

Propiedades Termodinámicas de Equilibrio.

Determinación de estado de equilibrio de fases.

1. Introducción

El modelo de simulación de un proceso químico consiste en un conjunto de ecuaciones que caracterizan el comportamiento de las operaciones unitarias que lo componen. Estas ecuaciones contienen una gran cantidad de términos relacionados con las propiedades físicas y termodinámicas de las sustancias y/o mezclas que constituyen las corrientes del proceso. Por lo tanto, es indispensable incluir dentro del módulo de simulación un conjunto de ecuaciones para el cálculo de estas propiedades a partir de otras variables mas simples como la temperatura, presión, composición, y ciertos parámetros empíricos para cada componente.

Las propiedades a las que se hace referencia son:

- Relaciones de equilibrio (K_i : Equilibrio líquido-vapor, K_{DI} : Equilibrio líquido-líquido)
- Entalpía molar
- Entropía molar
- Volumen molar
- Propiedades de transporte: viscosidad, conductividad térmica, etc.

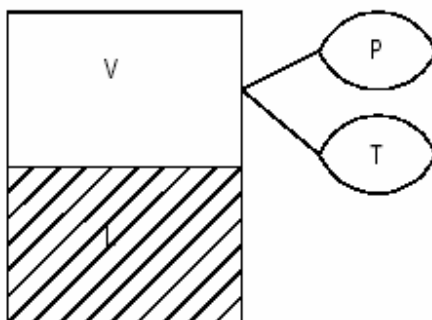
El avance paralelo de la informática, cálculo numérico, simuladores de procesos, físico química y termodinámica teórica dieron a la luz numerosos métodos para la estimación de las propiedades mencionadas.

La utilidad de estos métodos radica en su capacidad de estimar las propiedades a partir de una expresión funcional, con pocos parámetros experimentales, con un error aceptable. Son fácilmente implementables en PCs y, disponiendo de una buena base de datos de parámetros, permiten generalizar su utilización a todas las sustancias de interés, ya sean puras o mezclas multicomponentes.

Es importante destacar que como todas las estimaciones, son métodos aproximados que involucran un cierto error. Esto es particularmente significativo en casos de diseño crítico donde un pequeño error en las estimaciones de las propiedades termodinámicas puede ser catastrófico para el diseño, introduciendo errores insalvables.

2. Equilibrio Líquido-Vapor

Si consideramos dos fases, una líquida y una vapor (L – V),



se debe cumplir en el equilibrio:

$$T_L = T_V \text{ (Equilibrio térmico)}$$

$$P_L = P_V \text{ (Equilibrio mecánico)}$$

$$\mu_L = \mu_V \text{ (Equilibrio químico)}$$

El potencial químico no suele utilizarse en el cálculo de equilibrio de fases, ya que es útil usar funciones que puedan medirse o estimarse más fácilmente, por ejemplo la fugacidad.

La fugacidad es una función termodinámica que se define a partir del potencial químico (μ).

$$\mu = \mu^0 - RT \ln(f) \quad (1)$$

μ_0 es una función solo de la temperatura; y es el potencial químico de una sustancia cuando su estado es tal que la fugacidad es uno.

A temperatura constante:

$$d\mu = \left[RT d(\ln(f)) \right]_T \quad (2)$$

Para gases se cumple por definición:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (3)$$

Con cualquiera de las dos definiciones anteriores y la condición de límite, la fugacidad queda definida.

Sabemos de la termodinámica que para un gas ideal:

$$d\mu = V dP = \frac{RT}{P} dP = RT d(\ln(P)) \quad (4)$$

Integrando:

$$\mu = \mu^0 - RT \ln(P) \quad (5)$$

μ_0 es una constante de integración, dependiendo solo de la temperatura. La similitud entre (1) y (5) hace que se considere a la fugacidad como una presión “efectiva” o real, por lo que tiene unidades de presión.

Cuando la presión tiende a cero (según (3)), la fugacidad y la presión se igualan, en el comportamiento del gas ideal.

Para una sustancia en solución la fugacidad se expresa mediante:

$$\hat{\mu}_i = \mu^0 - RT \ln(\hat{f}_i) \quad (6)$$

y

$$d\hat{\mu}_i = \left[RT d(\ln(\hat{f}_i)) \right]_T \quad (7)$$

Donde, el supraíndice “^” indica componente en una solución, y el subíndice “i” indica el componente.

Para gases, si la mezcla es perfecta (gas perfecto), o sea, se comporta como un gas ideal, entonces la fugacidad de un componente se aproxima a su presión parcial y se cumple:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{P_i} = 1 \quad (8)$$

Como sabemos, la presión parcial de cada componente en una mezcla está dada por:

$$p_i = y_i P \quad (9)$$

Dada la igualdad de potencial en el equilibrio, integrando (2) para ambas fases, podemos escribir:

$$\hat{\mu}_i^L - \hat{\mu}_i^V = 0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} \right) \quad (10)$$

lo que requiere igualdad de fugacidades en ambas fases:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$$

Combinando (2) y (4) podemos escribir para gases puros que:

$$RT \, d \ln(f) = V \, dP \quad (11)$$

sumando (- RT d ln(P)) a ambos lados y reordenando:

$$RT \, d \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (12)$$

A la relación f/P se la llama Coeficiente de Fugacidad:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (13)$$

Φ es una propiedad que puede calcularse en el estado “reducido” (como función de propiedades en dicho estado). Existen en la bibliografía numerosas gráficas y/o correlaciones que permiten determinarla.

2.1 Fugacidad en mezclas gaseosas:

Para un componente en una mezcla gaseosa se define al coeficiente de fugacidad:

$$\phi = \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (14)$$

Por otro lado, en una mezcla de gases perfecta, se cumple:

$$\hat{f}_i = p_i = y_i P \quad (15)$$

De esta manera, podemos definir el modelo de solución ideal de gases como:

$$\hat{f}_i = f_i^0 y_i \quad (16)$$

en donde decimos que la fugacidad del componente (i) en una mezcla gaseosa (solución ideal) se puede calcular como el producto de la fugacidad de ese componente puro a la presión y temperatura de la solución, multiplicada por su fracción molar.

Este modelo es aceptable cuando: la presión es baja; o bien a presiones moderadamente altas (y además $y_i \rightarrow 1$).

No es buena aproximación cuando: las composiciones son del mismo orden (ninguno tiende a uno, $y_i \rightarrow 1$), y las propiedades de las moléculas de los componentes son bastante diferentes entre sí.

Solo se puede utilizar a moderadas presiones si las propiedades de los integrantes de la mezcla son muy similares entre sí.

2.2 Fugacidad en soluciones líquidas:

Al igual que en las mezclas gaseosas, podemos escribir para una solución líquida ideal, por definición:

$$\hat{f}_i^L = f_i^{0L} x_i \quad (17)$$

donde $\hat{f}_i^L$ es la fugacidad del componente (i) en la mezcla, y f_i^{0L} es la fugacidad de (i) como líquido puro, a la temperatura y presión de la mezcla. Lamentablemente, este modelo es satisfactorio en muy pocas soluciones. Solo en los casos en que los componentes son muy similares (isómeros, miembros de una misma familia, etc.). Además, cuando no se cumple, las desviaciones pueden ser muy significativas. Eso sucede cuando las propiedades de las moléculas de los constituyentes de la solución son muy diferentes entre sí (tamaño, polaridad, etc.)

De la misma forma que en la ec. (14) podemos definir ahora el coeficiente de fugacidad de un componente (i) en la mezcla líquida:

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{f^{Sat}} \quad (18)$$

Por otro lado, para corregir las desviaciones del comportamiento de las soluciones líquidas ideales respecto del real, se definen los coeficientes de actividad. En la ec. (17) ahora agregamos por definición:

$$\hat{f}_i^L = f_i^{0L} x_i \gamma_{iL} \quad (19)$$

donde $\gamma_{iL} = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{0L} x_i}$ es el coeficiente de actividad que depende fuertemente de la composición del líquido.

Por otra parte, al cociente entre la fugacidad de una sustancia en solución y su fugacidad en un estado de referencia (puro, por ejemplo) se lo suele denominar actividad:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (20)$$

Para una solución líquida:

$$a_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{0L}} \quad (21)$$

Luego, de (19) y (21) se desprende:

$$\gamma_i^L = \frac{a_i^L}{x_i} \quad \text{o} \quad a_i^L = \gamma_i^L x_i \quad (22)$$

De donde se sigue que en una solución líquida cada componente se manifiesta a través de su actividad, y no por su “composición”, siendo el coeficiente de actividad el “factor de corrección”.

Por último, y por “simetría”, podemos razonar igual para la fase gas, y definir un coeficiente de actividad para dicha fase:

$$a_i^V = \gamma_i^V y_i \quad (23)$$

2.3 Relaciones de equilibrio en mezclas L-V:

Para cada componente en equilibrio, se define una “constante” de equilibrio de la siguiente manera:

$$\frac{y_i}{x_i} = K_i \quad (24)$$

Aplicando la igualdad de fugacidades para una mezcla Líquida y Vapor Ideales como condición de equilibrio, y además, la condición de idealidad de ambas soluciones (ecs. (16) y (17)) tenemos:

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L$$

además: $\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^{0G} y_i, \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^{0L} x_i$

luego:

$$\hat{f}_i^{0G} y_i = \hat{f}_i^{0L} x_i$$

de la ec. (24) entonces:

$$K_i = \frac{\hat{f}_i^{0L}}{\hat{f}_i^{0G}} \quad (25)$$

En condiciones ideales, $\hat{f}_i^{0G} \rightarrow P$ (presión del sistema). Además, si ambas P y P_{Sat} son bajas, la fugacidad del líquido tiende a la presión de saturación p_{Sat} , ya que $\hat{f}_{\text{Sat}}$ tiende a ese valor en esas condiciones. Luego, tenemos:

$$K_i = \frac{p_i^S}{P} \quad (26)$$

Aquí, K_i depende solo de P y T , a través de p_i^{Sat} . Esta expresión de K_i es la que corresponde a la ley de Raoult. Esta condición (ambas fases ideales), es muy poco común. Por lo tanto, deben emplearse los factores de corrección previamente definidos (coeficientes de actividad y/o de fugacidad) para contemplar desviaciones del comportamiento ideal tanto en la fase líquida como en la vapor, o en ambas simultáneamente (el caso más complicado).

De esta forma, en la bibliografía y en la literatura especializada suelen encontrarse diversas formulaciones de las constantes de equilibrio, llamadas simétricas o asimétricas.

De las ecuaciones anteriores podemos escribir:

$$\hat{f}_i^V = \phi_i^V y_i P \quad , \quad \hat{f}_i^V = \gamma_i^V y_i f_i^{0V}$$

$$\hat{f}_i^L = \phi_i^L x_i P \quad , \quad \hat{f}_i^L = \gamma_i^L x_i f_i^{0L}$$

De aquí podemos derivar las llamadas expresiones simétricas:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (27)$$

$$K_i = \left(\frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \right) \left(\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0V}} \right) \quad (28)$$

o las expresiones para la constante K_i asimétricas:

$$K_i = \frac{\phi_i^L P}{\gamma_i^V f_i^{0V}} \quad (29)$$

$$K_i = \frac{\gamma_i^L f_i^{0L}}{\phi_i^V P} \quad (30)$$

3. Estimaciones de propiedades de equilibrio Líquido-Vapor y entalpías de mezclas.

Estimar las propiedades que caracterizan el equilibrio de fases líquido-vapor y de entalpías, es de gran importancia en las separaciones basadas en la diferencia relativa de volatilidades: evaporaciones flash, destilación, absorción, extracción, etc. El diseño de equipos para estas operaciones requiere un conocimiento lo mas exacto posible de las propiedades parciales de equilibrio de los componentes de una mezcla. Además, el cálculo de los balances de energía es inadecuado sin la estimación de las entalpías de mezclas.

Modelos Ideales:

Consideran que las mezclas de sustancias tanto en estado líquido como vapor se comportan idealmente. En el caso del vapor implica que el tamaño de las moléculas es depreciable comparado con la distancia que los separa, y su comportamiento se asimila al que tendría una molécula considerando que las otras no existen.

En la fase líquida, esto significa que la magnitud de las fuerzas entre moléculas de la misma especie es similar a la magnitud de las fuerzas entre moléculas de especies diferentes. Es decir, su comportamiento se asimila a la situación en la cual todas las moléculas fueran iguales.

Las expresiones que lo definen son la de los gases ideales y soluciones ideales (Raoult).

Modelos No Ideales

Tienen en cuenta el comportamiento no ideal de las mezclas de sustancias tanto en la fase vapor como líquida.

Su consideración termodinámica se puede encarar de dos formas de acuerdo al caso, a través de la discrepancia de entalpía o de las ecuaciones de estado. Esto da origen a diferentes modelos y expresiones.

Mezclas no ideales. Estimación de fugacidades y actividad.

3.1 Correlaciones para estimar coeficientes de actividad. Modelos basados en la discrepancia de entalpía.

Las desviaciones de un sistema de su comportamiento ideal ocurren con más frecuencia en la fase líquida que en el vapor debido a que al ser más cortas las distancias intermoleculares hacen más intensas sus interacciones. En contraste, la fase vapor puede asumirse de comportamiento ideal a presiones moderadas. A elevadas presiones, cuando el comportamiento del vapor se aparta del ideal se debe hacer uso de las llamadas ecuaciones de estado.

La desviación de la idealidad de la fase líquida puede describirse a través de los coeficientes de actividad γ_i , los cuales pueden determinarse experimentalmente utilizando datos de equilibrio a determinadas condiciones (bajas presiones). No obstante, la termodinámica clásica provee cierta guía acerca de las propiedades que debe cumplir el coeficiente de actividad de cada componente en una mezcla líquida.

En efecto, la ecuación de Gibbs-Duhem expresa que éstos no son independientes unos de otros, sino que están relacionados por la ecuación diferencial:

$$\sum x_i * d \ln \gamma_i = 0 \quad (31)$$

Esta es una ecuación termodinámica fundamental que siempre debe ser satisfecha. Si se dispone de una cantidad de datos experimentales, se puede aplicar la ecuación anterior para chequear su consistencia. Si no se cumple, podemos sospechar que existen serios errores en la determinación experimental.

Por otra parte, de la termodinámica clásica también sabemos que la variación de la energía libre para mezclas de líquidos ideales:

$$\Delta g^{id} = R * T * \sum_{i=1}^{NC} x_i * \ln x_i \quad (32)$$

Donde R es la constante universal de los gases y Δg^{id} es siempre negativa. Para mezclas no ideales:

$$\Delta g = R * T * \sum x_i * \ln x_i + R * T * \sum x_i * \ln \gamma_i \quad (33)$$

El término que distingue ambas ecuaciones es debido al comportamiento no ideal y se denomina discrepancia de entalpía (o energía libre de exceso) Δg^E :

$$\Delta g^E = R * T * \sum x_i * \ln \gamma_i \quad (34)$$

Por lo tanto:

$$\Delta g = \Delta g^{id} + \Delta g^E \quad (35)$$

Siendo $\Delta G^E = n * \Delta g^E$ y $x_i = n_i/n$, se obtiene:

$$\Delta G^E = R * T * \sum n_i * \ln \gamma_i \quad (36)$$

Derivando con respecto a n_i se obtienen las relaciones de los coeficientes de actividad de los componentes individuales de la mezcla a temperatura constante:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{R * T} \left\{ \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right\}_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (37)$$

Que es equivalente a:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{R * T} \left(\Delta g^E + \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^n x_k * \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_k} \right) \quad (38)$$

Para una mezcla binaria de componentes a y b:

$$\ln \gamma_a = \frac{1}{R * T} \left(\Delta g^E + \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_a} - x_a * \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_a} \right) \quad (39)$$

Sabiendo que $x_b=1-x_a$:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_a &= \frac{1}{R^*T} \left(\Delta g^E + x_b * \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_a} \right) \\ \ln \gamma_b &= \frac{1}{R^*T} \left(\Delta g^E - x_a * \frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_b} \right) \end{aligned} \quad (40)$$

Se han postulado numerosas correlaciones empíricas y semiempíricas basadas en la energía libre de exceso que permiten calcular los coeficientes de actividad, con dos o tres parámetros de correlación, entre las que podemos citar: (y que serán expuestas a continuación) Chao-Seader, Margules, Van Laar, Wilson, NRTL.

3.1.1 Soluciones regulares

La teoría postula que en una mezcla binaria de sustancias no polares los coeficientes de actividad de los integrantes de la misma en la fase líquida se pueden expresar como la suma de dos contribuciones. Una es la llamada energía de vaporización isotérmica y representa la energía necesaria para evaporar el líquido hasta el estado de gas ideal a temperatura constante. El otro término denominado energía cohesiva, refleja las fuerzas intermoleculares de cada componente y es la que refleja el comportamiento no ideal.

La denominación de “regulares” proviene de suponer que las moléculas están distribuidas al azar, ya que no tienen direcciones preferenciales en las que tiendan a agruparse.

3.1.1.1 Modelo de Chao-Seader

Basada en las soluciones regulares, esta es una de las ecuaciones más antiguas, aplicable y recomendable por API (American Petroleum Institute) para el tratamiento de Hidrocarburos.

En esencia la correlación permite describir los coeficientes de actividad de los componentes de una mezcla en la fase líquida en términos de los parámetros de solubilidad. Lo que hicieron Chao y Seader fue correlacionar estos parámetros en función de las variables de estado y el factor acéntrico, a partir de valores experimentales de coeficientes de actividad de mezclas conocidas, obteniendo expresiones polinómicas que permiten calcular los coeficientes de fugacidad y actividad. La ecuación de C-S para el coeficiente de actividad en fase líquida está dada en función del parámetro de solubilidad δ de cada especie que se encuentra tabulado (Reid y Sherwood) para la mayoría de las sustancias conocidas, y del volumen específico del líquido a 25 °C que se puede encontrar tabulado (Reid, Prausnitz y Poling) (Reid y Sherwood) o se puede calcular fácilmente.

La ecuación propuesta por Chao-Seader es:

$$\gamma_i^L = \exp \left\{ \frac{v_i^L \left[\delta_i - \sum_{j=1}^{NC} \Phi_j \delta_j \right]^2}{RT} + \ln \left(\frac{v_i^L}{v^L} \right) + 1 - \frac{v_i^L}{v^L} \right\} \quad (41)$$

donde δ_i es el parámetro de solubilidad de la sustancia i a 25 °C [cal/cm³], v_i^L es el volumen específico de líquido a 25 °C [cm³/gmol], v^L es el volumen líquido específico medio de la mezcla a la temperatura de la misma y se calcula mediante la siguiente ecuación asumiendo que el volumen molar es aditivo.

$$v^L = \sum_{j=1}^{NC} x_j v_j^L \quad (42)$$

Φ es la fracción de volumen, y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Phi_j = \frac{x_j v_j^L}{\sum_{j=1}^{NC} x_j v_j^L} = \frac{x_j v_j^L}{v^L} \quad (43)$$

En lo que respecta a los coeficientes de fugacidad de componente puro en ambas fases la correlación C-S los describe como polinomios en función de la presión y la temperatura.

En particular para la fase líquida:

$$\log \Phi_i^{(0)} = A_0 + \frac{A_1}{Tr_i} + A_2 Tr_i + A_3 Tr_i^2 + A_4 Tr_i^3 + \quad (44)$$

$$(A_5 + A_6 Tr_i + A_7 Tr_i^2) Pr_i + (A_8 + A_9 Tr_i) Pr_i^2 - \log Pr_i$$

$$\log \Phi_i^{(1)} = A_{10} + A_{11} Tr_i + \frac{A_{12}}{Tr_i} + A_{13} Tr_i^2 + A_{14} (Pr_i - 0.6) \quad (45)$$

donde los valores A_i se encuentran tabulados (ver Scenna y otros, 1999) y Tr_i , Pr_i son las temperaturas y presiones reducidas de cada componente.

Ejemplo (Tomado de Reid y col.)

Calcular los coeficientes de actividad en la fase líquida de los componentes de una mezcla de tolueno y n-heptano a 1 atm y 104.52 °C. Compararlos con los valores experimentales en el equilibrio que son: $\delta_h = 1.16$, $\delta_t = 1.025$. La composición de la mezcla en el equilibrio es: $x_h = 0.2681$, $x_t = 0.7319$.

Datos:

$$\delta_h = 7.430 \quad \delta_t = 8.914 \quad v_h^L = 147.5 \quad , \quad v_t^L = 106.8$$

Aplicando la ecuación (23) tenemos los siguientes términos:

$$v^L = \sum_{j=1}^{NC} x_j v_j^L = 0.26811475 + 0.73191068 = 117.71$$

$$\Phi_h = \frac{x_h v_h^L}{v^L} = \frac{0.26811475}{117.71} = 0.3359$$

$$\Phi_t = \frac{x_t v_t^L}{v^L} = \frac{0.73191068}{117.71} = 0.6641$$

En consecuencia:

$$\gamma_h^L = \exp \left\{ \frac{147.5 \left[7.43 - (0.3359)7.43 - 0.6641(8.914)^2 \right]}{1.987 \, 377.67} + 1 - \frac{147.5}{117.71} + \ln \left(\frac{147.5}{117.71} \right) \right\}$$

= 1.1795

$$\gamma_t^L = \exp \left\{ \frac{106.8 (8.914) - (0.3359)7.43 - 0.6641(8.914)^2}{1.987 \, 377.67} + 1 - \frac{106.8}{117.71} + \ln \left(\frac{109.8}{117.71} \right) \right\}$$

= 1.031

Los errores son del orden del 2% para el n-heptano y del orden del 1% para el tolueno.

Resumiendo, las condiciones prácticas de operación de la correlación C-S modificada por G-S son: temperaturas en el rango de 0 a 800 °F (-17 a 427 °C) y presiones menores de 3000 psi (200 atm). Esta correlación se emplea muy a menudo para simular unidades de destilación de crudo a presión atmosférica y unidades de reforming.

No se recomienda emplear C-S o G-S para calcular constantes K de componentes de punto de ebullición cercanos entre sí puesto que estos modelos a menudo sobreestiman las volatilidades relativas y la facilidad de separación.

3.1.1.2 Grayson-Streed

Esta es también una ecuación antigua basada en la de Chao-Seader pero con especial énfasis en mezclas que contienen hidrógeno. La correlación de C-S o G-S se complementa con la ecuación R-K que se recomienda para el cálculo de los coeficientes de fugacidad en la fase vapor Φ_v .

Las temperaturas y presiones en las que se recomienda aplicar la correlación de G-S para obtener mejores resultados son las siguientes: temperaturas menores de 500 °F, presiones menores de 1000 psia, para hidrocarburos (excepto el metano) $0.5 < T_r < 1.3$ y $P_{cm} < 0.8$ (donde P_{cm} es la presión pseudo crítica de la mezcla).

En general, la correlación G-S da malos resultados en la zona criogénica y no se recomienda usarla cuando $T < 0$ °F. En esta zona las correlaciones basadas en ecuaciones de tres parámetros pueden dar mejores resultados. El método C-S con la modificación de G-S da resultados bastante razonables siempre que se respeten las limitaciones aconsejadas por la práctica. Pueden consultarse con más detalles dichas reglas restrictivas en (Scenna y otros, 1999).

3.1.2 Ecuación de Margules

Esta ecuación fue la primera representación de la discrepancia de entalpía desarrollada. Esta ecuación no tiene un basamento teórico sin embargo es útil para la estimación e interpolación de datos.

Existe una familia de estas ecuaciones llamadas “de sufijo doble”, “de sufijo triple” y “de sufijo cuádruple”; expresiones asociadas a si la ecuación que describe la discrepancia de energía libre es cuadrática, cúbica o cuártica en la variable fracción molar en cada caso.

La más usada es la de sufijo triple (dos constantes). Para un sistema binario:

$$\ln \gamma_1 = A * x_2^2 + B * x_2^3, \quad \ln \gamma_2 = A * x_1^2 + 1,5 * B * x_1^2 - B * x_1^3 \quad (46)$$

donde A y B son coeficientes que se encuentran tabulados (Perry, 6^{ta} edición).

Es atractiva por su sencillez pero no es aconsejable en todos los casos. Por ejemplo la ecuación de Margules, no puede representar sistemas en los que la fase líquida se separa en dos capas inmiscibles. Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso, de acuerdo a su definición, se tiene:

$$\frac{G^E}{R * T} = x_1 * x_2 * [P + Q * (x_1 - x_2)] \quad (47)$$

Donde:

$$A=P+3*Q$$

$$B=-4*Q$$

Para NC componentes:

$$R * T * \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left(A_{ik} - \frac{1}{2} A_{ij} \right) * x_i * x_j \quad (48)$$

3.1.3 Ecuación de Van Laar

En este modelo se asume que si dos líquidos puros se mezclan, no se produce ni contracción ni expansión de volumen y la entropía de mezclado es cero. Para un sistema binario:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(1 + \frac{A_{12} * x_1}{A_{21} * x_2} \right)^{-2}, \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left(1 + \frac{A_{21} * x_2}{A_{12} * x_1} \right)^{-2} \quad (49)$$

ó

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12}}{T} \left(1 + \frac{A_{12} * x_1}{A_{21} * x_2} \right)^{-2}, \quad \ln \gamma_2 = \frac{A'_{12} - A'_{21}}{T} \left(1 + \frac{A_{21} * x_2}{A_{12} * x_1} \right)^{-2} \quad (50)$$

Siendo:

$$A_{ij} = \frac{A'_{ij}}{RT}$$

Para NC componentes:

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j A_{ij}}{1 - x_j} \left\{ 1 - \frac{\left[\frac{x_j \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j A_{ij}}{(1 - x_j)}}{x_j \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j A_{ij}}{(1 - x_j)} + (1 - x_j) \sum_{j=1}^{NC} x_j A_{ji}} \right]^2} \right\} \quad (51)$$

En la ecuación anterior $A_{ii} = A_{jj} = 0$. Para una mezcla multicomponente de N sustancias se pueden formar $N(N-1)/2$ pares de binarios. Por ejemplo si $N = 5$ existen 10 pares de binarios. Esta ecuación está restringida a los casos en que todos los pares de parámetros de interacción binaria A_{ij} y A_{ji} sean del mismo signo. Si no ocurre esto, y/o si todos los valores de A_{ij} son grandes pero aun existe

miscibilidad completa, se puede emplear una forma modificada de la anterior bastante más compleja. Existen en la bibliografía especializada extensas tablas de coeficientes de interacción binaria (Perry, 6ta. ed.).

Cuando todos los valores absolutos de todos los coeficientes del sistema son menores que 0.01, el coeficiente de actividad de los integrantes de la mezcla en la fase líquida tiene valores en el entorno 1.00 ± 0.01 y entonces es posible asumir comportamiento ideal. Si no es posible encontrar los coeficientes de interacción binaria de todas las especies presentes en la mezcla se recomienda seguir el siguiente procedimiento:

- 1) Para isómeros y pares de sustancias homólogas de puntos de ebullición cercanos se supone que pueden formar soluciones ideales, asuma $A_{ii} = A_{jj} = 0$.
- 2) Para pares de hidrocarburos que se sabe que siguen un comportamiento conforme a la teoría de soluciones regulares, se puede usar la ecuación (51) para estimar A_{ij} y A_{ji} , a partir de datos experimentales.
- 3) Cuando existen datos suficientes de pares estrechamente relacionados, se puede interpolar y extrapolar.
- 4) Si no existen datos, se puede seguir un procedimiento basado en la estimación de coeficientes a dilución infinita.

Aplicaciones de la ecuación de Van Laar.

Fue la primera ecuación de aplicación de la discrepancia de entalpía con una representación física significativa. Esta ecuación ajusta bastante bien para numerosos sistemas en particular para equilibrios líquido-líquido. Es aplicable para sistemas con desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult. No obstante no sirve para predecir máximos o mínimos para los coeficientes de actividad. Por eso es poco útil para sistemas con hidrocarburos halogenados y alcoholes. Debido a su naturaleza empírica debe aplicarse con precaución a sistemas multicomponentes. También éste modelo tiene tendencia a predecir la existencia de dos fases líquidas cuando en realidad no las hay.

Esta ecuación tiene la ventaja de ser menos exigente en el cálculo en términos de tiempo de CPU y representa la miscibilidad limitada tan bien como el equilibrio de 3 fases, cuando la mezcla cumple con las condiciones que asume el modelo.

3.1.4 Ecuación de Wilson

Las soluciones regulares asumen una distribución pareja de las moléculas de diferentes especies. Wilson fue el primero en aplicar el modelo de composición local para derivar la expresión de energía libre de Gibbs. Este modelo considera que la concentración local difiere de la global debido a la especial distribución de las diferentes moléculas. La forma de expresar esta asimetría es a través de la fracción de volumen local que es función de la temperatura y de las energías de interacción:

$$\bar{\Phi}_i = \frac{v_i^L x_i \exp\left(\frac{-\lambda_{ii}}{(RT)}\right)}{\sum_{j=1}^{NC} v_j^L x_j \exp\left(\frac{-\lambda_{ij}}{(RT)}\right)} \quad (52)$$

Con Φ_i representando la fracción de volumen local, λ las energías de interacción, siendo $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ pero $\lambda_{ii} \neq \lambda_{jj}$.

Para un par, los coeficientes de interacción binaria están dados por:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{R * T}\right] \quad \Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left[-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{R * T}\right] \quad (53)$$

En éste modelo la discrepancia de energía libre se expresa según:

$$\frac{G^E}{R * T} = x_1 * \ln(x_1 + \lambda_{12} * x_2) - x_2 * \ln(x_2 + \lambda_{21} * x_1) \quad (54)$$

Para una mezcla binaria:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 * \Lambda_{12}) + x_2 * \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} * x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} * x_1} \right] \quad (55)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 * \Lambda_{21}) - x_1 * \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} * x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} * x_1} \right] \quad (56)$$

Para mezcla multicomponentes:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^{NC} x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^{NC} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{NC} x_j \Lambda_{kj}} \quad (57)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{R T} \right]$$

Aplicaciones de la ecuación de Wilson:

Esta ecuación ofrece una buena aproximación, termodinámicamente consistente para predecir el comportamiento de mezclas multicomponentes a partir de la regresión de datos de equilibrio binario. La experiencia indica que puede usarse para extrapolar datos hacia otras zonas operativas con una buena confiabilidad.

Aun cuando esta ecuación es más compleja e involucra más tiempo de computación que la de Van Laar o Margules, puede representar satisfactoriamente el comportamiento de casi toda solución no ideal, excepto las que involucren electrolitos o que tengan una miscibilidad limitada en un equilibrio L-L o L-L-V.

Ofrece una excelente predicción de sistemas ternarios a partir únicamente de datos binarios. En cambio suele predecir una fase única en sistemas que se sabe tienen dos fases líquidas.

3.1.5 Ecuación NRTL

La principal limitación de los métodos que evalúan el coeficiente de actividad en la fase líquida hasta la aparición del modelo NRTL era la incapacidad para manejar los sistemas en los que la fase líquida estaba compuesta por dos líquidos inmiscibles. Sin embargo, estos sistemas aparecen con cierta frecuencia en la práctica. En una actualización de su conocida ecuación, Wilson agrega un tercer parámetro para poder manejar estos sistemas, pero la ecuación que resulta no se presta fácilmente para manejar sistemas multicomponentes. Además, esta ecuación da resultados bastante insatisfactorios, lo que impulsó la investigación y profundización de la teoría con el objetivo de poder disponer de una herramienta capaz de manejar sistemas en los que el líquido está dividido en dos fases.

La ecuación NRTL es el primer modelo capaz de manejarlos. Consiste en una extensión del concepto de Wilson aplicable a sistemas multicomponentes del tipo vapor-líquido, líquido-líquido, y vapor-líquido-líquido. Al requerir solo constantes de pares binarios, retiene la simplicidad que constituye el principal atractivo de los modelos que hemos visto hasta ahora.

La denominación NRTL es una sigla de -Non Random Two Liquid-, y trata de expresar el hecho de que se basa en un parámetro α_{ij} que caracteriza la tendencia de las especies i y j a distribuirse de una manera no azarosa, esto es, con direcciones preferenciales. La diferencia básica entre el sustento de la ecuación de Wilson y la NRTL reside en que la primera se basa en una fracción de volumen para

expresar la concentración local mientras la ecuación NRTL se basa en una fracción molar de la especie considerada. Esta se expresa:

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^{NC} x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (58)$$

Cuando $\alpha_{ij} = 0$ las “fracciones molares locales” son iguales a las fracciones molares verdaderas de la mezcla. En esta ecuación para el par binario i-j donde se supone que la molécula i ocupa el centro de un retículo tridimensional, los parámetros α_{ij} y τ_{ji} son ajustables. Esto tiene una gran significación práctica porque si contamos con abundantes datos experimentales de la mezcla que queremos representar, los parámetros α y τ se pueden estimar mediante un tratamiento matemático adecuado, y la ecuación NRTL se ajusta a los datos disponibles mucho más exactamente que las otras.

La expresión que permite calcular los coeficientes de actividad para la fase líquida de mezclas multicomponentes en el modelo NRTL está dada por:

$$\ln \gamma_i^L = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{NC} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{NC} \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \right] \quad (59)$$

Donde:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (60)$$

Los coeficientes τ vienen dados por las siguientes expresiones:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (61)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (62)$$

donde g_{ij} , g_{jj} son las energías libres molares de Gibbs de interacción entre pares de moléculas. En las ecuaciones anteriores se debe considerar $G_{ji} \neq G_{ij}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$, $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$. Para mezclas ideales $\tau_{ij} = 0$.

En la literatura se encuentran publicadas listas de valores de las constantes de la ecuación NRTL. A menudo las diferencias de energías libres de interacción y otras constantes en la ecuación anterior varían linealmente con la temperatura, lo cual es conveniente porque simplifica mucho los cálculos. En general el parámetro α_{ij} resulta independiente de la temperatura y depende de las propiedades moleculares. Su valor suele estar entre 0.2 y 0.47.

Cuando es menor de 0.426 es razonable suponer que habrá inmiscibilidad de fases. Aunque α_{ij} se puede considerar un parámetro ajustable, más frecuentemente se fija de acuerdo a ciertas reglas (ver detalles en Reid y col.). Aun cuando estas pueden ser ambiguas ocasionalmente, la pérdida de exactitud es comparativamente pequeña. Esto significa menos trabajo cuando el cálculo es manual, pero no representa mucha diferencia cuando es computacional salvo en los casos en que necesitamos reducir en extremo el tiempo de cálculo, por ejemplo en simulación en tiempo real.

Aplicaciones de la ecuación NRTL:

Esta ecuación puede estimar el comportamiento de soluciones completamente miscibles y, a diferencia de Wilson, también los sistemas que se separan en dos fases líquidas. Como sus parámetros g_{ij} - q_{ji} son parámetros dependientes de la temperatura hace que la misma sea flexible y aplicable a una variedad de casos.

La ecuación NRTL es una extensión de la de Wilson y usa la mecánica estadística y la teoría de las celdas líquidas para representar la estructura líquida. Esto sumado al concepto de concentración local del modelo de Wilson lo hace muy útil para estimar equilibrios L-V, L-L y L-L-V.

La ecuación NRTL combina las ventajas de las ecuaciones de Van Laar y Wilson y al igual que la primera no es muy demandante en tiempos de computo. Por otro lado, por su propia estructura puede producir múltiples lagunas de miscibilidad.

Finalmente y al contrario a la ecuación de Van Laar, NRTL puede emplearse en sistemas diluidos y en mezclas de hidrocarburos-alcoholes aunque en este caso su comportamiento no sea tan bueno como el de Wilson.

3.1.6 UNIQUAC

El principal atractivo de la ecuación de Wilson es su relativa simplicidad. En la ecuación NRTL existen tres parámetros ajustables mientras la ecuación de Wilson tiene solo dos. La ecuación UNIQUAC es un intento por hallar un modelo que combine las ventajas de la ecuación NRTL con la simplicidad de la de Wilson, y al mismo tiempo proveer una base teórica más sólida a los cálculos para sistemas multicomponentes. Además, la ecuación UNIQUAC se puede aplicar a sistemas líquido-líquido.

UNIQUAC es una sigla que simboliza -Universal Quasi-Chemical- lo que da una idea de la pretensión de alcanzar un gran abanico de mezclas. Se basa en la teoría química de las imperfecciones. Este modelo apunta a representar moléculas que difieren apreciablemente en tamaño y forma, a la vez

que toma en cuenta los efectos de las diferencias de polaridad. Se retiene el concepto de concentraciones locales empleado en los modelos de Wilson y NRTL, pero en vez de usar una fracción local de volumen o una fracción molar local la ecuación UNIQUAC usa la fracción local de área θ_{ij} como variable primaria de concentración.

Esta fracción local de área se determina representando cada molécula por medio de un juego de segmentos ligados entre sí como si fuese un modelo espacial de la molécula. Cada molécula se caracteriza por dos parámetros estructurales que se determinan con relación a un segmento standard o de referencia, tomado como una esfera equivalente a una unidad o monómero de una molécula lineal de polimetileno de longitud infinita. Esto equivale a decir que se compara cada molécula con una unidad standard, la que cumple la misma función que un "metro patrón". Los dos parámetros estructurales que se usan para caracterizar cada molécula son el número relativo de segmentos por molécula r (parámetro de volumen), y la superficie relativa de la molécula q (parámetro de superficie). Estos parámetros se miden a través de los ángulos de las uniones químicas y sus longitudes medias y se encuentran listas de ambos en la literatura. También se pueden calcular por medio de un método de contribuciones de grupo.

El modelo UNIQUAC que permite calcular los coeficientes de actividad de una especie en una mezcla de multicomponentes se basa en suponer que existen una contribución combinatoria y otra residual.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (63)$$

donde $\ln \gamma_i^C$ representa la componente combinatoria y $\ln \gamma_i^R$ representa la componente residual. Cada uno de estas componentes se puede calcular de la siguiente manera:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Psi_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Psi_i} \right) + \ell_i - \frac{\Psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{NC} \ell_j x_j \quad (64)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j T_{ji} \right) - \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} \theta_k T_{kj}} \right) \right] \quad (65)$$

donde: $\ell_j = \frac{\bar{Z}}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$

$$\Psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^{NC} x_i r_i} \quad \text{fracción de segmento}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^{NC} x_i q_i} \quad \text{fracción de área}$$

z: número de coordinación de retículo = 10

$$T_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right)$$

La ecuación UNIQUAC que permite calcular la discrepancia de energía libre sólo tiene dos parámetros ajustables para cada par binario, que son $(u_{ji} - u_{ii})$ y $(u_{ji} - u_{jj})$.

Se deberá tomar $u_{ji} = u_{ij}$ y $T_{ii} = T_{jj} = 1$. En general tanto $(u_{ji} - u_{ii})$ como $(u_{ji} - u_{jj})$ son funciones lineales de la temperatura.

Es interesante observar que la ecuación UNIQUAC es una ecuación general, es decir que contiene a las otras ecuaciones, que se convierten así en casos especiales de la ecuación UNIQUAC. Esto es una reafirmación de la solidez teórica del modelo y demuestra que es confiable. Se ha encontrado que la ecuación UNIQUAC es tan exacta como la de Wilson para sistemas líquido-vapor.

Aplicaciones de la ecuación UNIQUAC:

Puede representar los equilibrios L-V, L-L y L-L-V tan bien como NRTL pero sin necesidad del parámetro no-aleatorio. Esta ecuación es más detallada y sofisticada que las otras ecuaciones para la estimación de los coeficientes de actividad.

La ecuación UNIQUAC hace uso del modelo de concentración local de Wilson pero empleando el concepto fracción de área en lugar de fracción molar. Es aplicable a casos con diferencias en el tamaño y forma de las moléculas, como los polímeros.

Se puede aplicar a un amplio rango incluyendo: agua, alcohol, nitrilos, aminas, ésteres, cetonas, aldehídos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos.

3.1.7 Método UNIFAC

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

En consecuencia algunas propiedades termodinámicas de fluidos puros como el calor específico o el volumen crítico se podrían calcular sumando las contribuciones de cada uno de los grupos que integran la molécula, lo que implica asumir en primer lugar que la contribución de un grupo dado en una molécula es exactamente la misma que en otra molécula distinta, y en segundo lugar que dichas contribuciones son aditivas. Esto no es estrictamente cierto, ya que los grupos se pueden comportar de manera diferente según el tamaño de la molécula, la posición en la que se encuentran y la manera como interaccionan con los grupos adyacentes.

El problema que entonces se plantea se resuelve corrigiendo esa contribución mediante factores de posición, complejidad, etc. La exactitud de un método de contribución de grupos se incrementa con la fineza de detalle usada en la definición y distinción de los mismos. Por ejemplo si consideramos los alcoholes alifáticos, en una primera aproximación no se hace diferencias entre un alcohol primario o secundario; pero en una segunda aproximación es mejor hacerla porque aumenta la exactitud. En el caso extremo de máximo detalle en la definición de cada grupo, el grupo se hace igual a la molécula.

Esto por supuesto no es practicable porque desaparecería la ventaja principal del método, y tendríamos una cantidad gigantesca de grupos distintos listados. La solución de compromiso se obtiene fijando la especificidad de cada grupo en el mínimo compatible con una cantidad pequeña de grupos. La extensión de los métodos de contribución de grupos a las mezclas es sumamente atractiva porque aunque la cantidad de compuestos puros que se encuentra en la práctica industrial es sumamente grande, la cantidad de mezclas diferentes es muchas veces mayor dado que cada mezcla es una combinación de sustancias puras y la cantidad de combinaciones posibles es, como se sabe, un número enorme que depende de la cantidad de sustancias de la mezcla. Existen millones de mezclas posibles con interés práctico industrial, y la obtención de datos experimentales para cada una de ellas siempre está atrasada con respecto a las necesidades de la industria.

Por otro lado, ese gran conjunto de mezclas está compuesto a lo sumo por un centenar de grupos, de modo que la generación de predicciones a partir de un método de contribución de grupos resuelve problemas que de otro modo tendrían que esperar a la obtención de valores experimentales confiables con la consiguiente pérdida de tiempo y dinero. Por este motivo el método UNIFAC se ha usado cada vez más en los últimos tiempos y se ha aplicado a la estimación de muchas propiedades termodinámicas de mezclas. Siempre debe pensarse que es un modelo, y en algún momento, la verificación experimental debiera realizarse.

En el método UNIFAC el coeficiente de actividad se calcula según dos contribuciones: una debida a diferencias en el tamaño de la molécula y otra contribución debida a interacciones entre moléculas. Como vemos, se ha seguido el concepto básico de la ecuación UNIQUAC, en tanto se lo divide en una parte combinatoria y una residual. En el método UNIFAC la parte combinatoria se escribe:

$$r_i = \sum_{k=1}^{NC} v_k^{(i)} R_k \quad (66)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^G v_k^{(i)} Q_k \quad (67)$$

donde i representa a la molécula, G es la cantidad de grupos funcionales del tipo k en la molécula i , y R y Q representan los parámetros de volumen y área respectivamente, para el grupo funcional considerado. El término residual que se representa igual que en la ecuación UNIQUAC como γ_i^R se calcula:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^G v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{\pi(i)} \right) \quad (68)$$

donde: Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo funcional k en la molécula, y Γ_{ki} es la misma cantidad pero en una mezcla de referencia que contiene solamente moléculas del tipo i . Por razones de coherencia con las ecuaciones básicas de la termodinámica se exige que γ_{iR} tienda a 1 cuando x_i tiende a 1. Tanto Γ_k como Γ_{ki} tienen la misma forma que en el término residual correspondiente de la ecuación UNIQUAC.

Entonces:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^G \theta_m T_{mk} \right) - \sum_{n=1}^G \frac{\theta_n T_{nk}}{\sum_{m=1}^G \theta_m T_{mk}} \right] \quad (69)$$

Donde θ_{mk} es la fracción de área del grupo m , dado por la siguiente ecuación:

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_{n=1}^G X_n Q_n} \quad (70)$$

y X_m es la “fracción molar” del grupo m en la mezcla:

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^G v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1}^G \sum_{m=1}^G v_m^{(j)} Q_n} \quad (71)$$

Por su parte, T_{mk} es un parámetro de interacción de grupo dado por una ecuación análoga a la correspondiente en la ecuación UNQUAC

donde $a_{mk} \neq a_{km}$. Cuando $m = k$ es $a_{mk} = 0$ y $T_{mk} = 1$.

Aplicaciones de la ecuación UNIFAC:

El método UNIFAC es probablemente la herramienta de cálculo más poderosa con que cuenta el ingeniero especializado en problemas de modelado de sistemas multicomponentes. Sin embargo, no es la panacea que cura todos los males. Tiene limitaciones que traban su exactitud y versatilidad. Por lo tanto se debe tener cuidado de no sobrepasar esas limitaciones. Por ejemplo, se debe contemplar que:

- La cantidad de grupos funcionales debe ser menor de 10.
- La presión de la mezcla debe ser menor de 3-4 ata, a menos que se utilice una corrección para la no idealidad de la fase vapor.
- La temperatura de la mezcla no debe ser menor de 80 ni mayor de 300 °F (27 a 152 °C).
- Los componentes deben estar bien por debajo de sus puntos críticos.
- Los parámetros de interacción se suponen en la técnica UNIFAC independientes de la temperatura; no obstante eso tiene poco sustento teórico, y puede ser causa de error.
- UNIFAC no puede manejar sistemas inmiscibles. Esta es una seria limitación.
- El uso de UNIFAC no puede manejar sistemas en los que existen incondensables.
- El uso de UNIFAC en su forma clásica no es posible para representar el comportamiento de los polímeros ni de los electrolitos.
- UNIFAC da errores muy superiores al promedio cuando se utiliza a bajas concentraciones.

El efecto de las altas presiones sobre la fase líquida no es importante; dado que los líquidos son casi incompresibles, el efecto del aumento de presión sobre el coeficiente de actividad de la fase líquida se puede despreciar. El efecto sobre la fase vapor en cambio es muy marcado. Cuando la presión sube por encima de unas 5-6 ata el comportamiento de la fase vapor deja de ser ideal, por lo que el método UNIFAC no se recomienda para calcular el coeficiente de fugacidad. No obstante, se pueden usar varios de los modelos que se expondrán a continuación: ecuaciones de estado (S-R-K, P-R, L-K).

Para los casos de inmiscibilidad parcial o total un esquema similar se puede emplear en concurrencia con las ecuaciones NRTL o UNIQUAC, que pueden manejar inmiscibilidad. El procedimiento a seguir requiere contar con datos de equilibrio líquido-líquido para poder obtener los parámetros de la ecuación NRTL o UNIQUAC por regresión, y usar UNIFAC para calcular los datos faltantes.

Si bien en los párrafos anteriores mencionamos algunos procedimientos para salvar situaciones de aplicabilidad del método, existen algunas limitaciones que no podemos superar fácilmente, o hacen inviable hasta hoy, el uso del método UNIFAC; por ejemplo la limitación en la cantidad de grupos funcionales presentes, la temperatura de la mezcla, la exigencia de la lejanía (bien por debajo) de los puntos críticos, la dificultad para representar el comportamiento de los polímeros o de los electrolitos, y por último, la existencia de errores considerables cuando se lo utiliza a bajas concentraciones.

A pesar de las limitaciones que hemos expuesto, UNIFAC es una herramienta excelente cuando ninguna ecuación es aplicable y tampoco se cuenta con datos experimentales que pueden usarse como base. Esto no quiere decir que se use UNIFAC en cualquier caso: UNIFAC es útil cuando no hay datos experimentales a mano, pero se debe preferir la base de los datos experimentales a cualquier estimación.

3.2. Equilibrio de fase a partir de las ecuaciones de estado

Los métodos expuestos en el apartado anterior describen los comportamientos no ideales en la fase líquida. Para equilibrios a altas presiones es más efectivo usar las ecuaciones de estado las cuales describen bien el comportamiento tanto de la fase líquida como vapor. Las fugacidades parciales se usan en lugar de la presión. Como vimos, en el equilibrio deben cumplirse:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$$

$$\hat{f}_i^V = \phi_i^V y_i P \quad ; \quad \hat{f}_i^V = \gamma_i^V y_i f_i^{0V}$$

$$\hat{f}_i^L = \phi_i^L x_i P \quad ; \quad \hat{f}_i^V = \gamma_i^L x_i f_i^{0L}$$

Por definición,

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \Rightarrow K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$$

Así pues según la primera expresión la relación de equilibrio se puede calcular por medio de la determinación de los coeficientes de fugacidad en las dos fases. La siguiente relación rigurosa se obtiene utilizando las leyes básicas de la termodinámica (Prausnitz, 1969):

$$R^*T^*Ln\phi_i = \int_0^P \left(\bar{v} - R^* \frac{T}{p} \right) dp \quad (72)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \text{(Volúmen molar parcial)} \quad \bar{v}_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \\ \text{(Volúmen total)} \quad V &= \sum \bar{v}_i * n_i \end{aligned} \quad (73)$$

El volumen molar parcial y la derivada se determinan usando alguna ecuación de estado apropiada. El comportamiento real del fluido puro generalmente se describe mediante el factor de compresibilidad Z:

$$Z = \frac{p^* \bar{v}}{R^* T} \quad (73)$$

Para los vapores ideales $Z=1$. Las desviaciones son directamente proporcionales al comportamiento no ideal del fluido. En general existen numerosas gráficas a partir de datos experimentales que describen el comportamiento de Z para gases reales (ver Perry por ejemplo). Se propusieron además, numerosos modelos para estimar el valor analíticamente. Hay dos tipos de ecuaciones que generalmente se proponen para describir este comportamiento real. Como veremos más adelante, un tipo está basado en la ecuación de Van de Waals (ecuación cúbica de estado).

$$Z = \frac{\bar{v}}{\bar{v} - b} - \frac{a}{R^* T^* \bar{v}} \quad (74)$$

Los coeficientes a y b pueden interpretarse como la fuerza intermolecular y el volumen molecular respectivamente. El otro tipo de ecuación se basa en la expansión del virial:

$$Z = 1 + \frac{B}{\bar{v}} + \frac{C}{\bar{v}^2} + \dots \quad (75)$$

Donde las fuerzas intermoleculares están descritas por los coeficientes de la ecuación del virial B, C, etc. Las ecuaciones para mezclas se derivan de las correspondientes para las sustancias puras aplicando las “reglas de mezclado”, pero lamentablemente no hay métodos teóricos disponibles y solo reglas empíricas que pueden aplicarse.

Una ecuación de estado muy utilizada es la que surge del modelo a partir de la modificación de Soave de las ecuaciones de Redlich-Kwong (SRK):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (76)$$

$$a = 0,42747 * \alpha * R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad (77)$$

$$b = 0,08664 * R * \frac{T_c}{P_c} \quad (78)$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0,48 + 1,574 * \omega - 0,176 * \omega^2 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (79)$$

donde T_c , P_c son las temperaturas y presión crítica respectivamente, y ω es el factor acéntrico.

Es costumbre calcular las diversas propiedades termodinámicas a través del factor de compresibilidad ($Z = PV/RT$). Si ponemos en dicha expresión los valores correspondientes en función del modelo SRK, se obtiene la siguiente expresión:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (80)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad ; \quad B = \frac{bP}{RT}$$

Las constantes a y b de la mezcla se obtienen mediante las siguientes reglas de mezclado válidas para mezclas de sustancias no polares::

$$a = \sum_i \sum_j x_i * x_j * a_{ij} \quad (81)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i * a_j} * (1 - k_{ij}) \quad \text{donde } k_{ii} = 0 \quad (82)$$

Los valores k_{ij} cuando $i \neq j$ se encuentran tabulados

$$b = \sum_i x_i * b_i \quad (83)$$

Con:

$$a_i = \frac{0.42748(RTc_i)^2}{Pc_i} \left[1 + m_i (1 - \sqrt{Tr_i}) \right]^2 \quad (84)$$

$$b_i = \frac{0.08664(RTc_i)}{Pc_i} \quad (85)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574 \omega_i - 0.17 \omega_i^2 \quad (86)$$

La ecuación (80) se debe resolver por un procedimiento iterativo. Para la condición de equilibrio líquido-vapor se obtienen dos raíces reales, que corresponden al factor de compresibilidad Z_V para la fase vapor y al factor de compresibilidad Z_L para la fase líquida. Para cada fase y para cada componente estamos ahora en condiciones de calcular las siguientes propiedades termodinámicas: coeficiente de fugacidad del componente i puro y el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla. Las ecuaciones que permiten calcularlas son:

$$\Phi_i^0 = \exp \left[(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \right] \quad (87)$$

$$\Phi_i = \exp \left[(Z-1) \frac{b_i}{b} - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left[\frac{2\sqrt{a_i}}{\sqrt{a}} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \right] \quad (88)$$

Una vez conseguida la convergencia del proceso iterativo, es posible obtener los valores de las constantes de equilibrio $K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$.

También se suele usar la ecuación de Peng-Robinson para generar modelos para la simulación del equilibrio líquido-vapor en sistemas de estas características. La ecuación P-R da tan buenos resultados como la S-R-K en sistemas de hidrocarburos livianos y pesados ($> C_5$) así como mezclas de hidrocarburos livianos no polares con SH₂ (hasta 25 moles% de SH₂) y de H₂ con hidrocarburos livianos.

En las cercanías de la región crítica la ecuación S-R-K proporciona resultados menos exactos que la ecuación P-R. La exactitud de los valores que predicen ambas ecuaciones para densidad de líquido no es muy buena, ya que normalmente suelen estar un 10 a 20% por debajo de los valores experimentales.

Otra ecuación que se suele usar en la práctica es la de Benedict, Webb y Rubin. Existen muchas variantes de la ecuación B-W-R, una de las cuales está lejanamente emparentada con ésta y se conoce

como ecuación de Lee-Kesler. Se han hecho intentos para modificar la ecuación B-W-R para que pueda describir mezclas no ideales, pero resulta un modelo matemáticamente complejo, y muchos prefieren formas más simples como P-R o S-R-K.

La ecuación de Lee-Kesler ha sido menos favorecida por la complejidad matemática y algorítmica que demandan los cálculos, ya que es esencialmente recursiva en su estructura. El campo de aplicación de la ecuación L-K es aproximadamente el mismo de la ecuación B-W-R pero su exactitud es mayor.

Dentro de este contexto, podemos concluir en que se pueden usar ecuaciones de estado de dos y tres parámetros para describir el comportamiento de las mezclas no ideales a presiones bajas a moderadas. En la siguiente tabla se resumen algunas de las mencionadas ecuaciones de estado.

Algunas importantes ecuaciones cúbicas de Estado	
Type	Equations
van der Waals	$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{R \cdot T \cdot v}$ $a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_{cr}^2}{64 \cdot p_{cr}}; \quad b = \frac{R \cdot T_{cr}}{8 \cdot p_{cr}}$
Redlich-Kwong	$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{R \cdot T^{3/2} \cdot (v + b)}$ $a = 0.42748 \cdot R^2 \cdot T_{cr}^{2.5} / p_{cr}; \quad b = 0.08664 \cdot R \cdot T_{cr} / p_{cr}$
Redlich-Kwong-Soave	$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (v + b)}$ $a(T) = 0.42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{cr}^2}{p_{cr}} \cdot \alpha(T)$ $\alpha(T) = (1 + (0.48 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T/T_{cr}}))^2$ $b = 0.08664 \cdot R \cdot T_{cr} / p_{cr}; \quad (\omega = \text{acentric factor})$
Peng-Robinson	$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a(T) \cdot v}{R \cdot T \cdot (v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b))}$ $a(T) = 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{cr}^2}{p_{cr}} \cdot \alpha(T)$ $\alpha(T) = (1 + (0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T/T_{cr}}))^2$ $b = 0.0778 \cdot R \cdot T_{cr} / p_{cr}; \quad (\omega = \text{acentric factor})$
De Santis	$Z = \frac{1 + \xi + \xi^2 - \xi^3}{(1 - \xi)^3} - \frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (v + b(T))}$ $\ln a(T) = \ln a(T_{cr}) + \alpha \cdot (1 - T/T_{cr})$ $b(T) = b(T_{cr}) \cdot \frac{\beta - T/T_{cr}}{\beta - 1}; \quad \xi = b(T)/(4 \cdot v)$ α constant for temperature dependence of parameter a β constant for temperature dependence of parameter b

Fuente: Distillation – Principles and Practices

4. Estimación de los coeficientes de actividad a partir de datos experimentales

4.1 Coeficientes a dilución infinita

Los coeficientes de actividad a dilución infinita son útiles para evaluar las constantes de las ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson, particularmente a partir de datos de discrepancia de energía libre.

Este método hace uso de la información recopilada en sistemas binarios a dilución infinita.

4.1.1 Coeficientes a dilución infinita aplicada a Margules

Los coeficientes de actividad para una mezcla binaria son:

$$\ln \gamma_1 = A * x_2^2 + B * x_2^3 \quad \ln \gamma_2 = A * x_1^2 + 1,5 * B * x_1^2 - B * x_1^3 \quad (89)$$

El coeficiente de actividad para el componente 1 a dilución infinita es γ_1^∞ corresponde a $x_1 \approx 0$, mientras que para γ_2^∞ corresponde a $x_2 \approx 0$. Por lo que la ecuación anterior queda:

$$\ln \gamma_1^\infty = A + B \quad \ln \gamma_2^\infty = A + 1,5 * B - B = A + 0,5 * B \quad (90)$$

Como los coeficientes son datos se busca resolver el sistema de ecuaciones con dos incógnitas a fin de obtener A y B, para dicho par de componentes.

4.1.2 Coeficientes a dilución infinita aplicada a Van Laar

Los coeficientes de actividad para una mezcla binaria son:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(1 + \frac{A_{12} * x_1}{A_{21} * x_2} \right)^{-2} \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left(1 + \frac{A_{21} * x_2}{A_{12} * x_1} \right)^{-2} \quad (91)$$

A dilución infinita y siguiendo los mismos pasos que antes:

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (92)$$

Resolviendo se obtiene los coeficientes A_{12} y A_{21} .

4.1.3 Coeficientes a dilución infinita aplicada a Wilson

Los coeficientes de actividad para una mezcla binaria son:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + x_2 * \Lambda_{12}) + x_2 * \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} * x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} * x_1} \right] \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + x_1 * \Lambda_{21}) - x_1 * \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} * x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} * x_1} \right] \end{aligned} \quad (93)$$

A dilución infinita y siguiendo los mismos pasos que antes:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= -\ln(\Lambda_{12}) + \left[\frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{1} \right] = 1 - \ln(\Lambda_{12}) - \Lambda_{21} \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(\Lambda_{21}) - \left[\frac{\Lambda_{12}}{1} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}} \right] = 1 - \ln(\Lambda_{21}) - \Lambda_{12} \end{aligned} \quad (94)$$

Resolviendo se obtiene los coeficientes Λ_{12} y Λ_{21} .

4.1.4 Coeficientes a dilución infinita aplicada a NRTL

Los coeficientes de actividad para una mezcla binaria son:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{aligned} \quad (95)$$

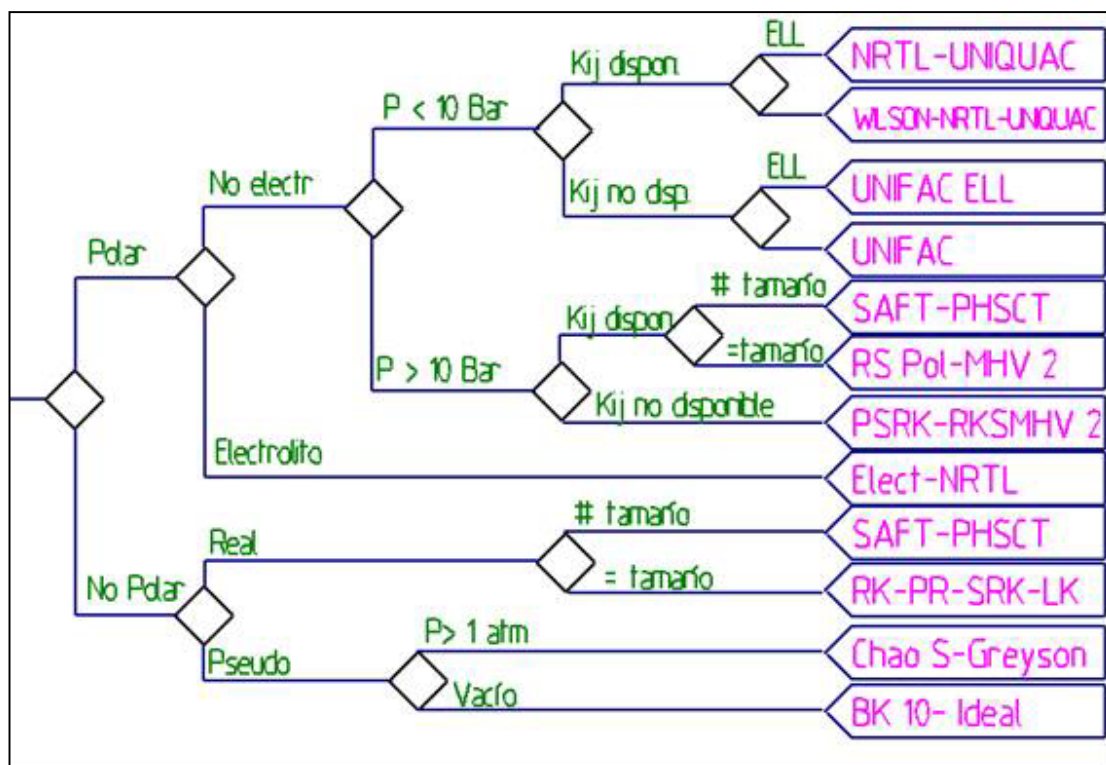
A dilución infinita y siguiendo los mismos pasos que antes:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= \tau_{21} + \tau_{12} * \exp(-\alpha_{12} * \tau_{12}) \\ \ln \gamma_2^\infty &= \tau_{12} + \tau_{21} * \exp(-\alpha_{12} * \tau_{21}) \end{aligned} \quad (96)$$

En este caso tenemos 2 ecuaciones y 3 incógnitas. Para resolverse, antes debe fijársele un valor a α de acuerdo a las reglas expuestas oportunamente.

5. Elección del paquete de propiedades fisicoquímicas

A continuación se sintetiza en forma de árbol de decisión y de tabla, los distintos métodos expuestos para la estimación de las propiedades termodinámicas de equilibrio, a los efectos de seleccionar el paquete de propiedades adecuado para el caso que se pretenda modelar.



Fuente: Process Simulation Fundamentals and Techniques.

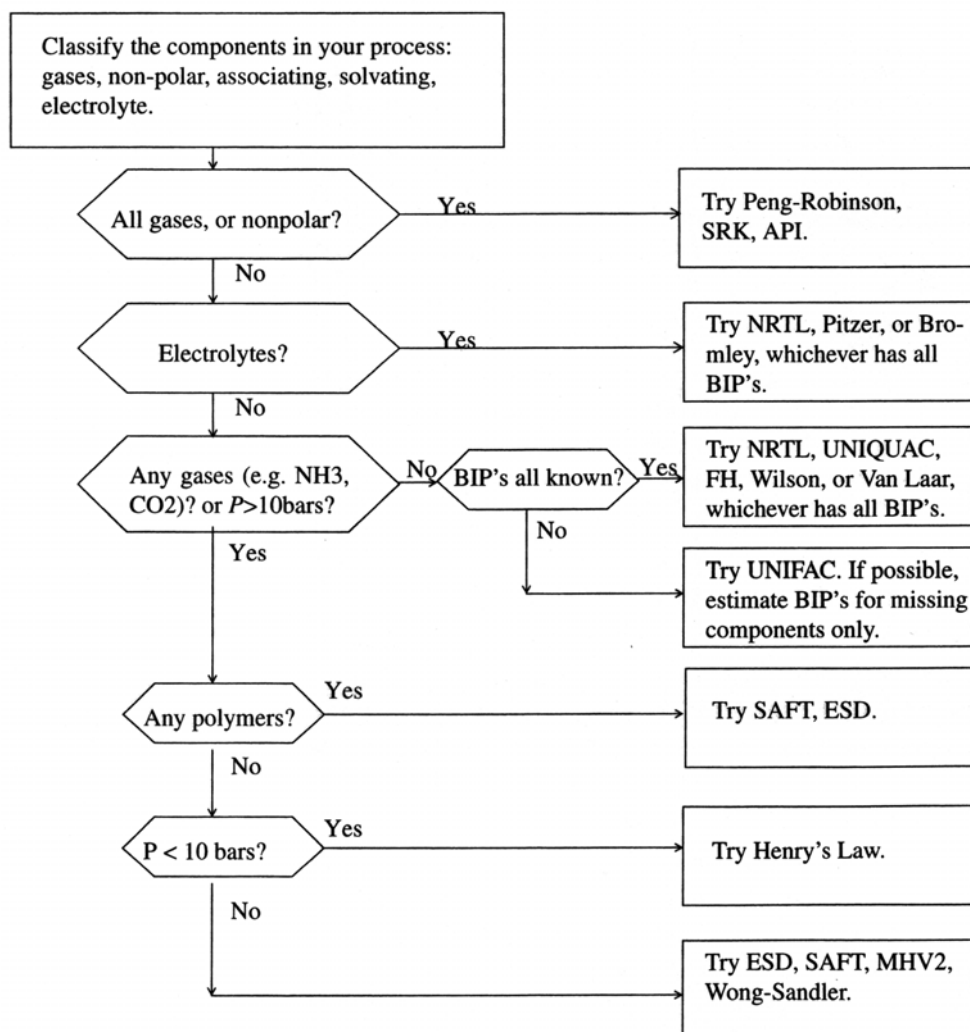


Figure D.1 Flow chart to select the best thermodynamic model. The abbreviation BIP is used to mean binary interaction parameters.

Fuente: Elliott R., Lira C. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Prentice Hall, 1999.

Aplicación	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Sistemas binarios	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Sistemas de Múltiple componentes	Aplicación limitada	Aplicación limitada	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Sistemas azeotrópicos	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Equilibrio Líquido-Líquido	Aplicable	Aplicable	Aplicación limitada	Aplicable	Aplicable
Sistemas diluidos	Cuestionable	Cuestionable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Sistemas de asociación individual	Cuestionable	Cuestionable	Aplicable	Aplicable	Aplicable
Polímeros	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	Aplicable
Extrapolación	Cuestionable	Cuestionable	Bueno	Bueno	Bueno

Bibliografía citada o recomendada

- Manual del Ingeniero Químico, 6 ed. - Perry R. H., ed.
- The Properties of Gases and Liquids - Reid, Prausnitz y Poling (cuarta edición inglesa).
- Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering – Henley y Seader.
- Propiedades de los Gases y de los Líquidos - Reid y Sherwood (traducción de la segunda edición inglesa).
- Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos. Scenna N. J. UTN Editora. 1999.
- Distillation – Principles and Practices. Stichlmair J. y Fair J. Wiley-Vch. 1998.
- Manual de Usuario de HYSYS ® Aspen.
- Process Simulation Fundamentals and Techniques. Training Course on Sustainable Industrial Development: Process Simulation, Analysis, Optimization and Control. Maurizio Fermeglia. DICAMP - CASLAB - University of Trieste ICS UNIDO Area Science Park Trieste. Mexico - Septiembre 2006.

Anexo I: Constantes y parámetros de la ecuación de Wilson para mezclas binarias

Table 2-4. Wilson parameters for some binary mixtures (selected from Gmehling et al. 1997)

$$A_{ab} = \frac{\hat{v}_b}{\hat{v}_a} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ab} - \lambda_{ba}}{R \cdot T}\right) \quad A_{ba} = \frac{\hat{v}_a}{\hat{v}_b} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ba} - \lambda_{ab}}{R \cdot T}\right) \quad \text{with } R = 1.98721 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

Formula	Name	$\hat{v}$ cm ³ /ml	Formula	Name	$\hat{v}$ cm ³ /mol	$\lambda_{ab} - \lambda_{ba}$ cal/mol	$\lambda_{ba} - \lambda_{ab}$ cal/mol
H ₂ O	water	18.07	CHCl ₃	chloroform (a)	80.67	8558.5400	16136.578
			CH ₂ Cl ₂	dichloromethane (a)	64.50	2630.8762	4642.7827
			CH ₃ CO ₂ H	formic acid (b)	37.91	-278.0478	1037.5049
			CH ₃ OH	methanol (a)	40.73	243.9483	435.1416
			C ₂ H ₃ N	acetonitrile (a)	52.86	579.4404	1510.4348
			C ₂ H ₄ O	acetaldehyde (a)	56.62	-592.3239	1567.4768
			C ₂ H ₄ O ₂	acetic acid (b)	57.54	705.5876	111.6579
			C ₂ H ₅ ClO	2-chloroethanol (b)	67.29	896.5587	918.2200
			C ₃ H ₆ O	acetone (a)	74.05	462.4153	1464.1566
			C ₃ H ₈ O	1-propanol (a)	75.14	1618.7879	1270.2305
			C ₃ H ₈ O	2-propanol (a)	76.92	763.3100	-1138.227
			C ₄ H ₈ O	2-butanone (a)	90.17	1269.0280	1919.5114
			C ₄ H ₈ O	tetrahydrofuran (a)	81.55	1140.7179	1819.4033
			C ₄ H ₈ O ₂	1,4-dioxane (b)	85.71	1967.0868	397.5832
			C ₄ H ₈ O ₂	ethylacetate (a)	98.49	1147.4297	2084.0256
			C ₄ H ₉ NO	morpholine (b)	87.52	2578.6032	-1716.484
			C ₄ H ₁₀ O	1-butanol (b)	91.97	1536.8544	1679.4717
			C ₄ H ₁₀ O ₂	2-ethoxyethanol (b)	97.41	1192.8085	235.8588
			C ₅ H ₅ N	pyridine (b)	80.86	1098.8670	1160.6292
			C ₆ H ₆	benzene (a)	89.41	9954.9130	11848.842
			C ₆ H ₆ O	phenol (b)	83.14	1449.5866	1434.8870
			C ₆ H ₁₂	cyclohexane (a)	108.75	35632.3070	18155.835
			C ₇ H ₈	toluene (b)	106.85	2184.8740	12682.718
CHCl ₃	chloroform	80.67	CCl ₄	tetrachloromethane (b)	97.09	-409.8965	831.8887
			CH ₃ OH	methanol (b)	40.73	-351.3488	1748.1927
			C ₂ H ₃ N	acetonitrile (b)	52.86	308.9227	25.7094
			C ₂ H ₅ OH	ethanol (b)	58.68	-304.1230	1549.0997
			C ₃ H ₆ O	acetone (a)	74.05	28.8819	-484.3856
			C ₄ H ₁₀ O	1-butanol (b)	91.97	-152.1757	847.9199
			C ₆ H ₆	benzene (b)	89.41	-161.8065	49.6010
			C ₇ H ₈	toluene (b)	106.85	-365.8311	552.1459

Fuente: Distillation – Principles and Practices

Table 2-4. Wilson parameters for some binary mixtures (selected from Gmehling et al. 1997)

$$A_{ab} = \frac{\hat{v}_a}{\hat{v}_b} \exp\left(-\frac{\lambda_{ab} - \lambda_{ba}}{R \cdot T}\right) \quad A_{ba} = \frac{\hat{v}_b}{\hat{v}_a} \exp\left(-\frac{\lambda_{ba} - \lambda_{ab}}{R \cdot T}\right) \quad \text{with } R = 1.98721 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

Formula	Name	$\hat{v}$ cm ³ /mol	Formula	Name	$\hat{v}$ cm ³ /mol	$\lambda_{ab} - \lambda_{ba}$ cal/mol	$\lambda_{ba} - \lambda_{ab}$ cal/mol
CH ₄ O	methanol	40.73	CCl ₄	tetrachloromethane (b)	97.09	1955.2659	189.0939
			CH ₂ Cl ₂	dichloromethane (a)	64.50	-243.9874	1902.6643
			C ₂ H ₅ O	ethanol (b)	58.68	135.8113	-132.0576
			C ₃ H ₆ O	acetone (a)	74.05	-170.1753	594.1757
			C ₃ H ₈ O	1-propanol (b)	75.14	272.4310	-207.7119
			C ₃ H ₈ O	2-propanol (b)	76.92	140.1672	-132.7052
			C ₄ H ₈ O	2-butanone (b)	90.17	671.3573	-150.8649
			C ₄ H ₁₀ O	1-butanol (b)	91.97	-121.3194	9543.2503
			C ₆ H ₆	benzene (b)	89.41	1853.1108	113.5712
			C ₆ H ₁₄	hexane (b)	131.61	-444.5442	1494.9731
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2-dichloroethane	78.87	C ₄ H ₁₀ O	1-butanol (b)	91.97	305.3873	583.0877
			C ₆ H ₆	benzene (a)	89.41	121.9074	-83.4466
			C ₇ H ₈	toluene (b)	106.85	-187.5366	422.5332
			C ₂ H ₄ O	acetaldehyde (a)	56.62	162.5974	-150.9298
C ₂ H ₆ O	ethanol	58.68	C ₃ H ₆ O	acetone (a)	74.05	252.2864	180.4365
			C ₄ H ₈ O	2-butanone (b)	90.17	477.6356	-40.1590
			C ₄ H ₉ NO	morpholine (b)	87.52	-573.3858	993.4870
			C ₅ H ₅ N	pyridine (b)	80.86	89.4230	-89.7636
			C ₆ H ₆	benzene (b)	89.41	1264.4318	266.6118
			C ₇ H ₈	toluene (b)	106.85	1772.9967	132.4691
			C ₂ H ₄ O	acetonitrile (b)	52.86	-371.1771	422.1673
			C ₅ H ₅ N	pyridine (b)	80.86	-294.8147	855.7556
C ₃ H ₆ O	acetone	74.05	C ₆ H ₆	benzene (b)	89.41	543.9352	-182.5230
			C ₆ H ₁₂	cyclohexane (b)	108.75	1016.1121	305.4414
			C ₅ H ₅ N	pyridine (a)	80.86	-799.3720	2216.4214
			C ₆ H ₆	benzene (a)	89.41	881.6972	137.6252
C ₄ H ₁₀ O	1-butanol	91.97	C ₇ H ₈	toluene (a)	106.85	197.0940	861.0298
			CCl ₄	tetrachloromethane (a)	97.09	-223.5669	331.0329
			C ₂ H ₄ O	acetonitrile (b)	52.86	-112.5782	945.7542
			C ₃ H ₈ O	1-propanol (b)	75.14	210.4437	1076.8664
C ₆ H ₆	benzene	89.41	C ₃ H ₅ N	pyridine (b)	80.86	-227.3437	423.2812
			C ₇ H ₈	toluene (b)	106.85	794.4068	-550.8902
			C ₈ H ₁₀	ethylbenzene (b)	123.07	744.668	67.122
			C ₈ H ₁₀	ethylbenzene (b)	123.07	256.167	-9.290
C ₈ H ₁₀ O ₂	2-ethoxyethanol	97.41	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-ethoxyethanol (b)	97.41	401.746	1221.125
C ₈ H ₁₈	octane	163.45					

Anexo II: Constantes y parámetros de las ecuaciones UNIFAC

Fuente: Propiedades de los Gases y de los Líquidos

Group numbers		Name	R	Q	MW	Sample assignment	
Main	Sec.					NOGP	IDGP
1	1	CH ₃	0.9011	0.848	15.03	2,2,4-Trimethylpentane:	1
1	2	CH ₂	0.6744	0.540	14.03	5	1
1	3	CH	0.4469	0.228	13.02	1	2
						1	3
1	4	C	0.2195	0	12.01	1	4
2	5	CH ₂ =CH	1.3454	1.176	27.05	3-Methyl-1-hexene:	1
2	6	CH=CH	1.1167	0.867	26.04	2	1
2	7	CH ₂ =C	1.1173	0.988	26.04	2	2
2	8	CH=C	0.8888	0.676	25.03	1	3
2	9	C=C	0.6605	0.485	24.02	1	5
3	10	ACH	0.5313	0.400	13.02		
3	11	AC	0.3652	0.120	12.01	6	10
4	12	ACCH ₃	1.2663	0.968	27.05		
4	13	ACCH ₂	1.0396	0.660	26.04	4	10
4	14	ACCH	0.8121	0.348	25.03	2	12
5	15	OH	1.0000	1.200	17.01		
							Ethanol:
						1	1
						1	2
						1	16
6	16	CH ₃ OH	1.4311	1.432	32.04		
							Methanol:
						1	16
7	17	H ₂ O	0.9200	1.400	18.02		
							Water:
						1	17
8	18	ACOH	0.8952	0.680	29.02		
							Phenol:
						5	10
						1	18

Group numbers		Name	R	Q	MW	Sample assignment	
Main	Sec.					NOGP	IDGP
9	19	CH ₃ CO	1.6724	1.488	43.05	Methylethylketone:	1
9	20	CH ₂ CO	1.4457	1.180	42.04	1	2
						1	19
10	21	CHO	0.9980	0.948	29.02		
						1	1
						4	2
						1	21
11	22	CH ₃ COO	1.9031	1.728	59.04	Butyl acetate:	1
11	23	CH ₂ COO	1.6764	1.420	58.04	3	2
						1	22
12	24	HCOO	1.2420	1.188	45.02	Ethyl formate:	1
						1	1
						1	2
						1	24
13	25	CH ₃ O	1.1450	1.088	31.03	Ethyl ether:	1
13	26	CH ₂ O	0.9183	0.780	30.03	2	1
13	27	CH=O	0.6908	0.468	29.02	1	2
13	28	FCH ₂ O	0.9183	1.100	30.03	1	28
14	29	CH ₃ NH ₂	1.5959	1.544	31.06	Propyl amine:	1
14	30	CH ₂ NH ₂	1.3692	1.236	30.05	1	1
14	31	CHNH ₂	1.1417	0.924	29.04	1	2
						1	30
15	32	CH ₃ NH	1.4337	1.244	30.05	Diethyl amine:	1
15	33	CH ₂ NH	1.2070	0.936	29.04	2	1
15	34	CHNH	0.9795	0.624	28.03	1	2
						1	34

Group numbers		Name	R	Q	MW	Sample assignment	
Main	Sec.					NOGP	IDGP
16	35	CH ₃ N	1.1865	0.940	29.04		Triethyl amine:
16	36	CH ₃ N	0.9597	0.632	28.03	3	1
						2	2
						1	36
17	37	ACNH ₂	1.0600	0.816	28.03		Aniline:
						5	10
						1	37
18	38	C ₅ H ₅ N	2.9993	2.113	79.10		Methyl pyridine:
18	39	C ₅ H ₅ N	2.8332	1.833	78.09	1	1
18	40	C ₅ H ₅ N	2.6670	1.553	77.09	1	39
19	41	CH ₃ CN	1.8701	1.724	41.05		Propionitrile:
19	42	CH ₃ CN	1.6434	1.416	40.04	1	1
						1	42
20	43	COOH	1.3013	1.224	45.02		Acetic acid:
20	44	HCOOH	1.5280	1.532	46.03	1	1
						1	43
21	45	CH ₂ Cl	1.4654	1.264	49.48		Chloroethane:
21	46	CHCl	1.2380	0.952	48.47	1	1
21	47	CCl	1.0060	0.724	47.46	1	45
22	48	CH ₂ Cl ₂	2.2564	1.988	84.93		1, 1-Dichloroethane:
22	49	CHCl ₂	2.0606	1.684	83.92	1	1
22	50	CCl ₂	1.8016	1.448	82.92	1	49
23	51	CHCl ₃	2.8700	2.410	119.38		1, 1, 1-Trichloroethane:
23	52	CCl ₃	2.6401	2.184	118.37	1	1
						1	52
24	53	CCl ₄	3.3900	2.910	153.82		Trichloromethane:
						1	53
25	54	ACCl	1.1562	0.844	47.46		Chlorobenzene:
						5	10
						1	54
26	55	CH ₃ NO ₂	2.0086	1.868	61.04		Nitroethane:
26	56	CH ₃ NO ₂	1.7818	1.560	60.03	1	1
26	57	CHNO ₂	1.5544	1.248	59.02	1	56

Group numbers		Name	R	Q	MW	Sample assignment	
Main	Sec.					NOGP	IDGP
38.	71	ACF	0.6948	0.524	31.01	5	Fluorobenzene: 10
						1	71
39.	72	DMF-1	3.0856	2.736	73.09		Dimethylformamide: 72
39	73	DMF-2	2.6322	2.120	43.03	1	
							Diethylformamide: 1
						2	73
						1	
40	74	CF ₃	1.04060	1.380	69.01		Perfluoroethane: 74
40	75	CF ₂	1.0105	0.920	50.01	2	
40	76	CF	0.6150	0.460	31.01		
41	77	COO	1.3800	1.200	44.01		Butylacetate: 1
						2	2
						3	77
						1	
42	78	SiH ₃	1.6035	1.263	31.11		Methylsilane: 1
42	79	SiH ₂	1.4443	1.006	30.10	1	
42	80	SiH	1.2853	0.749	29.09	1	78
42	81	Si	1.0470	0.410	28.09		
43	82	SiH ₂ O	1.4838	1.062	46.10		Hexamethyldisiloxane: 1
43	83	SiHO	1.3030	0.764	45.09	6	
43	84	SiO	1.1044	0.466	44.09	1	81
						1	84
44	85	NMP	3.981	3.20	99.13		N-Methylpyrrolidone: 85
						1	
45	86	tert-N	0.2854	0.092	14.01		Triethylamine: 1
						3	2
						3	86
						1	
46	87	Amide	1.4660	1.336	44.03		Acetamide: 1
						1	
						1	87
47	88	CON(Me) ₂	2.8590	2.428	72.09		N,N-Methylethylamide: 1
47	89	CONMeCH ₃	2.6320	2.120	71.08	2	
47	90	CON(CH ₃) ₂	2.4050	1.812	70.07	1	89

TABLE 8-22 UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins

Main group numbers*	1	2	3	4	5	6	7
1	0	86.020	61.130	76.500	986.500	697.200	1318.000
2	-35.360	0	38.810	74.150	524.100	787.600	270.600
3	-11.120	3.446	0	167.000	636.100	637.300	903.800
4	-69.700	-113.600	-146.800	0	803.200	603.200	5695.000
5	156.400	457.000	89.600	25.820	0	-137.100	353.500
6	16.510	-12.520	-50.000	-44.500	249.100	0	-181.000
7	300.000	496.100	362.300	377.600	-229.100	289.600	0
8	275.800	217.500	25.340	244.200	-451.600	-265.200	-601.800
9	26.760	42.920	140.100	365.800	164.500	108.700	472.500
10	505.700	56.3	23.39	106.0	-404.800	-340.200	232.700
11	114.800	132.100	85.840	-170.000	245.400	249.600	200.8
12	90.490	-62.550	1967	2347.0	191.200	155.700	0
13	83.360	26.510	52.130	65.690	237.700	238.4	-314.700
14	-30.480	1.163	-44.850	0	-164.000	-481.700	-330.400
15	65.330	-28.700	-22.310	223.000	-150.000	-500.400	-448.200
16	-83.980	-25.380	-223.900	109.900	28.600	-406.800	-598.800
17	1139.0	2000.0	247.5	762.8	-17.4	-118.1	-367.8
18	-101.600	0	31.870	49.800	-132.300	-378.200	-332.900
19	24.820	-40.620	-22.970	-138.400	-185.400	157.800	242.800
20	315.300	1264.000	62.320	268.200	-151.000	1020.000	-66.170
21	91.460	97.510	4.680	122.900	562.200	529.000	698.200
22	34.010	18.250	121.300	140.8	747.700	669.900	708.700
23	36.700	51.060	288.500	33.610	742.100	649.100	826.700
24	-78.450	160.900	-4.700	134.700	856.300	860.100	1201.000
25	-141.300	-158.800	-237.700	375.500	246.900	661.600	920.400
26	-32.690	-1.996	10.380	-97.050	261.6	252.600	417.900
27	5541.000	0	1824.000	-127.800	561.600	0	360.700
28	-52.650	16.620	21.500	40.680	823.500	914.200	1081.000
29	-7.481	0	28.410	0	461.600	382.800	0
30	-25.310	0	157.300	404.300	521.600	0	23.480
31	140.000	0	221.400	150.600	267.600	0	-142.1
32	128.000	0	58.680	0	501.300	0	0
33	-31.520	0	155.600	291.100	721.900	494.7	0
34	-72.880	41.380	0	0	0	0	0
35	50.490	422.400	-2.504	-143.200	-25.870	695.000	-240.000
36	-165.900	0	0	0	0	0	386.600
37	47.410	124.200	395.800	0	738.900	528.000	0
38	-5.132	0	-237.200	-157.300	649.700	645.900	0
39	-31.950	249.000	-133.900	-240.200	64.160	172.200	-287.100
40	147.300	0	0	0	0	0	0
41	529.000	1397.000	317.600	615.800	88.630	171.000	284.400
42	-34.36	0	787.9	191.600	1913.0	0	0
43	110.2	0	234.4	221.800	84.850	0	0
44	13.89	0	-23.88	6.214	796.9	0	832.2
45	272.000	0	-288.000	-1020.000	0	-668.000	-1080.000
46	8960.000	963.000	-63.100	-196.000	0	0	0
4	-11.100	0	-11.800	-36.600	0	0	0

Main group numbers	8	9	10	11	12	13	14
1	1333.000	476.400	677.000	232.100	741.400	251.500	391.500
2	526.100	182.600	448.8	37.850	449.100	214.500	240.900
3	1329.000	25.770	347.3	5.994	-92.55	32.140	161.700
4	884.900	-52.100	586.6	5688.000	115.2	213.100	0
5	-259.700	84.000	441.800	101.100	193.100	28.060	83.020
6	-101.700	23.390	306.400	-10.720	193.400	-128.6	359.300
7	324.500	-195.400	-257.300	72.87	0	540.500	48.890
8	0	-356.100	0	-449.400	0	0	0
9	-133.100	0	-37.360	-213.700	-38.47	-103.6	0
10	0	128.000	0	-110.3	11.31	304.100	0
11	-36.720	372.200	185.1	0	372.900	-235.700	0
12	0	70.42	35.35	-261.100	0	0	0
13	0	191.1	-7.838	461.300	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	136.000	0	-49.300	108.800
16	0	225.3	0	0	0	0	38.890
17	-253.1	-450.3	0	-294.8	0	0	-15.07
18	-341.600	-51.540	0	0	0	0	0
19	0	-287.500	0	-266.600	0	38.81	0
20	0	-297.800	0	-256.300	312.500	-338.500	0
21	0	286.300	-47.510	35.38	0	225.400	0
22	0	423.200	0	-132.900	0	-197.700	0
23	0	552.100	242.8	176.500	488.900	-20.930	0
24	10000.000	372.000	0	129.500	403.1	113.900	261.100
25	0	128.100	0	-246.300	0	95.5	203.500
26	0	-142.600	0	129.3	0	-94.490	0
27	0	0	0	0	0	0	0
28	0	303.700	0	243.800	0	112.400	0
29	0	160.600	0	0	239.800	63.710	106.700
30	0	317.500	0	-146.300	0	0	0
31	838.400	0	0	152.000	0	9.207	0
32	0	138.000	0	21.920	0	476.600	0
33	0	-142.600	0	24.37	0	736.400	0
34	0	443.600	0	0	0	0	0
35	0	110.400	0	41.570	0	-122.100	0
36	0	0	0	175.5	0	0	0
37	0	-40.900	0	16.990	0	-217.900	0
38	0	0	0	0	0	167.1	0
39	0	97.040	0	0	0	-158.200	0
40	0	0	0	0	0	0	0
41	-167.300	123.400	0	-234.900	65.370	-247.800	0
42	0	992.4	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	-435.000	-686.000	-463.000	0	2880.000	0
46	0	-444.000	-167.000	0	0	-74.700	0
47	0	1530.000	-60.800	-466.000	0	0	0

TABLE 8-22 UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers	15	16	17	18	19	20	21
1	225.700	206.600	920.7	287.700	597.000	663.500	35.930
2	163.900	61.110	749.3	0	336.900	318.900	204.600
3	122.800	90.490	648.2	-4.449	212.500	537.400	-18.810
4	-49.290	23.500	664.2	52.800	6096.000	603.800	-114.100
5	42.700	-323.000	-52.39	170.000	6.712	199.000	75.620
6	266.000	53.900	489.7	580.500	36.230	-289.500	-38.320
7	168.000	304.000	-52.29	459.000	112.600	-14.090	325.400
8	0	0	119.9	-305.500	0	0	0
9	0	-169.0	6201.0	165.100	481.700	669.400	-191.700
10	0	0	0	0	0	0	751.900
11	-73.500	0	475.5	0	494.600	660.200	-34.74
12	0	0	0	0	0	-356.300	0
13	141.700	0	0	0	-18.51	664.600	301.100
14	63.720	-41.110	-200.7	0	0	0	0
15	0	-189.200	0	0	0	0	0
16	865.900	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	-281.6	0	287.0
18	0	0	0	0	-169.700	-153.700	0
19	0	0	777.4	134.300	0	0	88.75
20	0	0	0	-313.500	0	0	44.420
21	0	0	429.7	0	-62.41	326.4	0
22	0	-141.400	0	587.300	258.6	339.6	-84.530
23	0	-293.700	0	18.980	74.040	1346.000	-157.100
24	91.130	-126.000	898.2	309.200	492.000	689.000	11.800
25	-108.400	1088.000	530.5	0	356.900	0	-314.900
26	0	0	0	0	0.2830	0	113.0
27	0	0	134.9	0	0	0	0
28	0	0	0	0	335.700	0	-73.090
29	0	0	0	0	125.700	0	-27.940
30	0	0	0	0	0	0	0
31	0	0	255.4	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0	5256.0	1169.000
34	0	0	0	0	329.100	0	0
35	0	-257.2	0	0	0	150.0	0
36	0	0	0	0	-42.310	0	0
37	0	0	0	0	304.000	898.200	428.500
38	0	116.5	0	0	0	0	0
39	0	0	343.7	0	0	-106.6	0
40	0	0	0	0	0	0	0
41	284.500	0	-22.1	0	-61.600	1179.000	182.2
42	0	0	0	0	0	2450.000	0
43	0	0	0	0	0	2496.000	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

Main group numbers	22	23	24	25	26	27	28
1	53.760	24.900	104.300	321.500	661.500	543.000	153.600
2	5.892	-13.990	-109.700	393.100	357.500	0	76.300
3	-144.400	-231.900	3.000	538.200	168.000	194.900	52.070
4	-111.0	-12.140	-141.300	-126.900	3629.000	4448.000	-9.451
5	-112.100	-98.120	143.100	287.800	256.5	157.100	477.000
6	-102.500	-139.400	-67.800	17.120	75.140	0	-31.090
7	370.400	353.700	497.500	678.200	220.600	399.500	887.100
8	0	0	1827.000	0	0	0	0
9	-284.000	-354.600	-39.200	174.500	137.500	0	216.100
10	0	-483.7	0	0	0	0	0
11	108.900	-209.700	54.470	629.000	-81.13	0	183.000
12	0	-287.200	36.84	0	0	0	0
13	137.800	-154.300	47.670	66.15	95.180	0	140.900
14	0	0	-99.810	68.810	0	0	0
15	0	0	71.230	4350.000	0	0	0
16	-73.850	-352.900	-8.283	-86.360	0	0	0
17	0	0	882.0	287.9	0	-139.3	0
18	-351.600	-114.700	-165.100	0	0	0	0
19	-152.7	-15.620	-54.860	52.310	-0.515	0	230.900
20	120.2	76.750	212.700	0	0	0	0
21	108.300	249.200	62.420	464.400	32.73	0	450.100
22	0	0	56.330	0	0	0	0
23	0	0	-30.100	0	0	0	116.600
24	17.970	51.900	0	475.800	490.900	534.700	132.200
25	0	0	-255.400	0	-154.5	0	0
26	0	0	-34.680	794.400	0	533.200	0
27	0	0	514.600	0	-85.120	0	0
28	0	-26.060	-60.710	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0	0	0
30	0	48.480	-133.100	0	0	0	0
31	0	0	0	0	481.300	0	0
32	-40.820	21.760	48.490	0	64.280	0	0
33	0	0	225.800	224.000	125.300	0	0
34	0	0	0	0	174.400	0	0
35	-215.000	-343.600	-58.430	0	0	0	0
36	0	0	-85.15	0	0	0	0
37	0	-149.800	-134.200	0	379.400	0	167.900
38	0	0	-124.600	0	0	0	0
39	0	0	-186.700	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0
41	305.400	-193.000	335.700	1107.000	-124.7	0	885.500
42	0	0	0	0	0	0	0
43	0	0	70.81	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

TABLE 8-22 UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers	29	30	31	32	33	34	35
1	184.400	354.500	3025.000	335.800	479.500	298.900	526.500
2	0	0	0	0	0	31.140	-137.400
3	-10.430	-64.690	210.400	113.300	-13.590	0	169.900
4	0	-20.360	4975.000	0	-171.300	0	4284.000
5	147.500	-120.500	-318.900	313.500	133.400	0	-202.100
6	37.840	0	0	0	106.3	0	-399.300
7	0	188.000	13.53	0	0	0	-139.000
8	0	0	-687.100	0	0	0	0
9	-46.280	-163.700	0	53.590	245.200	-246.600	-44.580
10	0	0	0	0	0	0	0
11	0	202.300	-101.700	148.300	18.88	0	52.080
12	4.339	0	0	0	0	0	0
13	-8.538	0	-20.110	-149.500	-202.300	0	172.100
14	-70.140	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	243.1
17	0	0	-136.9	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0
19	21.370	0	0	0	0	-203.000	0
20	0	0	0	0	-95.0	0	-561.2
21	59.020	0	0	0	-125.9	0	0
22	0	0	0	177.600	0	0	215.000
23	0	-64.380	0	86.400	0	0	363.700
24	0	546.700	0	247.800	41.940	0	337.700
25	0	0	0	0	-60.700	0	0
26	0	0	139.800	304.300	10.170	-27.700	0
27	0	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0	0	31.660
30	0	0	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0	0	-417.200
32	0	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0	0
35	85.700	0	535.800	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0	0	0	0
39	-71.000	0	-191.700	0	0	6.699	136.600
40	0	0	0	0	0	0	0
41	0	0	0	288.100	0	0	-29.340
42	0	0	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

Main group numbers	36	37	38	39	40	41	42
1	689.000	-4.189	125.800	485.300	-2.859	387.100	-450.4
2	0	-66.460	0	-70.450	0	48.330	0
3	0	-259.100	389.300	245.600	0	103.500	-432.3
4	0	0	101.400	5629.000	0	69.260	683.300
5	0	225.800	44.780	-143.900	0	190.300	-817.7
6	0	33.470	-48.250	-172.400	0	165.700	0
7	160.800	0	0	319.000	0	-197.500	0
8	0	0	0	0	0	-494.200	0
9	0	-34.570	0	-61.700	0	-18.800	0
10	0	0	0	0	0	0	0
11	-28.61	-83.300	0	0	0	560.200	0
12	0	0	0	0	0	-70.240	0
13	0	240.200	-273.9	254.800	0	417.000	0
14	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	-38.770	0
16	0	0	-196.3	0	0	0	0
17	0	0	0	-334.4	0	-89.42	0
18	0	0	0	0	0	0	0
19	81.570	3.509	0	0	0	120.300	0
20	0	-11.160	0	-246.5	0	-337.000	169.300
21	0	-245.400	0	0	0	63.67	0
22	0	0	0	0	0	-96.870	0
23	0	111.200	0	0	0	255.800	0
24	369.5	187.100	215.200	498.600	0	256.500	639.300
25	0	0	0	0	0	-145.100	0
26	0	10.760	0	0	0	248.4	0
27	0	0	0	0	0	0	0
28	0	-47.370	0	0	0	469.800	0
29	0	0	0	78.920	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0	0
31	0	0	0	302.200	0	0	0
32	0	0	0	0	0	68.550	0
33	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	-119.800	0	0	0
35	0	0	0	-97.710	0	153.700	0
36	0	0	0	0	0	423.400	0
37	0	0	0	0	0	730.800	0
38	0	0	0	0	-117.2	0	0
39	0	0	0	0	0	0	0
40	0	0	185.6	0	0	0	0
41	-53.910	-198.000	0	0	0	0	0
42	0	0	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	745.3
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

Main group numbers*	43	44	45	46	47
1	252.7	220.3	383.000	-1380.000	729.000
2	0	0	0	2340.000	0
3	238.9	30.04	109.000	75.900	784.000
4	355.500	46.38	1320.000	482.000	386.000
5	202.700	-504.2	0	0	0
6	0	0	214.000	0	0
7	0	-452.2	365.000	0	0
8	0	0	0	0	0
9	0	0	135.000	-1680.000	-58.000
10	0	0	-7.180	333.000	6810.000
11	0	0	-54.600	0	6960.000
12	0	0	0	0	0
13	0	0	5780.000	131.000	0
14	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0
20	127.200	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0	0
39	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0
42	-2166.0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0