y Campey para resolver sistemas de ecuaciones no lineales.

2.3.1. Ecuación de Wilson (2,7,9,14)

$$\ln \gamma(1) = - \ln(X(1)+X(2)A_{12}) + \left\{ \begin{array}{l} \frac{A_{12}}{X(1)+X(2)A_{12}} \\ \frac{A_{21}}{X(2)+X(1)A_{21}} \end{array} \right\} \dots [6]$$

$$\ln \gamma(2) = - \ln(X(2)+X(1)A_{21}) - \left\{ \begin{array}{l} \frac{A_{12}}{X(1)+X(2)A_{12}} \\ \frac{A_{21}}{X(2)+X(1)A_{21}} \end{array} \right\} \dots [7]$$

$$A_{12} = \frac{V_i^L(2)}{V_i^L(1)} \exp \left(- \frac{A}{R T} \right) \dots [8]$$

$$A_{21} = \frac{V_i^L(1)}{V_i^L(2)} \exp \left(- \frac{B}{R T} \right) \dots [9]$$

2.3.2. Ecuación de N.R.T.L. (2.9,28)

$$\ln \gamma(1) = X^2(2) \left\{ \frac{\tau_{21} \exp(-2\alpha \tau_{21})}{(X(1) + X(2) \exp(-\alpha \tau_{21}))^2} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha \tau_{12})}{(X(2) + X(1) \exp(-\alpha \tau_{12}))^2} \right\} \dots [10]$$

$$\ln \gamma(2) = X^2(1) \left\{ \frac{\tau_{12} \exp(-2\alpha \tau_{12})}{(X(2) + X(1) \exp(-\alpha \tau_{12}))^2} + \frac{\tau_{21} \exp(-\alpha \tau_{21})}{(X(1) + X(2) \exp(-\alpha \tau_{21}))^2} \right\} \dots [11]$$

Los valores de τ_{12} y τ_{21} están dados por las siguientes relaciones:

$$\tau_{12} = \frac{A}{R - T} \dots [12]$$

$$\tau_{21} = \frac{B}{R - T} \dots [13]$$

La función objetivo para la búsqueda por mínimos cuadrados de los mejores valores de los parámetros binarios A y B, para las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L, viene dada por:

$$FOBJ = \sum_{i=1}^{np} (\gamma(i)_{\text{exp}} - \gamma(i)_{\text{cal}})^2_i \dots [14]$$

3. Determinación de la desviación cuadrática media (R.M.S.) para la presión o temperatura y la fracción molar de vapor $\gamma(1)$ en equilibrio.

Una vez determinados los parámetros de las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L se utilizó el cálculo del punto de burbujeo (método de convergencia secuencial) en los 68 sistemas binarios a una determinada presión o temperatura y composición de la fase líquida para evaluar la temperatura o presión de burbujeo y la composición del vapor en equilibrio, para las cuatro ecuaciones que correlacionan los coeficientes de actividad a través de la desviación cuadrática media (R.M.S.),

como parámetro estadístico (ya que constituye un método útil para comparar resultados experimentales) definido como:

$$R.M.S = \left\{ \frac{1}{np} \sum_{i=1}^{np} (V_{\text{exp}} - V_{\text{cal}})_i^2 \right\}^{1/2} \dots [15]$$

donde, V_{exp} y V_{cal} son los valores experimentales y calculados de las variables estudiadas.

Para cada sistema binario estudiado, se compararon los valores de P o T y $\gamma(1)$ obtenidos con las cuatro correlaciones de actividad utilizando cálculos de la R.M.S., para seleccionar la ecuación que mejor ajusta los datos experimentales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros binarios de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L obtenidos de la correlación de datos de equilibrio vapor-líquido isotérmico e isoárico de los sistemas binarios estudiados en este trabajo, se muestran en la Tabla No. 1 hasta la Tabla No. 3, las cuales se describen a continuación:

La Tabla No. 1 contiene los valores de los parámetros A y B de las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L para 30 sistemas binarios a temperatura constante. En la Tabla No. 2 se presentan los valores respectivos de los parámetros adimensionales de las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L de los sistemas binarios isotérmico estudiados en este trabajo de investigación. La Tabla No. 3 contiene los valores de los parámetros A y B de las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L para 38 sistemas binarios a presión constante.

En las Tablas No. 4 y 5 se comparan los valores de la presión o temperatura de burbujeo y la composición del vapor en equilibrio, para las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L utilizando cálculos de la desviación cuadrática media (R.M.S.).

En la Tabla No. 6 se presenta un cuadro comparativo entre los valores de los parámetros binarios calculados en este trabajo y los reportados en la literatura para algunos de los sistemas estudiados. Se observa que ambos valores de los parámetros binarios son similares, aunque son obtenidos por medio de otras correlaciones a las establecidas en este trabajo, los valores difieren en una proporción mayor.

Con los parámetros binarios A y B de los distintos sistemas estudiados en este trabajo, se determinaron los coeficientes de actividad a dilución infinita por medio de la ecuación N.R.T.L, cuya expresiones matemáticas (2.9) para un sistema binario vienen dadas por:

$$x(1) \rightarrow 0; \gamma^{\infty}(1) = \exp \left\{ \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha \tau_{12}) \right\} [16]$$

$$x(2) \rightarrow 0; \gamma^{\infty}(2) = \exp \left\{ \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha \tau_{12}) \right\} [17]$$

Los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita para cada uno de los componentes en los sistemas estudiados se presentan en la Tabla No. 7. Los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita, son similares a los valores reportados en la literatura, tal como se muestra en la Tabla No. 8.

TABLA N° 1

PARAMETROS A Y B DE LAS ECUACIONES DE MARGULES, VAN LAAR, WILSON Y
N.R.T.L PARA SISTEMAS BINARIOS A TEMPERATURA CONSTANTE DETERMINADOS
EN ESTE TRABAJO .

SISTEMA BINARIO ! !) / (2)	TEMPE- RATURA (°C)	PARAMETROS BINARIOS [A, B]						NUMEROS DE PUNTOS EXPERI- MENTALES (LC)		
		MARGULES	VAN LAAR	WILSON	N.R.T.L	A	B	∞	A	B
ACETONA / CLOROFORMO	25	-2154.06	602.49	-3024.97	-1595.53	89.14	-1834.20	0.30	-4674.18	6513.51
ACETONA / METANOL	25	1566.15	594.32	854.77	3732.11	-406.47	2933.35	0.30	1304.64	1074.68
ACETONA / METANOL	55	1821.04	37.20	1757.44	1849.42	-720.92	2638.29	0.30	1055.04	792.63
ACETONA / 2-PROPANOL	55	1816.29	-483.85	2215.73	1664.75	1986.92	-114.17	0.30	-361.07	2242.45
BENCENO / n-HEXANO	55	1504.64	396.98	1201.70	1926.51	807.60	967.11	0.30	2591.80	-779.27
BENCENO / n-HEXANO	60	1357.31	216.60	1169.29	1588.54	715.53	936.34	0.30	2614.50	-905.19
BENCENO / n-HEPTANO	60	1262.00	308.36	1000.87	1595.41	382.94	1498.43	0.30	3696.74	-1700.05
BENCENO / 1-CLPROPANO	35	-182.62	-183.66	-62.71	1457.58	-1047.20	1047.06	0.30	2871.99	4135.34
BUTANONA / BENCENO	25	193.43	1455.44	1377.55	151.47	2404.77	-1291.65	0.30	-1797.19	2898.81
BUTANONA / n-HEPTANO	45	3114.88	-619.35	4593.94	1900.07	3282.20	918.57	0.20	2116.86	1610.31
CICLOHEXANO / 1-CLBUTANO	35	1008.41	182.70	841.10	1229.41	-74.85	1236.01	0.30	1493.73	-326.50
CICLOHEXANO / 1-CLPROPANO	35	1034.01	-222.38	1363.67	803.31	850.28	385.21	0.30	-544.92	1807.09
CLOROFORMO / METANOL	25	3239.94	1513.79	2028.11	5752.00	-1746.72	6772.13	0.30	4675.55	-22.71
ETANOL / BENCENO	25	4763.27	-1357.23	6215.30	3701.06	7049.50	589.73	0.30	914.25	5311.16
ETANOL / BUTANONA	25	2062.56	832.42	1351.40	3296.52	2187.70	259.29	0.30	1391.84	928.26
ETANOL / TOLUENO	30	6516.07	-4429.70	9294.84	3951.18	7129.40	798.12	0.47	2316.34	5496.46
ETANOL / TOLUENO	60	5304.06	-1509.55	6622.69	4179.62	6350.97	749.46	0.47	2384.98	4655.48
METANOL / 2-PROPANOL	55	-105.99	-260.17	53.25	70.69	6021.38	-4123.09	0.30	-2999.06	4590.03
n-HEPTANO / B.ACETATO	74.7	3476.62	-4111.85	4722.05	1891.21	-922.26	4340.46	0.30	4575.21	-1286.81
n-HEPTANO / B.ACETATO	100	1954.33	-197.69	1994.65	1922.32	634.10	1663.43	0.30	1314.16	896.08
n-HEPTANO / CICLOHEXANO	60	87.33	-48.85	180.90	45.62	-430.71	536.50	0.30	-455.95	570.42
n-HEXANO / ETANOL	55	6877.87	379.24	6529.03	7067.79	1540.13	8281.95	0.47	5719.99	3975.39
NITROMETANO / CCL4	45	5857.42	-159.76	5983.95	5677.70	6740.73	1762.86	0.40	3056.94	4688.18
1-PROPANOL / n-HEPTANO	30	7344.68	-221.48	7222.61	6422.96	9656.08	725.54	0.47	3009.89	7348.22
1-PROPANOL / n-HEPTANO	60	6065.24	-1440.06	7355.99	4829.38	8257.35	845.43	0.47	3086.91	5988.22
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	55.22	5243.25	-845.92	6276.97	4439.44	7419.06	660.49	0.47	3173.892	4516.84
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	75.37	5373.60	-648.24	6083.54	4751.72	7668.91	510.51	0.47	3109.93	4914.05
2-PROPANOL / n-HEPTANO	30	5037.21	-2922.40	6748.97	5094.44	8513.40	1092.92	0.47	3105.56	6568.37
2-PROPANOL / n-HEPTANO	60	5520.12	-1369.31	6933.97	4284.29	7242.34	1192.60	0.47	3126.48	5360.63
2-PROPANOL / n-HEXANO	55.06	4905.22	-1426.09	10854.25	2914.98	6257.78	1220.85	0.47	2827.49	4431.44

(LC) : Los números entre parentesis corresponden a la Literatura Citada en (1).

- 10 -

T A B L A N° 2

PARAMETROS ADIMENSIONALES DE LAS ECUACIONES DE MARGULES, VAN LAAR , WILSON
Y N.R.T.L PARA SISTEMAS BINARIOS A TEMPERATURA CONSTANTE DETERMINADOS
EN ESTE TRABAJO .

SISTEMA BINARIO (1) / (2)	TEMPE- RATURA (°C)	P A R A M E T R O S B I N A R I O S						NUMEROS DE PUNTOS				
		M A R G U L E S		V A N L A A R		W I L S O N						
		T	A12	A21	A12	A21	A12	A21	α	T12	T21	
ACETONA / CLOROFORMO	25	-0.8690	0.2431	-1.2203	-0.6437	1.0691	1.8911	0.30	-1.8856	2.4824	12	(25)
ACETONA / METANOL	25	0.6318	0.2398	0.3448	1.5056	0.6293	0.5733	0.30	0.5263	0.4335	12	(25)
ACETONA / METANOL	55	0.6675	0.0136	0.6442	0.6779	0.7272	0.6810	0.30	0.3867	0.2905	28	(36)
ACETONA / 2-PROPANOL	55	0.6657	-0.1773	0.8121	0.5369	0.5282	0.9529	0.30	-0.1323	0.8219	14	(36)
BENCENO / n-HEXANO	55	0.5515	0.1455	0.4405	0.7061	1.0840	0.4814	0.30	0.9500	-0.2856	14	(39)
BENCENO / n-HEXANO	60	0.4900	0.0782	0.4222	0.5735	1.1275	0.4884	0.30	0.9439	-0.3268	31	(29)
BENCENO / n-HEPTANO	60	0.4556	0.1113	0.3614	0.5760	1.4211	0.3568	0.30	1.3347	-0.6138	14	(37)
BENCENO / 1-CLPROPANO	35	-0.0713	-0.0717	-0.0245	0.5689	1.4953	0.6688	0.30	-1.1210	1.6141	11	(33)
BUTANONA / BENCENO	25	0.0780	-0.5872	0.5557	0.0611	0.3819	1.6712	0.30	-0.7250	1.1694	10	(34)
BUTANONA / n-HEPTANO	45	1.1776	-0.2342	1.7388	0.7183	0.4727	0.4322	0.20	0.8003	0.6088	16	(28)
CICLOHEXANO / 1-CLBUTANO	35	0.3935	0.0713	0.3282	0.4798	1.0010	0.6350	0.30	0.5829	-0.1274	11	(33)
CICLOHEXANO / 1-CLPROPANO	35	0.4036	-0.0868	0.53237	0.3136	0.5866	1.0525	0.30	-0.2127	0.7054	11	(33)
CLOROFORMO / METANOL	25	1.3071	0.6107	0.8182	2.3205	0.9751	0.1351	0.30	1.8862	-0.0092	10	(25)
ETANOL / BENCENO	25	1.9216	-0.5473	2.5074	1.4931	0.0919	0.4992	0.30	0.3688	2.1426	11	(34)
ETANOL / BUTANONA	25	0.8321	0.3358	0.5452	1.3299	0.6484	0.5747	0.30	0.5615	0.3745	12	(34)
ETANOL / TOLUENO	30	2.5853	-1.7575	3.6879	1.5677	0.1077	0.3997	0.47	0.9190	2.1808	17	(38)
ETANOL / TOLUENO	60	1.9150	-0.5450	2.3910	1.5090	0.1819	0.4246	0.47	0.8611	1.6808	19	(38)
METANOL / 2-PROPANOL	55	-0.0388	-0.0954	0.0195	0.0259	0.2156	2.3127	0.30	-1.0993	1.6824	20	(36)
n-HEPTANO / B.ACETATO	74.7	1.2021	-1.4218	1.6328	0.6539	1.2201	0.2514	0.30	1.5820	-0.4450	16	(40)
n-HEPTANO / B.ACETATO	100	0.6299	-0.0637	0.6429	0.5874	0.7191	0.6631	0.30	0.4236	0.2888	16	(40)
n-HEPTANO / CICLOHEXANO	60	0.0315	-0.0176	0.0653	0.0165	0.8706	1.1056	0.30	-0.1646	0.2059	17	(29)
n-HEXANO / ETANOL	55	2.5210	0.1390	2.3931	2.5906	0.2504	0.1091	0.47	2.0966	1.4571	16	(39)
NITROMETANO / CCL4	45	2.2144	-0.0604	2.2623	2.1465	0.1405	0.2858	0.40	1.1557	1.7724	12	(2)
1-PROPANOL / n-HEPTANO	30	2.9141	-0.0879	2.8657	2.5482	0.0443	0.3667	0.47	1.1942	2.9155	19	(38)
1-PROPANOL / n-HEPTANO	60	2.1898	-0.5199	2.6558	1.7436	0.1031	0.3612	0.47	1.1145	2.1620	19	(38)
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	55.22	1.9206	-0.3099	2.2992	1.8261	0.1524	0.3402	0.47	1.1626	1.6545	20	(32)
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	75.37	1.8545	-0.2237	2.0995	1.6399	0.1632	0.3642	0.47	1.0733	1.6959	20	(32)
2-PROPANOL / n-HEPTANO	30	1.9986	-1.1595	2.6778	2.0213	0.0647	0.3420	0.47	1.2322	2.6061	18	(38)
2-PROPANOL / n-HEPTANO	60	1.9930	-0.4944	2.5034	1.5468	0.1377	0.3455	0.47	1.1288	1.9354	18	(38)
2-PROPANOL / n-HEXANO	55.06	1.7976	-0.5226	3.9778	1.0683	0.1701	0.3794	0.47	1.0362	1.6240	24	(32)

(LC) : Los numeros entre parentesis corresponden a la Literatura Citada en (1).

T A B L A N° 3

PARAMETROS A Y B DE LAS ECUACIONES DE MARGULES, VAN LAAR, WILSON Y
N.R.T.L PARA SISTEMAS BINARIOS A PRESION CONSTANTE, DETERMINADOS
EN ESTE TRABAJO.

SISTEMA BINARIO (1) / (2)	PRESSION (mm Hg)	PARAMETROS BINARIOS [A, B]								NUMEROS DE PUNTOS EXPERI- MENTALES (LC)		
		MARGULES				VAN LAAR				WILSON		N.R.T.L
		P	A	B	A	B	A	B	α	A	B	A
ACETONA / AGUA	760	4494.39	-619.45	5067.45	3968.70	2016.07	5584.61	0.30	859.72	6003.75	10	(23)
ACETONA / 2,3 DMB	760	4539.60	-297.27	4794.54	4250.06	4343.15	1054.53	0.20	2098.14	2446.57	7	(43)
ACETONA / METANOL	760	1732.93	-25.52	1754.40	1705.98	-594.75	2367.10	0.30	647.93	1069.33	20	(30)
BENCENO / CICLOHEXANO	760	1024.13	134.60	904.03	1185.92	782.87	341.11	0.30	1127.12	-31.92	12	(44)
BENCENO / n-HEXANO	760	1138.14	35.07	1101.98	1163.06	861.86	582.55	0.30	2136.63	-672.55	24	(54)
BENCENO / n-BUTANOL	760	3715.52	-57.97	3494.92	3687.66	514.89	4007.05	0.47	3983.62	459.58	18	(27)
BENCENO / TERBUTANOL	760	3236.26	326.94	2936.82	3542.83	909.39	2434.17	0.47	2635.32	684.45	16	(51)
CCL4 / CICLOHEXANO	760	349.14	92.83	188.60	1327.12	4934.17	-2586.74	0.30	-3070.63	5129.56	13	(39)
CLOROFORMO / ACETONA	760	-1636.49	-306.67	-1346.04	-2012.80	-2483.81	1094.30	0.30	2399.34	-3327.67	11	(21)
CLOROFORMO / BENCENO	760	-417.96	149.96	-795.21	-234.99	-871.24	559.62	0.30	1489.99	-1707.82	19	(47)
CLOROFORMO / E.ACETATO	760	-2200.21	-413.96	-1833.38	-2678.73	-1603.00	-246.60	0.30	1646.07	-3229.22	18	(45)
CLOROFORMO / 2,3 DMB	760	1612.18	653.96	1190.16	2259.34	879.90	916.32	0.20	3777.09	-1806.01	9	(43)
CLOROFORMO / METANOL	760	3614.25	1752.45	2264.80	6280.77	-1607.71	7028.65	0.30	5675.66	-550.91	22	(45)
CLOROBENCENO / n-PENTANOL	760	2173.85	644.68	1573.53	2972.41	844.63	1712.67	0.47	1880.35	656.19	14	(24)
CICLOHEXANO / n-HEXANO	760	80.75	-10.33	793.79	26.67	-90.25	376.32	0.30	939.88	-690.05	16	(54)
CICLOHEXANO / 2-PROPANOL	760	6452.30	2132.71	4990.93	7029.89	-5218.86	15555.78	0.47	9143.70	814.33	17	(39)
ETANOL / AGUA	760	2972.93	553.14	6462.38	2547.21	2555.79	3664.48	0.30	-1045.56	6932.01	15	(46)
ETANOL / CICLOHEXANO	760	6618.01	-1458.50	7767.03	5425.76	7434.95	1549.08	0.47	3481.12	5470.36	19	(39)
ETANOL / n-HEPTANO	760	6711.56	-698.01	7282.46	6093.27	8018.56	1809.99	0.47	4591.44	5269.86	15	(49)
ETANOL / n-HEXANO	760	6758.29	-643.98	7255.41	6133.13	9589.23	1307.34	0.47	3985.89	7107.68	16	(42)
ETANOL / MCP	760	6874.36	-1990.30	8422.65	5283.99	9041.79	626.24	0.47	2871.77	6674.16	13	(42)
E.ACETATO / BENCENO	760	216.93	23.08	192.79	242.68	618.18	-251.80	0.30	-919.23	1318.25	17	(50)
E.ACETATO / TOLUENO	760	809.35	-95.68	746.15	735.52	1953.98	-1009.78	0.30	-1368.45	2354.05	18	(50)
METANOL / AGUA	760	1577.56	790.00	3464.27	1661.10	-3383.69	9851.82	0.30	9565.32	-2233.81	11	(46)
M.ACETATO / BENCENO	760	1010.46	-98.73	1081.22	927.36	1037.93	-156.40	0.30	-38.55	913.56	12	(47)
M.ACETATO / CICLOHEXANO	760	3704.67	-600.04	4208.78	3225.24	2990.80	1256.36	0.20	1669.40	2073.33	14	(44)
M.ACETATO / CLOROFORMO	760	-1682.76	223.96	-1925.26	-1462.20	331.73	-1812.64	0.30	-2679.43	1389.92	15	(47)
M.ACETATO / METANOL	760	2539.17	180.61	2030.16	2938.78	-644.21	3902.16	0.30	1924.31	1135.79	14	(48)
METANOL / BENCENO	760	4876.34	-313.48	2808.13	6438.79	6814.04	797.29	0.47	3138.44	4440.19	18	(48)
METANOL / E.ACETATO	760	2632.48	45.20	2551.97	2672.05	4586.26	-1244.38	0.30	1060.10	2072.45	20	(45)
n-HEPTANO / 1-BUTANOL	1445	4740.51	223.77	4152.88	5154.37	-668.17	7640.47	0.47	5512.89	1022.42	10	(41)
n-HEPTANO / TOLUENO	760	902.81	-105.19	1011.82	805.80	367.45	691.05	0.30	-793.86	1879.54	17	(27)
n-HEXANO / n-OCTANO	760	-363.10	823.53	189.28	-36.42	3021.41	-2288.38	0.20	4520.88	-3365.07	9	(23)
n-HEXANO / TERBUTANOL	760	4264.40	818.16	3533.78	5015.85	419.34	4400.41	0.47	3392.13	1361.62	24	(51)
n-HEXANO / 2-PROPANOL	760	6755.48	-1723.20	6579.25	5569.70	386.40	8420.03	0.47	6321.69	2175.83	16	(52)
2-PROPANOL / AGUA	760	4993.27	-2822.75	8000.25	3146.62	3442.82	5034.77	0.30	-1184.05	9251.30	14	(23)
2-PROPANOL / CCL4	760	4641.22	-874.43	5331.95	3974.83	5999.76	122.15	0.47	824.35	5181.20	25	(39)
TOLUENO / 1-BUTANOL	760	3388.34	316.41	3114.13	3684.56	479.13	3613.98	0.47	3189.79	868.60	16	(53)

(LC) : Los numeros entre parentesis corresponden a la Literatura Citada en (1).

T A B L A N° 4

COMPARACION ENTRE LOS VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE
PRESION Y FRACCION MOLAR DEL VAPOR A TEMPERATURA CONSTANTE, DE-
TERMINADOS EN ESTE TRABAJO .

SISTEMA BINARIO (1) / (2)	TEMPERATURA T (°C)	FRACCION MOLAR VAPOR , Y [x 1000]				PRESION P (mm de Hg)			
		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		MARGULES	
		M.R.T.L.						WILSON	M.R.T.L.
ACETONA / CLOROFORNO	25	14.7	17.5	12.2	10.7	2.0282	2.5104	3.9584	4.2480
ACETONA / METANOL	25	40.3	51.3	9.6	9.9	5.4549	8.6985	7.3753	7.2946
ACETONA / METANOL	55	4.9	4.7	4.8	4.8	4.6466	3.9479	2.7502	2.8248
ACETONA / 2-PROPANOL	55	16.6	13.7	11.3	11.4	7.6874	7.0265	11.9378	12.0241
BENCENO / n-HEXANO	55	7.0	5.2	2.7	2.8	2.6156	1.8182	2.2112	2.3288
BENCENO / n-HEXANO	60	2.7	2.3	0.5	0.7	1.2733	0.9833	1.3533	1.3724
BENCENO / n-HEPTANO	60	7.5	6.7	5.6	6.1	2.3253	1.7125	0.9987	0.7932
BENCENO / 1-CLPROPANO	35	1.9	56.5	5.7	2.7	1.0376	8.8238	3.4840	1.3924
BUTANONA / BENCENO	25	28.6	8.5	7.4	7.5	2.3131	1.9429	1.9917	2.0020
BUTANONA / n-HEPTANO	45	14.2	34.0	4.8	7.2	4.9501	12.1544	2.6064	3.4770
CICLOHEXANO / 1-CLBUTANO	35	1.7	2.2	1.2	1.2	0.1806	0.2725	0.3481	0.3425
CICLOHEXANO / 1-CLPROPANO	35	2.4	3.9	2.3	2.2	1.6890	2.5559	1.4222	1.3705
CLOROFORNO / METANOL	25	17.5	19.0	22.5	17.1	4.1253	3.7598	6.5583	4.3187
ETANOL / BENCENO	25	29.9	19.5	6.0	14.6	4.6273	2.6648	0.7442	1.4887
ETANOL / BUTANONA	25	24.6	26.6	7.8	8.0	1.5869	2.0216	1.8881	1.8987
ETANOL / TOLUENO	30	231.9	124.5	8.3	14.5	60.7092	20.6540	0.7830	1.5282
ETANOL / TOLUENO	60	43.0	28.4	2.1	5.6	27.4970	17.6183	1.3058	3.2364
METANOL / 2-PROPANOL	55	10.5	5.4	10.9	10.9	6.6834	3.7057	5.2813	5.6648
n-HEPTANO / B.ACETATO	74.7	185.3	73.0	12.2	12.3	64.2561	14.8395	8.8429	8.4556
n-HEPTANO / B.ACETATO	100	13.4	12.7	9.4	9.4	7.5933	9.0604	6.5175	6.5284
n-HEPTANO / CICLOHEXANO	60	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1435	0.2514	0.4279	0.4273
n-HEXANO / ETANOL	55	64.9	61.2	24.8	25.6	73.0249	66.1726	10.1748	10.3258
NITROMETANO / CCL4	45	25.6	24.6	5.8	8.2	14.1395	13.2275	2.4096	2.9900
1-PROPANOL / n-HEPTANO	30	123.9	91.0	11.0	20.6	19.1115	12.6026	1.3277	2.1892
1-PROPANOL / n-HEPTANO	60	37.9	27.8	7.7	12.5	19.4532	13.4690	3.9062	5.9016
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	55.22	22.3	21.1	5.0	6.7	4.9107	4.5794	1.2357	0.7345
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	75.37	18.1	16.7	4.2	6.7	9.9739	8.8923	7.0507	8.7366
2-PROPANOL / n-HEPTANO	30	81.2	52.3	19.5	29.2	9.5679	8.6488	3.2467	4.7121
2-PROPANOL / n-HEPTANO	60	38.4	29.5	14.4	19.9	22.0493	15.3442	10.8705	14.2885
2-PROPANOL / n-HEXANO	55.06	33.8	62.9	8.5	9.9	20.8508	47.9434	5.5333	6.5928

T A B L A N° 5

COMPARACION ENTRE LOS VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE LA
TEMPERATURA Y LA FRACCION MOLAR DEL VAPOR A PRESION CONSTANTE.

DESVIACION ABSOLUTA [RAIZ CUADRATICA MEDIA]

SISTEMA BINARIO (1) / (2)	P (mm Hg)	FRACCION MOLAR VAPOR, γ $\times 1000$				TEMPERATURA T ° C			
		MARGULES	VAN LAAR	WILSON	N.R.T.L.	MARGULES	VAN LAAR	WILSON	N.R.T.L.
ACETONA / AGUA	760	76.2	79.1	35.3	22.9	4.2051	4.3942	2.0553	0.8388
ACETONA / 2,3 DMB	760	23.7	22.4	17.7	15.2	0.8058	0.7055	0.5099	0.4358
ACETONA / METANOL	760	3.7	3.6	1.0	0.9	0.1085	0.1037	0.1268	0.1274
BENCENO / CICLOHEXANO	760	2.4	2.4	1.5	1.5	0.0562	0.0545	0.0685	0.0678
BENCENO / n-HEXANO	760	3.3	3.5	1.8	1.9	0.1150	0.1229	0.1261	0.1249
BENCENO / n-BUTANOL	760	29.1	22.9	5.1	5.6	1.6882	1.2974	0.2340	0.2838
BENCENO / TERBUTANOL	760	23.0	22.2	5.9	6.2	0.4531	0.4147	0.6217	0.6018
CCL4 / CICLOHEXANO	760	7.8	11.4	7.1	7.8	0.0708	0.2066	0.4349	0.4469
CLOROFORMO / ACETONA	760	8.4	9.2	7.5	7.2	0.1825	0.2143	0.4260	0.4029
CLOROFORMO / BENCENO	760	7.2	10.5	2.4	2.5	0.1862	0.2945	0.1889	0.1794
CLOROFORMO / E.ACETATO	760	3.1	3.9	2.5	2.2	0.1062	0.1017	0.2832	0.2706
CLOROFORMO / 2,3 DMB	760	18.3	12.5	4.3	4.9	0.3824	0.2311	0.4409	0.4440
CLOROFORMO / METANOL	760	20.0	18.3	11.2	8.1	0.6351	0.4873	0.3354	0.1833
CLOROFORMO / n-PENTANOL	760	14.8	15.1	7.3	7.3	0.5018	0.5152	0.4334	0.4346
CICLOHEXANO / n-HEXANO	760	4.4	5.9	2.7	2.9	0.0785	0.1579	0.2128	0.2134
CICLOHEXANO / 2-PROPANOL	760	99.4	68.5	31.5	31.9	4.9586	2.7713	0.7992	1.4338
ETANOL / AGUA	760	82.7	25.1	21.2	22.6	2.8786	1.3213	0.6948	0.7136
ETANOL / CICLOHEXANO	760	49.5	36.7	16.1	13.4	2.2104	1.5063	0.7089	0.5670
ETANOL / n-HEPTANO	760	32.7	28.6	8.5	7.7	1.7734	1.5186	0.4139	0.3742
ETANOL / n-HEXANO	760	48.8	45.9	13.0	17.1	2.1746	1.9377	0.4588	0.6764
ETANOL / MCP	760	64.9	43.5	11.6	13.8	3.1200	1.9696	0.8268	0.7951
E.ACETATO / BENCENO	760	2.3	2.4	1.5	1.5	0.0310	0.0337	0.0973	0.0980
E.ACETATO / TOLUENO	760	7.6	6.2	8.9	8.6	0.3139	0.2213	0.4006	0.3967
METANOL / AGUA	760	50.4	20.6	36.1	46.3	1.6786	1.2865	2.5033	2.9878
M.ACETATO / BENCENO	760	12.0	11.7	7.5	7.6	0.4110	0.3760	0.1729	0.1726
M.ACETATO / CICLOHEXANO	760	22.6	18.4	5.1	6.6	0.8726	0.6797	0.2513	0.2736
M.ACETATO / CLOROFORMO	760	5.1	5.7	4.4	4.3	0.1727	0.1947	0.2097	0.2017
M.ACETATO / METANOL	760	9.8	17.2	9.9	10.7	0.3462	0.6191	0.4303	0.4628
METANOL / BENCENO	760	23.6	87.7	7.4	7.1	1.0993	4.1684	0.4022	0.4007
METANOL / E.ACETATO	760	7.8	8.4	7.6	7.9	0.2882	0.3301	0.3242	0.3423
n-HEPTANO / 1-BUTANOL	1445	40.3	33.9	31.4	29.5	0.8726	0.5989	0.6720	0.6782
n-HEPTANO / TOLUENO	760	0.9	0.8	0.5	0.5	0.0417	0.0330	0.0252	0.0277
n-HEXANO / n-OCTANO	760	35.2	36.5	17.2	14.2	1.6705	2.3306	0.5856	0.2864
n-HEXANO / TERBUTANOL	760	29.9	24.7	5.4	6.2	1.1056	0.8548	0.5047	0.4738
n-HEXANO / 2-PROPANOL	760	154.7	84.4	11.8	13.4	5.8909	2.5016	1.4984	1.5936
2-PROPANOL / AGUA	760	53.9	23.6	12.4	24.2	2.2016	0.9236	0.5645	1.0515
2-PROPANOL / CCL4	760	44.4	39.1	23.0	26.1	1.1878	0.9749	0.8050	0.8220
TOLUENO / 1-BUTANOL	760	11.4	11.8	5.9	5.1	0.1982	0.1752	0.1795	0.1989

- 14 -

T A B L A N° 6

COMPARACION ENTRE LOS PARAMETROS BINARIOS REPORTADOS EN LAS
LITERATURAS CITADAS (1) Y LOS CALCULADOS EN EL PRESENTE
TRABAJO (2), PARA SISTEMAS BINARIOS ISOTERMICO E ISOBARICO.

SISTEMA BINARIO (1)-(2)	TEMPERATURA 0 PRESION ECUACION (a)	PARAMETRO BINARIO	COEFICIENTES VIRIALES	
A TEMPERATURA CONSTANTE :				
		(1)	(2)	
		A12 A21	A12 A21	
ACETONA-CLOROFORMO	25 °C WILSON (11)	0.9490	2.4712	1.0691 1.8911 Tsonopoulos(1974)
ACETONA-METANOL	55 °C VAN LAAR (12)	0.5800	0.5600	0.6442 0.6779
BENCENO-n-HEXANO	60 °C WILSON (13)	1.1404	0.4953	1.1275 0.4884
CLOROFORMO-METANOL	25 °C WILSON (21)	0.7775	0.1605	0.7951 0.1351
NITROMETANO - CCL4	45 °C VAN LAAR (2)	2.2300	1.9590	2.2823 2.1465
NITROMETANO - CCL4	45 °C WILSON (14)	0.1156	0.2879	0.1405 0.2858
n-HEXANO - ETANOL	55 °C VAN LAAR (12)	1.5700	2.5800	2.3931 2.5906
A PRESION CONSTANTE:				
		(1)	(2)	
		(Joule/mol)		
		A B A B		
ACETONA-AQUA	760 mmHg WILSON (15)	1610	6189	2016.07 5584.61 O'Connell y Prausnitz(1967)
ACETONA-METANOL	760 mmHg WILSON (15)	-617	2288	-594.73 2367.10 O'Connell y Prausnitz(1967)
	760 mmHg N.R.T.L (15)	592	1108	647.93 1069.33 O'Connell y Prausnitz(1967)
ACETONA- 2,3 DMB	760 mmHg WILSON (15)	4142	1025	4343.15 1054.53 O'Connell y Prausnitz(1967)
	760 mmHg N.R.T.L (15)	2058	2253	2098.14 1069.33 O'Connell y Prausnitz(1967)
BENCENO-CICLOHEXANO	760 mmHg WILSON (15)	714	336	678.94 370.87 O'Connell y Prausnitz(1967)
BENCENO - n-HEXANO	760 mmHg N.R.T.L (16)	1722	-484	2136.63 -672.55
BENCENO - TERBUTANOL	760 mmHg WILSON (16)	878	2952	909.39 2434.17
CLOROFORMO-BENCENO	760 mmHg N.R.T.L (15)	780	-1234	1489.99 -1707.82 O'Connell y Prausnitz(1967)
CLOROFORMO-METANOL	760 mmHg WILSON (15)	-1587	7197	-1607.71 7028.65 O'Connell y Prausnitz(1967)
	760 mmHg N.R.T.L (15)	5314	-398	5675.66 -550.91 O'Connell y Prausnitz(1967)
CLOROFORMO - E.ACETATO	760 mmHg N.R.T.L (15)	1470	-3192	1646.07 -3229.22 O'Connell y Prausnitz(1967)
CLORBENCENO-PENTANOL	760 mmHg WILSON (17)	834	1690	844.63 1712.67 Tsonopoulos(1974-75)
ETANOL-METILCICLPENTNO	760 mmHg WILSON (2)	9373	921	9041.79 626.24
	760 mmHg N.R.T.L (15)	3180	6778	2871.77 6674.16 O'Connell y Prausnitz(1967)
ETANOL-CICLOHEXANO	760 mmHg WILSON (15)	8176	1333	7434.95 1549.08 O'Connell y Prausnitz(1967)
	760 mmHg N.R.T.L (15)	3318	5856	3401.12 5470.36 O'Connell y Prausnitz(1967)
M.ACETATO-CICLOHEXANO	760 mmHg N.R.T.L (15)	1210	2228	1669.40 2077.33 O'Connell y Prausnitz(1967)
M.ACETATO-BENCENO	760 mmHg WILSON (18)	960	-100	1037.93 -156.40
n-HEPTANO-TOLUENO	760 mmHg WILSON (15)	294	756	367.45 691.09 O'Connell y Prausnitz(1967)
	760 mmHg N.R.T.L (15)	-607	1649	-793.86 1879.54 O'Connell y Prausnitz(1967)
2-PROPANOL - AGUA	760 mmHg WILSON (15)	3258	5131	3442.82 5034.77 O'Connell y Prausnitz(1967)
n-PROPANOL - AGUA	760 mmHg VAN LAAR (2)	7850	3411	7519.10 3349.35 O'Connell y Prausnitz(1967)

(a) : Los numeros entre parentesis corresponden a la Literatura Citada en el presente Trabajo.

TABLA N° 7

VALORES DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCION INFINITA PARA
SISTEMAS BINARIOS ISOTERMICO E ISOBARICO DETERMINADOS EN ESTE
TRABAJO .

SISTEMA A TEMPERATURA CONSTANTE				SISTEMA A PRESION CONSTANTE			
SISTEMA BINARIO	TEMPERATURA (°C)	ACTIVIDAD (α) A DILUCION INFINITA	COEFICIENTES	SISTEMA BINARIO	PRESION (mmHg)	ACTIVIDAD (α) A DILUCION INFINITA	COEFICIENTES
(1) / (2)	T	γ [∞] (1)	γ [∞] (2)	(1) / (2)	P	γ [∞] (1)	γ [∞] (2)
ACETONA / CLOROFORMO	25	0.433	0.493	ACETONA / AGUA	760	9.025	4.317
ACETONA / METANOL	25	2.418	2.477	ACETONA / 2,3 DMB	760	4.679	4.541
ACETONA / METANOL	55	1.887	1.921	ACETONA / METANOL	760	1.815	1.793
ACETONA / 2-PROPANOL	55	1.982	1.665	BENCENO / CICLOHEXANO	760	1.392	1.452
BENCENO / n-HEXANO	55	1.535	1.894	BENCENO / n-HEXANO	760	1.438	1.620
BENCENO / n-HEXANO	60	1.469	1.792	BENCENO / n-BUTANOL	760	2.294	4.490
BENCENO / n-HEPTANO	60	1.324	1.816	BENCENO / TERBUTANOL	760	2.266	3.023
BENCENO / 1-CLPROPANO	35	1.046	-0.881	CCL4 / CICLOHEXANO	760	1.372	0.983
BUTANONA / BENCENO	25	1.308	1.103	CLOROFORMO / ACETONA	760	0.582	0.482
BUTANONA / n-HEPTANO	45	3.635	3.816	CLOROFORMO / BENCENO	760	0.884	0.817
CICLOHEXANO / 1-CLBUTANO	35	1.436	1.569	CLOROFORMO / ACETATO	760	0.532	0.350
CICLOHEXANO / 1-CLPROPANO	35	1.614	1.431	CLOROFORMO / 2,3 DMB	760	1.472	1.855
CLOROFORMO / METANOL	25	2.892	6.534	CLOROFORMO / METANOL	760	2.475	6.224
ETANOL / BENCENO	25	11.056	4.461	CLORBENCENO / n-PENTANOL	760	1.853	2.089
ETANOL / BUTANONA	25	2.337	2.450	CICLOHEXANO / n-HEXANO	760	1.058	1.070
ETANOL / TOLUENO	30	16.078	5.482	CICLOHEXANO / 2-PROPANOL	760	2.714	28.527
ETANOL / TOLUENO	60	9.538	5.073	ETANOL / AGUA	760	6.434	2.240
METANOL / 2-PROPANOL	55	1.166	0.920	ETANOL / CICLOHEXANO	760	12.652	7.155
n-HEPTANO / B.ACETATO	74.7	1.715	2.926	ETANOL / n-HEPTANO	760	11.530	10.421
n-HEPTANO / B.ACETATO	100	1.938	1.991	ETANOL / n-HEXANO	760	25.175	8.494
n-HEPTANO / CICLOHEXANO	60	1.034	1.029	ETANOL / n-CICLOCOPENTANO	760	19.154	5.832
n-HEXANO / ETANOL	55	9.391	16.966	ACETATO / BENCENO	760	1.111	1.083
NITROMETANO / CCL4	45	12.186	7.599	ACETATO / TOLUENO	760	1.284	1.179
1-PROPANOL / n-HEPTANO	30	36.481	6.923	METANOL / AGUA	760	1.626	7.697
1-PROPANOL / n-HEPTANO	60	16.811	6.667	MACETATO / BENCENO	760	1.347	1.333
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	55.22	10.254	6.840	MACETATO / CICLOHEXANO	760	3.362	3.521
1-PROPANOL / 2,2,4 TMP	75.37	10.423	6.281	MACETATO / CLOROFORMO	760	0.456	0.582
2-PROPANOL / n-HEPTANO	30	27.020	7.373	MACETATO / METANOL	760	2.619	2.905
2-PROPANOL / n-HEPTANO	60	13.456	6.740	METANOL / BENCENO	760	8.658	6.489
2-PROPANOL / n-HEXANO	55.06	9.590	6.909	METANOL / ACETATO	760	2.823	2.636
				n-HEPTANO / n-BUTANOL	1445	2.875	7.008
				n-HEPTANO / TOLUENO	760	1.378	1.284
				n-HEXANO / n-OCTANO	760	1.023	1.095
				n-HEXANO / TERBUTANOL	760	3.095	4.834
				n-HEXANO / 2-PROPANOL	760	4.568	15.769
				2-PROPANOL / AGUA	760	12.859	2.278
				2-PROPANOL / CCL4	760	7.608	2.852
				TOLUENO / 1-BUTANOL	760	2.426	3.453

(*) : Calculado mediante la ecuacion N.R.T.L

T A B L A N° 8

COMPARACION ENTRE LOS VALORES DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD
A DILUCION INFINITA REPORTADOS EN LAS LITERATURAS CITADAS (1)
Y LOS CALCULADOS EN EL PRESENTE TRABAJO (2), PARA SISTEMAS
BINARIOS ISOTERMICO E ISOBARICO.

SISTEMA BINARIO (1) / (2)	TEMPERATURA 0 PRESSION	LITERATURA CITADA	COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCION INFINITA			
A TEMPERATURA CONSTANTE :			(1)		(2)	
			$\gamma^\infty(1)$	$\gamma^\infty(2)$	$\gamma^\infty(1)$	$\gamma^\infty(2)$
ETANOL / TOLUENO	30 °C	19	16.743	5.841	16.078	5.482
ETANOL / TOLUENO	60 °C	19	9.689	5.323	9.538	5.073
1-PROPANOL / n-HEPTANO	30 °C	19	41.223	7.637	34.481	6.923
1-PROPANOL / n-HEPTANO	60 °C	19	18.192	6.910	16.811	6.667
2-PROPANOL / n-HEPTANO	30 °C	19	31.187	8.356	27.020	7.373
2-PROPANOL / n-HEPTANO	60 °C	19	13.763	7.257	13.456	6.740
A PRESION CONSTANTE:			(1)		(2)	
			$\gamma^\infty(1)$	$\gamma^\infty(2)$	$\gamma^\infty(1)$	$\gamma^\infty(2)$
ACETONA / METANOL	760 mmHg	20	1.722	1.708	1.815	1.793
ACETONA / 2,3 DMB	760 mmHg	21	5.070	4.270	4.679	4.541
CLOROBENCENO/n-PENTANOL	760 mmHg	17	1.923	2.125	1.853	2.089
CLOROFORMO / 2,3 DMB	760 mmHg	21	1.540	1.840	1.472	1.855
CLOROFORMO / BENCENO	760 mmHg	23	0.861	0.849	0.854	0.817
CLOROFORMO / METANOL	760 mmHg	24	2.403	5.479	2.475	6.224
CLOROFORMO / ACETATO	760 mmHg	24	0.543	0.451	0.532	0.350
ETANOL / AGUA	760 mmHg	25	6.410	2.050	6.434	2.240
ETANOL / n-HEXANO	760 mmHg	12	21.720	9.104	25.175	8.494
ETANOL / n-HEPTANO	760 mmHg	26	11.588	9.875	11.530	10.421
ACETATO / BENCENO	760 mmHg	27	1.140	1.080	1.111	1.083
METANOL / AGUA	760 mmHg	25	2.310	6.920	1.626	7.697
METANOL / BENCENO	760 mmHg	22	8.347	6.168	8.658	6.489
ACETATO / CLOROFORMO	760 mmHg	23	0.532	0.650	0.456	0.582
ACETATO / BENCENO	760 mmHg	25	1.335	1.267	1.347	1.333

En los 30 sistemas binarios a temperatura constante presentados en la Tabla No. 4, se obtuvo el siguiente rango de desviación cuadrática media para los valores calculados de la fracción molar del vapor y la presión de burbujeo:

RANGO DE DESVIACIÓN (R. M. S)					
Ecuación	Número de Sistemas Binarios	R.M.S en la Fracción Molar, Y	Número de Sistemas Binarios	R.M.S en la Presión P(mmHg)	
MARGULES	16	Y < 0.02	6	P < 2	
	14	Y > 0.02	9	2 < P < 5	
VAN LAAR	16	Y < 0.02	6	P < 2	
	14	Y > 0.02	8	2 < P < 5	
WILSON	28	Y < 0.02	12	P < 2	
	2	Y > 0.02	8	2 < P < 5	
N.R.T.L	28	Y < 0.02	12	P < 2	
	2	Y > 0.02	8	2 < P < 5	
			10	P > 5	

En este cuadro se muestra que 16 de los 30 sistemas binarios isotérmicos tratados con las ecuaciones de Margules y Van Laar presentan una desviación cuadrática media menor de 0.02 en el cálculo molar del vapor.

Estos sistemas poseen la característica que uno de los componentes que constituyen la mezcla binaria es ligeramente polar. Para estos sistemas también se observa que el R.M.S. en el cálculo de la presión es menor de 2 mmHg. Los 14 sistemas binarios restantes en su mayoría están formados por un componente con un alto valor del momento dipolar, obteniéndose desviaciones (R.M.S) mayores de 2 mmHg para la presión y de 0.02 para la fracción molar del vapor.

Para las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L, 28 sistemas binarios de los 30 estudiados presentan una desviación menor de 0.02 en el cálculo de la fracción molar del vapor, con excepción de los sistemas cloroformo-metanol y n_hexano-metanol, donde uno de los componentes posee un valor apreciable del momento dipolar. Sin embargo, la desviación en la fracción molar es menor que 0.025; siendo la desviación en el cálculo de presión de burbujeo menor de 2 mmHg para 12 de los 30 sistemas binarios presentados. Por otro lado, la desviación para la presión está generalmente en el orden de 5 mmHg, excepto los sistemas binarios acetona-2_propanol, n_hexano-etanol y 2_propanol-n_heptano, que poseen una R.M.S no mayor de 12 mmHg.

En los 38 sistemas binarios a presión constante mostrados en la Tabla No. 5, se obtuvo el siguiente rango de desviación cuadrática media para los valores calculados de la fracción molar del vapor y la temperatura de burbujeo:

RANGO DE DESVIACIÓN (R. M. S)					
Ecuación	Número de Sistemas Binarios	Fracción Molar, Y	Número de Sistemas Binarios	R.M.S en la Temperatura T(° C)	
MARGULES	19	Y < 0.02	5	T < 0.1	
	19	Y > 0.02	19	0.1 < T < 1	
VAN LAAR	20	Y < 0.02	3	T < 0.1	
	18	Y > 0.02	21	0.1 < T < 1	
WILSON	32	Y < 0.02	3	T < 0.1	
	6	Y > 0.02	32	0.1 < T < 1	
N.R.T.L	30	Y < 0.02	3	T < 0.1	
	8	Y > 0.02	32	0.1 < T < 1	
			3	T > 1	

Con frecuencia a este cuadro se destaca que 19 de los 38 sistemas binarios isobáricos, a los cuales se aplicó la ecuación de Margules para correlacionar los datos de equilibrio, presentan una desviación menor de 0.02 en el cálculo de la fracción molar del vapor; y además 5 de los 38 sistemas binarios poseen una desviación menor de 0.1 °C para la temperatura. Asimismo los sistemas binarios restantes, constituidos por un componente ligeramente polar, tienen desviaciones en su mayoría por debajo de 0.025 en la fracción molar, y una desviación no mayor de 5 °C en la temperatura. Sin embargo, la desviación en la fracción molar calculado es mayor en los sistemas binarios, en los cuales uno de los componentes es polar, con un alto valor de momento dipolar; por ejemplo: en los sistemas acetona-agua, acetona - 2,3-DMB, benceno - 1_butanol, benceno-tert_butanol, cloroformo-metanol, ciclohexano - 2_propanol, etanol - agua, metanol - agua y n_hexano - 2_propanol. Análogamente, lo mismo podemos mencionar en relación a los sistemas binarios donde se aplicó la ecuación de Van Laar, donde la mayoría de los sistemas binarios son los mismos que los mencionados en la ecuación de Margules.

Aproximadamente en 30 de los 38 sistemas binarios a presión constante en los cuales se utilizaron las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L, se obtuvo una desviación menor de 0.02 en el cálculo de la fracción molar, con excepción de los sistemas binarios acetona-agua, metanol-agua, ciclohexano-2_propanol y n-hexano-2_propanol, los cuales contienen componentes polares. Todos estos sistemas binarios presentan una desviación por debajo de 2 °C en el cálculo la temperatura de burbujeo, y en general la desviación en la mayoría de los sistemas está por debajo de 0.5°C.

De lo discutido anteriormente se concluye que las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L son las más apropiadas de estas ecuaciones para correlacionar datos de equilibrio vapor-líquido para los sistemas estudiados. Es conveniente destacar que para algunos de los sistemas binarios isotérmico e isobárico estudiados, las ecuaciones de Margules y Van Laar dan valores de R.M.S para la presión o temperatura de burbujeo y fracción molar vapor que son menores o muy similares a las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L, tal como lo muestra el siguiente cuadro comparativo:

SISTEMA BINARIO (1)- (2)	TEMPERATURA 0 PRESIÓN	COEFICIENTES DE ACTIVIDAD			
		MARGULES	VAN LAAR	WILSON	N.R.T.L.

A TEMPERATURA CONSTANTE:

ACETONA - CLOROFORMO	25 °C	X	X	X	X
ACETONA - 2-PROPANOL	55 °C		X		
BENCENO - 1-CLOROPROPANO	35 °C	X			
BENCENO - α -HEXANO	60 °C		X		
BUTANONA - BENCENO	25 °C		X	X	X
CICLOHEXANO - 1-CLOROBUTANO	45 °C	X			
METANOL - 2-PROPANOL	55 °C		X		
α -HEPTANO - CICLOHEXANO	60 °C	X	X	X	X

Todos los demás sistemas binarios estudiados en este trabajo.

A PRESIÓN CONSTANTE:

BENCENO - CICLOHEXANO	760 mmHg	X	X	X	X
BENCENO - α -HEXANO	760 mmHg	X	X	X	X
CCl ₄ - CICLOHEXANO	760 mmHg	X			
CLOROFORMO - ACETONA	760 mmHg	X	X	X	X
CLOROFORMO - E ACETATO	760 mmHg	X	X	X	X
CICLOHEXANO - α -HEXANO	760 mmHg	X	X	X	X
E ACETATO - METANOL	760 mmHg	X	X	X	X
METANOL - E ACETATO	760 mmHg	X	X	X	X

Todos los demás sistemas binarios estudiados en este trabajo.

X : Ecuación que correlacionan los coeficientes de actividad que mejor ajusta los datos experimentales.

Es importante mencionar que muchos autores al analizar datos de equilibrio a presión constante no consideran la variación con la temperatura de los parámetros adimensionales A₁₂ y A₂₁ en las ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson, y T₁₂ y T₂₁ en la correlación de N.R.T.L. Sin embargo en este trabajo para los sistemas binarios estudiados a presión constante se consideró el efecto de la temperatura en dichos parámetros. El cálculo de los valores de estos parámetros adimensionales en función de la temperatura se muestran en la literatura citada (1) para algunos de los sistemas binarios isobárico.

A partir de los parámetros binarios de las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L., se desarrollaron programas de computación para predecir datos de equilibrio vapor-líquido de sistemas binarios, en el rango de X=0, Y=0 a X=1, Y=1. En el apéndice de la literatura citada (1) se presentan las tablas y diagramas de los datos experimentales

y de los resultados obtenidos para algunos de los 68 sistemas binarios a temperatura o presión constante. En los diagramas de equilibrio X-Y y X-T o X-P, estos datos de equilibrio están representados en función de la composición del componente más liviano (i), es decir, para el diagrama X-Y la abcisa corresponde a la fracción molar del componente en el líquido i, X(i) y la ordenada corresponde a la fracción molar del componente i en el vapor.

En dichas representaciones gráficas se muestran solamente valores de X(1) e Y(1) calculados mediante la correlación de N.R.T.L y los datos experimentales reportados en la literatura. Generalmente, para la mayoría de los sistemas binarios estudiados en este trabajo, la representación gráfica de los datos de equilibrio calculados y los experimentales coinciden en forma satisfactoria, por lo tanto, la ecuación de N.R.T.L es cuantitativamente aceptable, para correlacionar datos de equilibrio binarios.

También se observó que para los sistemas binarios: acetona-cloroformo, acetona-2_propanol, 2_butanona-benceno, cloroformo-metanol, etanol-benceno y 2_propanol-n_hexano a temperatura constante, y para los sistemas acetona-agua, benceno-terbutanol, 2_propanol-agua, cloroformo-metanol, ciclohexano-2_propanol, etanol-agua, etanol-MCP, metanol-agua, n_heptano-1_butanol, n_hexano-2_propanol y 2_propanol-CCl₄ a presión constante, algunos de los puntos experimentales no se ajustan a la representación gráfica X-Y calculada en este trabajo. Tal como se mencionó anteriormente, esto puede deberse a que uno o los dos componentes son altamente polar.

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultado de la correlación y predicción de los datos de equilibrio isotérmico e isobárico, estudiados en este trabajo se concluye lo siguiente:

Los valores de los parámetros binarios A y B de las ecuaciones de Van Laar, Wilson y N.R.T.L obtenidas en este trabajo son similares a los valores reportados en la literatura, cuando estos parámetros son evaluados a las mismas consideraciones establecidas en este trabajo.

En general para todos los sistemas binarios se observó que la desviación cuadrática media en los valores de la presión o temperatura de burbujeo y composición molar del vapor es menor cuando se utilizan las ecuaciones de Wilson y N.R.T.L. Sin embargo, para algunos sistemas las ecuaciones más sencillas de Van Laar y Margules se ajustaban satisfactoriamente a los datos experimentales.

En la mayoría de los sistemas binarios isotérmico e isobárico estudiados en este trabajo, se obtuvieron valores de la desviación cuadrática media (R.M.S) en el orden de 0.015 para la composición molar vapor Y(i), 1°C para la temperatura y 2 mm Hg para la presión. Pero para algunos de los sistemas binarios estudiados con componentes altamente polares, presentaron una mayor desviación cuadrática media en el cálculo del punto de burbuja.

LISTA DE SIMBOLOS

A , B	: Parámetros binarios en las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y N.R.T.L.
A ₁₂ , A ₂₁	: Parámetros adimensionales en las ecuaciones de Margules. Van Laar y Wilson.
B _{ij}	: Segundo coeficiente virial.
d	: Denota variación infinitesimal de una propiedad de estado.
EXP	: Término exponencial.

F_{OBJ} : Función objetivo, Ec. [14].

G^E : Energía libre de Gibbs en exceso.

Ln_{np} : Operador logarítmico natural (base e)
: Número de datos de equilibrio experimentales.

P : Presión de la mezcla

P_{Vi} : Presión de vapor del componente i.

R : Constantes Universal de los gases.

R.M.S. : Desviación cuadrática media.

T : Temperatura de la mezcla

V^L(i) o V^L_i: Volumen molar del componente i puro en la fase líquida.

V_{exp} y V_{cal}: Valores experimentales y calculados de las variables estudiadas.

X(i) o X_i : Fracción molar del componente i en la fase líquida.

Y(i) o Y_i : Fracción molar del componente i en la fase gaseosa.

Ø_i : Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase gaseosa a la presión y temperatura de la mezcla.

Ø_{Si} : Coeficiente de fugacidad del componente i puro a su presión de saturación y temperatura de la mezcla.

γ(i) o γ_i : Coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida.

γ[∞](i) : Coeficiente de actividad a dilución infinita del componente i.

τ₁₂ y τ₂₁ : Parámetros de la ecuación N.R.T.L. Ecs. [12] y [13]

α : Parámetro de la ecuación N.R.T.L., Ecs. [10] y [11].

Σ : Operador de suma acumulativa.

∫ : Operador integral.

LITERATURA CITADA

- [1] VILLALOBOS, D.F.: "Correlación y Predicción de Datos de Equilibrio Vapor-Líquido de Sistemas Binarios". Tesis de Magister, Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, División de Postgrado, 1988.

- [2] PRAUSNITZ, J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- [3] REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. and SHERWOOD, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1977.
- [4] PRAUSNITZ, J.M.; ANDERSON, T.F. and GREN, E.A.: "Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1980.
- [5] TSONOPOULOS, C.: "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients", AIChE J., Vol. 20, Nº 2, 1974, pp 263-272.
- [6] TSONOPOULOS, C.: "Second Virial Coefficients of Polar Haloalkanes", AIChE J., Vol. 21, Nº 4, 1975, pp 827-829.
- [7] PERRY, R.H.; GREEN, D.W. and WALONEY, J.O.: "Perry's Chemical Engineers Handbook", Sixth Edition Mc Graw-Hill Book Co. 1984.
- [8] RISDON W.; HANKINSON and THOMSON, GEORGE H.: "A New Correlation for Saturated Densities of Liquid and Their Mixtures". AIChE J., Vol. 25, Nº 4, 1979, pp 653-663.
- [9] HENLEY, E.J. and SEADER, J.D.: "Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering", Jhon Wiley & Sons, Inc. New York, 1981.
- [10] ARRIETA, I.: "Implementación y Uso en un Microcomputador del Método de Rosenbrock con la Modificación de Davies, Swann y Campey". Trabajo de Ascenso, Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química, 1987.
- [11] TAMIR, A.; APELBLAT, A. and WAGNER, M.: "An Evaluation of Thermodynamic Analyses of the Vapor-Liquid Equilibria in the Ternary System Acetone-Chloroform-Methanol and Its Binaries". Fluid Phase Equilibria, Vol. 6, 1981, pp. 113-139.
- [12] STANLEY I.; SANDLER: "Termodinámica en la Ingeniería Química". Nueva Editorial Interamericana S.A., 1981.
- [13] SAEZ, C.; COMPOSTIZO, A.; RUBIO, R.G.; CRESPO, A. and DIAZ PEÑA, M.: "P-T-X-Y Data of Benzene + n-Hexane and Cyclohexane + n-Heptane Systems". Fluid Phase Equilibria, Vol. 24, 1985, pp. 241-258.
- [14] ORYE, R.V. and PRAUSNITZ, J.M.: "Multicomponent Equilibria with the Wilson Equation". Ind. Eng. Chem., Vol. 57, No. 5, 1965, pp. 19-26.
- [15] NAGATA, I.: "Prediction Accuracy of Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium Data From Binary Parameters". Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 6, No. 6, 1967, pp. 18-30.
- [16] GOVINDASWAMY, S.; ANDIAPPAN, A.N. and LAKSHMANAN, S.: "Vapor-Liquid Equilibria of the Binary and Ternary Systems Containing -Hexane-Benzene-Tert Butyl Alcohol at 760 mm Hg Pressure". J. Chem. Eng. Data, Vol. 22, Nº 3, 1977, pp. 264-269.
- [17] RAO, V.K., RAVIPRASAD, A. and CHIRANJIVI, C.: "Measurement, Correlation and Estimation of Binary Vapor-Liquid Equilibria for Alcohol-Chlorobenzene Systems". Fluid Phase Equilibria, Vol. 7, 1981, pp. 29-39.
- [18] HOLMES, M.J.; VAN WINKEL, M.: "Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria for Binary Data". Ind. Eng. Chem., Vol. 62, Nº 1, 1970, pp. 21-31.
- [19] VAN NESS, H.C.; SOCZEK, C.A.; PELOQUIN, G. and MACHADO, R.L.: "Thermodynamic Excess Properties of Three Alcohol-Hydrocarbon Systems". J. Chem. Eng. Data, Vol. 12, Nº 2, 1967, pp. 217-224.
- [20] OCHI, K., BENJAMIN, C. and LU, Y.: "Determination and Correlation of Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data". Fluid Phase Equilibria, Vol. 1, 1978, pp. 185-200.
- [21] MC CONNELL, C.G. and MATTHEW, VAN WINKLE: "Vapor-Liquid Equilibria in the Acetone - 2,3 Dimethylbutane and Chloroform - 2,3 Dimethylbutane Systems". J. Chem. Eng. Data, Vol. 12, Nº 3, 1967, pp. 430-432.
- [22] NAGATA, I.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary Systems Methanol-Benzene and Methyl Acetate-Methanol". J. Chem. Eng. Data, Vol. 14, Nº 4, 1969, pp. 418-420.
- [23] NAGATA, I.: "Vapor-Liquid Equilibrium at Atmospheric Pressure for the Ternary System, Methyl Acetate-Chloroform Benzene". J. Chem. Eng. Data, Vol. 8, Nº 3, 1962, pp. 360-366.
- [24] NAGATA, I.: "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Chloroform-Methanol-Ethyl Acetate". J. Chem. Eng. Data, Vol. 7, Nº 3, 1962, pp. 367-373.
- [25] PER, DALAGER: "Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems of Water Methanol and Ethanol at Extreme Dilution of the alcohols". J. Chem. Eng. Data, Vol. 14, Nº 3, 1969, pp. 298-301.
- [26] VAN NESS, H.C.; SOCZEK, C.A. and KOCHAR, N.K.: "Thermodynamic Excess Properties for Ethanol-n-Heptane". J. Chem. Eng. Data, Vol. 12, Nº 3, 1967, pp. 346-351.
- [27] CARR, A.D. and KROPHOLLER, H.W.: "Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure". J. Chem. Eng. Data, Vol. 7, Nº 1, 1962, pp. 26-28.
- [28] RENON, H. and PRAUSNITZ, J.M.: "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures". AIChE J., Vol. 14, Nº 1, 1968, pp. 135-144.

Recibido el 11 de marzo de 1988