

## Evaluación de Propiedades Físicas

FACULTAD DE INGENIERÍA  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

### TRABAJO PRÁCTICO Primer cuatrimestre 2020

GRUPO N°: 

1	1
---	---

B	A	C	A		V	I	L	L	A	R		X	I	M	E	N	A			9	3	2	0	8	
APELLIDO y NOMBRES																				PADRÓN					NOT A
C	A	P	R	A		F	R	A	N	C	O		D	A	N	I	E	L		9	9	6	4	2	
APELLIDO y NOMBRES																				PADRÓN					NOT A
E	S	P	E	R	O	N		R	A	M	I	R	O							9	9	1	6	4	
APELLIDO y NOMBRES																				PADRÓN					NOT A

	Fecha	Calificación <sup>1</sup>	Observaciones/Correcciones	Firma
Primera Entrega		A - Rev - NA		
Segunda Entrega		A - Rev - NA		
Calificación Final				

<sup>1</sup> A: Aprobado, Rev: Revisión, NA: No Aprobado.

**Índice.**

NOTACIÓN.....	página 4.
EJERCICIO 1.....	página 5.
Introducción 1.1.....	página 5.
Planteo y resolución del problema 1.1.....	página 7.
Resultados y discusión 1.1.....	página 11.
Conclusiones 1.1.....	página 24.
Introducción 1.2.....	página 25.
Planteo y resolución del problema 1.2.....	página 26.
Resultados y discusión 1.2.....	página 28.
Conclusiones 1.2.....	página 36.
Introducción 1.3.....	página 37.
Planteo y resolución del problema 1.3.....	página 38.
Resultados y discusión 1.3.....	página 39.
Conclusiones 1.3.....	página 42.
EJERCICIO 2.....	página 42.
Introducción 2.1.....	página 43.
Planteo y resolución del problema 2.1.....	página 44.
Resultados y discusión 2.1.....	página 45.
Conclusiones 2.1.....	página 45.
Introducción 2.2.....	página 46.
Planteo y resolución del problema 2.2.....	página 46.
Resultados y discusión 2.2.....	página 47.
Conclusiones 2.2.....	página 47.
Introducción 2.3.....	página 48.
Planteo y resolución del problema 2.3.....	página 49.
Resultados y discusión 2.3.....	página 50.
Conclusiones 2.3.....	página 51.
Introducción 2.4.....	página 50.
Planteo y resolución del problema 2.4.....	página 51.
Resultados y discusión 2.4.....	página 51.

Conclusiones 2.4.....	página 51.
Introducción 2.5.....	página 52.
Planteo y resolución del problema 2.5.....	página 52.
Resultados y discusión 2.5.....	página 53.
Conclusiones 2.5.....	página 54.
REFERENCIAS.....	página 55.
APÉNDICE.....	página 56.

**Notación.****Símbolos latinos.**

$a, b$	Parámetros de la ecuación de Van der Waals
$P$	Presión [MPa]
$T$	Temperatura absoluta (K)
$Z$	Factor de compresibilidad
$A, B, C, D$	Parámetros de la ecuación de Margules
$A_{12}, A_{21}$	Parámetros de la ecuación de van Laar
$b_{12}, b_{21}, \alpha_{12}, \alpha_{21}$	Parámetros de la ecuación de NRTL
$x / y$	Fracción molar de un componente en el líquido / vapor
$POY$	Factor de corrección de Poynting
$g, h, s, u$	Energía libre de Gibbs, entalpía, entropía y energía interna (molares)
$W$	Potencia
$n$	Caudal molar

**Símbolos griegos.**

$\omega$	Factor acéntrico
$\gamma$	Coefficiente de actividad
$\tau_{12}, \tau_{21}$	Parámetros de la ecuación de NRTL
$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	Parámetros de la ecuación de Wilson
$\phi(r)$	Función de Potencial de interacción entre 2 moléculas

## 1. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR A BAJAS PRESIONES

### Introducción 1.1.

Para los sistemas binarios etanol-benceno, pentano-propanal, acetona-hexano y 1,2-dicloroetano-heptano se obtendrán los valores experimentales de los coeficientes de actividad por medio de la ecuación de Raoult modificada, haciendo las suposiciones de que la fase vapor se considera gas ideal ya que la mezcla se encuentra a bajas presiones y además se tomará a la variable  $POY_i = 1$  porque las presiones trabajadas son similares a las presiones de saturación de cada componente y porque el volumen específico del líquido saturado es muy chico. Así mismo se analizará la consistencia termodinámica de los datos obtenidos experimentalmente y se utilizarán distintos modelos: modelo de Margules de una y dos constantes, modelo de Wilson, modelo de Van Laar y el modelo de NRTL para realizar la correlación de los datos obtenidos ajustando los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ), la presión de burbuja ( $P_{\text{BURBUJA}}$ ), y la energía libre de Gibbs de exceso ( $g^E$ ). Se obtendrá para esto los distintos parámetros de cada ecuación que mejor correlacionan los datos obtenidos. Por último, se utilizarán los distintos modelos para elaborar los gráficos  $P - x - y$  y  $\ln(\gamma_k) - x_k$ .

A continuación, se presentarán las distintas tablas con los valores que se midieron para cada sistema binario.

Sistema 1: Etanol (1) – Benceno (2) a 318.15 K.

x1	y1	P (kPa)
0.0000	0.0000	29.39
0.0374	0.1965	36.13
0.0972	0.2895	39.53
0.2183	0.3370	40.88
0.3141	0.3625	41.24
0.4150	0.3842	41.28
0.5199	0.4065	41.00
0.5284	0.4102	40.93
0.6155	0.4343	40.28
0.7087	0.4751	38.91
0.8102	0.5456	36.15
0.9193	0.7078	30.36
0.9591	0.8201	27.11
1.0000	1.0000	23.21

**Tabla 1:** Mediciones realizadas del sistema Etanol (1) – Benceno (2) a T cte.

Sistema 2: Pentano (1) – Propanal (2) a 313.15 K.

x1	y1	P(kPa)
0.0000	0.0000	76.9
0.5003	0.2121	93.98
0.1014	0.3452	106.4
0.1647	0.4288	116.2
0.2212	0.4685	121.7
0.3019	0.5281	127.6
0.3476	0.5539	129.5
0.4082	0.5686	132.0
0.4463	0.5877	133.5
0.5031	0.6146	134.9
0.5601	0.6311	135.7
0.6812	0.6827	136.4
0.7597	0.7293	135.7
0.8333	0.7669	133.5
0.9180	0.8452	128.1
1.0000	1.0000	115.4

**Tabla 2:** Mediciones realizadas del sistema Pentano (1) – Propanal (2) a T cte.

Sistema 3: Acetona (1) – Hexano (2) a 318.15 K.

x1	y1	P(kPa)
0.0000	0.0000	45.25
0.0651	0.2828	59.28
0.1592	0.4442	72.77
0.2549	0.5163	78.69
0.3478	0.5560	82.30
0.4429	0.5866	84.34
0.5210	0.6068	85.27
0.5907	0.6258	84.50
0.6202	0.6339	84.94
0.7168	0.6662	84.13
0.7923	0.7034	83.70
0.8022	0.7292	83.10
0.8692	0.7583	80.45
0.9288	0.8255	77.75
0.9658	0.9003	72.43
1.0000	1.0000	67.33

**Tabla 3:** Mediciones realizadas del sistema Acetona (1) – Hexano (2) a T cte.

Sistema 4: 1,2-dicloroetano (1) – heptano (2) a 343.15 K.

x1	y1	P(kPa)
0.0000	0.0000	40.38
0.0911	0.2485	49.68
0.1979	0.4174	57.23
0.2867	0.5052	62.19
0.3674	0.5590	65.57
0.4467	0.6078	67.91
0.5044	0.6535	69.42
0.5733	0.6646	70.09
0.6578	0.7089	71.12
0.7644	0.7696	71.54
0.8132	0.7877	71.43
0.8603	0.8201	70.78
0.8903	0.8458	69.89
0.9332	0.8900	68.68
0.9572	0.9253	67.35
0.9812	0.9537	66.40
1.0000	1.0000	64.85

**Tabla 4:** Mediciones realizadas del sistema 1,2-dicloroetano (1) – heptano (2) a T cte.**Planteo y resolución del problema 1.1.**

Para cada uno de los sistemas se calcularon los valores de los coeficientes de actividad para cada presión utilizando la ecuación de Raoult modificada:

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P \quad (1)$$

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (2)$$

Para esto se armó una función en Matlab (ver Apéndice A) que calculó los coeficientes de actividad utilizando la fórmula (2), exceptuando los casos a dilución infinita, en tales casos se ajustó haciendo una extrapolación lineal.

La verificación de la consistencia termodinámica de los datos experimentales medidos se realizó con el test integral, cuya demostración es la siguiente:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2) \quad (3)$$

$$\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial x_1} = \ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2) + x_1 \frac{d \ln(\gamma_1)}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln(\gamma_2)}{d x_1} \quad (4)$$

Considerando  $T$  y  $P$  constantes se tiene que la consistencia termodinámica es  $\sum x_i \overline{M}_i = 0$ . Aunque en el problema la presión no es constante, se considera esta ecuación como válida teniendo en cuenta que esta aproximación puede inferir en el error del resultado.

Como  $\ln(\gamma_i) = (\overline{g}_i^E)/RT$  se tiene que la última ecuación queda de la forma:

$$\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial x_1} = \ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2) \quad (5)$$

Integrando ambos miembros, se obtiene el test integral:

$$\int_0^1 d\left(\frac{g^E}{RT}\right) = \int_0^1 (\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)) dx_1 = 0 \quad (6)$$

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1) dx_1 - \int_0^1 \ln(\gamma_2) dx_1 = 0 \quad (7)$$

Se procedió a calcular las integrales como el área encerrada debajo de la curva entre 0 y 1, para lo cual se utilizó la aproximación del Método de los Trapecios que se hizo en Matlab (ver Apéndice A). Finalmente, para el test integral, se restaron las áreas.

Los modelos que se utilizaron para la correlación de datos son:

Margules de una constante:

$$g^E = A x_1 x_2 \quad (8)$$



$$RT \ln(\gamma_1) = A x_2^2 \quad (9)$$

$$RT \ln(\gamma_2) = A x_1^2 \quad (10)$$

Margules de dos constantes:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \quad (11)$$

$$RT \ln(\gamma_1) = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad (12)$$

$$RT \ln(\gamma_2) = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3 \quad (13)$$

Wilson:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \quad (14)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (15)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (16)$$

Van Laar:

$$g^E = \frac{A_{12} x_1 x_2}{x_1 \left( \frac{A_{12}}{A_{21}} \right) + x_2} \quad (17)$$

$$RT \ln(\gamma_1) = A_{12} \left( 1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} \right)^{-2} \quad (18)$$

$$RT \ln(\gamma_2) = A_{21} \left( 1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} \right)^{-2} \quad (19)$$

NRTL:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (20)$$

siendo  $\tau_{12} = b_{12}/RT$  ;  $\tau_{21} = b_{21}/RT$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \quad (21)$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{21} \tau_{21} \quad (22)$$

Generalmente  $\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (23)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (24)$$

Para obtener los parámetros que mejor correlacionan los coeficientes de actividad de la mezcla con las condiciones experimentales, se armó una función en Matlab para cada modelo (ver en Apéndice A) con el fin de hallar los valores de las constantes que hicieran mínimo el error entre los coeficientes de actividad hallados a partir de los datos experimentales y los calculado con el modelo. La misma se hizo con un ajuste cuadrático.

De forma análoga, se armó una función para cada modelo para obtener los parámetros que mejor correlacionan la presión de burbuja del sistema con las condiciones experimentales, buscando que el error cuadrático entre la presión experimental y la calculada sea mínimo. En este caso, para calcular  $P_{BURBUJA}$  se utilizó la ley de Raoult modificada a partir de la ecuación (1), se tiene:

$$P_{BURBUJA} = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (25)$$

Así mismo se hizo una función para correlacionar la  $g^E$ , se utilizó para esto las primeras ecuaciones de cada modelo que se mostraron anteriormente.

Finalmente nuestro programa, mediante un ciclo iterativo, elabora los gráficos pedidos para los distintos modelos.

### **Resultados y discusión 1.1.**

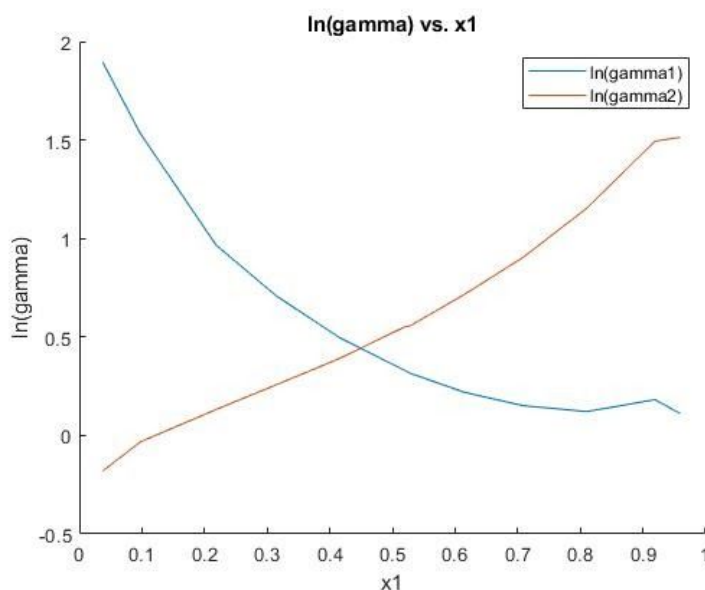
Se calcularon los coeficientes de actividad con los datos experimentales, para eso se creó una función en Matlab que lo calculara como se explicó en el planteo y resolución del problema, a continuación, se presentan los resultados para todos los sistemas en una tabla:

Etanol - Benceno		Pentano - Propanal		Acetona - Hexano		1,2-Dicloroetano - Heptano	
$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$
10.12	1.000	3.850	1.000	4.384	1.000	2.284	1.000
8.179	1.026	0.3452	1.927	3.825	1.004	2.089	1.017
5.073	1.059	3.140	1.009	3.016	1.063	1.861	1.029
2.719	1.180	2.622	1.034	2.367	1.128	1.689	1.068
2.051	1.304	2.234	1.080	1.954	1.238	1.538	1.132
1.647	1.479	1.933	1.121	1.659	1.383	1.425	1.192
1.381	1.725	1.788	1.151	1.475	1.546	1.387	1.202
1.369	1.742	1.593	1.251	1.329	1.707	1.252	1.364
1.225	2.016	1.524	1.293	1.289	1.809	1.181	1.498
1.124	2.386	1.428	1.361	1.161	2.191	1.110	1.732
1.049	2.945	1.325	1.479	1.103	2.641	1.067	2.010
1.007	3.740	1.184	1.764	1.121	2.514	1.040	2.257
0.999	4.057	1.129	1.987	1.042	3.285	1.023	2.432
1.000	4.383	1.065	2.428	1.026	4.211	1.010	2.800
		1.022	3.145	1.003	4.666	1.003	2.911
		1.000	3.840	1.000	5.087	0.9952	4.049
						1.000	4.941

**Tabla 5:** Coeficientes de actividad experimentales para cada sistema.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la verificación de la consistencia termodinámica de los datos experimentales obtenidos:

Sistema 1: Etanol (1) – Benceno (2) a 318.15 K.

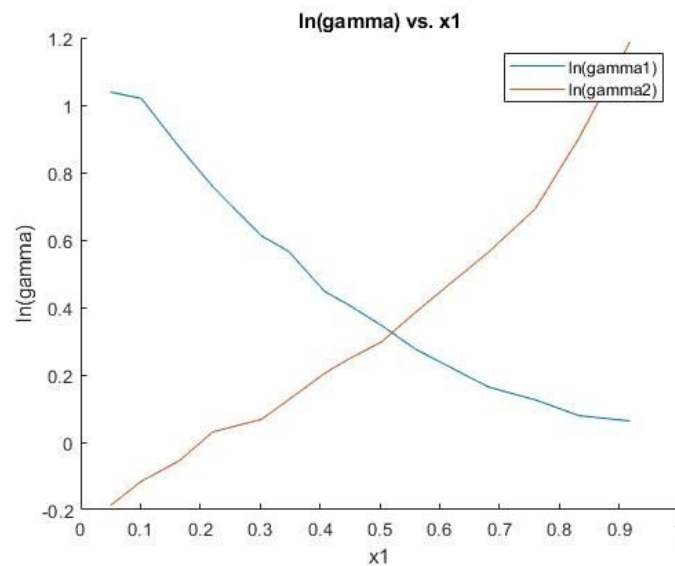


**Gráfico 1:** Resultados para el logaritmo del coeficiente de actividad de cada componente en función de las composiciones utilizando los datos experimentales para el sistema Etanol – Benceno.

Resultado: Datos inconsistentes.

Error absoluto = 0.1812

Sistema 2: Pentano (1) – Propanal (2) a 313.15 K.

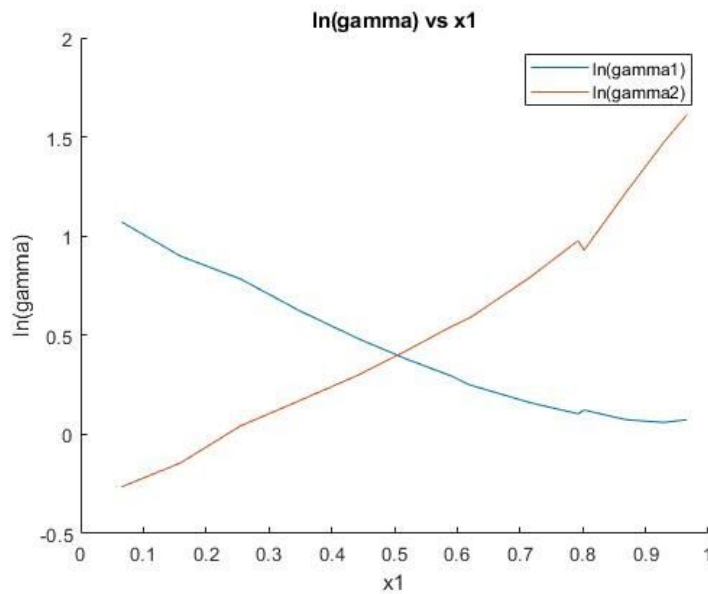


**Gráfico 2:** Resultados para el logaritmo del coeficiente de actividad de cada componente en función de las composiciones utilizando los datos experimentales para el sistema pentano - propanal.

Resultado: Datos inconsistentes.

Error absoluto = 0.1088

Sistema 3: Acetona (1) – Hexano (2) a 318.15 K.

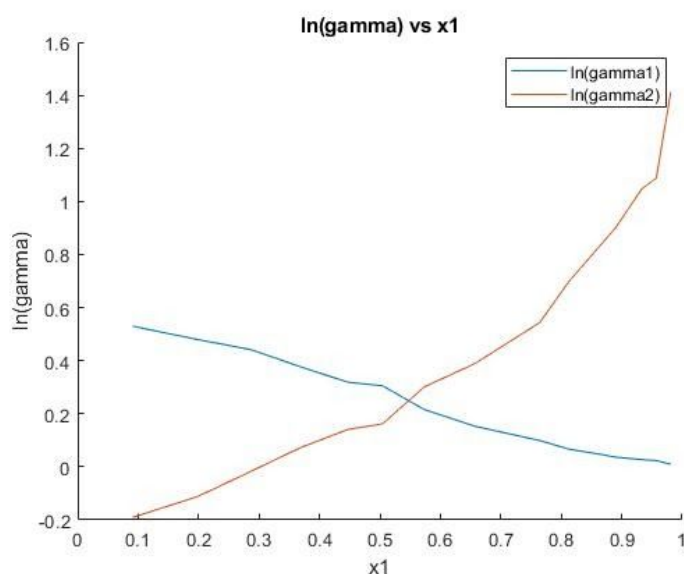


**Gráfico 3:** Resultados para el logaritmo del coeficiente de actividad de cada componente en función de las composiciones utilizando los datos experimentales para el sistema acetona - hexano.

Resultado: Datos inconsistentes.

Error absoluto = 0.1264

Sistema 4: 1,2-dicloroetano (1) – heptano (2) a 343.15 K.



**Gráfico 4:** Resultados para el logaritmo del coeficiente de actividad de cada componente en función de las composiciones utilizando los datos experimentales para el sistema 1,2-dicloroetano - heptano.

Resultado: Datos inconsistentes.

Error absoluto = 0.1572

En todos los casos, el test de consistencia integral nos indica que los datos experimentales no son consistentes, esto puede deberse a que no se empleó un modelo adecuado o que los límites de consistencia fijados no son admisibles desde la perspectiva de la aplicabilidad a estos procesos.

Al aproximar una cuenta analítica con un método numérico (Método de los Trapecios) se obtienen errores por truncamiento y por redondeo, los cuales se notan en el resultado final de la integral. También debe tenerse en cuenta que para el desarrollo de la expresión del test integral, se toma como constante la presión y como se mencionó anteriormente, esta aproximación pudo haber influido en el error del resultado final.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los parámetros que mejor correlacionan los coeficientes de actividad obtenidos y además se muestran los errores cuadráticos de cada modelo:

Sistema 1: Etanol (1) – Benceno (2) a 318.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	4944	4842	-1187	6223	3753	2133	5130	0.5080	0.124	0.5201
Error cuadrático	10.88	0.8551		0.3659		0.0218			0.0197	

**Tabla 6:** Parámetros que mejor correlacionan los  $\gamma$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema etanol - benceno.

Sistema 2: Pentano (1) – Propanal (2) a 313.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	3527	3514	-73.15	3591	3440	2283	2345	0.5775	0.4227	0.4417
Error cuadrático	0.1127	0.1033		0.1029		0.0791			0.0809	

**Tabla 7:** Parámetros que mejor correlacionan los  $\gamma$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema pentano - propanal.

Sistema 3: Acetona (1) – Hexano (2) a 318.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	4220	4164	210.8	3955	4385	2913	2372	0.4545	0.3981	0.3267
Error cuadrático	0.2775	0.1248		0.1204		0.0781			0.0862	

**Tabla 8:** Parámetros que mejor correlacionan los  $\gamma$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema acetona - hexano.

Sistema 4: 1,2-dicloroetano (1) – heptano (2) a 343.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	3345	2889	920.3	2144	3971	3250	1683	0.9999	0.9609	0.2512
Error cuadrático	1.493	0.4814		0.3586		0.2564			0.3024	

**Tabla 9:** Parámetros que mejor correlacionan los  $\gamma$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema 1,2-dicloroetano - heptano.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los parámetros que mejor correlacionan las presiones de burbuja obtenidos y además se muestran los errores cuadráticos de cada modelo:

Sistema 1: Etanol (1) – Benceno (2) a 318.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b>α</b>	<b>Λ<sub>12</sub></b>	<b>Λ<sub>21</sub></b>
	4670	4623	-1123	6160	3655	2144	5302	0.5000	0.1084	0.5226
Error cuadrático	30.28	5.02		2.235		0.2027			0.0978	

**Tabla 10:** Parámetros que mejor correlacionan los  $P_{\text{burbuja}}$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos en el sistema etanol – benceno.

Sistema 2: Pentano (1) – Propanal (2) a 313.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b>α</b>	<b>Λ<sub>12</sub></b>	<b>Λ<sub>21</sub></b>
	3534	3534	-22.98	3559	3510	2552	2523	0.6539	0.4236	0.4284
Error cuadrático	8.787	8.655		8.645		0.5789			2.441	

**Tabla 11:** Parámetros que mejor correlacionan los  $P_{\text{burbuja}}$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos en el sistema pentano – propanal.

Sistema 3: Acetona (1) – Hexano (2) a 318.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b>α</b>	<b>Λ<sub>12</sub></b>	<b>Λ<sub>21</sub></b>
	4279	4257	207.0	4058	4474	3064	1600	0.182	0.3866	0.2981
Error cuadrático	7.250	3.023		3.008		2.991			5.450	

**Tabla 12:** Parámetros que mejor correlacionan los  $P_{\text{burbuja}}$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos en el sistema acetona – hexano.



Sistema 4: 1,2-dicloroetano (1) – heptano (2) a 343.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	3058	2959	631.2	2458	3693	5744	-1890	0.1416	0.8096	0.3187
Error cuadrático	18.00	0.6000		0.5000		0.4000			0.7000	

**Tabla 13:** Parámetros que mejor correlacionan los  $P_{\text{burbuja}}$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos en el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los parámetros que mejor correlacionan las energías libres de Gibbs de exceso obtenidos y además se muestran los errores cuadráticos de cada modelo:

Sistema 1: Etanol (1) – Benceno (2) a 318.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	4565	4569	-921.5	5802	3739	24462	5361	0.5440	0.1106	0.5154
Error cuadrático	0.0200	0.0050		0.0033		0.0007			0.0005	

**Tabla 14:** Parámetros que mejor correlacionan los  $G^E$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema etanol – benceno.

Sistema 2: Pentano (1) – Propanal (2) a 313.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	3462	3466	218.2	3245	3734	3077	2278	0.7028	0.5214	0.3489
Error cuadrático	0.0040	0.0030		0.0030		0.0010			0.0020	

**Tabla 15:** Parámetros que mejor correlacionan los  $G^E$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema pentano – propanal.

Sistema 3: Acetona (1) – Hexano (2) a 318.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	4236	4231	132.1	4059	4410	3521	3280	0.6177	0.3674	0.3104
Error cuadrático	0.0050	0.0050		0.0050		0.0010			0.0020	

**Tabla 16:** Parámetros que mejor correlacionan los  $G^E$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema acetona – hexano.

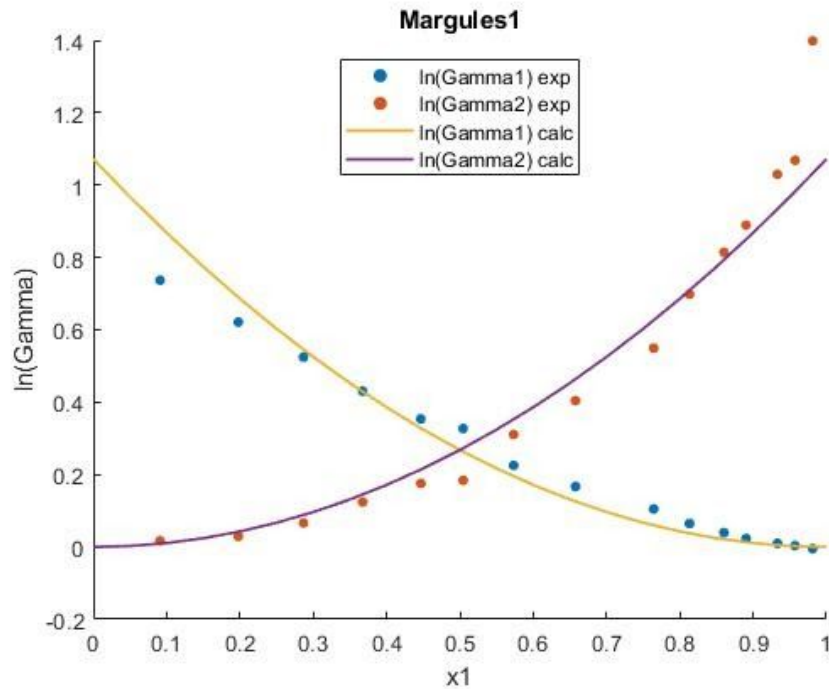
Sistema 4: 1,2-dicloroetano (1) – heptano (2) a 343.15 K.

	<i>Margules una cte</i>	<i>Margules dos ctes</i>		<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Lambda_{12}</math></b>	<b><math>\Lambda_{21}</math></b>
	2963	2936	557.4	2439	3654	2990	1210	0.7281	0.8217	0.3129
Error cuadrático	0.0090	0.0020		0.0020		0.0010			0.0010	

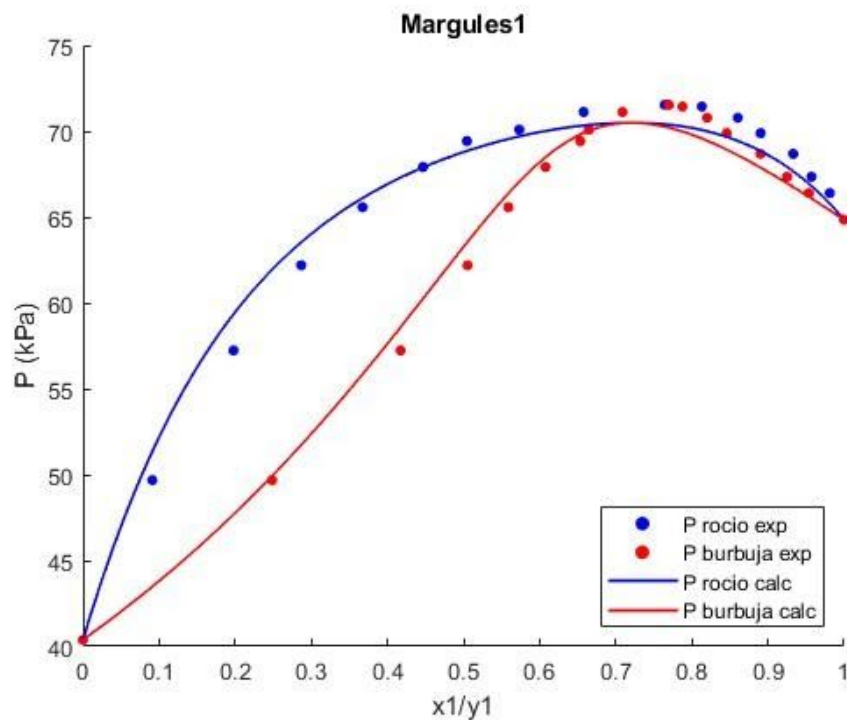
**Tabla 17:** Parámetros que mejor correlacionan los  $G^E$  calculados mediante los distintos modelos y los errores cuadráticos para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.

Según los datos de las tablas, haciendo una comparación entre los distintos modelos y ajustes que se hicieron para los sistemas, se determinó que para el Sistema 1: Etanol (1) – Benceno (2), el modelo que menor error cuadrático presentó es el modelo de Wilson, mientras que para los demás sistemas el que mejor correlacionó los datos es el modelo NRTL, aunque para el Sistema 4: 1,2-dicloroetano (1) – heptano (2) la diferencia de error cuadrático entre el modelo NRTL, el modelo de Wilson y el modelo de Van Laar no fue significativa.

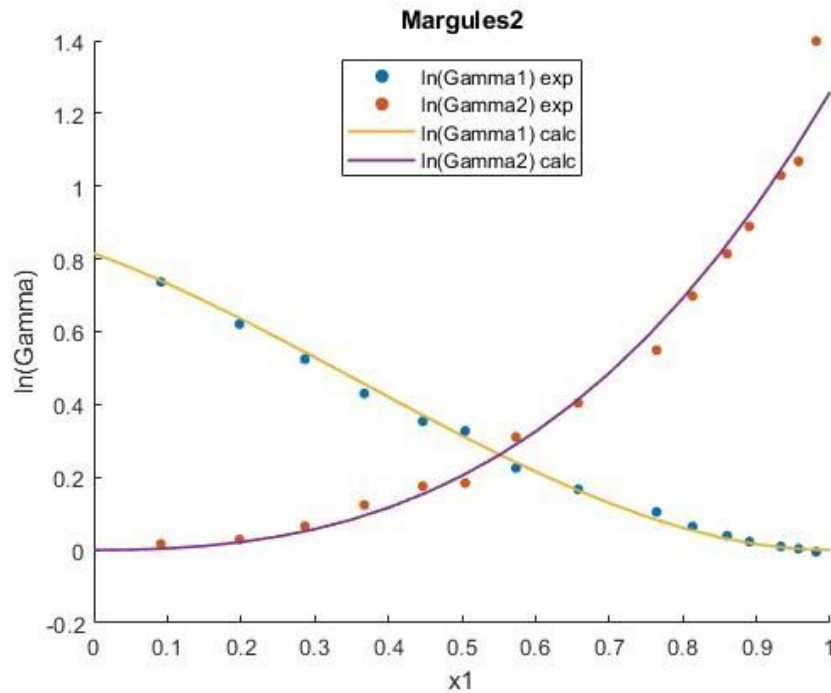
Se realizaron los gráficos de  $P - x - y$  y  $\ln(\gamma) - x_i$  para los distintos modelos: El código creado (ver Apéndice A) hace posible la realización de gráficos para cada modelo por cada tipo de ajuste y por sistema elegido. Por lo que al ser tanta la cantidad de gráficos, aquí sólo mostraremos a modo de ejemplo los gráficos  $P - x - y$  y  $\ln(\gamma) - x_i$ , para los distintos modelos con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 4: 1,2-dicloroetano – heptano.



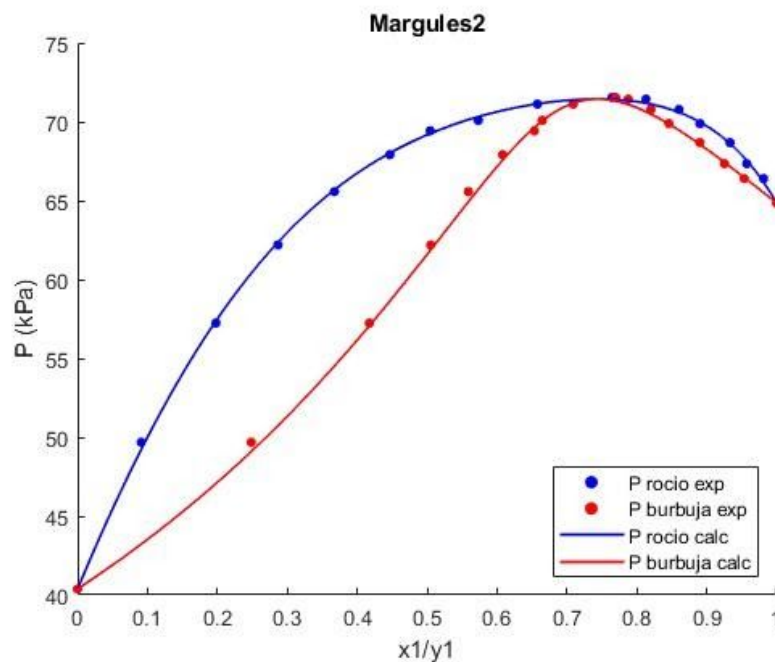
**Gráfico 5:**  $\ln(\gamma) - x_1$  para el modelo de Margules de una constante con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



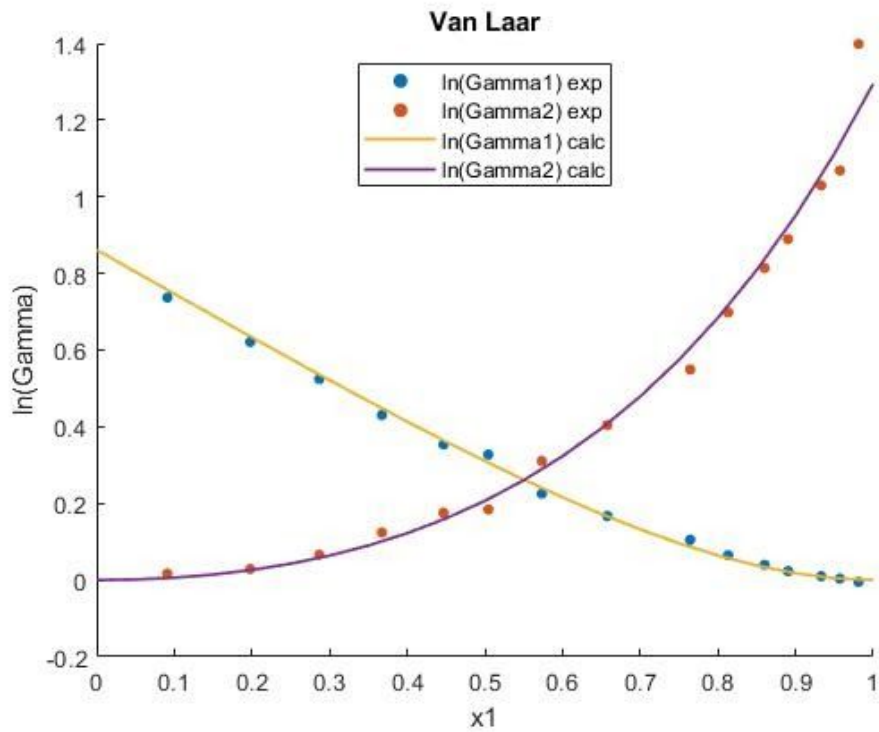
**Gráfico 6:**  $P - x - y$  para el modelo de Margules de una constante con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



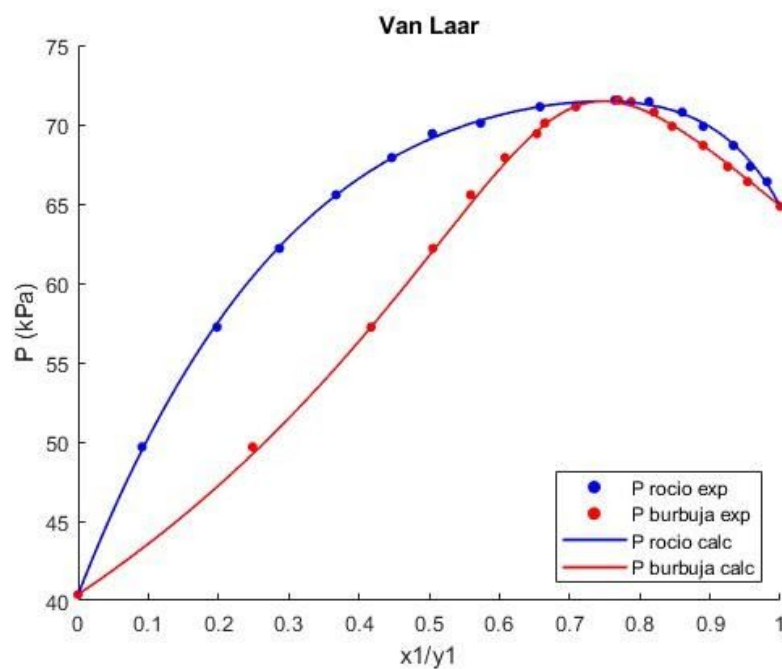
**Gráfico 7:**  $\ln(\gamma) - x_1$  para el modelo de Margules de dos constante con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



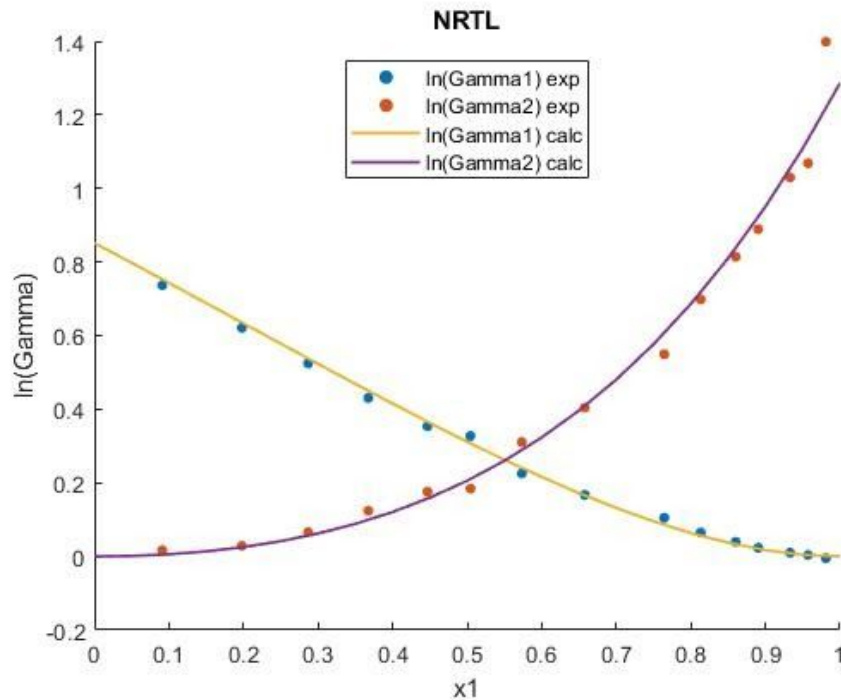
**Gráfico 8:**  $P - x - y$  para el modelo de Margules de dos constante con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



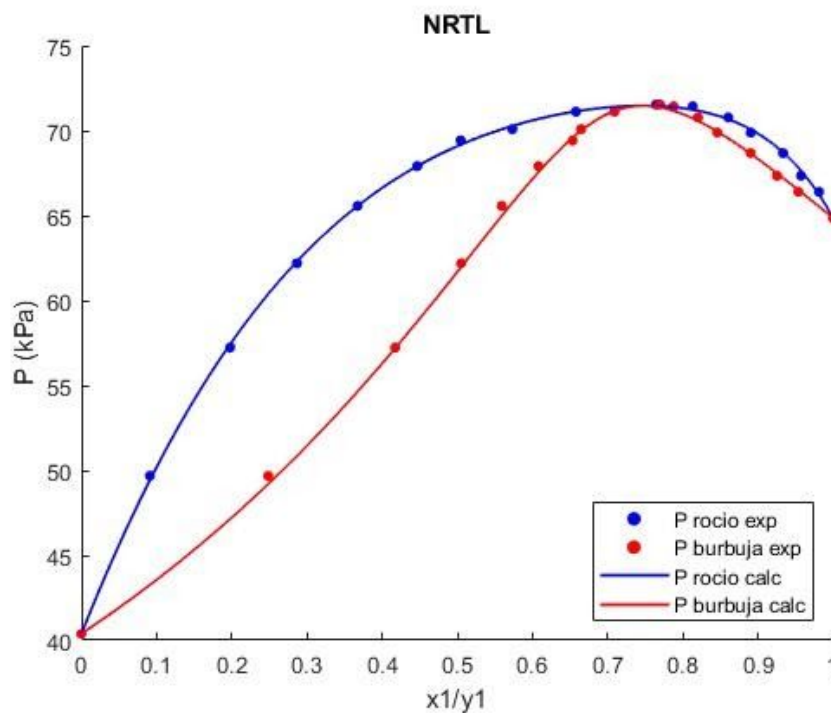
**Gráfico 9:**  $\ln(\gamma) - x_i$  para el modelo de Van Laar con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



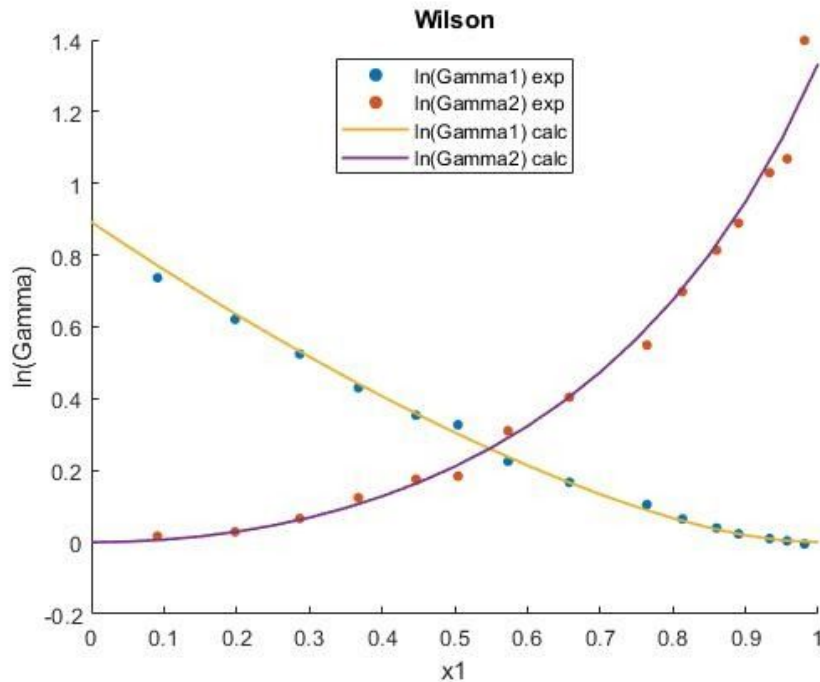
**Gráfico 10:**  $P - x - y$  para el modelo de Van Laar con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



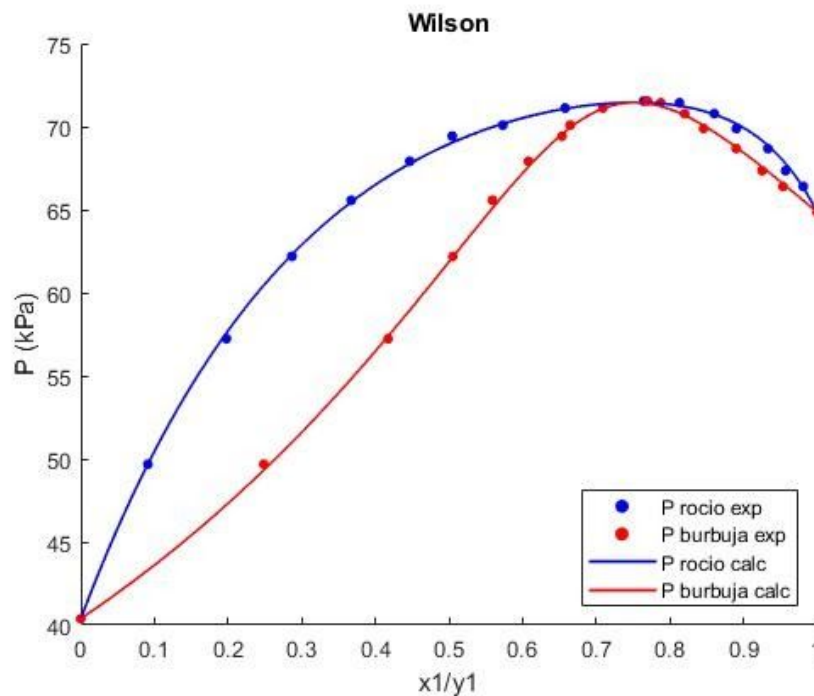
**Gráfico 11:**  $\ln(\gamma) - x_1$  para el modelo de NRTL con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



**Gráfico 12:**  $P - x - y$  para el modelo de NRTL con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



**Gráfico 13:**  $\ln(\gamma) - x_1$  para el modelo de Wilson con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.



**Gráfico 14:**  $P - x - y$  para el modelo de Wilson con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema 1,2-dicloroetano – heptano.

Para este sistema, como mencionamos antes, el modelo que mejor correlaciona los datos es el modelo de NRTL, pero de manera similar el modelo de Van Laar y el modelo de Wilson también

modelan bastante bien este sistema. Vemos en los gráficos de  $P$ - $x$ - $y$  que se trata de un azeótropo de máxima presión. El modelo de Margules con una constante es el que peor modela el sistema como se ven en los gráficos y como es de esperarse, el que tiene mayor error cuadrático en todos los ajustes que se realizaron.

### **Conclusiones 1.1.**

Se pudo observar como al complejizar el modelo de actividad se lograron mejores ajustes y cómo esto tuvo una repercusión clara en los resultados finales siendo NRTL el modelo que realizó los mejores ajustes. También se pudo demostrar cómo ajustando la presión de burbuja del sistema los diagramas representan con mayor fidelidad los puntos experimentales.

En el caso de realizar una destilación de los sistemas binarios, no se obtendrán ambos componentes puros sino que se obtendrá uno u otro puro por un lado y por el otro la mezcla con composición azeotrópica. Los sistemas tienen desviaciones positivas de la ley de Raoult lo que se observa en el parámetro de Margules de una constante ( $A$  positivo).

Se concluyó que el parámetro que realizó los mejores ajustes fue la presión de burbuja por lo que se recomienda utilizarlo como parámetro objetivo de ajuste.

### **Introducción 1.2.**

Para el sistema pentano – acetona se dispone de los siguientes datos a 101,3 kPa:

T(K)	$x_1$	$y_1$	P 1 sat (kPa)	P 2 sat (kPa)
322.30	0.021	0.108	156.0	80.3
318.91	0.061	0.307	139.7	70.3
312.73	0.134	0.475	114.6	55.1
309.82	0.210	0.550	103.6	49.3
307.50	0.292	0.614	96.0	45.3
306.00	0.405	0.664	91.3	42.5
305.50	0.503	0.678	90.3	42.1
305.12	0.611	0.711	88.7	41.3
305.08	0.728	0.739	88.0	41.0
305.42	0.869	0.810	89.6	41.9
307.04	0.953	0.906	95.4	44.5

**Tabla 18:** Mediciones realizadas para el sistema Pentano – Acetona a  $P$  cte.



Se realizará la correlación de los datos de la presión de vapor mediante la ecuación de Antoine. Se obtendrán los valores experimentales de los coeficientes de actividad y al igual que el ejercicio 1.1 se calcularán por medio de la ecuación de Raoult modificada, haciendo las suposiciones de que la fase vapor se considera gas ideal ya que la mezcla se encuentra a bajas presiones y además se tomará a la variable  $POY_i = 1$  porque las presiones trabajadas son similares a las presiones de saturación de cada componente y porque el volumen específico del líquido saturado es muy chico. Así mismo se analizará la consistencia termodinámica de los datos obtenidos experimentalmente y se utilizarán distintos modelos: modelo de Margules de una constante, modelo de Wilson, modelo de Van Laar y el modelo de NRTL para realizar la correlación de los datos obtenidos. Y se utilizarán estos modelos para elaborar los gráficos  $T - x - y$  y  $\ln(\gamma_k) - x_i$ .

Finalmente se realizará la simulación de un Flash mediante el desarrollo de un código en Matlab que permita hallar las composiciones de salida pidiendo al usuario el ingreso de temperatura, presión y composición de pentano a la entrada.

### **Planteo y resolución del problema 1.2.**

La ecuación de Antoine es de la forma:

$$\log P^{sat} = a - \frac{b}{c+T} \quad (26)$$

Siendo A, B y C los parámetros de Antoine. Para resolver el ejercicio se armó una función en Matlab (ver Apéndice A) donde se realiza la correlación con los datos experimentales.

Para la realización del cálculo de los coeficientes de actividad se utilizó la ecuación (2) y se procedió de la misma forma que en el ejercicio anterior (1.1), así mismo para el análisis de la consistencia termodinámica utilizamos la ecuación (7) y procedemos de igual manera.

La correlación de los modelos se realiza con el mismo código usado para el ejercicio anterior (1.1) cambiando únicamente los datos para nuestro nuevo sistema.

Nuestro código (Ver Apéndice A), mediante un ciclo iterativo, elabora los gráficos pedidos para los distintos modelos.

Para la simulación del Flash el ejercicio requiere el desarrollo de un software, en nuestro caso en lenguaje Matlab, que simula la separación instantánea de una corriente que contiene una mezcla de pentano (1) – acetona (2). Para ello se pide al usuario el ingreso de la temperatura de

operación del flash ( $T_F$ ), la presión de operación del flash ( $P_F$ ) y la composición de entrada del pentano ( $Z_1$ ) obteniéndose con el software las composiciones del líquido ( $X_i$ ) y del vapor ( $Y_i$ ) a la salida del mismo.

Planteamos balance de masa asumiendo estado estacionario:

$$F = V + L \quad (27)$$

Siendo F la corriente de entrada al separador flash; y V y L las corrientes de salida del vapor y líquido respectivamente.

Planteamos ahora el balance de masa parcial para el sistema:

$$z_i.F = x_i.L + y_i.V \quad (28)$$

Y de las relaciones de equilibrio tenemos que:

$$y_i = k_i.x_i \quad (29)$$

Con k en función de la temperatura, presión y las composiciones de líquido y vapor.

Aplicando las condiciones de suma:

$$\sum_{k=1}^N x_k = 1 \quad (30)$$

$$\sum_{k=1}^N y_k = 1 \quad (31)$$

Definimos la fracción de vapor:

$$\Phi = \frac{V}{F} \quad (32)$$

$$1 - \Phi = \frac{L}{F} \quad (33)$$

Si aplicamos la relación de suma, llegamos a la ecuación de Rachford-Rice:

$$0 = \sum_{i=1}^N \frac{(k_i-1).z_i}{1+(k_i-1).\phi} \quad (34)$$

Reemplazando estas últimas expresiones y las relaciones de equilibrio en el balance de masa parcial, tenemos:

$$x_i = \frac{z_i}{1+(k_i-1).\phi} \quad (35)$$

$$y_i = \frac{k_i.z_i}{1+(k_i-1).\phi} \quad (36)$$

Podemos además usar la ecuación de Raoult modificada (1) y despejar para obtener  $k_i$ :

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (37)$$

$$k_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (38)$$

Una vez que tenemos los coeficientes de actividad calculados con alguno de los modelos (el programa permite elegir el modelo) y calculando además las presiones de saturación con la ecuación de Antoine (26) podemos calcular las  $k_i$  (38) y con ello si reemplazamos los valores en la expresión de Rachford-Rice (34), se halla la fracción de vapor.

Usamos un ciclo iterativo, ya que se necesita de las composiciones para calcular los coeficientes de actividad y a su vez los  $k_i$  dependen de estos.

El ciclo iterativo es el siguiente:

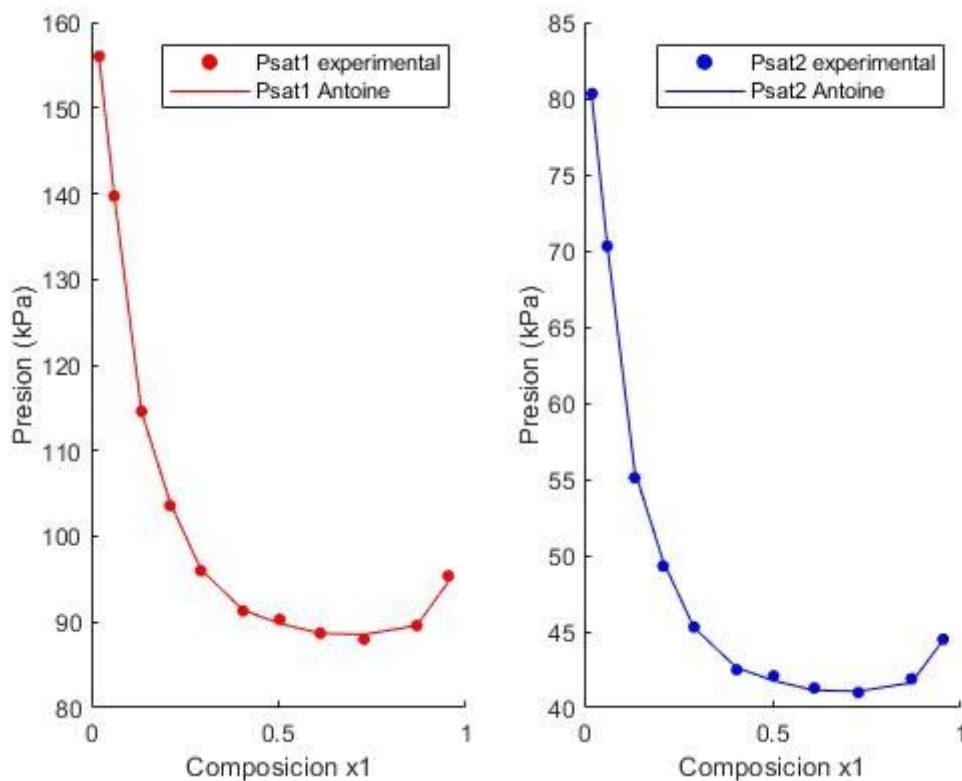
1. Suponemos  $\phi(0) = 0.5$ ,  $x_k(0) = y_k(0) = z_k$
2. Usamos los valores de los coeficientes de fugacidad y las presiones de saturación que se calcularon con el modelo elegido y con Antoine respectivamente.
3. Calcular los factores  $k_i$  con la ecuación (38).
4. Resolver la ecuación de Rachford – Rice (34) para  $\phi^{n+1}$

5. Calculamos  $x^{n+1}$  con la ecuación (35)
6. Calculamos  $y^{n+1}$  con la ecuación (36)
7. Si se cumple que  $|(x-x^{n+1})| > 1e-05$  o  $|(y-y^{n+1})| > 1e-05$  o  $(\phi^{n+1} - \phi) > 1e-05$  volver al punto 2.
8. Si no se cumple, sale del ciclo y muestra  $x^{n+1}$ ,  $y^{n+1}$

Con esto finaliza lo pedido en el ejercicio.

### **Resultados y discusión 1.2.**

Al correlacionar con la ecuación de Antoine las presiones experimentales obtuvimos el siguiente gráfico:



**Gráfico 15:**  $P - x$  con la correlación de la presión de vapor con la ecuación de Antoine para el sistema pentano - acetona.

Siendo el error cuadrático para las presiones de saturación del pentano: 1.3355

Y para la acetona el error cuadrático es: 0.6452

La correlación se hizo mediante ajuste cuadrático y se obtuvo los siguientes coeficientes de Antoine para el sistema:

	Coeficientes de Antoine		
	a	b	c
Pentano	7.435	2019	62.88
Acetona	9.545	3605	149.4

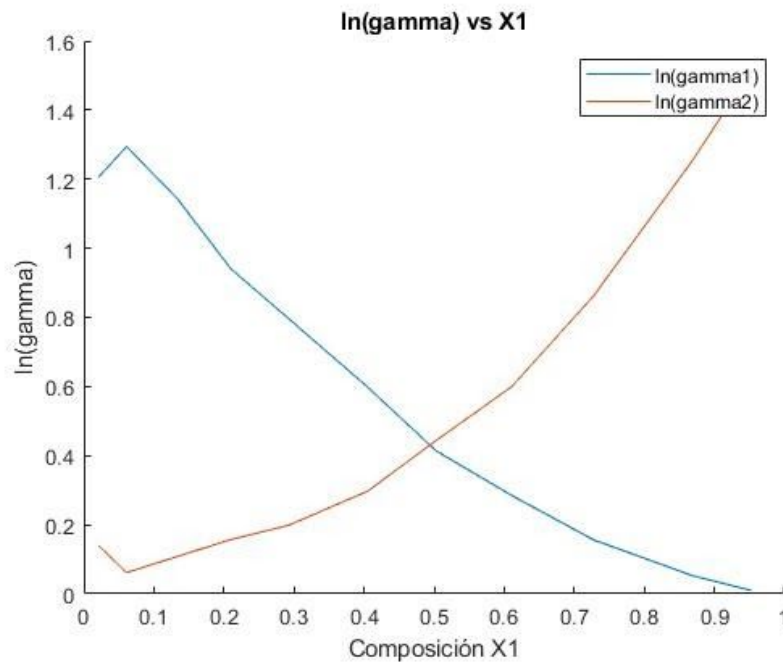
**Tabla 19:** Coeficientes de Antoine que mejor correlacionan las presiones de vapor del sistema Pentano – Acetona.

Para el sistema Pentano - Acetona se obtuvieron los siguientes coeficientes de actividad experimentales:

Pentano - Acetona	
$\gamma_1$	$\gamma_2$
3.340	1.149
3.650	1.064
3.133	1.115
2.561	1.170
2.219	1.219
1.819	1.346
1.512	1.559
1.329	1.822
1.169	2.371
1.054	3.507
1.010	4.553

**Tabla 20:** Coeficientes de actividad obtenidos con los datos experimentales.

A continuación, se presenta los resultados obtenidos en la verificación de la consistencia termodinámica de los datos experimentales obtenidos:



**Gráfico 16:** Resultados para el logaritmo del coeficiente de actividad de cada componente en función de las composiciones utilizando los datos experimentales.

Datos consistentes:

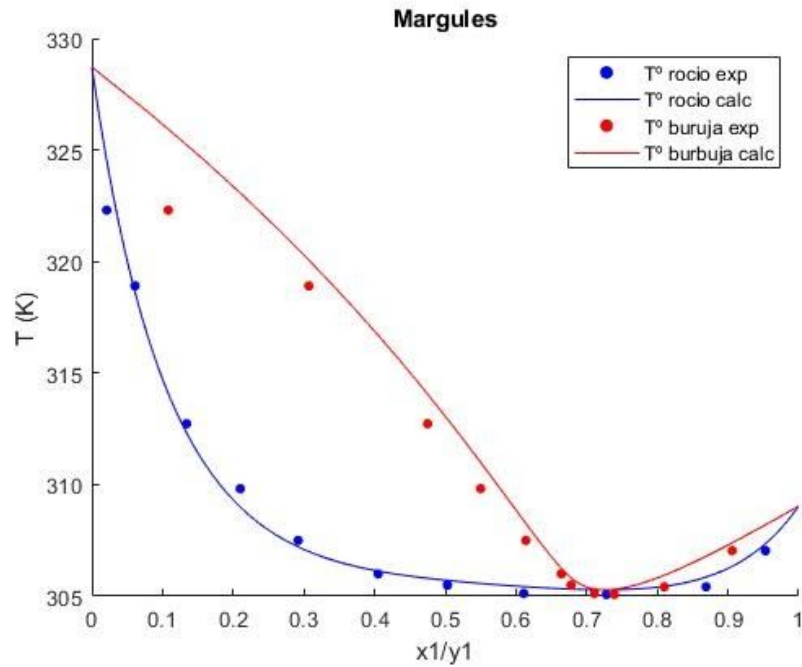
Error absoluto = 0.0084

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los parámetros ajustados cuadráticamente que mejor correlacionan los coeficientes de actividad obtenidos:

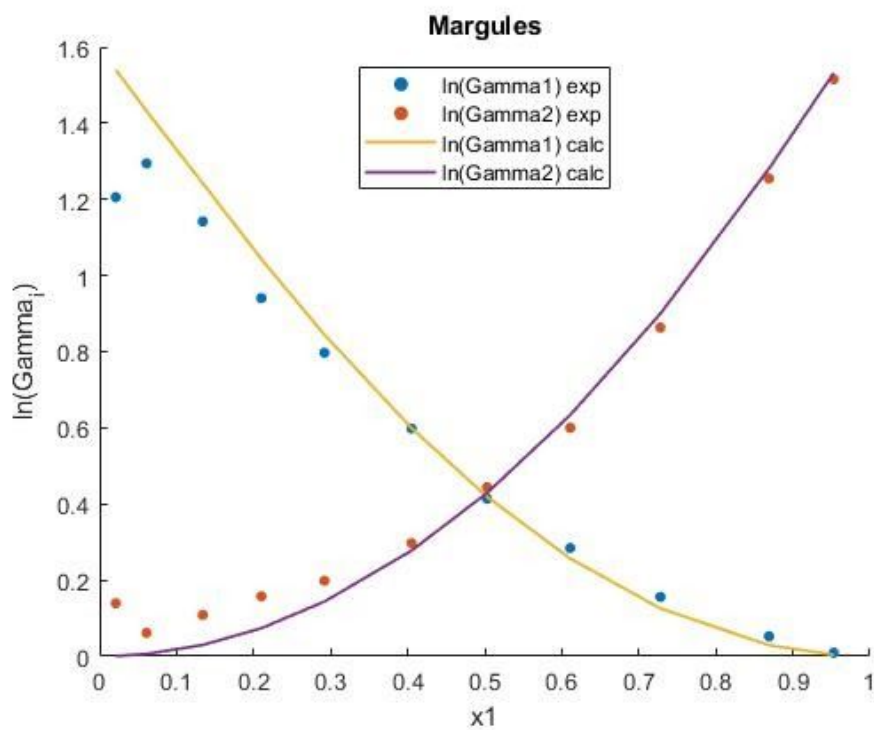
	<i>Margules una cte</i>	<i>Van Laar</i>		<i>NRTL</i>			<i>Wilson</i>	
	<b>A</b>	<b>A<sub>12</sub></b>	<b>A<sub>21</sub></b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b>α</b>	<b>Λ<sub>12</sub></b>	<b>Λ<sub>21</sub></b>
	4307	4287	4332	3436	2930	0.5497	0.3721	0.2678
Error cuadrático	67	67		48			47	

**Tabla 21:** Parámetros de cada modelo que mejor correlacionan los datos experimentales y sus respectivos errores cuadráticos.

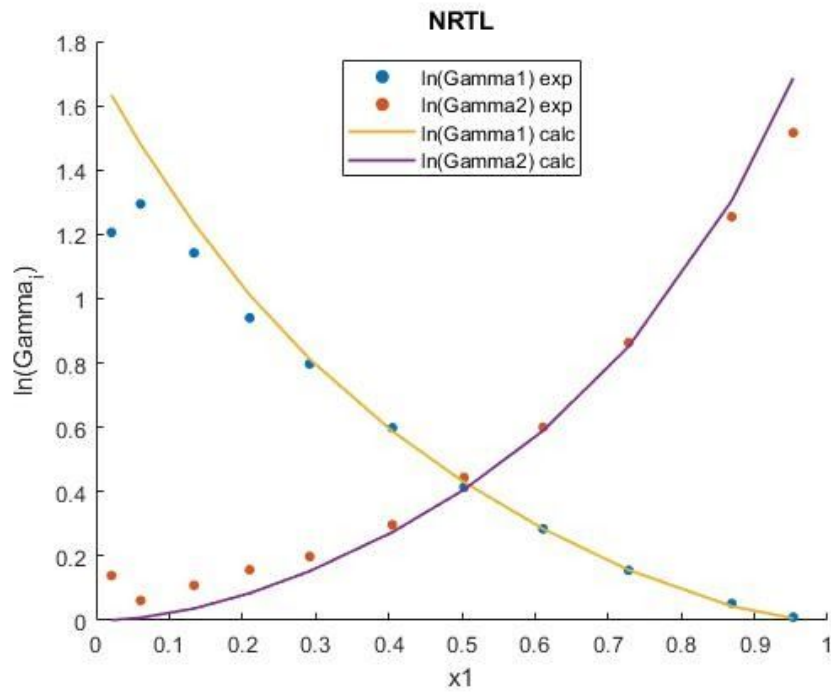
A continuación se presentan los gráficos pedidos para cada modelo.



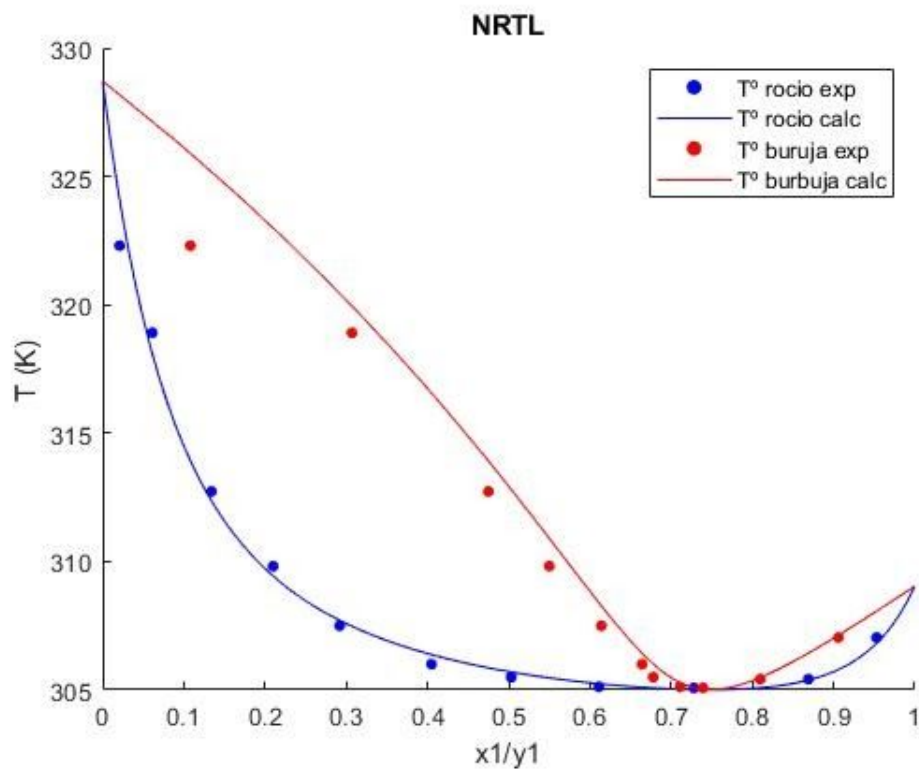
**Gráfico 17:**  $T - x - y$  para el modelo de Margules una constante para el sistema pentano - acetona



**Gráfico 18:**  $\ln(\gamma) - x_1$  para el modelo de Margules una constante para el sistema pentano - acetona.

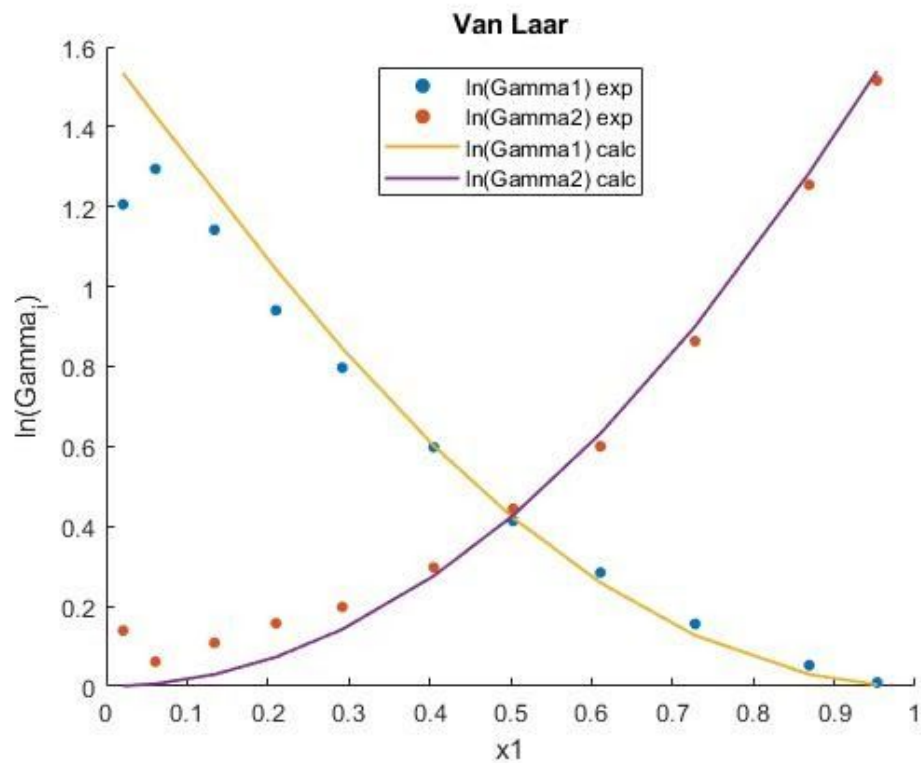


**Gráfico 19:**  $\ln(\gamma) - x_i$  para el modelo de NRTL para el sistema pentano - acetona.

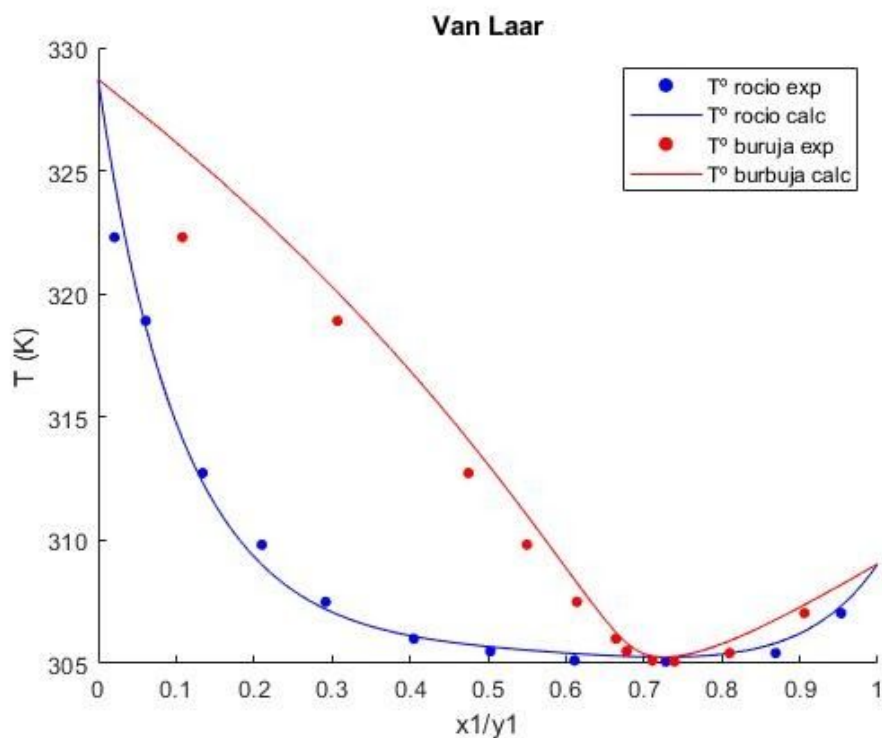


**Gráfico 20:**  $T - x - y$  para el modelo de NRTL para el sistema pentano – acetona

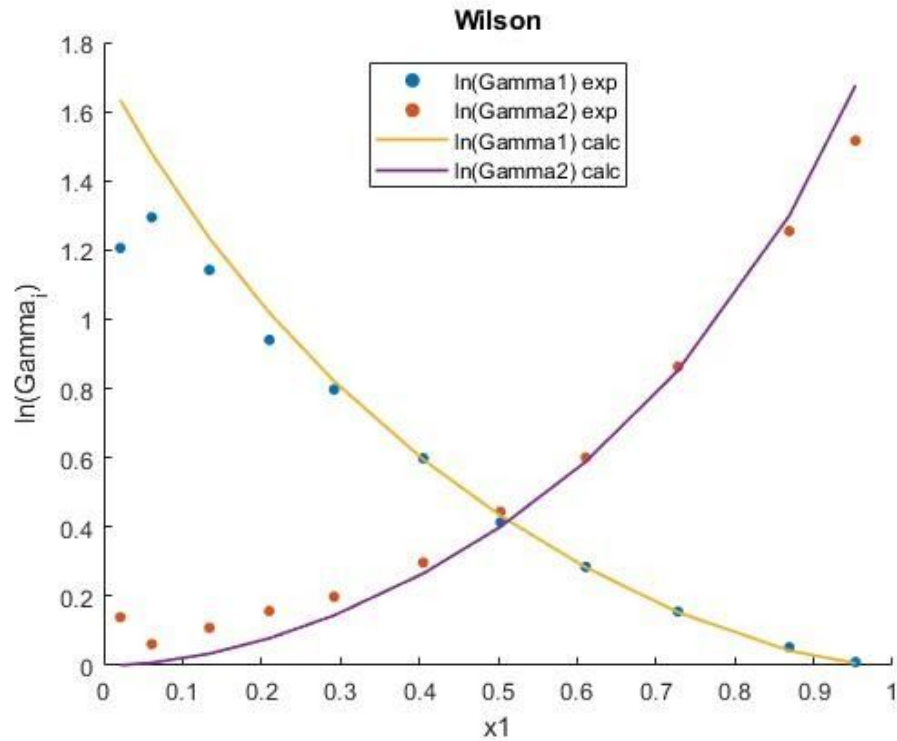




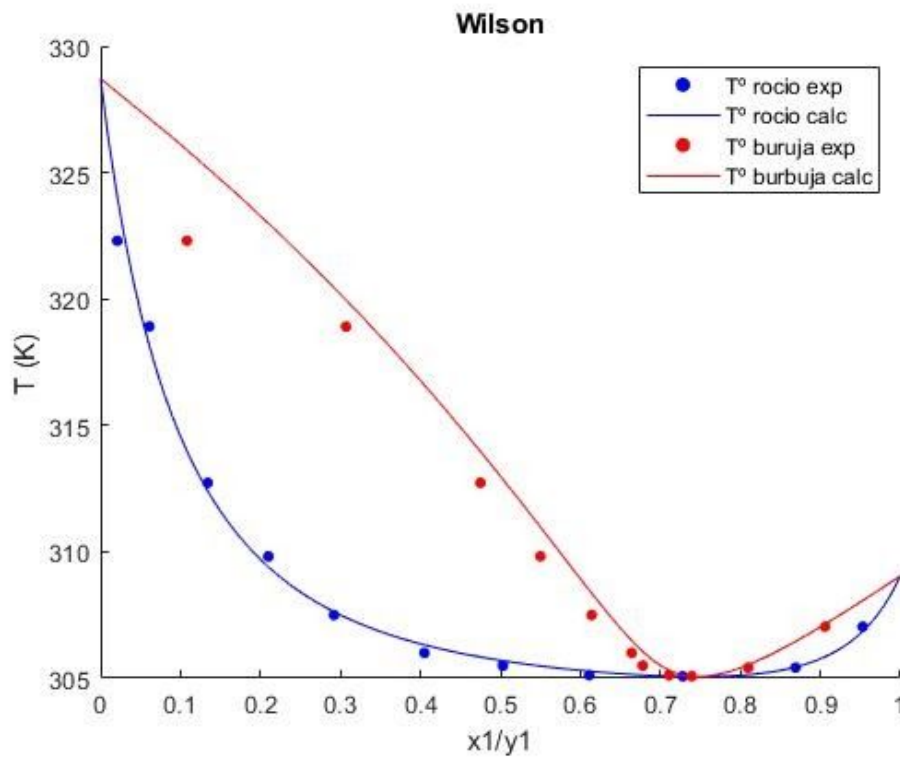
**Gráfico 21:**  $\ln(\gamma) - x_i$  para el modelo de Van Laar para el sistema pentano - acetona.



**Gráfico 22:**  $T - x - y$  para el modelo de Van Laar para el sistema pentano – acetona.



**Gráfico 23:**  $\ln(\gamma) - x_i$  para el modelo de Wilson para el sistema pentano - acetona.



**Gráfico 24:**  $T - x - y$  para el modelo de Wilson para el sistema pentano – acetona.

Para la simulación del Flash, siendo el sistema pentano - acetona, nuestro programa pide al usuario el ingreso de la temperatura de operación del flash ( $T_F$ ), la presión de operación del flash ( $P_F$ ) y la composición de entrada del pentano ( $Z_1$ ); así mismo se puede elegir con cuál de los distintos modelos (Margules una constante, NRTL, Van Laar o Wilson) desea hacer el cálculo de los coeficientes de actividad, obteniéndose con el software las composiciones del líquido ( $X_i$ ) y del vapor ( $Y_i$ ) a la salida del mismo. (Ver Apéndice A).

A continuación se muestra una tabla con algunos valores random de los datos de entrada y los valores obtenidos a partir de ellos:

FLASH					
Datos Ingresados			Datos obtenidos		
T	P	z	$\phi$ (fracción de vapor)	x	y
200	200	0.7	0	0.7	0
315	101.3	0.3	0.5844	0.09346	0.4469
307	101.3	0.5	0.5155	0.3431	0.6475
300	500	0.1	1	0	0.1

**Tabla 22:** Valores ingresados y obtenidos por la simulación del Flash.

### **Conclusiones 1.2**

Haciendo un análisis del gráfico 15 observamos que la correlación de la presión de vapor con la ecuación de Antoine para el sistema pentano - acetona fue buena, mostrando así errores cuadráticos bajos tanto para el pentano como para la acetona.

El test de consistencia integral dio como resultado que los datos son consistentes, por lo que las desviaciones que tengan lugar serán aceptables. El error como hemos comentado en el ejercicio anterior, puede deberse al procedimiento que usamos (Método de los Trapecios) para resolver la ecuación diferencial de Gibbs - Duhem. Así mismo, al resolverlo mediante un software (Matlab), se obtienen errores por truncamiento y por redondeo, los cuales se notan en el resultado final de la integral.

Al observar los gráficos, vemos que se trata de un azeótropo de máxima presión, lo es a su vez de mínima temperatura. Y en el caso de realizar una destilación del sistema binario pentano - acetona no se obtendrán ambos componentes puros sino que se obtendrá uno u otro puro por un lado y por el otro la mezcla con composición azeotrópica. El sistema tiene desviaciones positivas de la ley de Raoult lo que se observa en el parámetro de Margules de una constante (A positivo).

Para este sistema, el modelo de Wilson es el que mejor correlaciona los datos siendo a su vez el de menor error cuadrático, el modelo de NRTL tiene un error parecido y ambos podrían modelar sin problema el sistema. Se observan además en los gráficos 19 y 23 que hay desviaciones significativas para concentraciones menores a 0.3 respecto del componente 1, por lo que podría elegirse otro modelo diferente para trabajar a concentraciones por debajo de 0.3.

La simulación del Flash que se realizó funciona correctamente, se probó con distintos valores como los mostrados en la tabla 22, donde se le pide al usuario el ingreso de la temperatura y la presión del Flash y la composición de entrada; se elige el modelo para el cálculo de los coeficientes de actividad y el programa devuelve las composiciones de salida.

### **Introducción 1.3.**

Para el sistema hexafluorobenceno – benceno se obtuvieron los siguientes datos a 333,15 K.

x1	y1	P (kPa)
0.0000	0.0000	52.16
0.0941	0.0970	52.57
0.1849	0.1788	52.57
0.2741	0.2567	52.29
0.3648	0.3383	51.82

0.4538	0.4237	50.99
0.5255	0.4982	50.73
0.6013	0.5783	50.35
0.6894	0.6760	49.97
0.7852	0.7824	49.76
0.8960	0.8996	49.79
1.0000	1.0000	50.16

**Tabla 23:** Datos experimentales del sistema hexafluorobenceno – benceno a  $T$  cte.

Se obtendrán los valores experimentales de los coeficientes de actividad y al igual que los ítems anteriores, se calcularán por medio de la ecuación de Raoult modificada, haciendo las suposiciones de que la fase vapor se considera gas ideal ya que la mezcla se encuentra a bajas presiones y además se tomará a la variable  $POY_i = 1$  porque las presiones trabajadas son similares a las presiones de saturación de cada componente. Así mismo se utilizarán dos modelos: modelo de Margules de cuatro constantes y el modelo de NRTL para realizar la correlación de los datos obtenidos mediante el ajuste de la presión de burbuja. Y se utilizarán estos modelos para elaborar el gráfico  $P - x - y$ .

### **Planteo y resolución del problema 1.3.**

Para la realización del cálculo de los coeficientes de actividad se utilizó la ecuación (2) y se procedió de la misma forma que en el primer ejercicio (1.1).

Los modelos que se utilizaron para la correlación de datos son: Modelo NRTL (ver Planteo y resolución del problema 1.1) y el modelo de Margules de cuatro constantes.

Modelo de Margules de cuatro constantes:

$$g^E = x_1 x_2 \left[ A + B (x_1 - x_2) + C (x_1 - x_2)^2 + D (x_1 - x_2)^3 \right] \quad (39)$$

$$RT \ln(\gamma_1) = (A + 3B + 5C + 7D)x_2^2 - 4(B + 4C + 9D)x_2^3 + 12(C + 5D)x_2^4 - 32Dx_2^5 \quad (40)$$

$$RT \ln(\gamma_2) = (A - 3B + 5C - 7D)x_2^2 + 4(B - 4C + 9D)x_2^3 + 12(C - 5D)x_2^4 + 32Dx_2^5 \quad (41)$$

Para obtener los parámetros que mejor correlacionan los coeficientes de actividad del sistema con las condiciones experimentales, se armó una función en Matlab para cada modelo (ver en Apéndice A) con el fin de hallar los valores de las constantes que hicieran mínimo el error cuadrático entre los coeficientes de actividad hallados a partir de los datos experimentales y los calculado con cada modelo. La misma se hizo con un ajuste cuadrático.

De forma análoga, se armó una función para cada modelo a fin de obtener los parámetros que mejor correlacionan la presión de burbuja del sistema con las condiciones experimentales, buscando que el error cuadrático entre la presión experimental y la calculada sea mínimo. En este caso, para calcular  $P_{\text{BURBUJA}}$  se utilizó la ley de Raoult modificada. (Ver ecuación (1)).

Finalmente, nuestro programa mediante un ciclo iterativo elabora el gráfico  $P - x - y$  para ambos modelos.

### **Resultados y discusión 1.3.**

Para el sistema hexafluorobenceno - benceno se obtuvieron los siguientes coeficientes de actividad experimentales:

<b>Hexafluorobenceno - Benceno</b>	
<b><math>y_1</math></b>	<b><math>y_2</math></b>
1.150	1.000
1.080	1.005
1.014	1.015
0.9763	1.026
0.9581	1.035
0.9492	1.031
0.9590	1.029
0.9655	1.021
0.9770	0.9994
0.9885	0.9664
0.9968	0.9216
1.000	0.8796

**Tabla 24:** Coeficientes de actividad obtenidos con los datos experimentales.

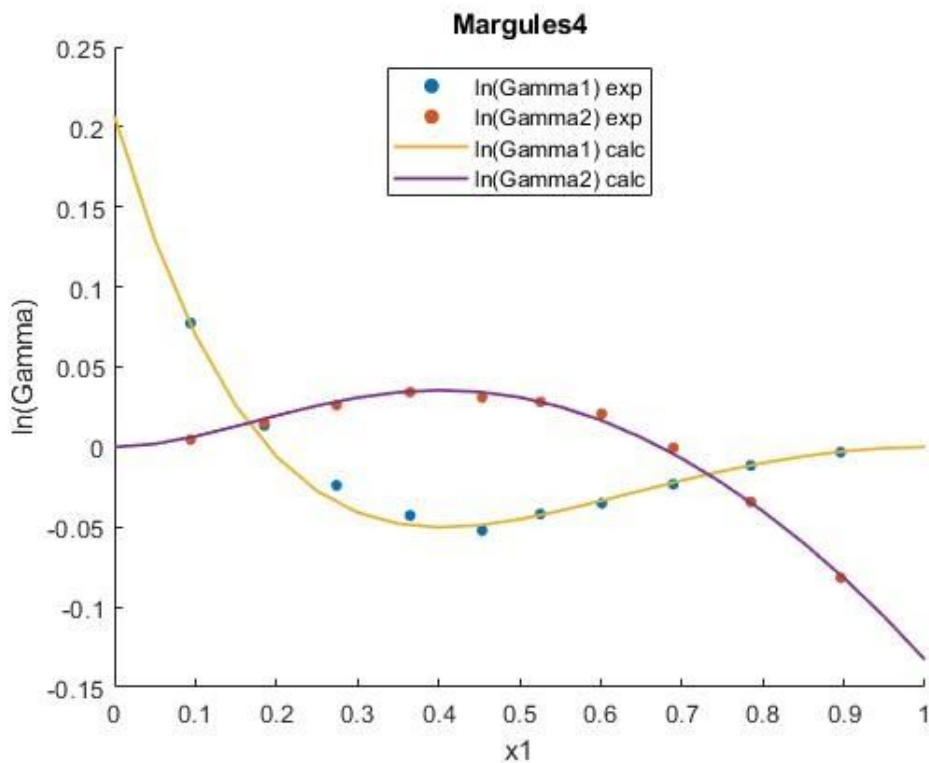
En la siguiente tabla se muestran los resultados de los parámetros que mejor correlacionan los coeficientes de actividad obtenidos y además se muestran los errores cuadráticos de ambos modelos:

Sistema: Hexafluorobenceno (1) – Benceno (2) a 333,15 K.

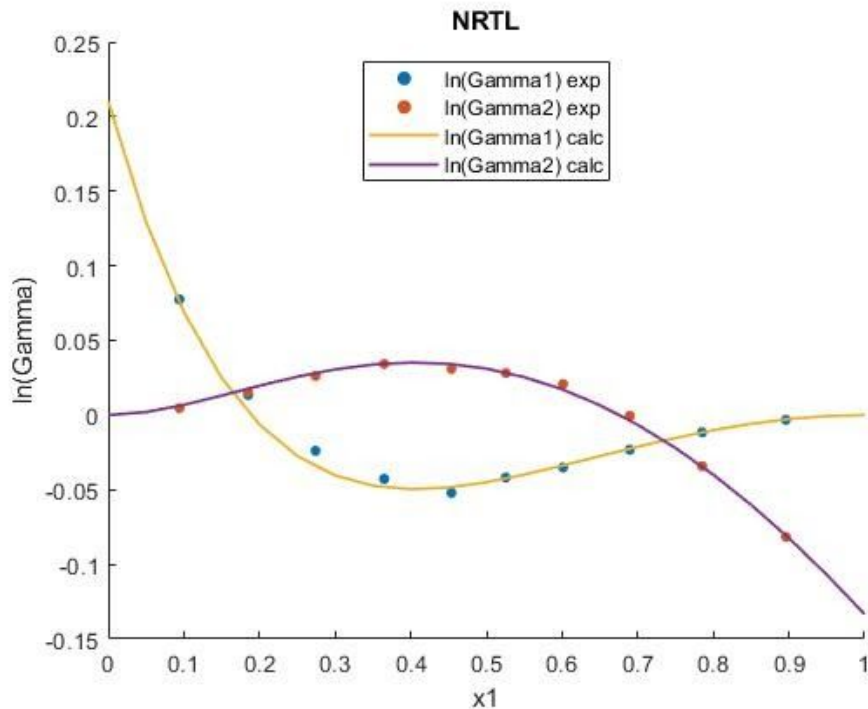
	<i>Margules cuatro constantes</i>				<i>NRTL</i>		
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>b<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>
	-0.0282	-0.1524	0.0652	-0.0175	-4995	7461	0.1776
Error cuadrático	0.05				0.05		

**Tabla 25:** Parámetros de cada modelo que mejor correlacionan los datos experimentales mediante el ajuste de la presión de burbuja y sus respectivos errores cuadráticos.

A continuación, se muestran los gráficos de  $\ln(\gamma) - x_i$  para cada modelo:



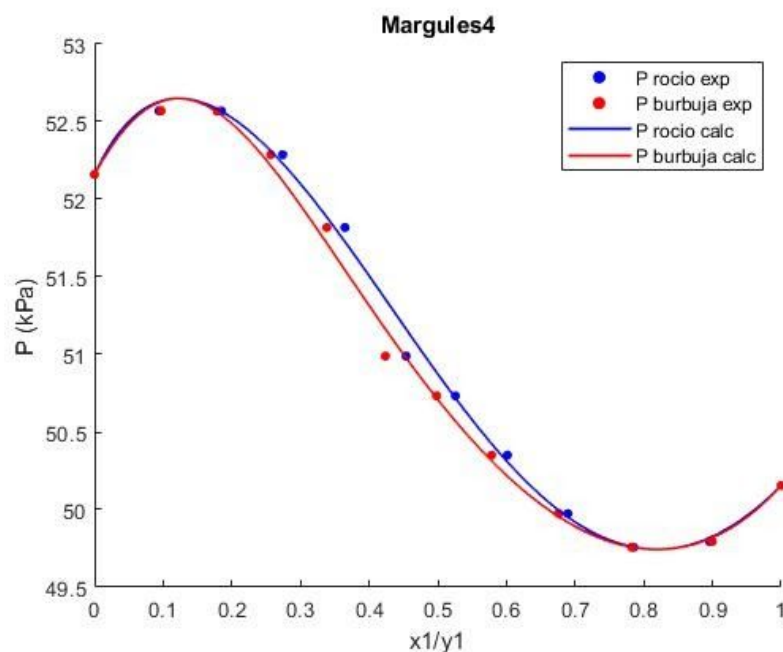
**Gráfico 25:**  $\ln(\gamma) - x_i$  para el modelo de Margules de cuatro constantes para el sistema hexafluorobenceno - benceno.



**Gráfico 26:**  $\ln(\gamma) - x_i$  para el modelo de NRTL para el sistema hexafluorobenceno - benceno.

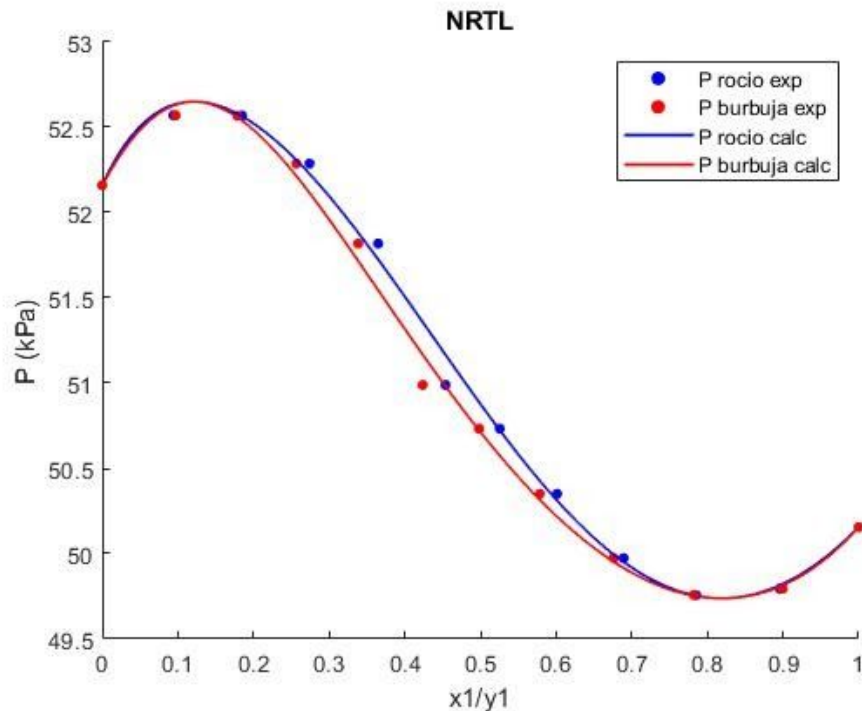
El código creado (ver Apéndice A) hace posible la realización de gráficos para los dos modelos con el ajuste de  $P_{\text{BURBUJA}}$  para el sistema hexafluorobenceno - benceno.

Se realizaron los gráficos de  $P - x - y$  para ambos modelos:



**Gráfico 27:**  $P - x - y$  para el modelo de Margules con cuatro constantes para el sistema hexafluorobenceno - benceno.





**Gráfico 28:**  $P - x - y$  para el modelo de NRTL para el sistema hexafluorobenceno - benceno.

### **Conclusiones 1.3.**

Se observó como al complejizar el modelo se pueden realizar ajustes muy precisos de sistemas muy poco ideales permitiendo obtener una mejor representación de los puntos experimentales.

Se observó cómo el sistema presenta un comportamiento poco habitual al presentar tanto un azeótropo de máxima presión como uno de mínima presión por lo que si se tiene un sistema formado por una composición molar de hexafluorobenceno entre 0,2 y 0,8 y benceno no se podría separar en sus componentes puros por una destilación con una sola columna convencional.

## **2. SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES**

### **Introducción 2.1.**

A través de la Mecánica Estadística, se puede obtener una expresión que permite el cálculo del segundo coeficiente del virial si se conoce el potencial de interacción entre pares de moléculas.

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^{\infty} (\exp(\phi(r)/k_B T) - 1) r^2 dr \quad (42)$$

Donde B es el segundo coeficiente del virial, T es la temperatura del sistema,  $N_A$  es el número de Avogadro, r es la distancia entre dos moléculas,  $\phi$  es el potencial de interacción entre pares y  $k_B = R/N_A$  es la constante de Boltzmann.

Existen varias formas y modelos para representar la función potencial  $\phi(r)$ . En este TP usaremos algunas de las más conocidas que requieren conocer ciertos parámetros, entre ellos  $\varepsilon$  que le adjudica un mínimo a la función potencial y  $\sigma$  que es una distancia característica.

En este problema, el usuario elige un modelo para el potencial (Lennard-Jones, Pozo Cuadrado o Kihara) e ingresa los parámetros correspondientes al programa de MatLab, y éste le devolverá el segundo coeficiente del virial B para la temperatura elegida por el usuario para cada sustancia (Argón, Nitrógeno, Metano y Propano).

### **Planteo y resolución del problema 2.1.**

#### **Potencial de Lennard-Jones**

Este modelo es comúnmente utilizado para moléculas no polares y es de la siguiente manera:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (43)$$

donde  $\varepsilon$  tiene unidades de energía y “r” y  $\sigma$  de longitud.

Sabiendo  $\sigma$  y  $\varepsilon$  se resuelve la integral de la fórmula (42) usando la función "quadgk" de MatLab. Luego se obtiene fácilmente el coeficiente B del virial para cada Temperatura. Estos cálculos se realizan en el programa “Lennard\_Jones.m” que se adjunta al informe.

### Potencial Pozo cuadrado

El potencial tiene 3 valores posibles dependiendo de a qué distancia se encuentra una molécula de la otra.

$$\phi(r) = \infty \quad \text{si } r < \sigma \quad (44)$$

$$\phi(r) = -\varepsilon \quad \text{si } \sigma \leq r < \ell \sigma \quad (45)$$

$$\phi(r) = 0 \quad \text{si } r \geq \ell \sigma \quad (46)$$

En este caso, la integral de la fórmula (42) se divide en 3 partes porque tendrá un valor distinto para cada uno de los intervalos mencionados arriba. El usuario debe ingresar tres parámetros ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$  y  $\ell$ ), además de la temperatura, y la K de Boltzmann. Los cálculos se realizan en el programa “Pozo\_Cuadrado.m” que se adjunta al informe.

### Potencial Kihara

$$\phi(r) = \infty \quad \text{si } r < 2a \quad (47)$$

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma-2a}{r-2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma-2a}{r-2a} \right)^6 \right) \quad \text{si } r \geq 2a \quad (48)$$

Para este potencial también se divide la integral de la fórmula (42) en 2 partes porque tenemos 2 intervalos. El usuario debe ingresar tres parámetros ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$  y  $a$ ), además de la temperatura, y la K de Boltzmann. Los cálculos se realizan en el programa “Kihara.m” que se adjunta al informe.

### Resultados y discusión 2.1.

Mostraremos el resultado del segundo coeficiente del virial B obtenido para 3 temperaturas distintas y parámetros seleccionados al azar cercanos a los ajustados en el problema 2.2.

T=250K, $\varepsilon=1.6\text{e-}21$ , $\sigma=3.5\text{e-}08$ , $\ell=1.6$ , $a=3\text{e-}09$				
-	Argón B(cm <sup>3</sup> /mol)	Nitrógeno B(cm <sup>3</sup> /mol)	Metano B(cm <sup>3</sup> /mol)	Propano B(cm <sup>3</sup> /mol)
Lennard-Jones	-14.65	-14.65	-14.65	-14.65
Pozo Cuadrado	-44.64	-44.64	-44.64	-44.64
Kihara	-7.29	-7.29	-7.29	-7.29

**Tabla 26:** Segundo coeficiente del Virial para los distintos potenciales a temperatura  $T=250$  K.

T=400K, $\varepsilon=1.6\text{e-}21$ , $\sigma=3.5\text{e-}08$ , $\ell=1.6$ , $a=3\text{e-}09$				
-	Argón B(cm <sup>3</sup> /mol)	Nitrógeno B(cm <sup>3</sup> /mol)	Metano B(cm <sup>3</sup> /mol)	Propano B(cm <sup>3</sup> /mol)
Lennard-Jones	8.40	8.40	8.40	8.40
Pozo Cuadrado	-2.19	-2.19	-2.19	-2.19
Kihara	13.39	13.39	13.39	13.39

**Tabla 27:** Segundo coeficiente del Virial para los distintos potenciales a temperatura  $T=400$  K.

T=600K, $\varepsilon=1.6\text{e-}21$ , $\sigma=3.5\text{e-}08$ , $\ell=1.6$ , $a=3\text{e-}09$				
-	Argón B(cm <sup>3</sup> /mol)	Nitrógeno B(cm <sup>3</sup> /mol)	Metano B(cm <sup>3</sup> /mol)	Propano B(cm <sup>3</sup> /mol)
Lennard-Jones	19.34	19.34	19.34	19.34
Pozo Cuadrado	18.40	18.40	18.40	18.40
Kihara	23.31	23.31	23.31	23.31

**Tabla 28:** Segundo coeficiente del Virial para los distintos potenciales a temperatura  $T=600$  K.

Lo que se observa en estas tablas a simple vista es que el potencial de interacción entre pares de moléculas depende únicamente de los parámetros  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\ell$  y “a” que le ingresamos. No importa el

compuesto seleccionado si los parámetros que se usan son los mismo. Por supuesto sabemos que los parámetros en la realidad dependen del compuesto.

Otra observación que puede hacerse es que a temperaturas medias/bajas, los coeficientes B del virial para una misma sustancia, varían significativamente con respecto al modelo de potencial. Pero a temperaturas más altas, los valores de B son similares para los 3 modelos.

Comparando con los valores experimentales vemos que Lennard-Jones modela mejor para Argón, Nitrógeno y Metano porque son moléculas no polares y sencillas. Kihara suma a estos un buen ajuste para el propano.

### **Conclusiones 2.1.**

Cuanto más compleja se vuelve la molécula, más complejo debe volverse el modelo y por lo general se necesitarán más parámetros para modelar su potencial.

Se observó que el potencial en estos modelos decae significativamente al superar los 2.5 sigma por lo que la integral puede truncarse en este valor agregando una constante al potencial y de esta forma se logra un ajuste más preciso evitando errores numéricos por la integración hasta una distancia infinito.

### **Introducción 2.2.**

Para cada una de las cuatro sustancias se tiene una tabla con datos experimentales de B para distintas temperaturas:

Argón		Nitrógeno		Metano		Propano	
T(K)	B(cm <sup>3</sup> /mol)	T(K)	B(cm <sup>3</sup> /mol)	T(K)	B(cm <sup>3</sup> /mol)	T(K)	B(cm <sup>3</sup> /mol)
100	-184	75	-274,0	110	-328	240	-641
120	-131	100	-160,0	120	-276	260	-527
140	-98	125	-104,0	130	-237	280	-444
160	-76	150	-71,5	140	-206	300	-381
180	-60	200	-32,5	150	-181	320	-331
200	-48	250	-16,2	160	-160	340	-292

300	-16	300	-4,2	170	-143	360	-259
400	-1	400	9,0	180	-128	380	-232
500	7	500	16,9	190	-116	400	-208
600	12	600	21,3	200	-105	440	-169
700	15	700	24,0	250	-66	480	-138
800	18	-	-	300	-43	520	-112
900	20	-	-	350	-27	560	-90
1000	22	-	-	400	-16	-	-
-	-	-	-	500	0	-	-
-	-	-	-	600	10	-	-

**Tabla 29:** Valores experimentales del segundo coeficiente del Virial para las distintas sustancias a estudiar.

El objetivo de este ejercicio es realizar un programa de MatLab que encuentre qué valores toman los parámetros de cada modelo de potencial para ajustar mejor a los datos experimentales.

### **Planteo y resolución del problema 2.2.**

Para Lennard-Jones, los parámetros a ajustar son  $\sigma$  y  $\varepsilon$ ; para Pozo Cuadrado son  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  y  $z$ , y para Kihara son  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  y  $a$ .

Para obtener los parámetros que mejor correlacionan los datos experimentales de B vs T para determinado modelo, se armó una función en Matlab con el fin de hallar los valores de las constantes que hicieran mínimo el error entre los datos experimentales y los calculados con los parámetros. Esto se hizo con los programas “Ajuste\_Virial.m” y “Minimizacion.m” que se adjuntan al informe. El usuario debe ingresar la sustancia y modelo de potencial que desea en el programa “Valores\_Virial.m” y éste le devolverá los parámetros ajustados junto con el error con respecto a los datos experimentales.

**Resultados y discusión 2.2.**

Para las moléculas más sencillas y con menores interacciones electrostáticas se conseguirán parámetros menos dispersos con todos los modelos. Para el propano veremos gran diferencia dependiendo del modelo. Esto puede verse en las siguientes tablas:

Argón			
-	Epsilon	Sigma	Tercer parámetro
Lennard-Jones	1.995e-21	3.327e-08	-
Pozo Cuadrado	1.358e-21	3.034e-08	1.6774
Kihara	2.08e-21	-2.485e-08	2.04e-09

**Tabla 30:** Parámetros calculados para los distintos potenciales del Argón.

Nitrógeno			
-	Epsilon	Sigma	Tercer parámetro
Lennard-Jones	1.597e-21	3.642e-08	-
Pozo Cuadrado	1.165e-21	3.295e-08	1.64
Kihara	1.778e-21	3.563e-08	2.838e-09

**Tabla 31:** Parámetros calculados para los distintos potenciales del Nitrógeno..

Metano			
-	Epsilon	Sigma	Tercer parámetro
Lennard-Jones	2.485e-21	3.719e-08	-
Pozo Cuadrado	1.747e-21	3.399e-08	1.654
Kihara	2.726e-21	3.65e-08	2.771e-09

**Tabla 32:** Parámetros calculados para los distintos potenciales del Metano.

Propano			
-	Epsilon	Sigma	Tercer parámetro
Lennard-Jones	1.015e-20	2.964e-08	-

Pozo Cuadrado	5.85e-21	3.826e-08	1.454
Kihara	8.244e-21	4.155e-08	7.219e-09

**Tabla 33:** Parámetros calculados para los distintos potenciales del Propano.

### **Conclusiones 2.2.**

Se pudo observar como el modelo de Kihara realizó los mejores ajustes para todos los compuestos. El modelo de Lennard Jones realizó ajustes aceptables para el nitrógeno, argón y metano mientras que para los valores del propano se produjo un ajuste relativamente malo.

Se observó como la resolución numérica del potencial de Lennard Jones truncando la integral generaba una mejora notable en los resultados finales.

### **Introducción 2.3.**

La ecuación de estado Virial es la siguiente:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (49)$$

Siendo Z el factor de compresibilidad y P la presión.

Luego:

$$\frac{g^R}{RT} = \frac{BP}{RT} \quad (50)$$

$$\frac{h^R}{RT} = -T \left( \frac{dB}{dT} \frac{P}{RT} - \frac{BP}{RT^2} \right) \quad (51)$$

$$\frac{s^R}{R} = \frac{h^R}{RT} - \frac{g^R}{RT} = \frac{dB}{dT} \frac{P}{R} \quad (52)$$

Siendo  $g^R$  la energía libre de Gibbs residual,  $h^R$  la entalpía residual y  $s^R$  la entropía residual.



**Planteo y resolución del problema 2.3.**

El programa principal de este ejercicio es “Propiedades\_Residuales.m”. Al igual que en el ejercicio anterior, primero se obtienen los parámetros que mejor correlacionan los datos experimentales de B vs T para el Nitrógeno con Lennard-Jones. Se armó una función en Matlab con el fin de hallar los valores de las constantes que hicieran mínimo el error entre los datos experimentales y los calculados con los parámetros. Esto se hizo con los programas “Ajuste\_Virial.m” y “Minimizacion.m”. Una vez que se obtienen, es muy sencillo conseguir una función para B; en este caso se hace con el programa “Lennard\_Jones.m”.

Luego, las propiedades del fluido real se pueden calcular como:

$$h = h^{ig} + h^R \quad (53)$$

$$s = s^{ig} + s^R \quad (54)$$

El programa calcula la entalpía y entropía de gas ideal como:

$$h^{ig} = C_p * (T - T_{ref}) \quad (55)$$

$$s^{ig} = C_p * \log(T/T_{ref}) - R * \log(P/P_{ref}) \quad (56)$$

Luego, la entalpía y entropía residuales:

$$h^R = P * B - \frac{dB}{dT} * P * T \quad (57)$$

$$s^R = -P * \frac{dB}{dT} \quad (58)$$

Hay que tener en cuenta que la derivada de B se calcula numéricamente por diferencia finita. Esto puede verse en el programa “Derivada\_B.m”.

Para terminar, se calcula el coeficiente de fugacidad como:

$$\phi = \exp(PB/RT) \quad (59)$$

### **Resultados y discusión 2.3.**

A continuación, una tabla comparativa para el segundo coeficiente del virial B del Nitrógeno. Ambos valores, experimental y calculado, son muy similares entre sí.

Temperatura (K)	B experimental (cm <sup>3</sup> /mol)	B calculado (cm <sup>3</sup> /mol)
75	-274.0	-273.2
100	-160.0	-159.7
125	-104.0	-104.4
150	-71.5	-71.98
200	-32.5	-35.83
250	-16.2	-16.38
300	-4.2	-4.35
400	9.0	9.53
500	16.9	17.14
600	21.3	21.83
700	24.0	24.95

**Tabla 34:** Valores experimentales y calculados del segundo coeficiente del Virial para el Nitrógeno.

### **Conclusiones 2.3.**

Se obtuvieron las propiedades residuales del Nitrógeno pedidas utilizando el potencial de Lennard - Jones y se observó cómo las mismas generaban variaciones de entalpía y entropía muy cercanas al simulador comercial “HYSYS”, por lo que se concluyó que el programa desarrollado realizó una simulación correcta de la operación

**Introducción 2.4.**

Se hace ingresar a un compresor una mezcla binaria de cualquiera de las 4 sustancias. Como el compresor es adiabático y el proceso reversible, entonces la entropía generada es 0 (cero). El balance de entropía queda de la siguiente forma:

$$0 = S_{salida}^{Residual} - S_{Entrada}^{Residual} + Cp * \log(T_s/T_e) - R * \log(P_s/P_e) \quad (60)$$

Donde las entropías residuales están definidas por la temperatura, la presión y el modelo elegido para el sistema.

**Planteo y resolución del problema 2.4.**

El usuario ingresa a MatLab las condiciones de ingreso al compresor junto con la presión a la salida del mismo. Lo que le devuelve el programa es la temperatura de salida.

Al igual que como se vino haciendo hasta ahora, primero se modela Lennard-Jones para cada compuesto por separado. Con los parámetros obtenidos, se puede conseguir la función B(T) para cada compuesto por separado. Con estos parámetros y coeficientes del virial individuales se consiguen los parámetros y coeficientes de la mezcla.

Luego se comienza a iterar hasta obtener la temperatura que minimice la diferencia de entropía del sistema.

**Resultados y discusión 2.4.**

Se muestra a continuación los valores que se obtiene con el desarrollo del programa utilizando el potencial Lennard - Jones. Se pide el ingreso de composiciones y presión a la entrada y salida; y devuelve la temperatura a la salida del compresor

Composición			Presión (kPa)		Temperatura (K)	
Nitrógeno	Argón	Metano	Entrada	Salida	Entrada	Salida
0.5	0.5	-	101.3	607.8	300	538
0.5	-	0.5	101.3	607.8	300	447
-	0.5	0.5	101.3	607.8	300	469

1	-	-	101.3	607.8	300	493
-	1	-	101.3	607.8	300	613
-	-	1	101.3	607.8	300	423

**Tabla 35:** Muestra para las distintas composiciones la temperatura de salida del compresor.

Las temperaturas de salida del compresor son cercanas a la informada por Hysys para todas las sustancias y modelos, excepto para el propano cuando se modela con Lennard-Jones. Ésta última tiene una temperatura de salida mucho mayor que la de Hysys.

#### **Conclusiones 2.4.**

Se apreció cómo la temperatura de salida para sistemas formados por propano discrepa notablemente de la real y esto se atribuyó al mal ajuste de los coeficientes del virial realizado por el potencial de Lennard Jones ya que en las mismas condiciones los valores obtenidos de la temperatura de salida para sistemas que no contenían propano difirieron muy pocos grados respecto al simulador comercial "HYSYS".

Al obtenerse con Kihara un ajuste mucho más preciso que con Lennard Jones para el propano se concluye que este último potencial no debería utilizarse para el modelado de esta sustancia al no poder generar valores similares a los experimentales.

#### **Introducción 2.5.**

Para este ejercicio se pide graficar, para distintas temperaturas, la potencia específica en función de la presión de salida del compresor. Siendo la potencia específica el trabajo a realizar por mol comprimido:  $W/n$ .

#### **Planteo y resolución del problema 2.5.**

Planteamos el balance de energía para un compresor en estado estacionario, adiabático y reversible:

$$W = (h_s - h_e) * n \quad (61)$$

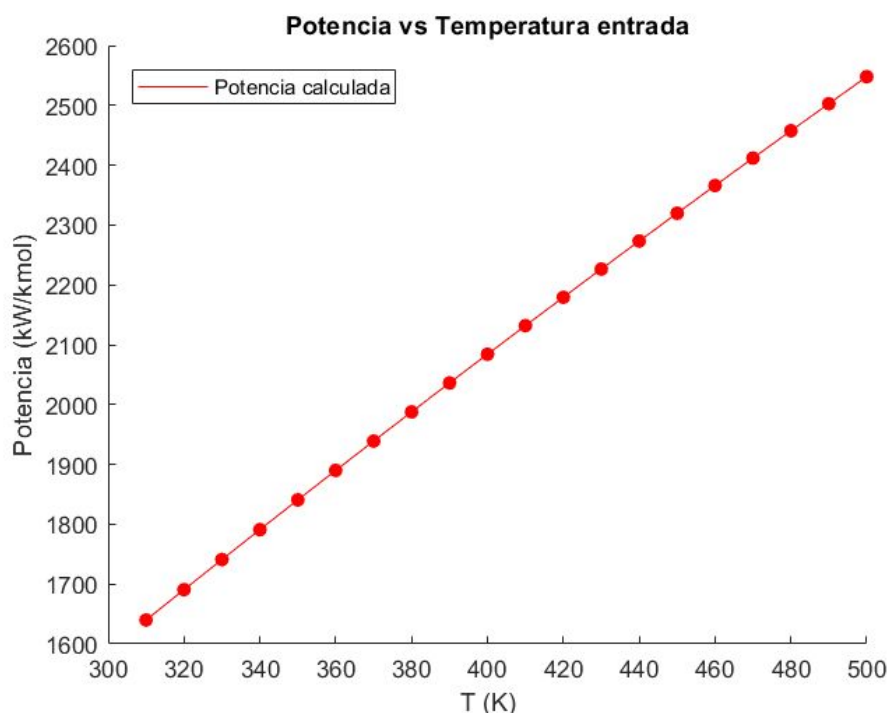
Siendo  $W$  la potencia y  $h$  la entalpía que está definida por la temperatura, presión y modelo elegido para el sistema.

Con los datos obtenidos del software desarrollado en 2.4, podemos calcular la potencia necesaria.

Finalmente, el programa por medio de iteraciones construye el gráfico pedido.

### **Resultados y discusión 2.5.**

Se muestra a continuación el gráfico de la potencia obtenida en función de la temperatura de entrada:



**Gráfico 29:** Muestra la potencia específica en función de las distintas temperaturas que se ingresaron al programa.

Dados los resultados y conclusiones obtenidos en el problema 2.4 esperábamos encontrar para este ejercicio una potencia específica similar a la de Hysys para todas las combinaciones de modelo y sustancia, excepto para propano con Lennard-Jones porque ya sabíamos de su inexactitud.

**Conclusiones 2.5.**

Se logró comprobar que los valores obtenidos difieren insignificadamente con los arrojados por el simulador comercial “HYSYS”.

Se observó un comportamiento lineal de la temperatura de entrada y la potencia requerida por lo que se concluye que la forma óptima de operación para reducir la potencia necesaria es a la menor temperatura posible siempre y cuando no se comprometa la integridad del equipo por la aparición de una fase líquida o suponga un coste energético mayor para lograr dichas condiciones.

**Referencias.**

- [1] Sandler, S.I., *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*, 4ta edición, John Wiley & Sons, 2006.
- [2] J. M. Smith, H.C. Van Ness, M. M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*, Séptima edición, Mc Graw Hill.

## **Apéndice A: Código Fuente del Software.**

### ***Cálculo de los coeficientes de actividad:***

```
function [Gamma1,Gamma2] = Coef_Act(P,Presiones_Saturacion,x1,y1,caseo)
```

```
%{
```

```
Recibe:
```

P (Array) : Las presiones experimentales del sistema.

Presiones\_Saturacion (Array) : Presion de saturacion del componente 1 y el componente 2 respectivamente.

x1 (Array) : Las composiciones experimentales en el liquido del componente 1.

y1 (Array) : Las composiciones experimentales en el vapor del componente 1.

caseo (Boolean) : Define si se realiza la extrapolacion.

```
Devuelve:
```

[Gamma1,Gamma2] (Array) : Los coeficientes de actividad de cada componente.

```
%}
```

```
Gamma1=zeros(length(x1),1);
```

```
Gamma2=zeros(length(x1),1);
```

```
%{
```

Realiza un ciclo for para calcular cada Gamma experimental salvo los casos de dilucion infinita.

```
%}
```

```
for i=1:length(x1)
```

```
    if x1(i)~=0 && x1(i)~=1
```

```
        Gamma1(i)=P(i)*y1(i)/(x1(i)*Presiones_Saturacion(1));
```

```
        Gamma2(i)=P(i)*(1-y1(i))/((1-x1(i))*Presiones_Saturacion(2));
```

```
    end
```

```
end
```

### ***Área bajo la curva mediante el método de los trapecios:***

```
function [Area] = AreaTrapecios(Funcion_Evaluada,Valores_a_evaluar)
```

```
%{
```



Recibe:

Funcion\_Evaluada (Array) : Valores de las ordenadas.

Valores\_a\_evaluar (Array) : Valores de las abscisas

Devuelve:

Area (float) : Valor del area calculada mediante trapecios.

%}

Area=0;

%Usa trapecios para evaluar cada area del punto actual y el proximo.

for i=2:length(Funcion\_Evaluada)

paso=Valores\_a\_evaluar(i)-Valores\_a\_evaluar(i-1);

Area=Area+paso\*(Funcion\_Evaluada(i)+Funcion\_Evaluada(i-1))/2;

end

end

### ***Modelo de Margules a una constante:***

function [Gamma1\_teorico,Gamma2\_teorico] =

Margules1(Parametros,x1\_experimental,Temperatura,R)

%{

Recibe:

Parametros (Array) : Constantes del modelo de margules a dos constantes.

x1\_experimental (Array) : Composiciones del componente 1 en el liquido.

Temperatura (float) : Temperatura del sistema en kelvin.

R (float) : Constante de los gases.

Devuelve:

[Gamma1\_teorico,Gamma2\_teorico] (Array) : Coeficientes de actividad respectivos a las constantes del modelo.

%}

Gamma1\_teorico=exp((Parametros.\*((1-x1\_experimental).^2))./(R.\*Temperatura));

Gamma2\_teorico=exp((Parametros.\*((x1\_experimental).^2))./(R.\*Temperatura));

end

**Modelo de Margules a dos constantes:**

```
function [Gamma1_teorico,Gamma2_teorico] =
Margules2(Parametros,x1_experimental,Temperatura,R)
```

```
%{
```

```
Recibe:
```

Parametros (Array) : Constantes del modelo de margules a dos constantes.

x1\_experimental (Array) : Composiciones del componente 1 en el liquido.

Temperatura (float) : Temperatura del sistema en kelvin.

R (float) : Constante de los gases.

```
Devuelve:
```

[Gamma1\_teorico,Gamma2\_teorico] (Array) : Coeficientes de actividad respectivos a las constantes del modelo.

```
%}
```

```
Gamma1_teorico=exp(((Parametros(1)+3*Parametros(2)).*((1-x1_experimental).^2)-...
```

```
4*Parametros(2).*((1-x1_experimental).^3))./(R.*Temperatura));
```

```
Gamma2_teorico=exp(((Parametros(1)-3*Parametros(2)).*((x1_experimental).^2)+...
```

```
4*Parametros(2).*((x1_experimental).^3))./(R.*Temperatura));
```

```
End
```

**Margules a cuatro constantes:**

```
function [Gamma1_teorico,Gamma2_teorico] =
```

```
Margules4(Constantes,x1_experimental,Temperatura,R)
```

```
Gamma1_teorico=exp((((Constantes(1)+3*Constantes(2)+5*Constantes(3)+7*Constantes(4)).*(1-x1_experimental).^2-...
```

```
(4*(Constantes(2)+4*Constantes(3)+9*Constantes(4)).*(1-x1_experimental).^3)+...
```

```
(12*(Constantes(3)+5*Constantes(4)).*(1-x1_experimental).^4)-...
```

```
(32*Constantes(4).*(1-x1_experimental).^5)))./(R.*Temperatura));
```

```
Gamma2_teorico=exp((((Constantes(1)-3*Constantes(2)+5*Constantes(3)-7*Constantes(4)).*(x1_experimental).^2+...
```

```
(4*(Constantes(2)-4*Constantes(3)+9*Constantes(4)).*(x1_experimental).^3)+...
```

```
(12*(Constantes(3)-5*Constantes(4)).*(x1_experimental).^4)+...
```

```
(32*Constantes(4).*(x1_experimental).^5));%./(R.*Temperatura));
end
```

### ***Modelo de Van Laar:***

```
function [Gamma1_teorico,Gamma2_teorico] =
Van_Laar(Parametros,x1_experimental,Temperatura,R)
Gamma1_teorico=exp((Parametros(1).*(1+(Parametros(1)).*x1_experimental./(Parametros(2).*(1-
x1_experimental))))).^2)/(R*Temperatura));
Gamma2_teorico=exp((Parametros(2).*(1+(Parametros(2)).*(1-x1_experimental)./(Parametros(1).*
x1_experimental))))).^2)/(R*Temperatura));
End
```

### ***Modelo de Wilson:***

```
function [Gamma1_teorico,Gamma2_teorico] = Wilson(Parametros,x1_experimental)
Gamma1_teorico=exp(-log(x1_experimental+Parametros(1).*(1-x1_experimental))+...
(1-x1_experimental).*(Parametros(1)./(x1_experimental+Parametros(1).*(1-x1_experimental)))-...
(1-x1_experimental).*(Parametros(2)./(x1_experimental*Parametros(2)+(1-x1_experimental))));
Gamma2_teorico=exp(-log(x1_experimental.*Parametros(2)+(1-x1_experimental))-...
(x1_experimental).*(Parametros(1)./(x1_experimental+Parametros(1).*(1-x1_experimental)))+...
(x1_experimental).*(Parametros(2)./(x1_experimental*Parametros(2)+(1-x1_experimental))));
end
```

### ***Modelo de NRTL:***

```
function [Gamma1_teorico,Gamma2_teorico] =
NRTL(Parametros,x1_experimental,Temperatura,R)
t12=Parametros(2)/(R.*Temperatura);
t21=Parametros(3)/(R.*Temperatura);
```

```

G12=exp(-Parametros(1).*t12);
G21=exp(-Parametros(1).*t21);
Gamma1_teorico=exp(((1-x1_experimental).^2.*(t21.*((G21)./(x1_experimental)+G21.*(1-x1_experimental))))).^2+...
(t12.*G12./((1-x1_experimental)+G12.*(x1_experimental)).^2));
Gamma2_teorico=exp((x1_experimental).^2.*(t12.*((G12)./(1-x1_experimental)+G12.*x1_experimental)).^2+...
(t21.*G21./(x1_experimental+G21.*(1-x1_experimental)).^2));
end

```

### ***Test Integral:***

```
%{
```

1) Calcula los gamma para los valores experimentales extrapolando linealmente para dilucion infinita.

3) Calcula el logaritmo de cada gamma.

4) Calcula las areas mediante la regla de trapecios.

5) Estima el error.

6) Define si los parametros son consistentes termodinamicamente.

```
%}
```

```
clear Gamma1 Gamma2
```

```
x1_experimental=x1(2:end-1);
```

```
y1_experimental=y1(2:end-1);
```

```
%Calculo de los gamma con los valores experimentales
```

```
[Gamma1_experimental,Gamma2_experimental]=Coef_Act(Presiones,Presiones_Saturacion,x1_experimental,y1_experimental);
```

```
%Calculo de los logaritmos de gamma.
```

```
lnG1=log(Gamma1_experimental);
```

```
lnG2=log(Gamma2_experimental);
```

```
%Calculo de las areas de los logaritmos.
```

```
AreaG1=abs(AreaTrapecios(lnG1,x1));
```

```
AreaG2=abs(AreaTrapecios(lnG2,x1));
```

```
%Estimacion del error.
```

---

```

Error_Absoluto=abs((AreaG1-AreaG2))/(AreaG1+AreaG2);
%Define a partir del error si los datos son o no consistentes termodinamicamente con una tolerancia
de 0.02.
if Error_Absoluto<0.02
    fprintf("Datos consistentes\n")
else
    fprintf("Datos inconsistentes\n")
end
fprintf("Error absoluto = ")
disp(Error_Absoluto)
%Grafica los logaritmos de gamma.
figure;
hold on;
plot(x1_experimental,lnG1);

plot(x1_experimental,lnG2);
%Limpia las variables que no voy a necesitar.
clear Error_Absoluto AreaG1 AreaG2 lnG1 lnG2

```

***Gráficos con los ajustes pedidos:***

```

%{
1) Ajusta las constantes de margales respecto a los valores experimentales
2) Calcula los gamma para los valores ajustados.
3) Calcula la presion de burbuja y la composicion del vapor para cada gamma.
4) Grafica los valores experimentales junto los obtenidos del ajuste.
%}
clear all;
load("Variables_Dicloroetano_Heptano.mat");
Ajustes=["P_Burbuja","Gamma","G_exceso"];
%Graficos_presion=figure;
%Graficos_gamma=figure;
Modelo="Wilson";

```

```
for i=1:3
    parametro_a_ajustar=Ajustes(i);
    %Ajusta los parametros del modelo.
    Parametros_ajustes;
    %Define la resolucio de los graficos
    x1_calculado=0:0.01:1;
    %Calcula los gamma para los valores ajustados.
    switch Modelo
        case "Margules1"
[Gamma1_calculado_Cuadratico,Gamma2_calculado_Cuadratico]=Margules1(Parametros_ajustados_Cuadratico,x1_calculado,T,R);
        case "Margules2"
[Gamma1_calculado_Cuadratico,Gamma2_calculado_Cuadratico]=Margules2(Parametros_ajustados_Cuadratico,x1_calculado,T,R);

        case "Wilson"
[Gamma1_calculado_Cuadratico,Gamma2_calculado_Cuadratico]=Wilson(Parametros_ajustados_Cuadratico,x1_calculado);
        case "Van Laar"
[Gamma1_calculado_Cuadratico,Gamma2_calculado_Cuadratico]=Van_Laar(Parametros_ajustados_Cuadratico,x1_calculado,T,R);
        case "NRTL"
[Gamma1_calculado_Cuadratico,Gamma2_calculado_Cuadratico]=NRTL(Parametros_ajustados_Cuadratico,x1_calculado,T,R);
    end
    %Calcula la presion de burbuja para los valores de gamma del modelo.
    Presiones_calculadas_Cuadratico=x1_calculado.*Gamma1_calculado_Cuadratico*Presiones_Saturacion(1)+(1-x1_calculado).*Gamma2_calculado_Cuadratico*Presiones_Saturacion(2);
    %Calcula las composiciones del vapor para los valores de gamma del modelo.
    y1_calculado_Cuadratico=x1_calculado.*Gamma1_calculado_Cuadratico*Presiones_Saturacion(1)./Presiones_calculadas_Cuadratico;
    %Graficos.
```

---

```

figure('Name',parametro_a_ajustar,'NumberTitle','off');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%0 Ajuste Cuadratico %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
hold on;
sz=20;
%Valores experimentales graficados con puntos.
scatter(x1,Presiones,sz,'filled','blue')
scatter(y1,Presiones,sz,'filled','red')
%Valores calculados con ajuste Cuadratico.
plot(x1_calculado,Presiones_calculadas_Cuadratico,'blue','LineWidth',1.25)
plot(y1_calculado_Cuadratico,Presiones_calculadas_Cuadratico,'red','LineWidth',1.25)
title(Modelo)
xlabel("x1/y1")
ylabel("P (kPa)")
legend('P rocio exp','P burbuja exp','P rocio calc','P burbuja calc','Location','southeast')
%Limpio las variables que no voy a necesitar.
clear sz
end

```

### ***Correlación de Anotine:***

```

Funcion_Ajustar_1=@(Constantes)Ajuste_Cuadratico_Antoine(Constantes,Temperaturas,Presiones
_Saturacion_1);
Funcion_Ajustar_2=@(Constantes)Ajuste_Cuadratico_Antoine(Constantes,Temperaturas,Presiones
_Saturacion_2);
inicio=[5,2000,200];
minimo=[-inf,-inf,-inf];
maximo=[inf,inf,inf];
Coeficientes_Antoine_1=Minimizacion(Funcion_Ajustar_1,inicio,minimo,maximo);
Coeficientes_Antoine_2=Minimizacion(Funcion_Ajustar_2,inicio,minimo,maximo);
clear Funcion_Ajustar_1 Funcion_Ajustar_2 maximo minimo inicio

```

**Simulación FLASH:**

```

function [Datos] =
NR_Flash(P,T,R,z1,Coeficientes_antoine_1,Coeficientes_antoine_2,Parametros_gamma,Modelo)
x1=z1;
y1=z1;
Fracc_vapor=0.5;
P_sat_1=Presion_Antoine(Coeficientes_antoine_1,T);
P_sat_2=Presion_Antoine(Coeficientes_antoine_2,T);
Error_fracc=10;
Error_x=10;
Error_y=10;
format long
while max([Error_fracc,Error_x,Error_y])>1e-5
    [Gamma1,Gamma2]=NRTL(Parametros_gamma,x1,T,R);
    K1=(P_sat_1*Gamma1)/P;
    K2=(P_sat_2*Gamma2)/P;
    f_fracc=((K1-1)*z1)/(1+(K1-1)*Fracc_vapor)+((K2-1)*(1-z1))/(1+(K2-1)*Fracc_vapor);
    f_prima_fracc=((K1-1)^2*(z1))/(1+(K1-1)*Fracc_vapor)^2+((K2-1)^2*(1-z1))/(1+(K2-1)*Fracc_vapor)^2;
    Fracc_vapor=Fracc_vapor+f_fracc/f_prima_fracc;
    x1=z1/(1+(K1-1)*Fracc_vapor);
    y1=K1*z1/(1+(K1-1)*Fracc_vapor);
    Error_fracc=abs(f_fracc/f_prima_fracc);
    Error_x=abs(x1-z1/(1+(K1-1)*Fracc_vapor));
    Error_y=abs(y1-K1*z1/(1+(K1-1)*Fracc_vapor));
    if Fracc_vapor>1
        Fracc_vapor=1;
        y1=z1;
        x1=0;
        break
    elseif Fracc_vapor<0
        Fracc_vapor=0;

```



```
    x1=z1;  
    y1=0;  
    break  
end  
end  
Datos=[Fracc_vapor,x1,y1];  
end
```