

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

MODIFICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA DE SRK
INCORPORANDO EL MODELO DE ASOCIACIÓN DE DOS ESTADOS (TSAM).
CÁLCULO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS
ALCOHOL-ALCANO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A:
P A B L O T É L L E Z A R R E D O N D O



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Miguel Antonio Costas Basin
Vocal:	Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas
Secretario:	Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira
1er. Suplente	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas
2º. Suplente	Dr. José Fernando Barragán Aroche

Desarrollado en la Facultad de Química, Edificio B, Departamento de Físicoquímica, 1er. Piso, Cubículo B-106



Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira
Asesor de tema



Pablo Téllez Arredondo
Sustentante

AGRADECIMIENTOS:

Deseo que cada una de las personas que han aportado en mi vida, hasta este momento, sepan que les doy las gracias por escucharme, por aconsejarme, por alentarme, por enseñarme y por quererme.

Ustedes son parte de mi vida y sin ustedes yo soy simplemente un individuo más, un individuo sin esencia. Algunas personas se preguntaran ¿qué tiene que ver esto con que hallas terminado tu Licenciatura?, yo les digo: *todo*. La culminación de este proyecto en mi vida no se hubiera logrado sin todos y cada una de las personas a quienes yo quiero, estimo y admiro. Todos aportaron en mí una parte de su ser, para que yo sea quien soy ahora y para que halla obtenido este primer gran triunfo en mi vida.

Pues bien, es hora de decir a quienes agradezco. *Agradezco a mi Familia, a mis Amigos y a mis Profesores.*

A mi Familia, por que cuando crees que estas sólo y te das cuenta que la vida es un juego difícil de jugar, solo hay que estirar la mano para alcanzar a alguien que te quiere y esta dispuesto a apoyarte. A ti madre que me enseñaste que en la vida la única forma de salir adelante es trabajando duro, a ti padre que me enseñaste a confiar en mí, a ustedes hermana y hermano que me enseñaron a valorar las cosas que tengo y a dar más de mi mismo. A ti abuelita, a ustedes tíos y tías, a ustedes primas y primos por ser parte de mi vida. Los valores que tengo, los poseo gracias a todos ustedes.

A mis Amigos, por que con ustedes he aprendido tantas cosas de la vida . Por que con ustedes me he divertido tanto, por que ustedes son un gran apoyo, por que ustedes están ahí, en las buenas y en las malas. Yo no sé que nos depare el destino, amigos míos, pero lo que si sé es que jamás los olvidare (empeño mi palabra en ello). Alguna vez dije: te regalo un pedacito de mi corazón, es un buen lugar para resguardarte de los peligros o para cuando estés triste, pero también es un buen lugar para pasarla bien. Con orgullo puedo decir que mi corazón se ha convertido en un condominio.

A mis Profesores, por que ustedes me han regalado un tesoro muy valioso, su conocimiento en sus respectivas disciplinas. Ustedes son los que me presentaron lo bello de mi carrera. Esta carrera se convirtió en una hermosa obsesión, como una hermosa amante. Yo entiendo a un amante como algo o alguien que te quita el sueño, que te hace pensar en ello o en ella al despertar, en pocas palabras: que te da un motivo para vivir. Estaría incompleto mi agradecimiento hacia ustedes, sino les doy las gracias por tener esa calidad humana que me permitió adentrarme al mundo del conocimiento sin ningún tipo de miedo.

Por último, y no por ser lo menos importante, te agradezco a ti Dios por darme la fuerza, la fe, la sabiduría y la paciencia para realizar todo lo que he hecho en mi vida.

Standard

DEDICATORIA:

Este primer gran triunfo en mi vida se lo dedico a sólo dos personas:

“A ustedes, mamá y papá”.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS	3
I.1. Importancia de una ecuación de estado	3
I.2. Ecuación de estado de Van der Waals	5
I.3. La ecuación de estado de Van der Waals para un componente puro	7
I.3.1. Modificaciones a la ecuación de estado de Van der Waals para un componente puro	8
I.3.2 Modelos para la función $\alpha(T)$	11
I.4. La ecuación de estado de Van der Waals para mezclas	13
I.4.1. Reglas de mezclado	14
II. EQUILIBRIO DE FASES.....	17
II.1 Termodinámica del Equilibrio de Fases	17
II.2. Enfoque Φ - Φ	20
II.3. Regla de las fases	21
II.4. Equilibrio Líquido-Vapor	22
II.4.1 Funciones objetivo para el cálculo del equilibrio Líquido-Vapor	23
II.5. Cálculo de la fugacidad con una ecuación de estado explícita en presión	25
III. MODELO DE ASOCIACIÓN DE DOS ESTADOS (TSAM)	29
III.1. Modelo de Asociación de Dos Estados (TSAM) a través de la función de partición canónica (NVT)	29
III.2. TSAM para un componente puro	35
III.3. TSAM para mezclas binarias	38

IV. ECUACIÓN DE ESTADO PARA FLUIDOS ASOCIADOS. ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA SRK MÁS ASOCIACIÓN-TSAM (TSAM/SRK EoS)	41
IV.1. TSAM/SRK EoS para un componente puro	43
IV.1.1. Los parámetros de la ecuación de estado TSAM/SRK	45
IV.2. TSAM/SRK EoS para mezclas binarias Alcohol-Alcano	46
V. CÁLCULO DEL EQUILIBRIO DE LÍQUIDO-VAPOR CON LA ECUACIÓN DE ESTADO TSAM/SRK	49
V.1. Presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol)	49
V.2. Equilibrio Líquido-Vapor de mezclas binarias n-Alcohol-Alcano	51
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS	56
VI.1. Presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol)	56
VI.2. Equilibrio Líquido-Vapor de mezclas binarias n-Alcohol-Alcano	59
VII. CONCLUSIONES	67
REFERENCIAS	69
PROGRAMA	70
Apéndice A1. Cálculo de la presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol), utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK	71
Apéndice A2. Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor de una mezcla binaria (1)n-Alcohol-(2)Alcano, utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK	76
Apéndice B1. Diagramas P-T y P-v. n-Alcoholes	95
Metanol	96
Etanol	97
n-Propanol	98
n-Butanol	99
n-Pentanol	100
n-Hexanol	101
n-Heptanol	102
n-Octanol	103
n-Nonanol	104
n-Decanol	105

Apéndice B2. Diagramas P-x,y, T-x,y y x-y. Sistemas (1)n-Alcohol-(2)Alcano	106
Metanol–Hexano	107
Etanol–Butano	108
Etanol–Pentano	109
Etanol–Hexano	110
Etanol–Heptano	112
Etanol–Octano	114
Etanol–Nonato	116
n-Propanol–Hexano	117
n-Propanol–Heptano	118
n-Propanol–Octano	119
n-Propanol–Nonato	120
n-Propanol–Undecano	122
n-Butanol–Pentano	124
n-Butanol–Hexano	125
n-Butanol–Heptano	126
n-Butanol–Octano	128
n-Butanol–Nonato	130
n-Butanol–Decano	131
n-Pentanol–Pentano	133
n-Pentanol–Hexano	134
n-Pentanol–Heptano	135
n-Pentanol–Octano	137
n-Pentanol–Decano	138
n-Hexanol–Hexano	139
n-Octanol–Hexano	140
n-Octanol–Heptano	141
n-Octanol–Decano	142
n-Octanol–Undecano	143
n-Octanol–Dodecano	144
n-Decanol–Hexano	145
Apéndice B3. Propiedades de los n-Alcoholes y de los Alcanos	146

INTRODUCCIÓN

La separación de mezclas constituye una de las principales tareas de la Ingeniería Química. Mientras nuevos métodos de separación están bajo activo desarrollo, separaciones a gran escala son logradas por las operaciones clásicas de separación de fase: destilación, absorción y extracción. Analizar, simular, optimizar y diseñar equipo para dichas operaciones requiere estimaciones cuantitativas del equilibrio de fase (Líquido-Vapor, Líquido-Líquido, Líquido-Sólido) y de las propiedades termodinámicas (como la entalpía y la entropía) de las especies y mezclas involucradas.

Desafortunadamente, no existe disponible un banco de datos experimentales de equilibrios de fase que cubra todas las posibles condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composiciones. El número posible de mezclas líquidas y de vapor en los procesos industriales es increíblemente largo. Es irracional esperar que datos experimentales de equilibrio L-V y L-L estén siempre disponibles para una fracción significativa de este número. Además, obtener buenos datos experimentales requiere de una técnica experimental sensible, experiencia, paciencia y, principalmente, recursos monetarios.

Por ello es necesario considerar técnicas para calcular el equilibrio de fase para mezclas binarias o multicomponente con pocos datos experimentales, aplicando un modelo que describa el comportamiento del equilibrio de fase. Es aquí donde las ecuaciones de estado son necesarias, pues en principio, si se tiene una buena ecuación de estado que sea útil en un amplio rango de temperaturas, presiones, composiciones y para una gran variedad de fluidos, el equilibrio de fase está, en principio, resuelto.

Una ecuación de estado para uso en ingeniería no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas para su aplicación. Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen ofrecen un compromiso entre la generalidad y la simplicidad adecuadas para muchos propósitos. Una de estas ecuaciones de estado que goza de gran aceptación es la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ya que desde su aparición en 1972 a permitido describir con adecuada precisión el equilibrio líquido-vapor de

sustancias puras y mezclas, para compuestos “no polares”. Para sustancias polares o las que presenten asociación los resultados no son tan satisfactorios.

Diversas modificaciones se le han hecho a ésta ecuación de estado cúbica para convertirla en una ecuación que abarque un amplio número de compuestos. En el caso de componentes puros se han centrado los esfuerzos en mejorar la función que da la dependencia con temperatura al parámetro atractivo intermolecular de la ecuación de estado. Para mezclas, se intenta resolver el problema de la predicción a través de reglas de mezclados y la obtención de los parámetros correspondientes de la mezcla.

El motivo por el cual, en su forma original, la ecuación de estado cúbica de SRK no es capaz de representar las propiedades de las especies polares, es por la forma unificada de representación de las diversas fuerzas intermoleculares, sean dispersivas, dipolo-dipolo o de puentes de hidrógeno (asociación).

La propuesta de esta Tesis es presentar una nueva ecuación de estado sencilla matemáticamente y precisa para ser usada en la predicción del equilibrio de fases, obtenida a partir de la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e incorporando el modelo de asociación de dos estados (TSAM). La ecuación combina simplicidad de dos modelos: “la ecuación de estado cúbica de SRK”, la cual es usada para representar todas las fuerzas no específicas (como la repulsión y atracciones débiles del tipo dispersivas), y “el modelo TSAM”, que representa la fuerza específica que provoca la asociación por puentes de hidrógeno.

La nueva ecuación de estado será denominada TSAM/SRK y permitirá describir las propiedades de los componentes polares que tienen la característica de formar agregados moleculares, es decir, asociarse. La ecuación de estado TSAM/SRK será utilizada para calcular la presión de saturación de componentes polares (Alcoholes) y para el cálculo del equilibrio Líquido-Vapor de mezclas binarias Alcohol-Alcano. Esta Tesis presenta tan sólo una parte de la intensa investigación para aplicar la ecuación de estado TSAM/SRK a más problemas que necesitan ser resueltos en ingeniería, en donde el sistema en estudio sea altamente no ideal. La ecuación de estado TSAM/SRK se puede resumir en dos palabras: *sencilla* y *eficaz*.

I. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Una ecuación de estado (Equation of State, EoS) es una relación matemática entre las variables termodinámicas que caracterizan a un sistema (presión, temperatura, volumen y composición). Estas propiedades las posee el fluido en función de su condición presente, de su estado, y no de cómo lo haya alcanzado o qué haya hecho antes; de ahí el nombre de ecuación de estado.

I.1. Importancia de una ecuación de estado

En la industria química es necesario diseñar, simular y analizar procesos. Para ello es necesario tener información confiable de las propiedades termodinámicas de las especies involucradas. Desafortunadamente no existe disponible un banco de datos experimentales que contenga todas las combinaciones de temperatura-presión-composición de dichas propiedades para todas las sustancias. Es aquí donde las ecuaciones de estado intervienen, proporcionando las propiedades termodinámicas necesarias en un amplio rango de condiciones termodinámicas.

Una *buena* ecuación de estado (EoS) debe tener una gran capacidad predictiva para sustancias puras, mezclas y con una gran generalidad, es decir, que se pueda aplicar a la mayor diversidad de especies posibles. Si estas características se cumplen, la ecuación de estado nos permitirá calcular todas las propiedades termodinámicas (energía interna U , entalpía H , entropía S , energía libre de Helmholtz A , energía libre de Gibbs G , fugacidad f , entre otras) de nuestro sistema en estudio, a través de relaciones exactas que nos proporciona la Termodinámica, siempre y cuando se tengan las propiedades de un sistema de referencia (gas ideal) [1].

Además, las ecuaciones de estado son una herramienta útil para describir el equilibrio de fase, conocimiento indispensable para los procesos de separación que se llevan a cabo en la industria, como lo son: la destilación, la absorción y la extracción. En principio, si se conoce una *buena* ecuación de estado, el equilibrio de fases está resuelto, como se verá en el Capítulo II. Poseer una buena ecuación de estado presenta una gran ventaja en el cálculo del equilibrio de

fases. Para el cálculo del equilibrio Líquido-Vapor, por ejemplo, existen dos enfoques para abordar el problema [2]:

- *Enfoque γ - Φ* . Se utiliza para describir la fugacidad de la fase líquida a partir de coeficientes de actividad (γ) y para la fugacidad de la fase vapor coeficientes de fugacidad (Φ).

$$\Phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{oL} \quad (I-1)$$

- *Enfoque Φ - Φ* . Se utiliza para describir la fugacidad de la fase vapor y la del líquido a partir de coeficientes de fugacidad (Φ).

$$\Phi_i^V y_i = \Phi_i^L x_i \quad (I-2)$$

En las ecuaciones I-1 y I-2, y_i y x_i son las fracciones molares del componente i en las dos fases en equilibrio, P es la presión, f_i^{oL} es la fugacidad de referencia de la fase líquida y, Φ_i y γ_i son los coeficientes de fugacidad y actividad del componente i , respectivamente.

El enfoque γ - Φ comparado con al enfoque Φ - Φ , tiene la desventaja de hacer uso de dos diferentes modelos para el cálculo del equilibrio de fases, uno que calcula el coeficiente de actividad(γ), y el otro que calcula el coeficiente de fugacidad(Φ). El *enfoque Φ - Φ* , por su parte, solo necesita de un único modelo para calcular ambos coeficientes de fugacidad, los cuales, como ya se dijo, pueden ser determinados a partir de una ecuación de estado. Además los modelos para el cálculo de coeficientes de actividad, como lo son las ecuaciones de Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC, tienen las siguientes desventajas:

1. No expresan la dependencia con la presión, por lo que sólo son usadas para bajas presiones.
2. Necesitan por lo menos dos parámetros para la mezcla binaria.
3. No permiten el cálculo de todas las propiedades termodinámicas, por lo cual la utilidad de estos modelos se restringe a ser utilizados sólo para el cálculo del equilibrio de fases.

Por estas razones el *enfoque* Φ - Φ es más general, ya que para calcular los coeficientes de fugacidad solo es necesario un modelo, *una buena ecuación de estado*, la cual tiene la dependencia con presión (o volumen) y permite el cálculo de propiedades termodinámicas tales como entalpías y calores específicos. Además, en muchos casos, para describir el equilibrio de fases sólo es necesario un parámetro ajustable para la mezcla binaria. De hecho el modelo que se presenta en esta Tesis, es capaz de describir a mezclas binarias Alcohol-Alcano con un sólo parámetro ajustable (parámetro de interacción binaria k_{12}), con muy buenos resultados.

I.2. Ecuación de estado de Van der Waals

Para un uso masivo en problemas de Ingeniería, una ecuación de estado no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas para su aplicación. Las ecuaciones cúbicas en el volumen ofrecen un compromiso entre la generalidad y la simplicidad adecuadas para muchos propósitos. Las ecuaciones cúbicas son de hecho las más sencillas capaces de representar el comportamiento de líquido y de vapor, simultáneamente [3].

En 1873, como una modificación a la ecuación del gas ideal, Van der Waals propone la primera ecuación de estado cúbica que posee un desempeño cualitativo para representar el comportamiento termodinámico de fases líquidas y de gases, así como el equilibrio de fases [4]. Esta ecuación es:

$$P = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (I-3)$$

Donde R es la constante universal de los gases, v el volumen molar, T la temperatura y, a y b son las constantes características del compuesto. Esta ecuación de estado expresa a la presión como la suma de dos contribuciones:

$$P = P_{\text{rep}} + P_{\text{atrac}} \quad (I-4)$$

El primer termino (P_{rep}), está relacionado al aumento de la presión debido a las fuerzas repulsivas entre las moléculas del fluido y a la energía cinética de las mismas. La presión se

incrementa proporcionalmente a la temperatura T y es inversamente proporcional al término $(v-b)$, en donde el parámetro b cuantifica el volumen molecular, también conocido como covolumen. En un fluido real las moléculas solamente podrán desplazarse por el espacio no ocupado por otras moléculas, esta es la diferencia $(v-b)$, a este término se le ha denominado volumen libre.

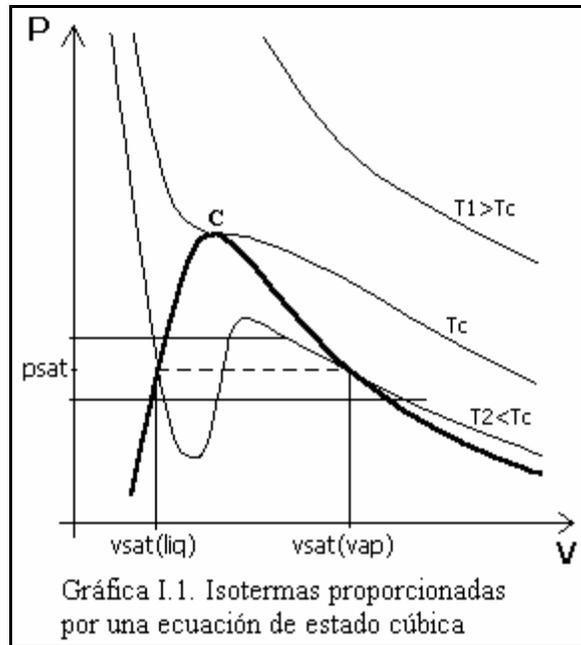
El segundo término (P_{atrac}) cuantifica la disminución de la presión debido a las fuerzas de atracción intermolecular. La constante a , es una representación global de todos los efectos de interacción energética atractiva intermolecular.

En la ecuación de Van der Waals, las cantidades a y b son independientes de la temperatura y volumen, son parámetros únicos a lo largo de las regiones del líquido y del vapor. Esta es una de las primeras causas responsables de la incapacidad de la ecuación para predecir cuantitativamente el comportamiento de los fluidos reales. Notar que cuando a y b valen cero, se recupera la ecuación del gas ideal.

Dados los valores de a y b para un fluido en particular, se puede calcular la presión como una función del volumen para varios valores de T . La Figura I.1 representa un diagrama P - v esquemático que muestra tres isotermas. El “domo” (línea llena) representa los estados de líquido y de vapor saturados. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función monotónicamente decreciente conforme aumenta el volumen molar. La isoterma crítica (marcada como T_c) contiene una inflexión horizontal en C característica del punto crítico. Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión decrece en forma rápida en la región de líquido subenfriado conforme v aumenta; después cruza la línea de líquido saturado, llega a un mínimo, se eleva a un máximo y a continuación decrece, cruza la línea de vapor saturado y continúa hacia abajo dentro de la región de vapor sobrecalentado.

Las isotermas experimentales no exhiben esta transición uniforme de líquido saturado a vapor saturado; más bien contiene un segmento horizontal dentro de la región de dos fases donde el líquido y el vapor saturados coexisten en diferentes proporciones a la presión de saturación o de vapor. Este comportamiento, que se muestra mediante la línea punteada de la Gráfica I.1, es

no analítico, y lo aceptamos como una conducta inevitable, no realista de las ecuaciones de estado en la región de dos fases.



Las ecuaciones cúbicas de estado tienen tres raíces para el volumen (dada una presión), de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de v físicamente significativos siempre son reales, positivos y mayores que la constante b . Para una isoterma a $T > T_c$, la Gráfica I.1 muestra que solo hay una solución real para v , a cualquier valor positivo de P . Para la isoterma crítica ($T = T_c$), esto también es cierto, excepto a la presión crítica, donde existen tres raíces iguales al volumen crítico v_c . Para la isoterma a $T < T_c$, la ecuación puede exhibir una o tres raíces reales, dependiendo de la presión. Si exhibe tres raíces, aunque estas son reales y positivas, sólo las raíces donde $P = P_{sat}$, es decir, $v^{sat}(liq)$ y $v^{sat}(vap)$, son estados estables, conectados por la parte horizontal de la isoterma real. La otra raíz, que está entre los dos valores de volumen, no tiene significado físico [3].

I.3. La ecuación de estado de Van der Waals para un componente puro

Dados los valores de a y b para un flujo particular, se puede calcular la presión P como una función de v para varios valores de temperatura T . Además se puede obtener las propiedades

termodinámicas (como la entalpía y la entropía) y el cálculo de las condiciones de equilibrio de fases del fluido particular.

Las constantes en esta ecuación se determinan a través de un procedimiento propuesto por Van der Waals. Puesto que la isoterma crítica exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico, podemos imponer las siguientes condiciones matemáticas [3]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{I-5})$$

Con las ecuaciones (I-3) y (I-5) que tienen tres incógnitas a, b y v se resuelve el sistema de ecuaciones en $P=P_c$ y $T=T_c$ (propiedades obtenidas experimentalmente), con lo que se obtienen las siguientes expresiones:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{(R T_c)^2}{P_c} \quad (\text{I-6})$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{I-7})$$

$$v_c = \frac{3}{8} \cdot \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{I-8})$$

El resultado es práctico, pues las constantes a y b quedan en función de datos experimentales, y no es necesario hacer ningún tipo de ajuste con datos PVT. Desafortunadamente, con las constantes determinadas de esta forma, no es posible la representación de datos experimentales de fluidos que se apartan mucho de la esfericidad.

I.3.1. Modificaciones a la ecuación de Van del Waals para un componente puro

La ecuación de van der Waals tiene la capacidad de predecir cualitativamente los fenómenos asociados a las fases fluidas y a la transición de estas, pero es deficiente en la predicción cuantitativa.

Con el fin de mejorar la capacidad de representar propiedades de sustancias puras y mezclas, la ecuación (I-3) a sufrido diversas modificaciones, entre las que se destacan la propuesta por Redlich y Kwong en 1949 [5], la cual dio lugar, entre otras, a dos de las ecuaciones cúbicas que actualmente gozan de mayor aceptación. A pesar de su simplicidad, estas ecuaciones son capaces de predecir cuantitativamente datos PVT, propiedades termodinámicas y equilibrio de fases para componentes no polares.

La primera ecuación es la de Soave-Redlich-Kwong (SRK) propuesta en 1972 por Soave[6]:

$$P = \frac{R T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (I-9)$$

Su principal aportación fue la propuesta de la dependencia del parámetro “a” con la T y del factor acéntrico de Pitzer ω . La ecuación de SRK describe adecuadamente las propiedades de un gran número de compuestos no polares y sus mezclas, excluyendo al dióxido de carbono y con pobres resultados para mezclas que contienen hidrógeno.

La segunda ecuación es, la propuesta por Peng-Robinson (PR), en 1976 [7]:

$$P = \frac{R T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (I-10)$$

En esta ecuación se modifica el término de presión atractiva de la ecuación de Van der Waals, al proponer una nueva dependencia del volumen. Al igual que en la ecuación de SRK, la ecuación de PR utiliza la dependencia del parámetro “a” con la T y ω .

Al comparar la ecuación de PR con la de SRK, se obtienen resultados similares para componentes puros, pero la predicción de los volúmenes de la fase líquida los predice mejor la ecuación de PR. Ambas ecuaciones combinan *simplicidad* y *exactitud*, cualidades indispensables para realizar cálculos en Ingeniería.

Para poder garantizar una buena predicción del comportamiento para mezclas, la descripción de las propiedades de los componentes puros debe ser correcta. Para minimizar la cantidad de parámetros ajustables de sustancias puras, Soave [6] desarrolló correlaciones de estados correspondientes para la determinación de los parámetros a y b. Para el parámetro “a” propuso:

$$a(T) = a_0 \alpha(T) \quad (I-11)$$

En donde:

$$a_0 = \Omega_a \cdot \frac{(R T_c)^2}{P_c} \quad (I-12)$$

La función $\alpha(T)$ debe tomar el valor de la unidad cuando la temperatura corresponda a la crítica. El parámetro a_0 debe satisfacer las condiciones de punto crítico (Ecuación I-5), de donde se determina el valor de Ω_a . Los parámetros que pueda contener la función $\alpha(T)$ se obtienen a través de correlaciones o ajustes contra datos experimentales de presión de vapor y/o volumen molar del líquido.

Para el término del volumen molecular “b”, se tiene la siguiente expresión, que es exactamente igual que lo presentado para la ecuación de estado de Van der Waals:

$$b = \Omega_b \cdot \frac{R T_c}{P_c} \quad (I-13)$$

Usualmente el parámetro “b” es considerado como una constante, independiente de la temperatura y se centran los esfuerzos en mejorar el termino atractivo “a” a través de la función $\alpha(T)$. Los valores de las constantes Ω_a y Ω_b , son obtenidos con el mismo método utilizado por Van der Waals y mostrados en la Tabla I.1.

Tabla I.1. Valores de las constantes Ω_a y Ω_b , para tres modelos de ecuaciones de estado cúbicas.

Modelo	Ω_a	Ω_b
Van der Waals	27/64	1/8
Soave-Redlich-Kwong	0.42748	0.08664
Peng-Robinson	0.45724	0.07779

I.3.2 Modelos para la función $\alpha(T)$

La cantidad $\alpha(T)$ es una función de temperatura que no posee una explicación teórica. Se han propuesto una cantidad respetable de modelos al respecto, con el objetivo de predecir de una mejor manera las propiedades de las sustancias puras.

La función $\alpha(T)$ debe cumplir con las siguientes características [9]:

- Gran capacidad predictiva para representar presiones de vapor.
- Debe producir una buena predicción de la entalpía y entropía.
- Predecir las propiedades termodinámicas en un alto rango de temperaturas y presión.
- Por ningún motivo puede tener valores negativos, pues imposibilita que la ecuación de estado cúbica converja al gas ideal a temperatura infinita.
- De ser posible, debe haber una expresión para temperaturas subcríticas y otra para temperaturas por encima del punto crítico.

Varios modelos de $\alpha(T)$ han sido estudiados por Barragán y col. [9](se muestran en la Tabla I.2) para temperaturas subcríticas, utilizando las ecuaciones SRK[6] y PR[7], con lo que se puede concluir:

- No hay una diferencia significativa entre las ecuaciones de PR y SRK en la predicción de presiones de vapor cuando se usan las propuestas de una función $\alpha(T)$ común para las dos ecuaciones.
- Cuando la función $\alpha(T)$ tiene parámetros ajustables la predicción de la presión de saturación es notablemente mejorada, especialmente para componentes polares.
- Para modelos con el mismo número de parámetros ajustables no hay diferencia significativa en la predicción, pero para modelos con mayor número de parámetros la predicción, por razones obvias, produce mejores resultados.

Los primeros dos modelos para la función $\alpha(T)$ que se encuentran listados en la Tabla I.2 son los propuestos por Soave[6] y PR[7], respectivamente, los cuales hacen uso de ω (factor

acentrico), parámetro de estados correspondientes. La combinación de uno de los modelos listados en la Tabla I.2 con las ecuaciones (I-11) a (I-13), produce los parámetros a y b de una sustancia pura.

Tabla I.2. Algunos modelos de $\alpha(T)$ para temperaturas subcríticas.

Modelo	Expresiones para $\alpha(T)$	Parámetros ajustables	Ecuación de estado
1. Soave(1972)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{Tr})$ $m = 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2$	Ninguno	SRK
2. Peng and Robinson(1976)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{Tr})$ $m = 0.378893 + 1.4897153 \omega - 0.17131848 \omega^2 + 0.0196554 \omega^3$	Ninguno	PR
3. Mathias(1983)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - Tr^{0.5}) - A(1 - Tr)(0.7 - Tr)$ $m = 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2$	A	SRK
4. Stryjek y Vera(1986a)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - Tr^{0.5}) - A(1 - Tr)(0.7 - Tr)$ $m = 0.378893 + 1.4897153 \omega - 0.17131848 \omega^2 + 0.0196554 \omega^3$	A	PR
5. Soave(1980)	$\alpha = 1 + (1 - Tr)(A + B/Tr)$	A,B	SRK, PR
6. Melhem y col.(1989)	$\ln \alpha = A(1 - Tr) + B(1 - \sqrt{Tr})^2$	A,B	SRK, PR
7. Androulakis y col.(1989)	$\alpha = 1 + A(1 - Tr^{2/3}) + B(1 - Tr^{2/3})^2 + C(1 - Tr^{2/3})^3$	A,B,C	SRK, PR
8. Mathias y Copeman(1983)	$\alpha^{1/2} = 1 + A(1 - \sqrt{Tr}) + B(1 - \sqrt{Tr})^2 + C(1 - \sqrt{Tr})^3$	A,B,C	SRK, PR
9. Yu and Lu(1987)	$\log_{10} \alpha = (A + B * Tr + C * Tr^2)(1 - Tr)$	A,B,C	SRK, PR
10. Stryjek and Vera(1986b)	$\alpha^{1/2} = 1 + k(1 - \sqrt{Tr})$ $k = m + [A + B(C - Tr)(1 - \sqrt{Tr})] * [(1 + \sqrt{Tr})(0.7 - Tr)]$ $m = 0.378893 + 1.4897153 \omega - 0.17131848 \omega^2 + 0.0196554 \omega^3$	A,B,C	PR
11. Zabaloy y Vera(1998)	$\alpha = 1 + A * Tr * \ln(Tr) + B(1 - Tr) + C(1 - Tr^2)$	A,B,C	PR
12. BKB(2002)	$\alpha = 1 + A(1 - Tr) + B(1 - Tr^2) + C(1 - Tr^3)$	A,B,C	SRK, PR

Temperatura reducida $Tr=T/T_c$, Temperatura crítica T_c . Factor acentrico ω .

Es importante decir que los modelos listados en la Tabla I.2., que tienen 3 parámetros ajustables, predicen muy bien el comportamiento de un gran número de sustancias puras, entre las que se encuentran componentes polares, pero ninguno de sus parámetros tienen sentido físico. Sin embargo, a los parámetros ajustables de los modelos de Mathias(1983) y de Stryjek and Vera(1986a) se les atribuyen propiedades de polaridad. Como se vio en las conclusiones de

Barragán, los mejores modelos son los que tienen tres parámetros ajustables, pero ellos carecen de sentido físico claro.

La primera aportación de este trabajo será desarrollar un modelo para describir compuestos capaces de asociarse, pero no modificando la función $\alpha(T)$. De hecho, se utilizará la misma función alfa propuesta por Soave[6], pero sin utilizar el parámetro ω . La forma de atacar el problema será incorporar a la ecuación de estado cúbica de SRK un término que describa la asociación.

I.4. La ecuación de estado de Van der Waals para mezclas

Para mezclas, a y b deben tener un valor específico, como si la mezcla se comportase como un fluido hipotético semejante a un compuesto puro (teoría de un fluido). El punto crítico de una mezcla es función de composición por lo que no es posible usar la metodología de cálculo de las constantes a y b como se hace para compuestos puros. La estrategia más comúnmente utilizada ha sido proponer, de alguna manera físicamente fundamentada, una combinación de los parámetros a y b de cada componente de tal forma obtener los de la mezcla, con la esperanza de que el resultado sea representativo del comportamiento real del fluido. La receta para realizar este promedio recibe el nombre de reglas de mezclado.

Para el caso de un sistema multicomponente, Van der Waals propuso la denominada forma cuadrática en composición para encontrar las cantidades a y b de la mezcla. La regla de mezclado de Van der Waals puede ser escrita de la siguiente forma [4]:

$$a_m = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} (x_i x_j a_{ij}) \quad (\text{I-14})$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} (x_i x_j b_{ij}) \quad (\text{I-15})$$

Donde a_m y b_m corresponden a los parámetros de la mezcla en la ecuación de estado cúbica de Van der Waals. En la propuesta original de van der Waals:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{I-16})$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (b_i + b_j) \quad (\text{I-17})$$

El parámetro a_{ij} se determina a partir de la media geométrica entre los atractivos moleculares de las sustancias puras. Por otro lado, el parámetro b_{ij} corresponde a la media aritmética del tamaño efectivo de los pares de moléculas.

Zudkevitch y Joffe[8], en su modificación a la ecuación de estado cúbica de RK[5], proponen incorporar un parámetro de interacción binaria (k_{ij}) para calcular la a_{ij} , con el fin de mejorar la predicción del equilibrio líquido-vapor en mezclas:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\text{I-18})$$

De forma similar se tiene para la b_{ij} :

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (b_i + b_j) \cdot (1 - \varepsilon_{ij}) \quad (\text{I-19})$$

Tanto k_{ij} como ε_{ij} son parámetros de ajuste y, en principio, no deben tener ningún tipo de dependencia con T, P o composición. Estos parámetros de ajuste son obtenidos a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor.

I.4.1. Reglas de Mezclado

Las ecuaciones de estado cúbicas pueden relacionarse con distintos modelos para obtener las cantidades a y b en una mezcla. De hecho existe un gran número de reglas de mezclado las cuales pueden ser utilizadas en las ecuaciones de estado cúbicas.

Una Regla de Mezclado conveniente se caracteriza por [10]:

- Ser sencilla
- Tener pocos parámetros
- Predecir igualmente bien equilibrios liquido-vapor de mezclas binarias como multicomponente.
- Predecir con igual exactitud propiedades como la entalpía, entropía, etc.
- Predecir con exactitud mezclas fuertemente no ideales. Por ejemplo donde haya componentes polares o los que se asocien.

Muhlbauer y Raal[11] propusieron la siguiente clasificación para las reglas de mezclado:

- 1) *Regla de mezclado clásica (RMC)*. Aquí se encuentran las formas similares a las ecuaciones (I-14) y (I-15) cuando se aplican a las ecuaciones de estado cúbicas derivadas de la forma básica de Van der Waals. El máximo de parámetros ajustables en esta regla de mezclado es dos.
- 2) *Regla de mezclado con composición local (RMCL)*. Este tipo de reglas consideran que la ecuación de estado predice propiedades en exceso y en principio estas cantidades deben de tener valores semejantes a los que arrojan los modelos derivados de la teoría de composición local de líquidos. El modelo derivado de teoría de líquidos debe permitir la flexibilidad necesaria para que el ensamble con la ecuación sea el apropiado.
- 3) *Regla de mezclado dependiente de la densidad (RMDD)*. En este tipo de modelos se encuentran aquellas expresiones que incorporan dentro de las reglas de mezclado una dependencia con respecto de la densidad. Este tipo de reglas destruyen la naturaleza cúbica de la ecuación de estado presentando una solución numérica complicada.
- 4) *Regla de mezclado dependiente de composición (RMDC)*. Estos modelos se basan en las modificaciones más simples de la regla de mezclado clásica. En términos generales la

ecuación (I-16) es corregida por una función dependiente de composición y de parámetros de ajuste. Este tipo de reglas son confiables en cuanto a sus capacidades de predicción.

- 5) *Regla de mezclado independiente de densidad (RMID)*. La principal característica de este tipo de reglas de mezclado es cumplir con la condición teórica estipulada por la termodinámica estadística, que consiste en que la ecuación de estado presente un segundo coeficiente viral cuadrático en composición, además de evitar el problema de la invarianza, así como mejorar la capacidad de predecir sistemas complejos.

Algunas de las reglas de mezclado más representativas y utilizadas en Investigación e Ingeniería fueron analizadas minuciosamente para su comparación en el trabajo realizado por Solórzano [10]. El resultado fue encontrar que la mejor regla de mezclado para sistemas multicomponente era una que involucraba la teoría de composición local, desarrollada por Wong y Sandler, utilizando el modelo de Wilson para la energía de Helmholtz en exceso. El éxito de esta combinación se atribuye a las características teóricas que se involucran en la construcción de esta regla de mezclado y de la representación de la no idealidad de la fase líquida que contribuye el modelo de Wilson.

La segunda aportación de esta Tesis, será desarrollar un modelo para describir la mezcla binaria Alcohol-Alcano. Dicho modelo será obtenido de la incorporación de un término de asociación a la ecuación de estado cúbica de SRK. Este modelo hará uso de una regla de mezclado simple (con un sólo parámetro de interacción binaria) suficiente para describir muy bien a este tipo de mezcla binaria.

II. EQUILIBRIO DE FASES

Se reconoce al equilibrio como una condición estática, donde ningún cambio ocurre en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo y en su extensión, lo que implica un balance de todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio (temperatura T , presión P , potencial químico μ o fugacidad f).

Un sistema aislado que consta de las fases líquido y vapor en contacto íntimo alcanzan con el tiempo un estado final, donde no existe tendencia para que suceda un cambio dentro del mismo. La temperatura, la presión y las composiciones de fase obtienen los valores finales que en adelante permanecerán fijos, el sistema se halla en equilibrio. A pesar de esto, en el nivel microscópico, no son estáticas las condiciones. Las moléculas que componen una fase en un instante dado son diferentes a las que después ocupan la misma fase. Las moléculas con velocidad lo suficientemente altas, próximas a la zona interfacial, superan las fuerzas superficiales y atraviesan a la otra fase. De cualquier modo, la rapidez promedio de intercambio de moléculas es igual en ambas direcciones, sin que ocurra transferencia neta de materia a través de la zona interfacial.

II.1 Termodinámica del Equilibrio de Fases

El tratamiento termodinámico para el equilibrio de fases multicomponente fue introducido por J.W. Gibbs, basado en el concepto de potencial químico. En un sistema cerrado que consta de π fases en equilibrio, cada fase individual es un sistema abierto, libre para transferir masa a otra fase. Fijemos la atención en dos fases, por el momento. A partir de la ecuación fundamental de la termodinámica para un sistema abierto, es posible escribir para cada fase [3]:

$$dG^{\alpha} = V^{\alpha} \cdot dP - S^{\alpha} \cdot dT + \sum_i \left(\mu_i^{\alpha} \cdot dN_i^{\alpha} \right) \quad (\text{II-1})$$

$$dG^{\beta} = V^{\beta} \cdot dP - S^{\beta} \cdot dT + \sum_i \left(\mu_i^{\beta} \cdot dN_i^{\beta} \right) \quad (\text{II-2})$$

Donde los superíndices α y β identifican las fases.

El cambio en la energía libre de Gibbs total del sistema de dos fases es la suma de dichas ecuaciones y como en el equilibrio T y P son uniformes y constantes a través de todo el sistema, se obtiene:

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} \quad (\text{II-3})$$

$$dG = \sum_i \left(\mu_i^{\alpha} \cdot dN_i^{\alpha} \right) + \sum_i \left(\mu_i^{\beta} \cdot dN_i^{\beta} \right) \quad (\text{II-4})$$

Puesto que, al equilibrio $dG = 0$ y los cambios dN_i^{α} y dN_i^{β} están relacionados por la conservación de masa, entonces:

$$dN_i^{\alpha} = -dN_i^{\beta} \quad (\text{II-5})$$

$$\sum_i \left[\left(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} \right) \cdot dN_i^{\alpha} \right] = 0 \quad (\text{II-6})$$

Como los diversos dN_i^{α} son independientes y arbitrarios, la única manera en que el lado izquierdo de esta ecuación pueda ser, en general, cero es que cada termino entre paréntesis sea nulo. En consecuencia:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-7})$$

Donde N_c es el número de especies presentes en el sistema. Al considerar pares de fases sucesivas, es posible fácilmente generalizar a más de dos fases la igualdad de los potenciales químicos. El resultado para π fases es:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\pi} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-8})$$

De esta forma: fases múltiples a la misma T y P se hallan en equilibrio másico cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases.

Para propósitos en Ingeniería, el potencial químico es una cantidad inconveniente, carente de algún sentido inmediato de realidad física. G.N. Lewis, propuso, que una cantidad con mayor acercamiento a variables medibles, equivalente al potencial químico, podría ser obtenida por una simple transformación; el resultado de esta transformación es una cantidad llamada fugacidad, la cual tiene unidades de presión. La relación entre potencial químico y fugacidad es:

$$\mu_i - \mu_i^o = R T \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right) \quad (\text{II-9})$$

Donde:

μ_i : Potencial químico del componente i en la mezcla

μ_i^o : Potencial químico del componente i en el estado de referencia

f_i : Fugacidad del componente i en la mezcla

f_i^o : Fugacidad del componente i en el estado de referencia

Ahora, el problema es saber cual es la relación de la fugacidad con el equilibrio de fases. Para esto se utilizará la ecuación (II-9) aplicándola a dos fases (α y β) en equilibrio a T y P constantes:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{o\alpha} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{o\alpha}} \right) \quad (\text{II-10})$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{o\beta} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{o\beta}} \right) \quad (\text{II-11})$$

La relación entre las fugacidades de cada fase en el estado de referencia, también obedece a la ecuación (II-9):

$$\mu_i^{o\alpha} - \mu_i^{o\beta} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{o\beta}} \right) \quad (\text{II-12})$$

Combinando las ecuaciones (II-10) a (II-12) y la (II-7) que describe el equilibrio de dos fases, se obtiene:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-13})$$

Al igual que para el potencial químico, si se considera pares de fases sucesivas, se puede fácilmente generalizar a más de dos fases la igualdad de las fugacidades; el resultado para π fases es:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-14})$$

Físicamente es conveniente pensar en la fugacidad como una presión termodinámica. Así, en una mezcla de gases ideales, la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial. En una mezcla real, la fugacidad puede ser considerada como una presión parcial corregida por el comportamiento no ideal, a través del coeficiente de fugacidad (Φ_i).

$$\Phi_i^\pi = \frac{f_i^\pi}{y_i P} \quad (\text{II-15})$$

II.2. Enfoque Φ - Φ

En principio si se conocen las ecuaciones de estado de las fases para calcular las fugacidades, el problema del equilibrio de fases se puede resolver a partir de las siguientes ecuaciones:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-16})$$

$$\Phi_i^\alpha \cdot x_i^\alpha \cdot P = \Phi_i^\beta \cdot x_i^\beta \cdot P \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-17})$$

$$K_i = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\Phi_i^\beta}{\Phi_i^\alpha} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-18})$$

La variable K_i es conocida como razón de equilibrio del componente i .

Para el equilibrio líquido-vapor, multicomponente:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-19})$$

En el equilibrio líquido vapor, para una mezcla binaria, se tiene sólo dos ecuaciones:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{\Phi_1^L}{\Phi_1^V} \quad (\text{II-20}) \quad K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{\Phi_2^L}{\Phi_2^V} \quad (\text{II-21})$$

Y para un componente puro en equilibrio L-V:

$$\Phi_i^L = \Phi_i^V \quad (\text{II-22})$$

II.3. Regla de las fases

El número de variables que se fijan en forma independientes en un sistema en equilibrio es la diferencia entre el número total de variables que caracterizan el estado termodinámico del sistema y el número de ecuaciones independientes que se escriben al relacionar las variables.

El estado termodinámico de un sistema PVT con N_c especies químicas y π fases en equilibrio se caracteriza por las variables intensivas, temperatura T , presión P y N_c-1 fracciones mol para cada fase. Estas son las variables de las reglas de las fases, y su número es $2+(N_c-1)\times\pi$.

Ahora bien, sea un sistema cerrado que consta de π fases, donde cada fase individual es un sistema abierto, libre para la transferencia de masa a otra fase. A T y P constantes las fases se encuentran en equilibrio cuando el potencial químico o la fugacidad de cada especie es el mismo en todas las fases (ecuación II-8 o II-14). Así, es posible escribir una ecuación de equilibrio de fases independiente que relacione las variables intensivas para cada una de las N_c especies por cada par de fases presentes. De esta manera, el número de ecuaciones de equilibrio de fases independientes es $(\pi - 1)\times N_c$.

La diferencia entre el número de variables de la regla de las fases y de ecuaciones independientes que las relaciona es el número de variables que se pueden fijar en forma independiente, es conocido como grados de libertad del sistema F:

$$F = 2 + (N_c - 1) \pi - (\pi - 1) N_c \quad (\text{II-23})$$

o:

$$F = 2 - \pi + N_c \quad (\text{II-24})$$

II.4. Equilibrio Líquido-Vapor

Para el equilibrio líquido-vapor multicomponente la regla de las fases nos dice (con $\pi=2$):

$$F = N_c \quad (\text{II-25})$$

Es decir, se deben fijar N_c variables independientes para que, en principio, el problema esté resuelto.

Para una mezcla de N_c componentes en equilibrio L-V, los problemas que pueden ser resueltos son conocidos como puntos de burbuja y de rocío. Hay cuatro tipos de problemas, ilustrados en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Problemas que pueden ser resueltos en el equilibrio L-V multicomponente.

Dado	Encontrar	Nombre del problema
$P, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$	Temperatura de burbuja, T_b
$T, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$	$P, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$	Presión de burbuja, P_b
$P, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$	Temperatura de rocío, T_r
$T, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$	$P, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$	Presión de rocío, P_r

En cada problema hay N_c incógnitas: presión o temperatura y N_c-1 fracciones mol son desconocidas.

Cuando sólo la composición total del sistema, presión y temperatura son especificadas, el problema se convierte en un cálculo Flash isotérmico. Este tipo de problema requiere que se resuelva simultáneamente el balance de materia y las relaciones de equilibrio de fase.

Para los cuatro tipos de problemas hay N_c ecuaciones que serán resueltas simultáneamente. Al establecer estas ecuaciones, el problema puede, en principio, ser resuelto. Cada ecuación tiene la forma:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II-19})$$

Las soluciones de estas N_c ecuaciones simultaneas, por lo tanto, requiere de cálculos iterativos, los cuales pueden (y deben) ser efectuados con un programa de computadora.

En la Tabla II.2 se muestran, para una mezcla binaria, los cuatro casos. El sistema de ecuaciones que debe ser resuelto está representado por las ecuaciones II.20 y II.21.

Tabla II.2. Problemas que pueden ser resueltos en el equilibrio L-V en una mezcla binaria.

Dado	Encontrar	Nombre del problema
P, x_1 o x_2	T, y_1 o y_2	Temperatura de burbuja T_b
T, x_1 o x_2	P, y_1 o y_2	Presión de burbuja P_b
P, y_1 o y_2	T, x_1 o x_2	Temperatura de rocío T_r
T, y_1 o y_2	P, x_1 o x_2	Presión de rocío P_r

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{\Phi_1^L}{\Phi_1^V} \quad (\text{II-20})$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{\Phi_2^L}{\Phi_2^V} \quad (\text{II-21})$$

II.4.1 Funciones objetivo para el cálculo del equilibrio Líquido-Vapor

Dado que las sumas de las fracciones molares en ambas fases son iguales a 1, para los cálculos de punto de burbuja y rocío, las funciones objetivo son, respectivamente:

$$\sum_{i=1}^N (K_i \cdot x_i) = 1 \quad (\text{II-26})$$

y

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{K_i} \right) = 1 \quad (\text{II-27})$$

En cada una de estas dos últimas ecuaciones hay dos variables desconocidas, la temperatura y una fracción mol (a presión dada) o la presión y una fracción mol (a temperatura dada).

Los métodos de iteración (por ejemplo el Newton-Raphson), convergen mas rápidamente para funciones objetivo lineales. Así que se reporta que K_i varia mas linealmente con las variables $1/P$ y $\exp(1/T)$ [2]. Para los cálculos de temperatura en el punto de burbuja, se define una función objetivo:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \left[\sum_{i=1}^N (K_i \cdot x_i) \right] = 0 \quad (\text{II-28})$$

Tiene un comportamiento mas lineal que la ecuación (II-26) que es función de la variable T . Similarmente, para la temperatura en el punto de rocío:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{K_i} \right) \right] = 0 \quad (\text{II-29})$$

Para los cálculos de presión en los puntos de burbuja y rocío, las formas apropiadas son, respectivamente:

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_{i=1}^N (K_i \cdot x_i) - 1 = 0 \quad (\text{II-30})$$

y

$$G(P) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{K_i} \right) - 1 = 0 \quad (\text{II-31})$$

Estas últimas cuatro ecuaciones son las funciones objetivo utilizadas en el cálculo del equilibrio líquido-vapor. En el Apéndice A2 se encuentran estas cuatro ecuaciones aplicadas para el cálculo del equilibrio L-V en sistemas Alcohol-Alcano, en una hoja de cálculo hecho en Mathcad 12.

II.5. Cálculo de la fugacidad con una ecuación de estado explícita en presión

Para resolver el equilibrio de fases es necesario saber calcular la fugacidad de cada uno de los componentes en cada fase, por lo que a continuación se desarrollará y obtendrá la expresión necesaria para el cálculo de la fugacidad con una ecuación de estado explícita en presión [3].

La siguiente relación de Maxwell describe los cambios del potencial químico debido a cambios de volumen a partir de cambios de presión con la cantidad de materia:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\mu_i\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial}{\partial N_i}P\right)_{T, V, N_j} \quad (\text{II-32})$$

A temperatura T y número de moles N constantes, la derivada parcial del lado izquierdo se convierte en una derivada total:

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i}P\right)_{T, V, N_j} \cdot dV \quad (\text{II-33})$$

La relación del potencial químico con la fugacidad está dada por la ecuación (II-9), propuesta por Lewis:

$$\mu_i - \mu_i^o = R T \ln\left(\frac{f_i}{f_i^o}\right) \quad (\text{II-9})$$

Su derivada es:

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln(f_i) \quad (\text{II-34})$$

Las expresiones del coeficiente de fugacidad y su derivada reorganizadas para nuestro propósito, son:

$$\Phi_i = \frac{f_i}{y_i \cdot P} \quad (\text{II-15})$$

$$d \ln(f_i) = d \ln(\Phi_i) + d \ln(P) \quad (\text{II-35})$$

Sustituyendo la ecuación (II-35) en (II-34) se obtiene:

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln(\Phi_i) + RT \cdot d \ln(P) \quad (\text{II-36})$$

El factor de compresibilidad está dado por $Z=PV/NRT$ y la derivada del logaritmo natural de la presión a T y N constantes, es:

$$d \ln(P) = d \ln(Z) - d \ln(V) \quad (\text{II-37})$$

Sustituyendo la ecuación (II-37) en la (II-36) se obtiene para la derivada del potencial químico:

$$d\mu_i = RT d \ln(\Phi_i) + RT d \ln(Z) - RT d \ln(V) \quad (\text{II-38})$$

Por último sustituyendo la ecuación (II-38) en la (II-33), reorganizando y evaluando las integrales desde el volumen del estado de referencia (mezcla de gases ideales) hasta el volumen del sistema, se obtiene:

$$\int_V^\infty RT d \ln(\Phi_i) = \int_V^\infty \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \right] dV - \int_V^\infty RT d \ln(Z) \quad (\text{II-39})$$

$$-RT \cdot \ln(\Phi_i) = \int_V^\infty \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \right] dV + RT \cdot \ln(Z) \quad (\text{II-40})$$

$$RT \cdot \ln(\Phi_i) = RT \cdot \ln\left(\frac{f_i}{y_i \cdot P}\right) = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \cdot \ln(Z) \quad (\text{II-41})$$

La ecuación (II-41) proporciona la fugacidad del componente i en una mezcla en función de las variables independientes V y T.

Si se desea calcular la fugacidad de un componente puro, la ecuación (II-41) se transforma de la siguiente manera. Con el factor de compresibilidad de un componente puro se despeja a P y se deriva con respecto a N, a T y V constantes, por lo que se obtiene:

$$Z = \frac{P \cdot V}{N \cdot R \cdot T} \quad (\text{II-42})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T, V} = \frac{RT}{V} \cdot Z + \frac{N \cdot R \cdot T}{V} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (\text{II-43})$$

Sustituyendo la ecuación (II-43) en la (II-41) y reorganizando:

$$\ln(\Phi) = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{Z}{V} - \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial N} \right)_{T, V} \right] dV - \ln(Z) \quad (\text{II-44})$$

$$\ln(\Phi) = \int_{\infty}^V \frac{1-Z}{V} dV - \int_{\infty}^V \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial N} \right)_{T, V} dV - \ln(Z) \quad (\text{II-45})$$

Resolviendo la segunda integral de la ecuación (II-45):

$$I = \int_{\infty}^V \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial N} \right)_{T, V} dV = \int_{\infty}^v \frac{N}{v} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial N} \right)_{T, V} dv \quad (\text{II-46})$$

Donde $v = V / N$. Si el factor de compresibilidad es función del volumen molar y este a su vez es función del número de moles, $Z = Z(v(N))$, se puede escribir la siguiente derivada de una composición de funciones:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial N} \right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right) \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial N} \right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right) \cdot \left(\frac{-V}{N^2} \right)$$

Por lo que la integral (II-46) se resuelve como:

$$I = \int_{\infty}^V \frac{N}{v} \cdot \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right) \cdot \left(\frac{-V}{N^2} \right) \right] dv = \int_{\infty}^V - \left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right) dv = -Z + 1 \quad (\text{II-47})$$

Sustituyendo la ecuación (II-47) en la (II-45), se obtiene:

$$\ln(\Phi) = \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_V^{\infty} \frac{Z-1}{V} dV + Z - 1 - \ln(Z) \quad (\text{II-48})$$

La ecuación (II-48) nos proporciona la fugacidad de un componente puro en función de las variables independientes T y V.

Aplicando la ecuación (II-48) para cada una de las fases en la ecuación (II-22), que describe el equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura, se obtiene:

$$\int_{V_L}^{\infty} \frac{Z-1}{V} dV + Z_L - 1 - \ln(Z_L) = \int_{V_V}^{\infty} \frac{Z-1}{V} dV + Z_V - 1 - \ln(Z_V) \quad (\text{II-49})$$

Donde los subíndices L y V se refieren a las fases líquida y vapor, respectivamente. Reorganizando:

$$\boxed{\int_{V_L}^{V_V} \frac{Z-1}{V} dV + (Z_L - Z_V) + \ln\left(\frac{Z_V}{Z_L}\right) = 0} \quad (\text{II-50})$$

La ecuación (II-50) describe el equilibrio líquido-vapor para una sustancia pura, en función de las variables independientes V y T. Para poder resolverla, es decir, encontrar los valores de V_V y V_L que la satisfacen a una determinada presión, es necesario una ecuación de estado explícita en presión que describa las propiedades de esa sustancia.

Las ecuaciones más importantes en esta sección son:

- La ecuación (II-41) que describe la fugacidad del componente i en una mezcla en función de las variables independientes V y T.
- La ecuación (II-50) describen el equilibrio líquido-vapor para una sustancia pura, en función de las variables independientes V y T.

III. MODELO DE ASOCIACIÓN DE DOS ESTADOS (TSAM)

Teniendo en cuenta su simplicidad y habilidad para capturar los elementos esenciales del comportamiento físico de los sistemas que se caracterizan por tener dos estados marcadamente distintos, el Modelo de Asociación de Dos Estados TSAM (Two-State Association Model) tiene un extenso empleo para el estudio de muchos fenómenos[12]: desdoblamiento de proteínas, cambios configuracionales de polímeros líquidos, grupos de agregados, efecto hidrofóbico en soluciones acuosas, propiedades anómalas del agua pura, comportamiento de isómeros rotacionales, el efecto de los sitios vacantes en cristales, etc. Recientemente Cerdeiriña y col. [12] y Medeiros y col. [13] presentaron el TSAM para calcular la capacidad calorífica y presiones de saturación de líquidos capaces de auto-asociarse.

Antes de hablar del TSAM, vale la pena explicar brevemente que se entiende por el fenómeno de asociación. Se considera que las moléculas en el bulto de un líquido están asociadas cuando existen fuerzas intermoleculares de tal magnitud, mas allá de ciertos límites inferiores críticos, que se forman agregados o colectivos moleculares. Estos agregados moleculares deben ser considerados como una “especie” nueva, constituidos por dos o mas moléculas individuales (monómeros), los cuales pueden ser detectados a través de cálculos de algunas propiedades del sistema, espectroscópicamente o termodinámicamente. Esta es una definición operacional ya que depende de los límites de detección presentes en las técnicas experimentales, las cuales están constantemente mejorando.

Hay varias intensidades de asociación para líquidos puros, que van desde la asociación débil entre alcanos lineales con cadenas largas (correlación de orientaciones moleculares), hasta la asociación fuerte entre moléculas de alcohol (puentes de hidrogeno).

III.1. Modelo de Asociación de Dos Estados (TSAM) a través de la función de partición canónica (NVT)

En términos microscópicos, la asociación puede ser modelada considerando que las moléculas individuales en el líquido sólo pueden estar en dos diferentes estados, asociadas o no

asociadas, dependiendo si ellas son o no son parte de los agregados moleculares [12]. Esta es la base del modelo TSAM que será utilizado en esta Tesis. Se asumirá que cada molécula en el líquido es capaz de tener sólo dos niveles de energía correspondientes al estado de asociación (estado A_{as}) y al estado de no asociación (estado A_{nas}).

Sea q la función de partición canónica (NVT) de una partícula [1]:

$$q = \sum_{j_todos_los_estados} e^{-\beta \cdot E_j} \quad (III-1)$$

Donde $\beta = 1/kT$ y k es la constante de Boltzmann. La suma corre por todos los valores de energía de cada estado j (microestado), compatible con un determinado macroestado. Se propone que las moléculas sólo pueden residir en dos clases de estados de energía, como ya se dijo anteriormente, uno donde las moléculas están asociadas (estados A_{as}) con energía igual a E_{asj} (energía en el estado de asociación en el microestado j), y otro estado donde las moléculas no están asociadas (estados A_{nas}) con una energía igual a E_{nasj} (energía en el estado de no asociación en el microestado j). Así, la función de partición canónica (NVT), se puede reescribir como:

$$q = \sum_{j_asociados} e^{-\beta \cdot E_{asj}} + \sum_{j_no_asociados} e^{-\beta \cdot E_{nasj}} \quad (III-2)$$

Suponiendo que la energía de asociación es constante E_{as} en cualquier microestado j asociado, las energías de los estados asociados y no asociados son:

$$E_j = \begin{cases} \text{Estados asociados} & E_{asj} = E_{nasj} + E_{as} \\ \text{Estados no asociados} & E_{nasj} = E_{nasj} \end{cases}$$

Por lo tanto q se re-escibe como:

$$q = \sum_{j_asociados} e^{-\beta \cdot Eas} \cdot e^{-\beta \cdot Enasj} + \sum_{j_no_asociados} e^{-\beta \cdot Enasj} + \sum_{j_asociados} e^{-\beta \cdot Enasj} - \sum_{j_asociados} e^{-\beta \cdot Enasj} \quad (III-3a)$$

$$q = \sum_{j_asociados} \left[(e^{-\beta \cdot Eas} - 1) \cdot e^{-\beta \cdot Enasj} \right] + \sum_{j_todos_los_estados} e^{-\beta \cdot Enasj} \quad (III-3b)$$

Sea λ_j un parámetro que define si la molécula esta asociada o no:

$$\lambda_j = \begin{cases} 1 & \text{si la molécula esta asociada} \\ 0 & \text{si la molécula no esta asociada} \end{cases}$$

Entonces:

$$q = \sum_{j_todos_los_estados} \left[\lambda_j \cdot (e^{-\beta \cdot Eas} - 1) \cdot e^{-\beta \cdot Enasj} \right] + \sum_{j_todos_los_estados} e^{-\beta \cdot Enasj} \quad (III-4)$$

Ahora las dos sumatorias están sobre todos los estados que una molécula puede tener.

Factorizando:

$$q = \underbrace{\sum_{j_todos_los_estados} e^{-\beta \cdot Enasj}}_{q_{nas}} \cdot \left[1 + \underbrace{\left(e^{-\beta \cdot Eas} - 1 \right) \cdot \frac{\sum_{j_todos_los_estados} (\lambda_j e^{-\beta \cdot Enasj})}{\sum_{j_todos_los_estados} e^{-\beta \cdot Enasj}}}_{q_{as}} \right] \quad (III-5)$$

En donde:

- q_{nas} : es la función de partición del *sistema de referencia* si no hubiera asociación (no perturbada). Entiéndase como “sistema de referencia”, al sistema donde todos los microestados, j compatibles con un determinado macroestado, no presentan asociación.
- q_{as} : es la función de partición del sistema debida a la asociación. Esta función es la perturbación al sistema de referencia.

Al fijar la atención en el término señalado como “ α ” se observa que este tiene la forma de la ecuación para calcular el promedio de una propiedad termodinámica [1]:

$$\langle E \rangle = \sum_j (P_j \cdot E_j) = \frac{\sum_{j_todos_los_estados} (E_j e^{-\beta \cdot Enasj})}{\sum_{j_todos_los_estados} e^{-\beta \cdot Enasj}} \quad (III-6)$$

Entonces α es el promedio de λ_j , o:

$$\langle \lambda_j \rangle = \frac{\sum_{j_todos_los_estados} (\lambda_j e^{-\beta \cdot Enasj})}{\sum_{j_todos_los_estados} e^{-\beta \cdot Enasj}} \quad (III-7)$$

Hay muchas geometrías moleculares compatibles con cada uno de los dos tipos de estados. El número de estas geometrías (orientaciones y posiciones), están dadas por *los números de degeneración*, ω_a y ω_{ai} . Estos describen el numero de posibles disposiciones moleculares o geometrías moleculares con una determinada energía de no asociación o asociación. En congruencia con su significado $\omega_a \gg \omega_{ai}$. Por ejemplo, los números de accesos geométricos de una molécula decrecen abruptamente al pasar de la disociación o estado monomérico al estado de asociación, debido al carácter direccional de las interacciones moleculares que produce la asociación.

El valor promedio de λ_j , ecuación (III-7), es la fracción de estados del sistema de referencia no perturbado compatibles con asociación. En términos de los números de degeneración:

$$\langle \lambda_j \rangle = \frac{\omega_{ai}}{\omega_{ai} + \omega_a} = \frac{1}{1 + r} \quad (III-8)$$

En donde:

ω_{ai} = Número de degeneración (numero de estados) del sistema de referencia que resultarían asociados.

ω_a = Número de degeneración (número de estados) del sistema de referencia que no resultarían asociados.

r = Razón de degeneración = ω_a / ω_{ai}

Sustituyendo la ecuación (III-8) en la (III-5) se obtiene:

$$q = q_{nas} \cdot \left(1 + \frac{e^{-\beta \cdot E_{as}} - 1}{r + 1} \right) \quad (III-9)$$

Esta última ecuación es la función de partición canónica de una partícula (NVT) basada en el Modelo de Asociación de Dos Estados (TSAM), en la que se ve clara la dependencia que tiene q con la temperatura. Es necesario todavía mostrar que q depende de volumen, lo cual se hará a continuación.

Las degeneraciones ω_{ai} y ω_a , como se mencionó anteriormente, son los números de estados del sistema de referencia que resultarían o no en asociación. La suma de los dos es la degeneración del fluido no perturbado y está directamente relacionado con la entropía del fluido de referencia:

$$S_o = R \cdot \ln(\omega_a + \omega_{ai}) \quad (III-10)$$

Si el sistema no perturbado es el gas ideal:

$$R \cdot \ln(\omega_a + \omega_{ai}) = S_{o_0} + R \cdot \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \quad (\text{III-11})$$

$$\omega_a + \omega_{ai} = \frac{e^{\frac{S_{o_0}}{R}}}{v_0} \cdot v \quad (\text{III-12})$$

Que se describe como:

$$r + 1 = \frac{e^{\frac{S_{o_0}}{R}}}{v_0 \cdot \omega_{ai}} \cdot v \quad (\text{III-13})$$

El número de configuraciones que resultarían en asociación (ω_{ai}) no debe ser función del volumen. Si imaginamos un sitio fijo para la asociación, el número de formas que una molécula puede asociarse a este sitio no depende del volumen total del contenedor, como se ilustra en la Figura III.1.

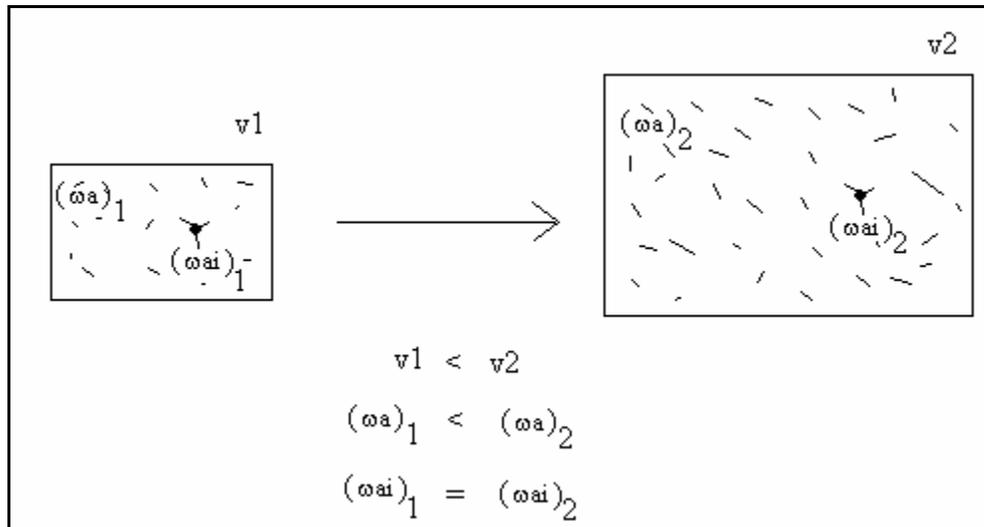


Figura III.1. Representación de la no dependencia del volumen con el número de degeneración del sistema de referencia que resultan asociados ω_{ai} .

Con la ecuación (III-13) y conociendo que el radio de degeneración es solo función de volumen, se obtiene:

$$r(v) = \rho_0 \cdot v - 1 \quad (\text{III-14})$$

En donde ρ_o es una constante, con la forma:

$$\rho_o = \frac{\frac{S_{o_0}}{R}}{v_o \cdot \omega_{ai}} \quad (\text{III-15})$$

La función de partición canónica (NVT) de una partícula, en donde se ve la dependencia de q con la temperatura y el volumen molar, se obtiene sustituyendo la ecuación (III-14) en la ecuación (III-9):

$$q(v, T) = q_{nas} \cdot \left(1 + \frac{e^{-\beta \cdot E_{as}} - 1}{\rho_o \cdot v} \right) \quad (\text{III-16})$$

$$q_{as}(v, T) = 1 + \frac{e^{-\beta \cdot E_{as}} - 1}{\rho_o \cdot v} \quad (\text{III-17})$$

E_{as} y ρ_o son constantes particulares para cada especie pura.

De aquí en adelante se trabajará con la función de partición canónica (NVT) de una partícula que contribuye a la asociación q_{as} , pues como se verá a continuación, es la función que nos permitirá desarrollar en el Capítulo IV la modificación a la ecuación de estado cúbica de SRK, para obtener *la nueva ecuación de estado TSAM/SRK*.

III.2. TSAM para un componente puro

Al observar la ecuación (III-17) es clara la dependencia que tiene q_{as} con la temperatura y el volumen, por lo que es posible obtener la contribución que da la asociación de un componente puro a la presión total del sistema, la cual se denominará P_{as} .

La función de partición canónica total [1] es igual a:

$$Q = \frac{q_{id}^N}{N!} \cdot Q_{nas} \cdot Q_{as} \quad (\text{III-18})$$

Donde:

$$Q_{as} = q_{as}^N \quad (III-19)$$

Q : Función de partición canónica total del sistema

Q_{nas} : Función de partición canónica debida a las fuerzas no específicas, es decir, que no provocan asociación

Q_{as} : Función de partición canónica total debida a la asociación

q_{id} : Función de partición del gas ideal

N : Número de partículas que conforman al fluido puro.

Los primeros dos términos de la ecuación (III-18) describen a un sistema que no contempla asociación, al cual se llamara “sistema de referencia”, mientras que el ultimo término da cuenta de la capacidad del líquido de formar agregados, asociación.

A partir de la función de partición de asociación q_{as} es posible encontrar cual es el efecto de la asociación sobre la presión a través de relaciones termodinámicas, de la siguiente forma:

$$A_{as} = -k \cdot T \cdot \ln(Q_{as}) = -k \cdot T \cdot \ln(q_{as}^N) = \frac{-N}{N_{av}} \cdot N_{av} \cdot k \cdot T \cdot \ln(q_{as}) \quad (III-20)$$

$$a_{as} = -R \cdot T \cdot \ln(q_{as}) \quad (III-21)$$

Donde:

A_{as} : Energía libre de Helmholtz total

a_{as} : Energía libre de Helmholtz molar

N_{av} : Número de Avogadro

Derivando la ecuación (III-21) con respecto a v , a temperatura T y número de moles N constantes:

$$-p_{as} = \left(\frac{\partial}{\partial v} a_{as} \right)_{T, N} = -R \cdot T \cdot \left(\frac{\partial}{\partial v} \ln(q_{as}) \right)_T \quad (III-22)$$

$$P_{as} = \frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{-E_{as}}{R \cdot T} - 1 \right)}{\rho_o \cdot v^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{-E_{as}}{R \cdot T} - 1} \quad (\text{III-23})$$

Simplificando:

$$P_{as} = - \frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{-E_{as}}{R \cdot T} - 1 \right)}{v \cdot \left(v + \frac{-E_{as}}{\rho_o} \right)} \quad (\text{III-24})$$

La ecuación (III-24) describe la contribución que la asociación le da a la presión total debido a la capacidad que tienen las moléculas a asociarse. A esta presión se le llamará presión de asociación (P_{as}).

El valor de P_{as} será negativo. Su efecto sobre la presión del sistema de referencia siempre será disminuirla. Desde el punto de vista molecular el hecho de que las moléculas formen agregados restringe su libre movimiento, que trae como consecuencia una menor presión.

Al analizar esta última ecuación se observa que:

- A medida que la energía de asociación (E_{as}) disminuye el valor de la presión de asociación (P_{as}) también disminuye, ya que la capacidad que las moléculas tienen para asociarse se incrementa.
- A medida que la densidad de asociación (ρ_o) disminuye, el volumen que ocupan las moléculas que están asociadas disminuye debido a que hay más asociación. Por lo tanto la presión de asociación también disminuye.
- La ecuación (III-24) predice que un aumento de temperatura provocará un aumento de P_{as} . La energía suministrada hace que las moléculas tengan mayor movilidad y con ello, se puedan romper los agregados moleculares.

- La ecuación (III-24) también predice que un aumento del volumen molar (v) provoca un aumento de P_{as} , en un proceso isotérmico, algo esperado. Si las moléculas están más alejadas, éstas no podrán interactuar para formar agregados.

III.3. TSAM para mezclas binarias

Si se tiene un sistema de dos componentes, donde uno de ellos tiene la capacidad de asociarse fuertemente, mientras que el segundo no puede hacerlo, es necesario establecer cual será la contribución de cada uno de los componentes en la mezcla binaria a la presión total del sistema. Sea el compuesto que tiene la capacidad de asociarse el componente 1 y el compuesto que no tiene la capacidad de asociarse (inerte) el componente 2. Como en una mezcla binaria 1-2 la única especie capaz de asociarse es el componente 1, ésta es la única especie que aporta un término de presión debido a la asociación. A continuación se demostrará cual sería la contribución de la especie capaz de asociarse a la presión total del sistema.

La función de partición NVT para una mezcla binaria, ya suponiendo que solamente una especie puede asociarse está dada por:

$$Q = \frac{q_{1id}^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{q_{2id}^{N_2}}{N_2!} \cdot Q_{nas} \cdot Q_{as} \quad (III-25)$$

Donde:

$$Q_{as} = q_{as}^{N_1} \quad (III-26)$$

N_1 corresponde a todas las partículas que pueden asociarse de la mezcla y N_2 a las que no se asocian. La fracción de partículas de la mezcla del componente que puede asociarse es igual a:

$$N_1 = x_1 \cdot N \quad (III-27)$$

Donde N es el número de partículas totales que conforman la mezcla y x_1 corresponde a la fracción de partículas del componente que puede asociarse.

Los primeros tres términos del lado derecho de la ecuación (III-25) describen a nuestro sistema de referencia, el cual no contempla la asociación, mientras que el último término da cuenta de la capacidad del componente 1 de formar agregados, asociación.

Para que (III-26) sea útil, se necesita definir cual es la función de partición canónica de asociación cuando un componente que se asocia está en una mezcla con un componente inerte. En una mezcla con un inerte, el número de sitios para que una molécula del tipo 1 pueda asociarse será proporcional a la fracción molar del componente 1, es decir, $(\omega_{ai})_{mezcla} = x_1 \cdot (\omega_{ai})_{puro}$. Entonces, de la ecuación (III-13), se obtiene: $(\rho_o)_{mezcla} = (\rho_o)_{puro} / x_1$. Así:

$$q_{as}(v, T) = 1 + \frac{e^{-\beta \cdot E_{as}} - 1}{\frac{\rho_o \cdot v}{x_1}} \quad (III-28)$$

Que se reduce a:

$$q_{as}(v, T) = 1 + \frac{x_1 \cdot (e^{-\beta \cdot E_{as}} - 1)}{\rho_o \cdot v} \quad (III-29)$$

La presencia de una especie inerte provoca un impedimento espacial para que las moléculas del componente que se asocia puedan encontrarse para formar agregados. Esto no ocurriría si la mezcla estuviera compuesta por otro compuesto que pudiera asociarse pues existiría la posibilidad de asociaciones cruzadas, es decir, asociaciones entre especies diferentes.

Ahora bien es posible encontrar cual es el efecto de la asociación sobre la presión total de la mezcla a través de relaciones termodinámicas. Utilizando la ecuación (III-26) y aplicándola a la siguiente relación termodinámica:

$$A_{as} = -k \cdot T \cdot \ln(Q_{as}) = -k \cdot T \cdot \ln \left(q_{as}^{N_1} \right) = -x_1 \cdot \frac{N}{N_{av}} \cdot N_{av} \cdot k \cdot T \cdot \ln(q_{as}) \quad (III-30)$$

Se obtiene:

$$a_{as} = -x_1 \cdot R \cdot T \cdot \ln(q_{as}) \quad (III-31)$$

Derivando la ecuación (III-31) con respecto a v , a temperatura T y número de moles N constantes:

$$\left(\frac{\partial a_{as}}{\partial v}\right)_{T, N} = -x_1 \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln(q_{as})}{\partial v}\right)_{T, N} \quad (\text{III-32})$$

Sustituyendo la ecuación (III-29) en (III-32), se obtiene:

$$P_{as} = -\left(\frac{d a_{as}}{d v}\right)_{T, N} = \frac{x_1 \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{x_1 \cdot \left(e^{\frac{-E_{as}}{R \cdot T} - 1} \right)}{\rho_o \cdot v^2} \right]}{1 + \frac{x_1 \cdot \left(e^{\frac{-E_{as}}{R \cdot T} - 1} \right)}{\rho_o \cdot v}} \quad (\text{III-33})$$

Simplificando:

$$P_{as} = -\frac{x_1^2 \cdot R \cdot T \cdot \frac{e^{\frac{-E_{as}}{R \cdot T} - 1}}{\rho_o}}{\left[v + \frac{x_1 \cdot \left(e^{\frac{-E_{as}}{R \cdot T} - 1} \right)}{\rho_o} \right]} \quad (\text{III-34})$$

La ecuación (III-34) describe el comportamiento de la presión debido a la capacidad que tienen las moléculas del componente 1 a asociarse en una mezcla binaria. A esta presión se le llamará presión debida a la asociación del componente 1 en la mezcla binaria (P_{as}).

El valor de P_{as} , una vez más, será siempre negativo debido a que su efecto sobre la presión del sistema de referencia siempre será disminuirla. El sentido de las variables y constantes en esta última ecuación tienen el mismo sentido que para la presión debida a la asociación para un componente puro (III-24). La diferencia principal radica en que la ecuación (III-34) es función de la composición. Al aumentar la fracción del componente 1, P_{as} disminuye hasta llegar a un mínimo de presión, a $x_1=1$. También se observa que para la composición de $x_1=1$, la ecuación (III-34) se convierte en la ecuación (III-24).

IV. ECUACIÓN DE ESTADO PARA FLUIDOS ASOCIADOS. ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA SRK MÁS ASOCIACIÓN-TSAM (TSAM/SRK EoS)

Para que una ecuación de estado sea una herramienta útil en la industria química es necesario que sea aplicable a una gran variedad de fluidos. Desafortunadamente las dos principales ecuaciones de estado cúbicas, SRK y PR, en su forma original, no son aplicables a todos los compuestos. Estas funcionan muy bien para compuestos no polares y sus mezclas, pero encuentran dificultad predictiva para compuestos que poseen *fuerzas específicas* que dan lugar a asociación. El mejor ejemplo de estas fuerzas es el puente de hidrógeno. Los alcoholes poseen esta naturaleza de asociación, y serán el motivo de estudio de esta Tesis.

Como se vio en el Capítulo I, se han hecho modificaciones a las ecuaciones de estado cúbicas para solucionar este problema. En el caso de componentes puros se han centrado los esfuerzos en mejorar la función $\alpha(T)$, y para mezclas se intenta resolver el problema de predicción a través de reglas de mezclado.

La esencia de la Teoría de perturbación [1], dice: “resulta útil postular una naturaleza idealizada (cuyas propiedades puedan describirse), y después, establecer *correcciones* (perturbaciones) que tengan en cuenta las diferencias entre la naturaleza real y la idealizada”. Se debe de escoger una buena idealización, es decir, un buen sistema de referencia que este tan próximo como sea posible al *sistema real* y que se conozcan con precisión sus propiedades. En esta Tesis el sistema real que deseamos describir es aquel que tiene la capacidad de asociarse.

Con este principio es necesario encontrar un modelo que contenga todas las fuerzas no específicas para ser considerado como sistema de referencia. La ecuación de estado cúbica de SRK es un buen sistema de referencia para el sistema real, objeto de esta Tesis. La razón principal es que describe las fuerzas no específicas (repulsión y atracciones intermoleculares débiles). Hay que recordar la ecuación (I-4) para darnos cuenta de este hecho.

Ahora hay que corregir este sistema de referencia para que pueda describir al sistema real. La corrección será aportada a través de la incorporación del modelo TSAM.

La presión que ejerce nuestro sistema real en un contenedor es la suma de todas las contribuciones de las fuerzas que le dan su naturaleza, de la siguiente manera:

$$P = P_{\text{rep}} + P_{\text{atrac}} + P_{\text{as}} \quad (\text{IV-1})$$

El primer termino (P_{rep}) corresponde a la repulsión que contribuye al aumento de la presión, debidas a las fuerzas repulsivas y a la energía cinética de las moléculas del fluido. El segundo termino (P_{atrac}) cuantifica la disminución de la presión debido a las fuerzas débiles de atracción intermolecular. El último término cuantifica también una disminución de la presión, pero ahora debido a las *fuerzas específicas* que dan lugar a la asociación (puentes de hidrógeno).

Los dos primeros términos los representa muy bien la ecuación de estado cúbica de SRK (sistema de referencia), mientras que el último término será representado por el modelo TSAM (la corrección).

La ecuación resultante, combina simplicidad de dos modelos, la ecuación de estado cúbica de SRK y el modelo TSAM. Esta nueva ecuación de estado será llamada Ecuación de Estado SRK Más Asociación-TSAM, **TSAM/SRK EoS** (Two State Association Model/SRK Equation of State).

Antes de presentar la nueva ecuación de estado, es importante decir que Kontogeorgis y col.[14], de forma similar, desarrollaron una ecuación de estado adicionando a la ecuación de estado cúbica de SRK el término de asociación de la SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [15], con muy buenos resultados para componentes que se auto-asocian. Esta ecuación fue utilizada para describir equilibrio L-V para mezclas binarias alcohol-hidrocarburo [16], también con muy buenos resultados. La diferencia entre la propuesta de esta Tesis y lo hecho por Kontogeorgis y col.[14,16] radica en el término de asociación incorporado. Ambos modelos de asociación describen muy bien este fenómeno, pero el modelo TSAM es más simple (no por ello menos eficaz) y de fácil manejo matemático que el término de asociación de la SAFT. Así, la propuesta de esta tesis presenta una gran ventaja para cálculos en Ingeniería.

IV.1. TSAM/SRK EoS para un componente puro

Para un componente puro que tiene la capacidad de asociarse, la ecuación de estado resultaría de la suma de los términos de la ecuación (I-9), ecuación de estado cúbica de SRK, con el término de asociación de la ecuación (III-24), obteniéndose la presión total del sistema real:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} - \frac{R \cdot T \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1}{\rho_0}}{v \cdot \left(v + \frac{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1}{\rho_0} \right)} \quad (\text{IV-2})$$

Donde $\varepsilon = -E_{as}/R$

Para el parámetro energético de atracción intermolecular a , se propone que sea calculado con una forma similar a lo propuesto por Soave [4], pero sin hacer uso del parámetro de estados correspondientes ω (factor acéntrico), con la siguiente forma:

$$a = a_0 \cdot \left[1 + c_1 \cdot \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (\text{IV-3})$$

En donde a_0 y c_1 son constantes características de cada especie y T_r es la temperatura reducida ($T_r = T/T_c$).

La ecuación (IV-2) es la ecuación de estado TSAM/SRK para un componente puro. Su forma funcional puede ser reducida a una ecuación de cuarto grado con respecto al volumen o con respecto al factor de compresibilidad, reducción que se hará a continuación. Substituyendo el volumen molar por $v = ZRT/P$, en la ecuación de estado (IV-2) se obtiene:

$$P = \frac{P}{Z - \frac{P \cdot b}{R \cdot T}} - \frac{P \cdot a}{(R \cdot T)^2} \cdot \frac{P}{Z \cdot \left(Z + \frac{P \cdot b}{R \cdot T} \right)} - \frac{P \cdot \left(\frac{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1 \right)}{R \cdot T \cdot \rho_0}}{Z \cdot \left[Z + \frac{P \cdot \left(\frac{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1 \right)}{R \cdot T \cdot \rho_0} \right]} \quad (\text{IV-4})$$

Sean los siguientes parámetros adimensionales:

$$A = \frac{P \cdot a}{(R \cdot T)^2} \quad (\text{IV-5a})$$

$$B = \frac{P \cdot b}{R \cdot T} \quad (\text{IV-5b})$$

$$C = \frac{P \cdot \left(e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1 \right)}{R \cdot T \cdot \rho_0} \quad (\text{IV-5c})$$

Sustituyéndolos en la ecuación (IV-4) y simplificando, se obtiene:

$$1 = \frac{1}{Z - B} - \frac{A}{Z \cdot (Z + B)} - \frac{C}{Z \cdot (Z + C)} \quad (\text{IV-6a})$$

$$1 = \frac{Z \cdot (Z + B) \cdot (Z + C) - A \cdot (Z - B) \cdot (Z + C) - C \cdot (Z + B) \cdot (Z - B)}{Z \cdot (Z + B) \cdot (Z - B) \cdot (Z + C)} \quad (\text{IV-6b})$$

Organizando en forma polinomial:

$$Z^4 + (C - 1) \cdot Z^3 + [A - B \cdot (B + 1)] \cdot Z^2 + [C \cdot [A - B \cdot (B + 1)] - A \cdot B] \cdot Z - B \cdot C \cdot (A + B) = 0 \quad (\text{IV-7})$$

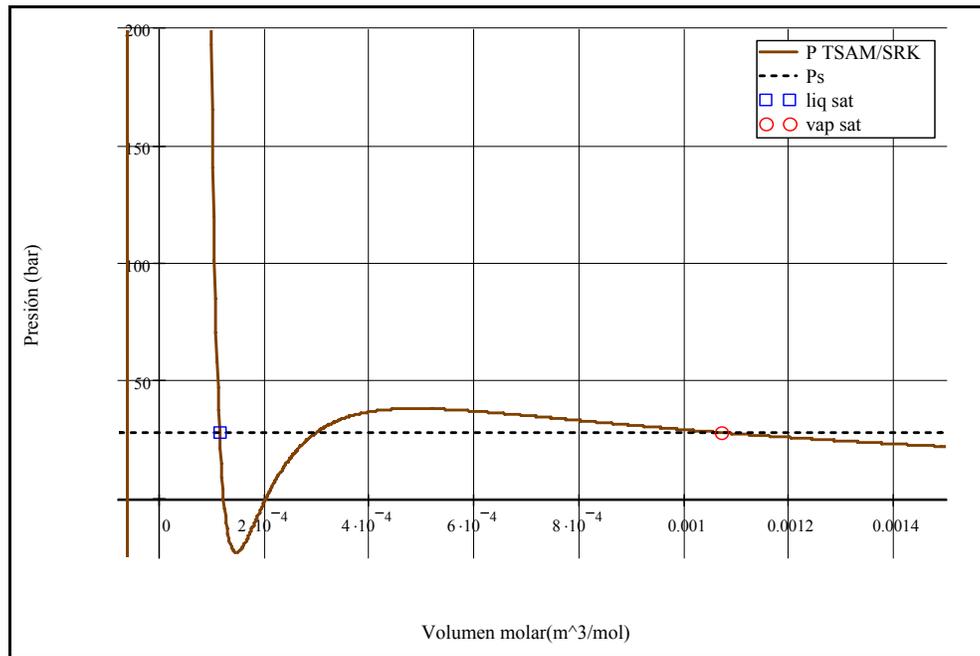
La ecuación (IV-7) muestra que la ecuación de estado TSAM/SRK es una ecuación de cuarto grado en Z y por lo tanto en volumen ($Z = P_v / RT$).

Notar que cuando no hay asociación, es decir, cuando la energía de asociación es nula, el parámetro adimensional C también se anula. En este caso, la ecuación (IV-2) se reduce a la ecuación de SRK. Además, la ecuación (IV-7) se convierte en una ecuación de tercer grado en Z , correspondiente a la ecuación de SRK, con la siguiente forma:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - A \cdot B = 0 \quad (\text{IV-8})$$

Ahora que es evidente que la ecuación de estado TSAM/SRK es una ecuación de cuarto grado con respecto al volumen, es interesante notar que la ecuación (IV-2) tiene un comportamiento cualitativo muy parecido al que tiene la ecuación de SRK. Mientras que la

ecuación (I-9) posee sólo tres raíces, la (IV-2) tiene cuatro. Se puede mostrar que una de estas cuatro siempre es negativa, la cual no tiene ningún sentido físico. Las tres raíces restantes poseen exactamente el mismo comportamiento cualitativo que las tres raíces de las ecuaciones de estado cúbicas (ver Capítulo I).



Gráfica IV.1. Isotherma a $T < T_c$ con la ecuación de estado TSAM/SRK

La Gráfica IV.1 muestra las cuatro raíces de la ecuación de estado TSAM/SRK a una $T < T_c$. Este comportamiento es, cualitativamente, muy similar a la ecuación SRK (Gráfica I.1).

IV.1.1. Los parámetros de la ecuación de estado TSAM/SRK

La ecuación (IV-2) posee 5 parámetros que caracterizan a un componente puro, tres del sistema de referencia ($a_0, c_1, y b$) y dos parámetros del término de asociación (E_{as} y ρ_0) con los cuales es posible describir el comportamiento del término de asociación.

En la naturaleza existen un gran número de especies capaces de formar puentes de hidrógeno. En esta Tesis, sólo se estudiarán los alcoholes, específicamente los primeros 10 alcoholes lineales.

Considerando que la energía de asociación de los diferentes alcoholes es aproximadamente la misma, existe una alternativa para reducir de 5 a 4 los parámetros de la ecuación de estado TSAM/SRK para estos compuestos. En este trabajo se asumió que esta energía es igual a $E_{as} = -21616 \text{ J/mol}$ ($\epsilon=2600\text{K}$). Este valor fue determinado a partir del ajuste de una serie de 50 alcoholes [17] y es muy similar a los valores reportados para el TSAM original [12,13] y para la SAFT [14-16].

Los parámetros de la ecuación de estado TSAM/SRK para los alcoholes puros fueron estimados a través de un ajuste de datos experimentales de presión de saturación y densidades como función de temperatura, con la siguiente función objetivo a minimizar:

$$F = \sum_i \left(\frac{P_{s_expi} - P_{s_calci}}{P_{s_expi}} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{\rho_{expi} - \rho_{calci}}{\rho_{expi}} \right)^2 \quad (\text{IV-9})$$

El método numérico empleado para minimizar la función (IV-9) se llama Simplex “Cuesta abajo” [18]. El procedimiento completo, a detalle, se encuentra descrito en el trabajo realizado por Medeiros y col. [17]. El objetivo de esta Tesis no es profundizar en la técnica de minimización para encontrar los parámetros del modelo TSAM/SRK, sino demostrar el potencial que tienen este modelo para mezclas, por lo que sólo se describe la forma general de como se obtuvieron.

IV.2. TSAM/SRK EoS para mezclas binarias Alcohol-Alcano

Para una mezcla binaria Alcohol-Alcano, solo el alcohol tiene la capacidad de asociarse. Para la contribución no específica se utilizará la teoría de un fluido con las reglas de mezclado descritas en el Capítulo I. La ecuación de estado correspondiente será:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b_m} - \frac{a_m}{v(v + b_m)} - \frac{x_1^2 \cdot R \cdot T \cdot \frac{e^{\frac{\epsilon}{T}} - 1}{\rho_o}}{v \cdot \left[v + \frac{x_1 \cdot \left(\frac{\epsilon}{T} - 1 \right)}{\rho_o} \right]} \quad (\text{IV-10})$$

Donde $\varepsilon = -E_{as}/R$, a_m es el parámetro energético de atracción intermolecular de la mezcla y b_m es el volumen molecular de la mezcla.

Los parámetros a_m y b_m serán calculados a través de las reglas de mezclado cuadráticas de van der Waals, expresadas en las ecuaciones (I-14), (I-15), (I-17) y (I-18):

$$a_m = x_1^2 \cdot a_1 + 2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot a_{12} + x_2^2 \cdot a_2 \quad (\text{IV-11})$$

$$b_m = x_1^2 \cdot b_1 + 2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot b_{12} + x_2^2 \cdot b_2 \quad (\text{IV-12})$$

$$a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2} \cdot (1 - k_{12}) \quad (\text{IV-13})$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (\text{IV-14})$$

Los parámetros a y b del componente 2 puro, componente no polar, serán obtenidos como lo propuso Soave [4], es decir, utilizando las ecuaciones (I-11) y (I-13) (estados correspondientes). Para hacer uso de la ecuación (I-11) es necesario la expresión de la $\alpha(T)$, la cual esta expresada como la primera ecuación de la Tabla I.2.

Las propiedades para los alcanos: Temperatura crítica T_c , Presión crítica P_c y factor acéntrico ω , necesarios para calcular los parámetros a y b , fueron obtenidas de la publicación del DIPPR [19]. La presión de saturación experimental para los n-Alcoholes también fue obtenida de la misma fuente [19]. Esta presión de saturación sólo fue requerida para ser comparada cualitativamente con los datos de presión de saturación calculados con la ecuación de estado TSAM/SRK (IV-2).

El parámetro de interacción binario k_{12} será estimado a través de un ajuste de datos experimentales de equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla binaria n-Alcohol-Alcano, utilizando la siguiente función a minimizar:

$$F = \sum_i \left(\frac{P_{\text{exp}_i} - P_{\text{calc}_i}}{P_{\text{exp}_i}} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{T_{\text{exp}_i} - T_{\text{calc}_i}}{T_{\text{exp}_i}} \right)^2 + \sum_i (y_{\text{1exp}_i} - y_{\text{1calc}_i})^2 \quad (\text{IV-15})$$

Donde los subíndices calc y exp se refieren a los valores calculados con TSAM/SRK y experimentales, respectivamente. Las presiones y/o las temperaturas calculadas son en los puntos de burbuja, y la composición en la fase vapor es calculada a la presión o temperatura dada, dependiendo de la disponibilidad de los datos experimentales reportados. Todos los datos experimentales fueron tomados de una recopilación hecha por Góral y col. [20]. En esta referencia se encuentran datos de equilibrio Líquido-Vapor para 39 sistemas n-Alcohol-Alcano, de los cuales se tomaron los sistemas que contenían los primeros 10 alcoholes lineales con todas las combinaciones con alcanos. En total se estudiaron 30 sistemas binarios.

Se puede demostrar, de forma similar a lo hecho para la ecuación (IV-2), que la ecuación TSAM/SRK para la mezcla binaria Alcohol-Alcano (IV-10), es también de cuarto grado en Z, con la siguiente forma:

$$Z^4 + (CC_1 - 1) \cdot Z^3 + [A_m - B_m(B_m + 1) + CC_1 \cdot (x_1 - 1)] \cdot Z^2 + [CC_1 \cdot [A_m - B_m \cdot (B_m + 1)] - A_m \cdot B_m] \cdot Z - B_m \cdot CC_1 \cdot (A_m + x_1 B_m) = 0 \quad (IV-16)$$

Donde los parámetros adimensionales en esta ecuación tienen la siguiente forma:

$$A_m = \frac{P \cdot a_m}{(R \cdot T)^2} \quad (IV-17a)$$

$$B_m = \frac{P \cdot b_m}{R \cdot T} \quad (IV-17b)$$

$$CC_1 = x_1 \cdot C \quad (IV-17c)$$

La diferencia más importante entre las ecuaciones (IV-7) y (IV-16), es que la segunda es función de la composición.

V. CÁLCULO DEL EQUILIBRIO DE LÍQUIDO-VAPOR CON LA ECUACIÓN DE ESTADO TSAM/SRK

En este Capítulo se realizarán dos diferentes cálculos:

1. Presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol)
2. Equilibrio Líquido-Vapor de mezclas binarias (1)n-Alcohol-(2)Alcano

Las ecuaciones de equilibrio fueron desarrolladas en el Capítulo III mientras que la ecuación de estado que se utilizará será la desarrollada en esta Tesis: TSAM/SRK (Capítulo IV).

V.1. Presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol)

Cuando el líquido y el vapor de una sustancia pura están en equilibrio físico a una dada temperatura constante la presión queda determinada (presión de saturación). Este hecho experimental está de acuerdo con la Regla de las Fases (ecuación II-24). Si el número de componentes es igual a uno ($N_c = 1$) y el número de fases es igual a dos ($\pi = 2$):

$$F = N_c + 2 - \pi \quad (\text{II-24})$$

$$F = 1$$

La Regla de las fases indica que se tiene un sólo grado de libertad, es decir, que si se especifica una sola variable intensiva que caracteriza al sistema (por ejemplo T), la otra estará fijada (la presión, conocida como presión de saturación o de vapor).

La ecuación de equilibrio necesaria para la solución de este problema (determinación de la presión de saturación) es la ecuación (II-50), que describe el equilibrio líquido-vapor para una sustancia pura en función de las variables independientes V y T.

$$\int_{V_L}^{V_V} \frac{Z-1}{V} dV + (Z_L - Z_V) + \ln\left(\frac{Z_V}{Z_L}\right) = 0 \quad (\text{II-50})$$

Para que se pueda resolver la ecuación (II-50), es necesaria la integración del primer término de su lado derecho empleando la ecuación de estado:

$$I = \int_{v_L}^{v_V} \frac{Z-1}{v} dv \quad (V-1)$$

Con ayuda de la relación entre volumen molar y densidad molar ($v = 1/\rho$), se realiza un cambio de variable de la integral:

$$I = \int_{\rho_V}^{\rho_L} \frac{Z-1}{\rho} d\rho \quad (V-2)$$

Por otro lado, la ecuación (IV-2) puede ser rescrita como:

$$Z = \frac{1}{1 - \rho \cdot b} - \frac{a}{b \cdot R \cdot T} \cdot \frac{b \cdot \rho}{1 + \rho \cdot b} - \frac{\rho \cdot \left(\frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1} \right)}{1 + \rho \cdot \left(\frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1} \right)} \quad (V-3)$$

Sustituyendo (V-3) en (V-2) y haciendo uso de las relaciones adimensionales A, B y C definidas en el Capítulo IV se llega a:

$$\int_{\rho_V}^{\rho_L} \frac{Z-1}{\rho} d\rho = \int_{v_L}^{v_V} \frac{Z-1}{v} dv = \ln \left[\frac{(Z_V - B) \cdot Z_L}{(Z_L - B) \cdot Z_V} \right] + \frac{A}{B} \cdot \ln \left[\frac{(Z_V + B) \cdot Z_L}{(Z_L + B) \cdot Z_V} \right] + \ln \left[\frac{(Z_V + C) \cdot Z_L}{(Z_L + C) \cdot Z_V} \right] \quad (V-4)$$

Por último sustituyendo la ecuación (V-4) en la ecuación (II-50) y simplificando se obtiene:

$$\ln \left(\frac{Z_V - B}{Z_L - B} \right) + \frac{A}{B} \cdot \ln \left[\frac{(Z_V + B) \cdot Z_L}{(Z_L + B) \cdot Z_V} \right] + \ln \left[\frac{(Z_V + C) \cdot Z_L}{(Z_L + C) \cdot Z_V} \right] + Z_L - Z_V = 0 \quad (V-5)$$

Esta es la ecuación de equilibrio, que relaciona las compresibilidades cuando el sistema se encuentra en equilibrio Líquido-Vapor. La ecuación (V-5) junto con la ecuación de estado TSAM/SRK, en su forma en Z (IV-7), serán resueltas simultáneamente para calcular las presiones de saturación de componentes capaces de asociarse. En el Apéndice A1 se encuentra la hoja de cálculo para la solución de este problema hecho en Mathcad 12.

V.2. Equilibrio Líquido-Vapor de mezclas binarias n-Alcohol-Alcano

Este equilibrio está caracterizado por las variables intensivas T, P, x_1 o x_2 y la y_1 o y_2 . De estas, sólo dos deben ser especificadas para que las dos restantes se puedan calcular. Recordemos rápidamente que para número de componentes igual a dos $N_c = 2$ y número de fases igual a dos $\pi = 2$, la Regla de las Fases indica:

$$F = N_c + 2 - \pi \quad (\text{II-24})$$

$$F = 2$$

De acuerdo a las variables que se especifican, los cálculos que se pueden realizar aquí son conocidos como puntos de rocío y puntos de burbuja, los cuales son presentados en la Tabla II-2. Las relaciones de equilibrio físico necesarias para resolver este equilibrio, son las dadas por las ecuaciones (II-20) y (II-21).

Así, es necesario encontrar la expresión para calcular los coeficientes de fugacidad de cada componente en cada una de las fases. Para encontrarla, se parte de la ecuación (II-41):

$$RT \cdot \ln(\Phi_i) = RT \cdot \ln\left(\frac{f_i}{y_i \cdot P}\right) = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \cdot \ln(Z) \quad (\text{II-41})$$

Aplicando esta ecuación al componente que se asocia ($i=1$), se obtiene:

$$RT \cdot \ln(\Phi_1) = RT \cdot \ln\left(\frac{f_1}{y_1 \cdot P}\right) = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \cdot \ln(Z) \quad (\text{V-6})$$

La derivada parcial que se encuentra dentro de la integral será evaluada a partir de la ecuación (IV-10) transformada para estar en función del número de moles y no de fracción mol:

$$P = \frac{N \cdot R \cdot T}{V - N \cdot b_m} - \frac{N^2 \cdot a_m}{V \cdot (V + N \cdot b_m)} - \frac{N_1^2 \cdot R \cdot T \cdot \frac{e^{\frac{\epsilon}{T}} - 1}{\rho_0}}{V \cdot \left[V + \frac{N_1 \cdot \left(\frac{\epsilon}{T} - 1 \right)}{\rho_0} \right]} \quad (\text{V-7})$$

La derivada parcial de P con respecto N_1 , a T, V y N_2 constantes, es:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} &= \frac{N \cdot R \cdot T}{(V - N \cdot b_m)^2} \cdot \frac{\partial}{\partial N_1} (N \cdot b_m) + \frac{R \cdot T}{V - N \cdot b_m} + \frac{N^2 \cdot V \cdot a_m}{(V^2 + V \cdot N \cdot b_m)^2} \cdot \frac{\partial}{\partial N_1} (N \cdot b_m) + \\ &\frac{-1}{V^2 + V \cdot N \cdot b_m} \cdot \frac{\partial}{\partial N_1} (N^2 \cdot a_m) + \frac{N_1^2 \cdot R \cdot T \cdot V \cdot \left(\frac{\epsilon}{T} - 1 \right)^2}{\left(V^2 + V \cdot N_1 \cdot \frac{\epsilon}{T} - 1 \right)^2} - \frac{2 \cdot N_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{\epsilon}{T} - 1}{V^2 + V \cdot N_1 \cdot \frac{\epsilon}{T} - 1} \end{aligned} \quad (\text{V-8})$$

Al sustituir la derivada (V-8) en la integral presente en la ecuación (V-6), se obtiene:

$$I = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} \right] dV \quad (\text{V-9a})$$

$$\begin{aligned}
I = & \ln\left(\frac{V}{V - N \cdot b_m}\right) + \left(\frac{N}{V - N \cdot b_m} - \frac{N \cdot a_m}{R \cdot T \cdot b_m} \cdot \frac{1}{V + N \cdot b_m}\right) \cdot \frac{\partial}{\partial N_1}(N \cdot b_m) + \\
& \frac{a_m}{R \cdot T \cdot b_m} \left[\frac{1}{b_m} \cdot \frac{\partial}{\partial N_1}(N \cdot b_m) - \frac{1}{a_m} \cdot \frac{\partial}{\partial N_1}(N \cdot a_m) - 1 \right] \cdot \ln\left(\frac{V + N \cdot b_m}{V}\right) + \\
& \frac{-N_1 \cdot \frac{\frac{\varepsilon}{T} - 1}{\rho_o}}{V + N_1 \cdot \frac{\frac{\varepsilon}{T} - 1}{\rho_o}} + \ln\left(\frac{V}{V + N_1 \cdot \frac{\frac{\varepsilon}{T} - 1}{\rho_o}}\right)
\end{aligned} \tag{V-9b}$$

Sustituyendo los parámetros adimensionales A_m , B_m y CC_1 (definidos en el Capítulo IV), el factor de compresibilidad Z y los siguientes parámetros adimensionales:

$$AA_1 = \frac{\partial}{\partial N_1}(N \cdot a_m) \cdot \frac{P}{(R \cdot T)^2} \tag{V-10a}$$

$$BB_1 = \frac{\partial}{\partial N_1}(N \cdot b_m) \cdot \frac{P}{R \cdot T} \tag{V-10b}$$

Donde:

$$\frac{\partial}{\partial N_1}(N \cdot a_m) = 2 \cdot (x_1 \cdot a_1 + x_2 \cdot a_{12}) - a_m$$

$$\frac{\partial}{\partial N_1}(N \cdot b_m) = 2 \cdot (x_1 \cdot b_1 + x_2 \cdot b_{12}) - b_m$$

Se obtiene:

$$\begin{aligned}
I = & -\ln\left(\frac{Z - B_m}{Z}\right) + \frac{BB_1}{B_m} \cdot \left(\frac{B_m}{Z - B_m} - \frac{A_m}{Z + B_m}\right) + \frac{A_m}{B_m} \cdot \left(\frac{BB_1}{B_m} - \frac{AA_1}{A_m} - 1\right) \cdot \ln\left(\frac{Z + B_m}{Z}\right) + \\
& \frac{-CC_1}{Z + CC_1} + \ln\left(\frac{Z}{Z + CC_1}\right)
\end{aligned} \tag{V-9c}$$

Finalmente, la expresión para calcular el coeficiente de fugacidad del componente 1 es:

$$\ln(\Phi_1) = -\ln(Z - B_m) + \frac{BB_1}{B_m} \cdot \left(\frac{B_m}{Z - B_m} - \frac{A_m}{Z + B_m} \right) + \frac{A_m}{B_m} \cdot \left(\frac{BB_1}{B_m} - \frac{AA_1}{A_m} - 1 \right) \cdot \ln\left(\frac{Z + B_m}{Z} \right) + \frac{-CC_1}{Z + CC_1} + \ln\left(\frac{Z}{Z + CC_1} \right) \quad (V-11)$$

La ecuación (V-11) permite el cálculo del coeficiente de fugacidad para el componente 1 en la mezcla binaria.

También es necesario obtener la ecuación para calcular el coeficiente de fugacidad en la mezcla, de la especie no polar (Alcano). Si se sigue un procedimiento similar al anteriormente descrito el resultado es:

$$\ln(\Phi_2) = -\ln(Z - B_m) + \frac{BB_2}{B_m} \cdot \left(\frac{B_m}{Z - B_m} - \frac{A_m}{Z + B_m} \right) + \frac{A_m}{B_m} \cdot \left(\frac{BB_2}{B_m} - \frac{AA_2}{A_m} - 1 \right) \cdot \ln\left(\frac{Z + B_m}{Z} \right) \quad (V-12)$$

Donde los parámetros adimensionales AA_2 y BB_2 , son iguales a:

$$AA_2 = \frac{\partial}{\partial N_2} (N \cdot a_m) \cdot \frac{P}{(R \cdot T)^2} \quad (V-13a)$$

$$BB_2 = \frac{\partial}{\partial N_2} (N \cdot b_m) \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (V-13b)$$

y:

$$\frac{\partial}{\partial N_2} (N \cdot a_m) = 2 \cdot (x_2 \cdot a_2 + x_1 \cdot a_{12}) - a_m$$

$$\frac{\partial}{\partial N_2} (N \cdot b_m) = 2 \cdot (x_2 \cdot b_2 + x_1 \cdot b_{12}) - b_m$$

Es importante notar que la diferencia fundamental entre los coeficientes de fugacidad de los dos componentes, son los dos términos debidos a la asociación, los dos últimos términos del lado derecho de la igualdad de la ecuación (V-11).

Los parámetros de la mezcla a_m y b_m se calculan con la regla de mezclado mostrada en el capítulo IV (ecuaciones IV-11 a IV-14).

En resumen, para calcular el equilibrio L-V de la mezcla binaria Alcohol-Alcano, son necesarias dos ecuaciones de equilibrio, ecuaciones (II-20) y (II-21) y la ecuación de estado TSAM/SRK para la mezcla binaria en su forma en Z, ecuación (IV-16). Todas estas ecuaciones se resuelven simultáneamente para calcular los cuatro problemas del equilibrio L-V para una mezcla binaria (Tabla II.2.), es decir, los puntos de burbuja y rocío. Como se dijo en el Capítulo II, estos problemas son resueltos por iteración y la solución se encuentra mas fácilmente con las funciones objetivo (II-28) a (II-31). En el Apéndice A2 se encuentra la hoja de cálculo para estos problemas hecho en Mathcad 12, en donde también se calcula el parámetro de interacción binaria k_{12} .

VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS

VI.1. Presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol)

Los cuatro parámetros del modelo, con $\varepsilon = -2600\text{K}$, se encuentran en la Tabla VI.1, en donde se observa que los %AAD (Absolute Average Deviation) de presión y densidad en cada uno de los Alcoholes son bastante pequeñas para fines ingenieriles, lo cual nos indica que la ecuación de estado TSAM/SRK describe muy bien el comportamiento de los alcoholes. El Decanol es la especie que posee el mayor %AAD de presión y densidad del grupo de Alcoholes en estudio. Esto se debe al fenómeno conocido como *correlación de orientaciones moleculares*, que provoca la formación de agregados debido a las orientaciones de las cadenas. Así, para alcoholes con cadena larga quizá sea deseable el ajuste de los 5 parámetros.

El cálculo de presión de saturación se realizó en Mathcad 12. La hoja de cálculo se encuentra en el Apéndice A1. Se escogió al *n-Propanol* como representativo del grupo de los 10 n-Alcoholes en estudio. En el Apéndice B1 se encuentran todos los diagramas P-T y P-v para los primeros 10 n-Alcoholes estudiados en esta Tesis, con resultados similares.

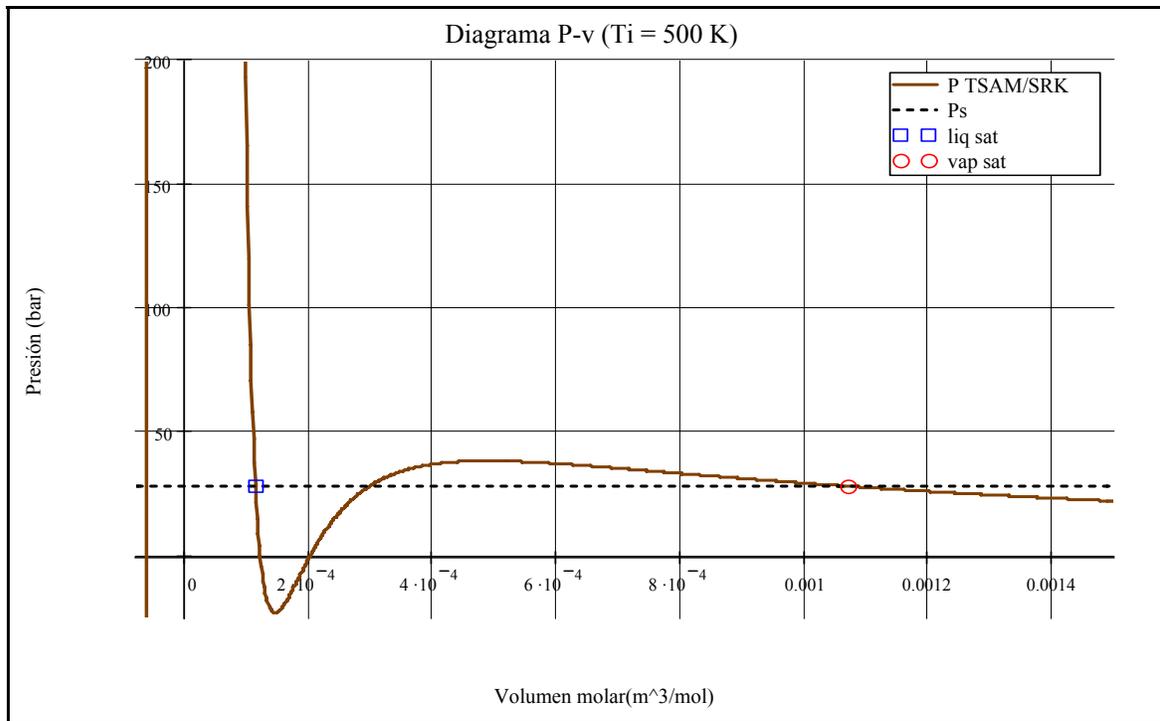
La Gráfica VI.1 es un diagrama P-v para el n-propanol. Aquí se observan las tres raíces *positivas* para el volumen a la presión de saturación, pero solo las dos raíces de los extremos tienen sentido físico, la pequeña corresponde a la del líquido saturado y la mayor a la del vapor saturado. La raíz intermedia no tiene sentido físico.

La Gráfica VI.2 es un diagrama P-T del n-propanol, en donde se observa una excelente correlación entre los datos de presión de saturación calculados y la presión de saturación experimental del DIPPR [19]. Los %AAD de presión y de densidad son 0.523 y 0.202, respectivamente, los cuales son muy pequeños, pudiéndose afirmar que la incorporación del modelo TSAM a la ecuación de estado cúbica de SRK fue una muy buena propuesta, pues describe muy bien la presión de saturación con errores muy pequeños.

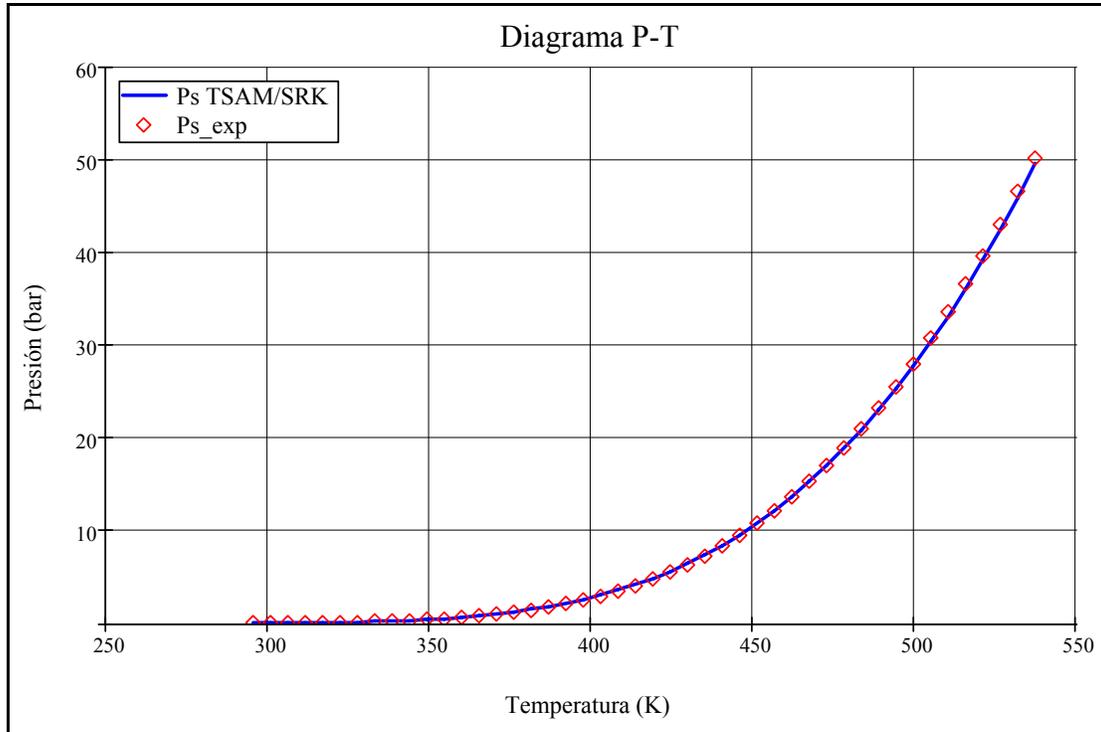
La Gráfica VI.3 representa un diagrama P-v del n-propanol para varios valores de temperatura. El “domo” no está completo debido a que el intervalo de aplicación de la ecuación de estado TSAM/SRK es de $0.5 < T_r < 0.95$.

Tabla VI.1. Los cuatro parámetros de la ecuación de estado TSAM/SRK (a_0 , b , c_1 , ρ_0), con $E_{as} = -2600K \cdot R$, para los primeros 10 n-Alcoholes, Temperatura crítica T_c , Temperatura reducida Tr y %AAD (Absolute Average Deviation) para la presión y para la densidad.

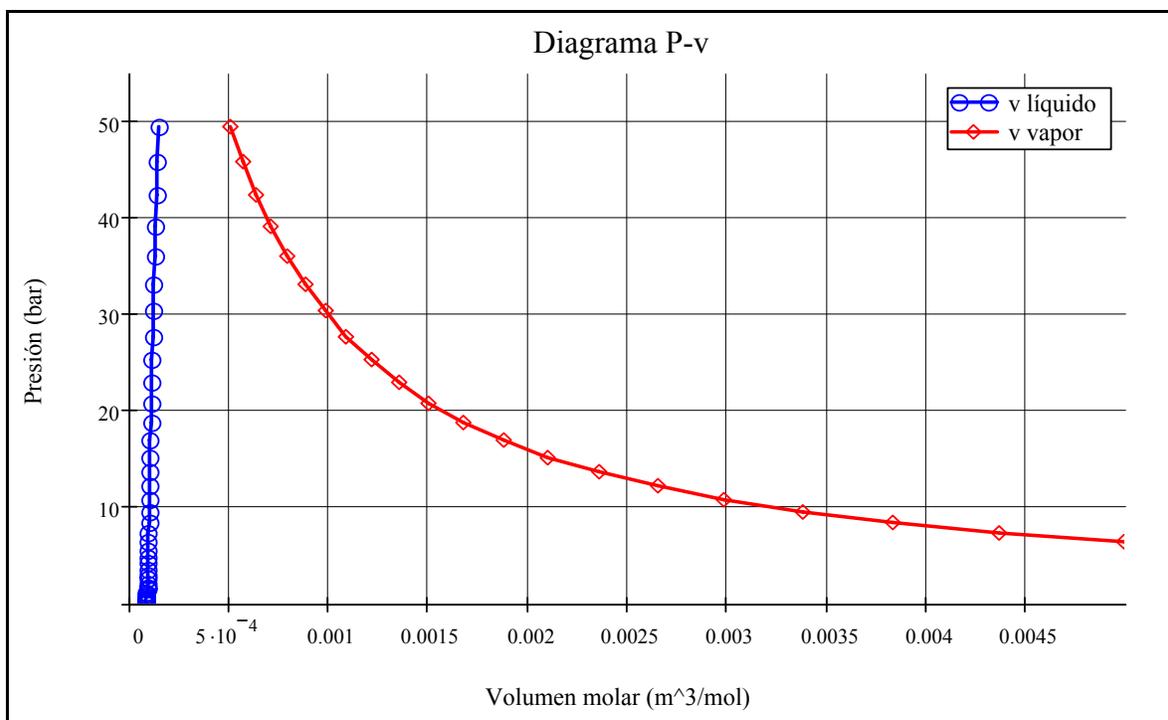
n-Alcohol	T_c (K)	a_0 (Pa(m ³ /mol) ²)	b (m ³ /mol)	c_1	ρ_0 (mol/m ³)	Tr min	Tr max	%AADp presión	%AADp densidad
Metanol	512.64	0.49539	3.13716E-05	0.41119	2051444	0.5	0.95	0.933	0.335
Etanol	513.92	0.84240	4.72450E-05	0.57495	2520576	0.5	0.95	0.627	0.095
n-Propanol	536.78	1.26848	6.29578E-05	0.66972	2756436	0.5	0.95	0.523	0.202
n-Butanol	563.05	1.76145	7.94137E-05	0.75921	2853134	0.5	0.95	0.717	0.360
n-Pentanol	588.15	2.28713	9.59780E-05	0.83600	2817218	0.5	0.95	0.675	0.807
n-Hexanol	610.70	2.86342	1.12550E-04	0.91918	3205274	0.5	0.95	0.581	0.489
n-Heptanol	632.50	3.50787	1.32493E-04	1.02029	3473569	0.5	0.95	0.298	0.833
n-Octanol	652.50	4.13064	1.50824E-04	1.09325	3420528	0.5	0.95	0.359	0.843
n-Nonanol	671.50	4.78712	1.70165E-04	1.14793	3013848	0.5	0.95	0.679	0.857
n-Decanol	689.00	5.45686	1.88419E-04	1.18466	2602962	0.5	0.95	1.003	3.910



Gráfica VI.1. Isoterma para $T_i < T_c$ en un Diagrama P-v para el fluido puro nPropanol. P TSAM/SRK, es la presión obtenida con la ecuación de estado TSAM/SRK. Ps es la presión de saturación calculada con la ecuación de estado TSAM/SRK.



Gráfica VI.2. Diagrama Presión-Temperatura del componente puro nPropanol. Comparación entre la presión de saturación obtenida con la ecuación de estado TSAM/SRK y la presión experimental del DIPPR[19].



Gráfica VI.3. Diagrama Presión-volumen molar del componente puro nPropanol, utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK.

VI.2. Equilibrio Líquido-Vapor de una mezcla binaria n-Alcohol-Alcano

Para una especie pura la ecuación de estado TSAM/SRK representa muy bien los datos experimentales de presión de vapor. Este hecho permite pensar que el modelo aplicado a una mezcla binaria n-Alcohol-Alcano también tendrá muy buenos resultados. Se estudiaron 30 sistemas n-Alcohol-Alcano con datos de equilibrio L-V reportados en la recopilación hecha por Góral y col. [20]. Los 30 sistemas se encuentran listados en la Tabla VI.2. El cálculo del equilibrio L-V para estas mezclas también se realizó en Mathcad 12, y la hoja de cálculo se encuentra en el Apéndice A2.

Se hizo uso de la regla de mezclado *cuadrática* para la determinación de los parámetros a_m y b_m de la mezcla, con un parámetro binario k_{12} , el cual está descrito en la ecuación (I-18). Para los alcanos puros, se utilizó el principio de estados correspondientes para la determinación de a y b . Los parámetros del alcohol utilizados son los indicados en la tabla Tabla VI.1.

Para cada sistema se calculó el parámetro de interacción binaria k_{12} , el cual fue encontrado a través de la minimización de la función objetivo (IV-15), mostrada en el Capítulo IV. Se minimizó a través de dos métodos: el primero utilizando la función MINIMIZE del programa Mathcad 12 y el segundo, evaluando la función objetivo (IV-15) en varios puntos, para posteriormente ajustar los puntos a un polinomio de tercer grado al cual es necesario determinar el mínimo. Ambos métodos se encuentran en la hoja de cálculo del Apéndice A2 los cuales presentan los mismos resultados para k_{12} . Por esta razón se presenta un sólo valor en la Tabla VI.2. La diferencia entre ambos métodos radica en el tiempo de cálculo. Mientras para algunos sistemas el cálculo de k_{12} por el primer método era rápido para otros era muy lento, por lo que se decidió tener una segunda opción para realizar el cálculo.

La Tabla VI.2 muestra todos los sistemas estudiados en esta Tesis, con su parámetro de interacción binaria k_{12} el cual tiene valores muy pequeños en valor absoluto. Este hecho indica que la ecuación de estado TSAM/SRK representa muy bien los equilibrios L-V de una mezcla binaria n-Alcohol-Alcano, pues sólo necesita una pequeña corrección, menor del 5% en todos los casos. Además los %AAD de presión y temperatura, y el % Δ (diferencia) de composición en la fase vapor también fueron muy pequeños. Por ejemplo, el promedio de los %AAD P, %AAD T y el % Δy_1 son 2.12%, 0.19% y 0.93%, respectivamente.

De las 30 mezclas binarias se escogió a la mezcla Etanol-Heptano como representativa de todos los sistemas en estudio. Todos los diagramas para los 30 sistemas se encuentran en el Apéndice B2.

Las Gráficas VI-4 a VI-7 son los Diagramas de fase $P-x_1, y_1$, $T-x_1, y_1$ y x_1-y_1 , para la mezcla Etanol-Heptano. La representación cualitativa del equilibrio L-V en la mezcla binaria es muy buena, mostrando buena concordancia de las curvas de equilibrio líquido-vapor con la correcta predicción de azeótropos.

Para que un modelo sea bueno no sólo debe de describir cualitativamente el equilibrio sino también cuantitativamente, sí se desea que el modelo sea utilizado para realizar cálculos en Ingeniería. Al observar las desviaciones para este sistema se ve que son muy pequeñas, con

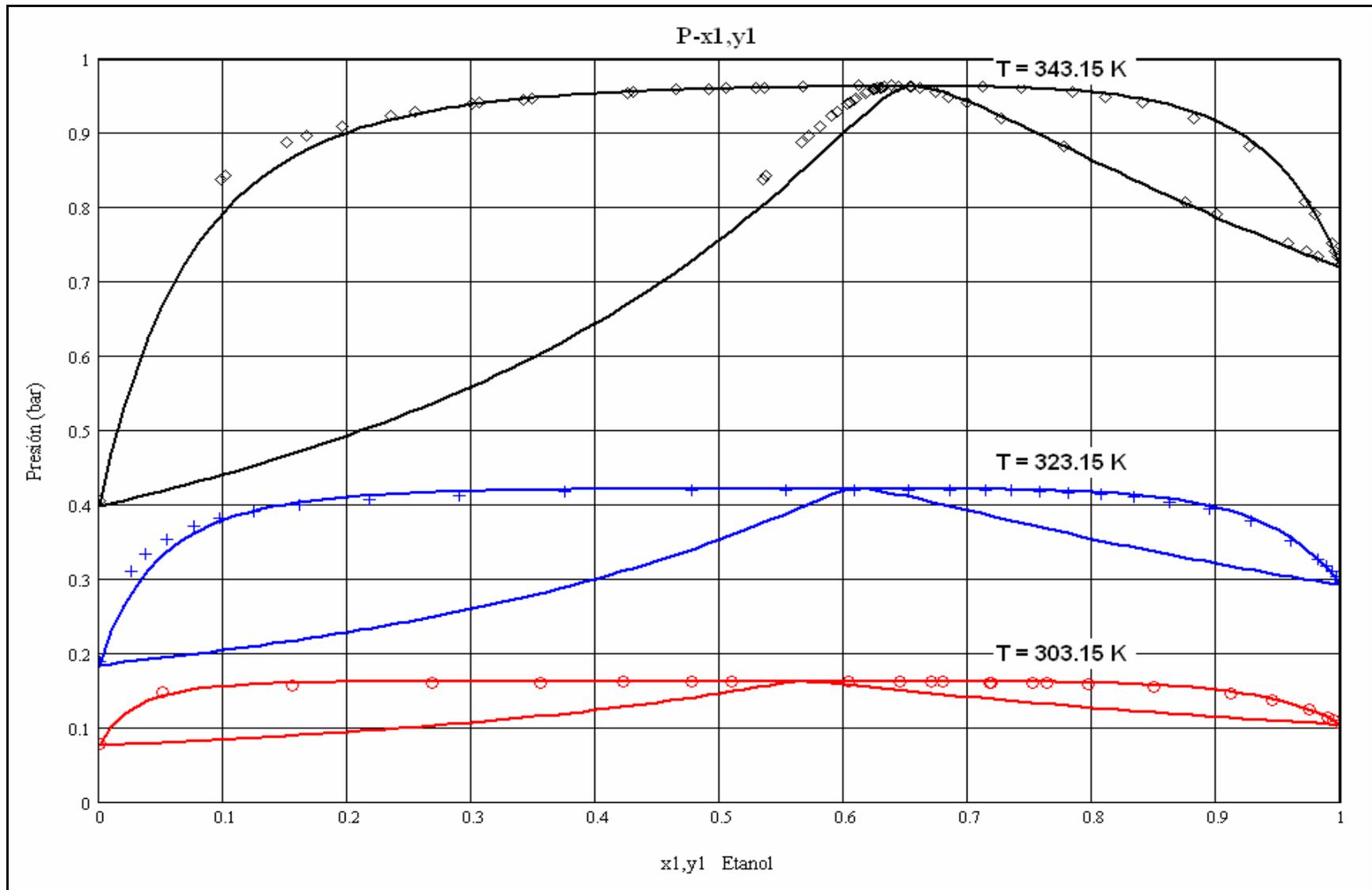
valores de %AAD P, %AAD T y % Δy_1 iguales a 1.13, 0.35 y 1.67, respectivamente. Se puede decir, entonces, que con la ecuación de estado TSAM/SRK se obtienen resultados cuantitativos muy buenos para describir el equilibrio L-V de mezclas binarias n-Alcohol-Alcano.

Al observar los Diagramas de Fase (Gráficas VI-4 a VI-7) se encuentra un factor común a todos los diagramas. A altas concentraciones de alcohol la representación del equilibrio es mucho mejor que a altas concentraciones del Alcano. Esto se puede explicar a partir del hecho de que los parámetros del alcohol fueron todos ajustados, mientras que los del alcano fueron estimados a partir de estados correspondientes. De hecho, estudios preliminares muestran que si se ajusta también a_0 , b y c_1 para los alcanos, la predicción del equilibrio líquido-vapor mejora considerablemente en la región rica en alcano. Sin embargo, estos resultados no serán presentados en esta Tesis y serán objeto de investigaciones futuras más profundas.

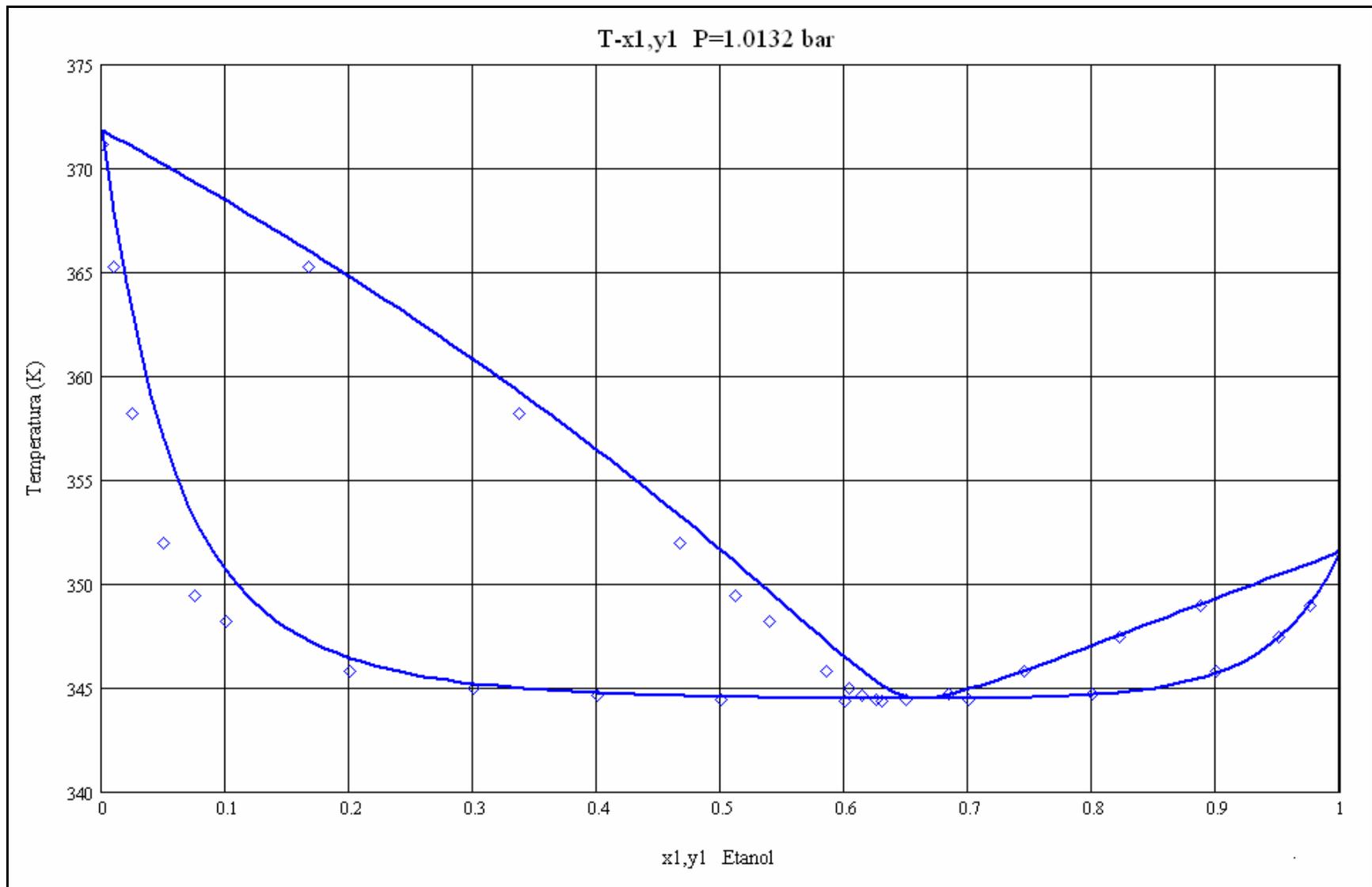
Tabla VI.2. Sistemas binarios n-Alcohol-Alcano en estudio, parámetro de interacción binario k_{12} , %AAD presión (P), % Δ composición en la fase vapor (y_1) y %AAD Temperatura (T).

	Sistema n-Alcohol-Alcano	k_{12}	% AAD P	%Δ y_1	% AAD T
1	Metanol–Hexano	-0.04960	2.69	--	--
2	Etanol–Butano	-0.01371	1.13	0.21	--
3	Etanol–Pentano	-0.01974	0.62	--	--
4	Etanol–Hexano	-0.02429	2.28	1.26	0.14
5	Etanol–Heptano	-0.03146	1.13	1.67	0.35
6	Etanol–Octano	-0.03959	3.03	1.52	--
7	Etanol–Nonano	-0.04999	1.22	0.31	--
8	n-Propanol–Hexano	-0.01706	2.36	0.54	--
9	n-Propanol–Heptano	-0.02142	1.85	--	--
10	n-Propanol–Octano	-0.02866	2.11	1.47	--
11	n-Propanol–Nonano	-0.03409	1.95	0.83	--
12	n-Propanol–Undecano	-0.04510	4.64	0.56	--
13	n-Butanol–Pentano	-0.00878	0.66	--	--
14	n-Butanol–Hexano	-0.01038	2.39	0.24	--
15	n-Butanol–Heptano	-0.01540	2.32	0.92	--
16	n-Butanol–Octano	-0.01896	1.48	2.11	0.19
17	n-Butanol–Nonano	-0.01968	--	1.56	0.08
18	n-Butanol–Decano	-0.02204	2.12	0.92	--
19	n-Pentanol–Pentano	-0.00399	1.40	--	--
20	n-Pentanol–Hexano	-0.00646	1.71	--	--
21	n-Pentanol–Heptano	-0.00950	2.57	0.68	--
22	n-Pentanol–Octano	-0.01565	2.23	--	--
23	n-Pentanol–Decano	-0.01970	1.08	--	--
24	n-Hexanol–Hexano	-0.00411	2.73	--	--
25	n-Octanol–Hexano	-0.00072	3.23	0.04	--
26	n-Octanol–Heptano	-0.00508	3.44	--	--
27	n-Octanol–Decano	0.00741	2.74	--	--
28	n-Octanol–Undecano	0.01437	2.27	--	--
29	n-Octanol–Dodecano	0.00965	1.35	--	--
30	n-Decanol–Hexano	0.00372	2.61	--	--
	<i>Promedios</i>		2.12	0.93	0.19

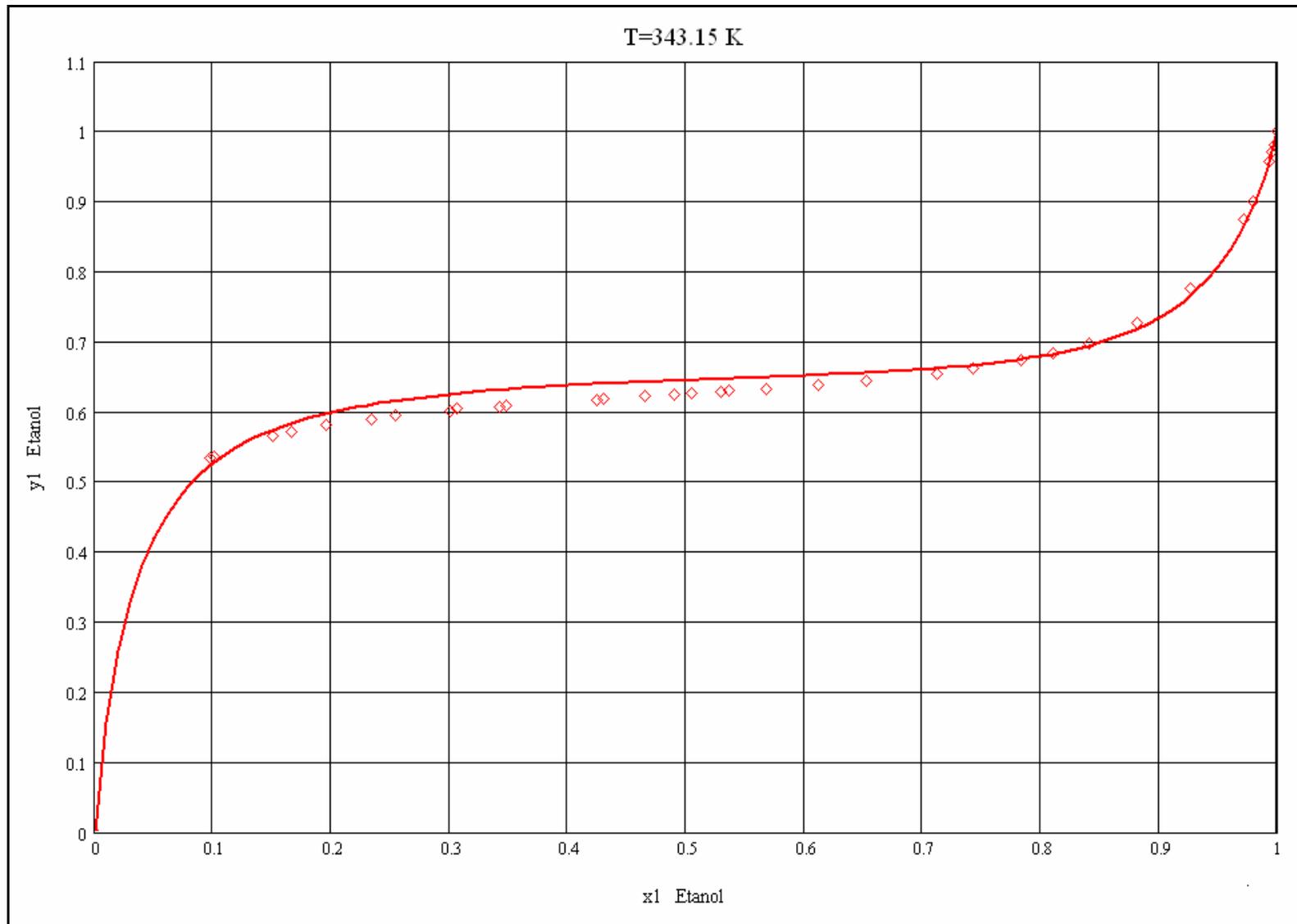
-- : información experimental no disponible.



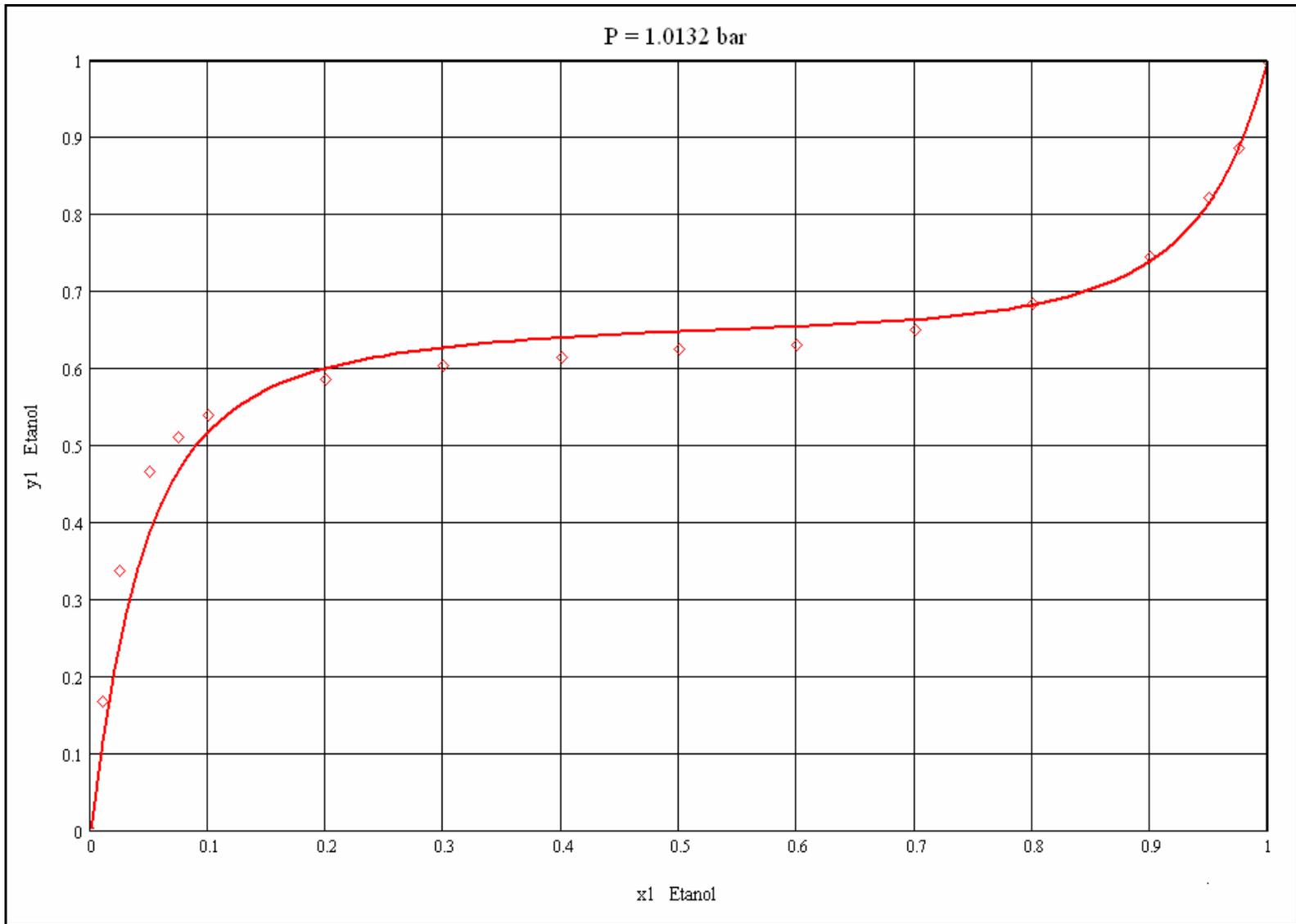
Gráfica VI.4. Diagrama de Fase P-x₁,y₁ del sistema binario Etanol-Heptano a T= 303.15K, 323.15K y 343.15K con la ecuación de estado TSAM/SRK.



Gráfica VI.5. Diagrama de fase T-x_{1,y1} del sistema binario Etanol-Heptano a P= 1.0132 bar con la ecuación de estado TSAM/SRK.



Gráfica VI.6. Diagrama de fase x_1 - y_1 del sistema binario Etanol-Heptano a $T= 343.15\text{K}$ con la ecuación de estado TSAM/SRK.



Gráfica VI.7. Diagrama de fase x_1 - y_1 del sistema binario Etanol-Heptano a $P=1.0132$ bar con la ecuación de estado TSAM/SRK.

VII. CONCLUSIONES

La ecuación de estado TSAM/SRK combina *simplicidad y exactitud*, para describir el comportamiento de sistemas reales en donde existe la formación de agregados moleculares, asociación. Simplicidad, pues es una ecuación de cuarto grado en volumen, con una raíz siempre negativa para cualquier valor positivo de P y T, mientras que las otras tres raíces tienen el mismo comportamiento cualitativo que una ecuación de estado cúbica. Exactitud debido a que en los dos cálculos realizados (presión de saturación y equilibrio L-V de una mezcla binaria) resultan con desviaciones muy pequeñas de los datos experimentales.

La ecuación de estado TSAM/SRK es el resultado de la combinación de dos modelos: la ecuación de estado cúbica de SRK que da cuenta de las fuerzas no específicas (repulsión y atracciones intermoleculares débiles), y el modelo TSAM que da cuenta de la fuerza específica causante de la asociación (puentes de hidrógeno).

El cálculo de la presión de saturación de una sustancia pura capaz de asociarse es descrita por la ecuación de estado TSAM/SRK con errores muy pequeños, por lo cual se concluye que es un excelente modelo para representar el comportamiento de sustancias capaces de asociarse como los alcoholes. Se puede afirmar que esta ecuación es recomendable para realizar cálculos en Ingeniería con resultados confiables.

La ecuación de estado TSAM/SRK posee 5 parámetros para el compuesto puro con los cuales es posible representar su comportamiento. Tres de estos parámetros representan las fuerzas no específicas (a_0, b, c_1) y los otros dos parámetros describen la fuerza específica de asociación (E_{as}, ρ_0). Se puede reducir de 5 a 4 los parámetros del modelo para los Alcoholes si se considera que E_{as} es la misma para estas especies, también con muy buenos resultados. Para Alcoholes con cadena larga es recomendable usar los 5 parámetros debido al fenómeno conocido como correlación de orientaciones moleculares.

El cálculo del equilibrio L-V para mezclas binarias Alcohol-Alcano es descrito muy bien por la ecuación de estado TSAM/SRK con errores muy pequeños. La ecuación de estado

TSAM/SRK es capaz de representar dicho equilibrio con una regla de mezclado sencilla, la cual hace uso de un sólo parámetro de interacción binaria k_{12} . Sus valores son muy pequeños, por lo que la corrección que este parámetro aporta al modelo es también pequeña.

Los errores que se presentaron en el equilibrio L-V de la mezcla binaria Alcohol-Alcano son muy pequeños, pudiéndose decir que la ecuación de estado TSAM/SRK representa muy bien este tipo de mezcla binaria. Así, se puede decir que ésta ecuación es recomendable para cálculos en Ingeniería con resultados confiables. Las desviaciones de este cálculo, en la mayor proporción, son debidas a la utilización del principio de estados correspondientes para calcular los parámetros relativos al alcano. El equilibrio L-V para la mezcla Alcohol-Alcano se puede mejorar si se ajustan los parámetros a_o , b y c_1 para las presiones de saturación y densidades de cada alcano.

A partir de la presentación de esta Tesis se abre un amplio panorama de investigación para que la ecuación de estado TSAM/SRK sea aplicada a más cálculos en ingeniería:

1. Extender el modelo a más compuestos capaces de asociarse, como: Alcoholes ramificados, Alcoholes con más de un grupo OH, Fenoles, Tioles, el agua, etc.
2. Estudiar el equilibrio L-V para mezclas donde haya asociación cruzada, es decir, asociación entre especies diferentes. Para ello se debe proponer una forma de mezclar los parámetros E_{as} y ρ_o , ya que en este tipo de sistemas las especies no sólo se asocian consigo misma sino también lo hace con las otras especies.
3. Estudiar equilibrios multicomponente. El hecho que un modelo sea bueno para describir equilibrios con mezclas binarias nos permite pensar que el mismo modelo, a través de las mismas reglas de mezclado, permitirá la descripción del equilibrio multicomponente.
4. Aplicar el modelo a equilibrios L-L. Este equilibrio es generalmente resuelto con un enfoque γ - γ que hace uso de coeficientes de actividad. Este enfoque posee varias desventajas (listadas en el Capítulo I). De aquí la importancia de aplicar la ecuación de estado TSAM/SRK para calcular este tipo de equilibrio.

REFERENCIAS:

1. Prausnitz J., Lichtenthaler R., Azevedo E.G. "Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fase". Edit. Prentice Hall 3ª Edición, 2001.
2. Prausnitz J., Anderson T., Grens E., Eckert C., Hsieh R., O'Connell J. "Computer Calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria". Edit. Prentice-Hall, Inc. 1980.
3. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Edit. McGraw Hill 6ª edición, 2003.
4. Barragán-Aroche J.F., "Desarrollo de un modelo de solución para construir una nueva regla de mezclado para una ecuación de estado cúbica". Tesis de Doctorado. UNAM. México D.F. 2005.
5. Redlich Otto., y Kwong J.N.S., "On the Thermodynamics of solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions". Chem. Rev., 44, 233-244, 1949.
6. Soave G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state". Chem. Eng. Sci. 27,1197 (1972)
7. Peng D.Y., and Robinson D.B., "A new two-constant Equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59 (1976)
8. Zudkevitch D., Joffe, J. "Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State". A.I.Ch.E.J., 16, 112-119 (1970).
9. Barragán-Aroche J.F., Kleiman-Kovalsky., Bazúa-Rueda E.R., "Estudio comparativo de los modelos de alfa en las ecuaciones de estado cúbicas de Peng-Robinson y Redlich-Kwong. Una propuesta para temperatura subcrítica". Tecnología Ciencia y Educación, 17, 1, 5-22 (2002).
10. Solórzano Zavala M. "Estudio comparativo de algunas reglas de mezclado para ecuaciones de estado cúbicas en la predicción de equilibrio líquido-vapor multicomponente. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. México D.F. 1993.
11. Mühlbauer A.L., Raal J.D. Chem. Eng. J. 60 (1995) 1-10.
12. Cerderiña C., Costas M., y col. "Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association". Journal of Chemical Physics, 2004, 120(14), pp 6648-6659.
13. Medeiros M., Armas-Alemán C.O. y Costas M. "Temperature Dependence of the Heat Capacity and Vapor Pressure of Pure Self-Associated Liquid. A new Correlation Based on a Two-State Association Model". Ind. Eng. Chem. Res. 2006,45,2150-2155.
14. Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., y col. "An Equation of State for Associating Fluids". Ind. Eng. Chem. Res. 1995,35,4310-4318.

15. Huang S.h., Radosz M. "Equation of State for small, large, polydisperse end associating molecules". *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990,29,2284.
16. Kontogeorgis G.M., Voutsas E.C., y col. "Vapor-liquid for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA Equation of State". *Fluid Phase Equilibria.* 130 (1997) 31-47.
17. Medeiros M., Garcia-Laguna Z., Téllez P. "An equation of state for associating fluids based on the two-state association model", en elaboración.
18. Press W. H., Flannery B. P. , Teukolsky S. A., Vetterling W. T. "Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing". Cambridge, Massachusetts. Cambridge University, 1992.
19. Danner R.P., Daubert T.E. "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation". Design Institute for Physical Property Data (DIPPR) AIChE. Edit. Hemisphere Publishing Corporation. Vol. I-IV. 1989.
20. Góral M., y col. "Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary nAlkanol-nAlkane Systems". *J.Phys. Chem. Ref.* Vol. 31, No. 3, 2002. pp 701-748.

PROGRAMA:

Mathcad 12. Mathsoft Engineering and Education, Inc. 2004

APÉNDICE A1

Cálculo de la presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol), utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK.

Cálculo de presión de saturación de una especie auto-asociativa (n-Alcohol), utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK

Sistema = nPropanol

0. Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

1. Parámetros del componente puro de la Ecuación de estado TSAM/SRK y Temperatura crítica del Alcohol

$$\begin{aligned} a_0 &\equiv 1.268485 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 & \varepsilon &\equiv 2600 \text{K} \\ b &\equiv 6.295782 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} & \rho_0 &\equiv 2756436 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} & T_c &\equiv 536.78 \text{K} \\ c_1 &\equiv 0.669715 \end{aligned}$$

2. Presión de Saturación experimental (Datos del DIPPR[19])

$$p_{sa} \equiv 77.46 \quad p_{sb} \equiv -7960 \text{K} \quad p_{sc} \equiv -7.5235 \quad p_{sd} \equiv 3 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-2}$$

$$p_{s_exp}(T) \equiv P_a \cdot e^{p_{sa} + \frac{p_{sb}}{T} + p_{sc} \cdot \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + p_{sd} \cdot T^2}$$

3. Ecuación de estado TSAM/SRK

3.1. Parámetro energético de atracción molecular a(T), dependiente de Temperatura

$$T_r(T) \equiv \frac{T}{T_c} \quad \text{Temperatura Reducida}$$

$$a(T) \equiv a_0 \cdot \left[1 + c_1 \cdot \left(1 - T_r(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

3.2. Parámetros adimensionales:

$$A(T, p) \equiv \frac{a(T) \cdot p}{(R \cdot T)^2} \quad B(T, p) \equiv \frac{p \cdot b}{R \cdot T} \quad C(T, p) \equiv \frac{p \cdot \left(\frac{\varepsilon}{T} - 1 \right)}{\rho_0 \cdot R \cdot T}$$

3.3. Ecuación de Estado

$$P_{EoS}(T, v) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)} - \frac{R \cdot T \cdot \left(\frac{\frac{\varepsilon}{T} - 1}{\rho_0} \right)}{\left[v + \left(\frac{\frac{\varepsilon}{T} - 1}{\rho_0} \right) \right]} \quad \text{Ecuación (IV-2)}$$

4. Factor de compresibilidad del líquido y del vapor

$$z(T, p) \equiv \begin{bmatrix} -B(T, p) \cdot C(T, p) \cdot (A(T, p) + B(T, p)) \\ C(T, p) \cdot [A(T, p) - B(T, p) \cdot (B(T, p) + 1)] - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) \cdot (B(T, p) + 1) \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Ecuación de estado en Z} \\ \text{Ecuación (IV-7)} \end{array}$$

$$z_L(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_1$$

$$z_V(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_3$$

5. Volumen molar del líquido y del vapor

$$v_L(T, p) \equiv z_L(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$v_V(T, p) \equiv z_V(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

6. Ecuación de equilibrio

$$\begin{aligned} Ec_equilibrio(T, p) \equiv & \ln \left(\frac{z_V(T, p) - B(T, p)}{z_L(T, p) - B(T, p)} \right) + \frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left[\frac{(z_V(T, p) + B(T, p)) \cdot z_L(T, p)}{(z_L(T, p) + B(T, p)) \cdot z_V(T, p)} \right] \dots \\ & + \ln \left[\frac{(z_V(T, p) + C(T, p)) \cdot z_L(T, p)}{(z_L(T, p) + C(T, p)) \cdot z_V(T, p)} \right] + z_L(T, p) - z_V(T, p) \end{aligned} \quad \text{Ecuación (V-5)}$$

7. Cálculo de la presión de saturación

$$p_s(T) \equiv \begin{cases} pp \leftarrow p_{s_exp}(T) \\ \text{root}(Ec_equilibrio(T, pp), pp) \end{cases}$$

7.1. Ejemplo del cálculo de la presión de saturación

$$T_i = 500K$$

Presión con la TSAM/SRK :

$$p_s(T_i) = 28.1015 \text{ bar}$$

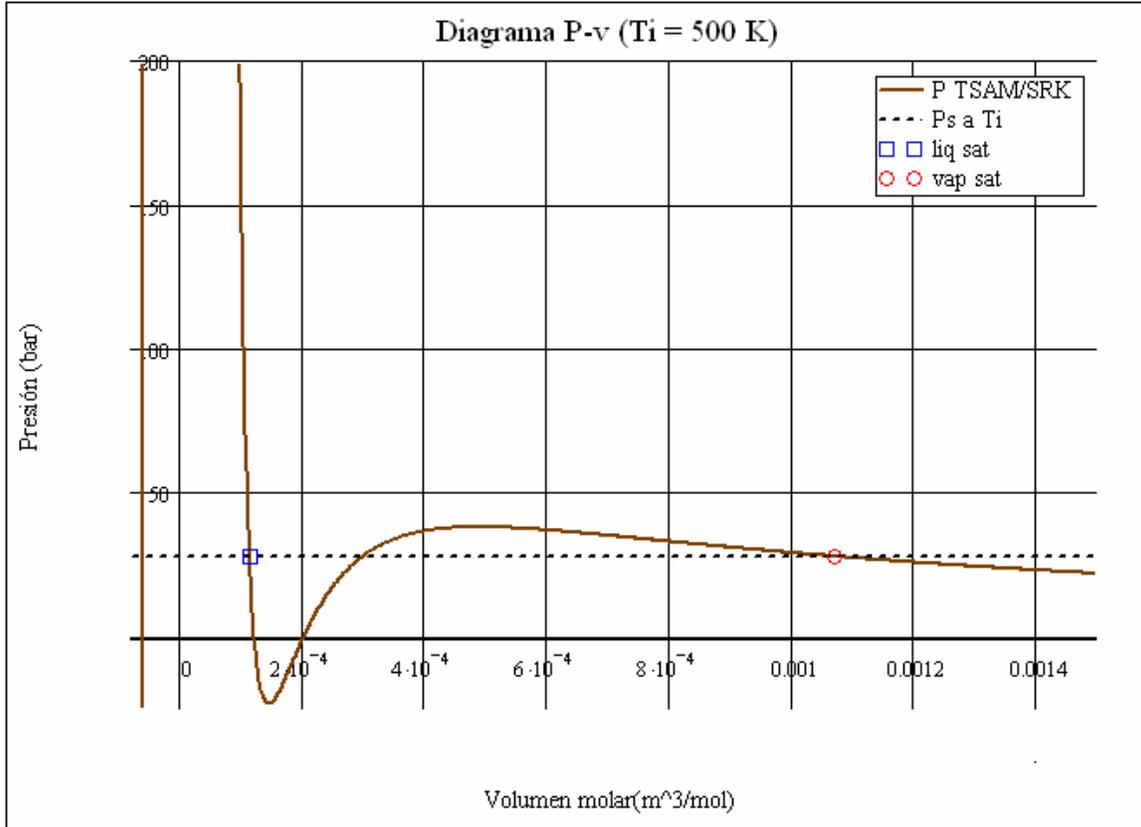
Presión experimental (DIPPR[19]) :

$$p_{s_exp}(T_i) = 28.4023 \text{ bar}$$

Volúmenes molares con la TSAM/SRK:

$$v_L(T_i, p_s(T_i)) = 1.129 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_V(T_i, p_s(T_i)) = 1.069 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$



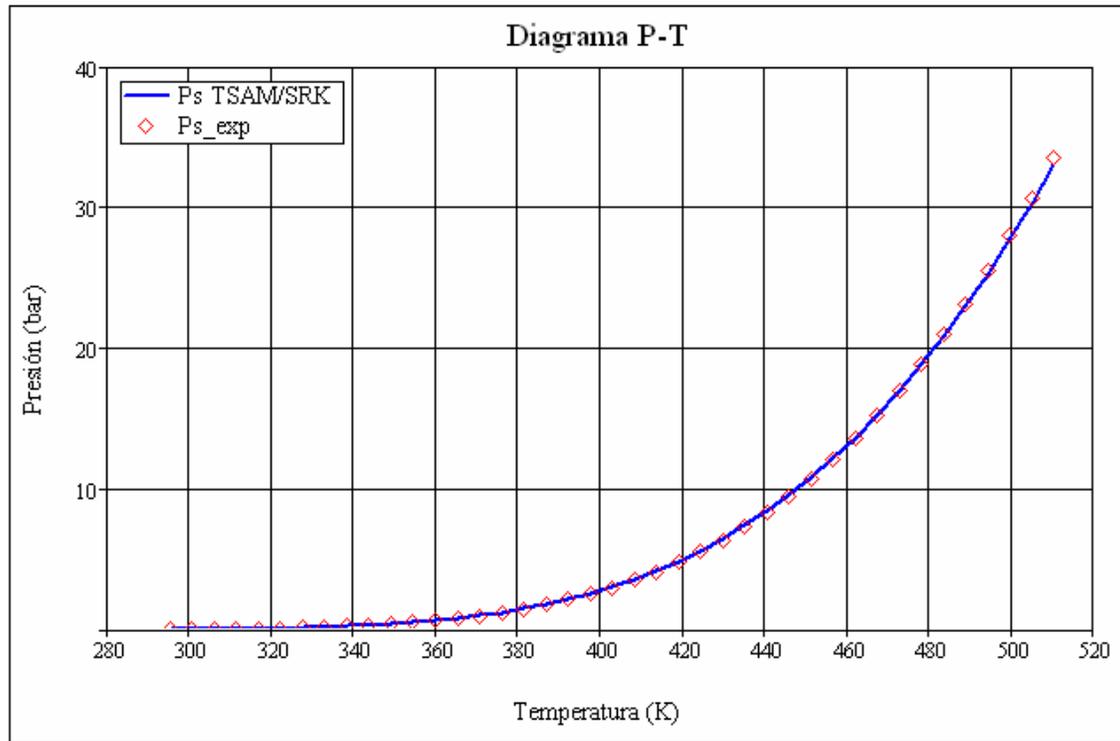
Gráfica A1.1. Isoterma para $T_i < T_c$ en un Diagrama P-v para el fluido puro nPropanol. $P_{TSAM/SRK}$, es la presión obtenida con la ecuación de estado TSAM/SRK. P_s es la presión de saturación calculada con la ecuación de estado TSAM/SRK.

Diagrama P-T y P-v

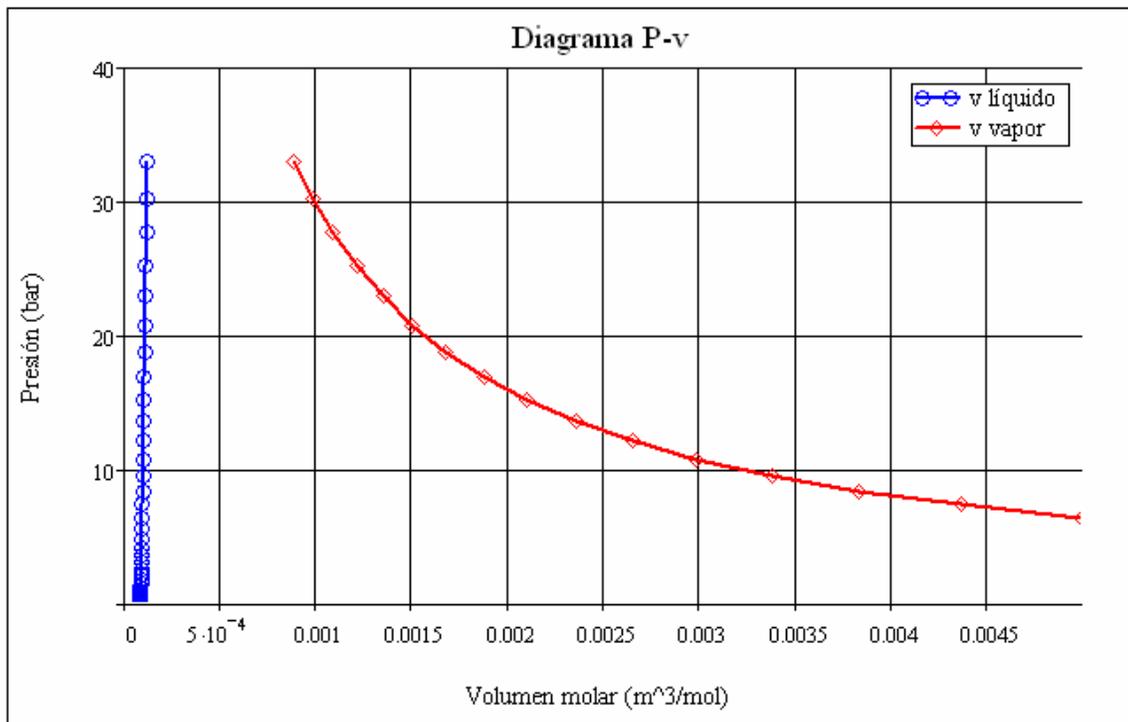
$$T_i = 0.55 \cdot T_c, 0.56 \cdot T_c \dots 0.95 \cdot T_c$$

$T_i =$	$p_s(T_i) =$	$z_L(T_i, p_s(T_i)) =$	$z_V(T_i, p_s(T_i)) = v_L(T_i, p_s(T_i)) =$	$v_V(T_i, p_s(T_i)) =$
K		bar		$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
295.229	0.023	$7.09 \cdot 10^{-5}$	0.997	$7.527 \cdot 10^{-5}$
300.597	0.033	$9.878 \cdot 10^{-5}$	0.996	$7.564 \cdot 10^{-5}$
305.965	0.045	$1.358 \cdot 10^{-4}$	0.996	$7.602 \cdot 10^{-5}$
311.332	0.062	$1.844 \cdot 10^{-4}$	0.995	$7.64 \cdot 10^{-5}$
316.7	0.085	$2.473 \cdot 10^{-4}$	0.994	$7.681 \cdot 10^{-5}$
322.068	0.114	$3.279 \cdot 10^{-4}$	0.993	$7.722 \cdot 10^{-5}$
327.436	0.151	$4.301 \cdot 10^{-4}$	0.991	$7.764 \cdot 10^{-5}$
332.804	0.198	$5.584 \cdot 10^{-4}$	0.99	$7.808 \cdot 10^{-5}$
338.171	0.257	$7.177 \cdot 10^{-4}$	0.988	$7.854 \cdot 10^{-5}$
343.539	0.33	$9.139 \cdot 10^{-4}$	0.986	$7.901 \cdot 10^{-5}$
348.907	0.421	$1.153 \cdot 10^{-3}$	0.984	$7.95 \cdot 10^{-5}$
354.275	0.531	$1.443 \cdot 10^{-3}$	0.981	$8.001 \cdot 10^{-5}$
359.643	0.665	$1.791 \cdot 10^{-3}$	0.978	$8.053 \cdot 10^{-5}$
365.01	0.825	$2.205 \cdot 10^{-3}$	0.975	$8.109 \cdot 10^{-5}$
370.378	1.016	$2.694 \cdot 10^{-3}$	0.971	$8.166 \cdot 10^{-5}$
375.746	1.241	$3.269 \cdot 10^{-3}$	0.967	$8.226 \cdot 10^{-5}$

$$T_i := 0.55 \cdot T_c, 0.56 \cdot T_c \dots 0.95 \cdot T_c$$



Gráfica A1.2. Diagrama Presión-Temperatura del componente puro nPropanol. Comparación entre la presión de saturación obtenida con la ecuación de estado TSAM/SRK y la presión experimental del DIPPR[19].



Gráfica A1.3. Diagrama Presión-volumen molar del componente puro nPropanol, utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK.

APÉNDICE A2

**Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor de una mezcla binaria
(1)n-Alcohol-(2)Alcano, utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK.**

Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor de una mezcla binaria (1)n-Alcohol-(2)Alcano, utilizando la ecuación de estado TSAM/SRK

Sistema = (1)Etanol-(2)Heptano

0. Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

1. Parámetros y propiedades de los componentes puros

1.1 Componente: nAlcohol.

Etanol

$$T_{c_1} \equiv 513.92 \cdot \text{K}$$

$$a_{o_1} \equiv 0.842397 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 4.724498 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_1 \equiv 0.574947$$

$$e_1 \equiv 2600 \text{K}$$

$$\rho_{o_1} \equiv 2520576 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$T_{r_1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c_1}} \quad \text{Temperatura reducida}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o_1} \cdot \left[1 + c1_1 \cdot \left(1 - \sqrt{T_{r_1}(T)} \right) \right]^2$$

1.2 Componente: Alcano.

Heptano

$$T_{c_2} \equiv 540.26 \cdot \text{K}$$

$$P_{c_2} \equiv 27.358 \cdot \text{bar}$$

$$\omega_2 \equiv 0.3511$$

$$T_{r_2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c_2}} \quad \text{Temperatura reducida}$$

$$\alpha(T) \equiv \left[1 + \left(0.48508 + 1.55171 \cdot \omega_2 - 0.15613 \cdot \omega_2^2 \right) \cdot \left(1 - \sqrt{T_{r_2}(T)} \right) \right]^2$$

$$\Psi \equiv 0.42748$$

$$\Omega \equiv 0.08664$$

$$a_2(T) \equiv \Psi \cdot \alpha(T) \cdot \frac{R^2 \cdot T_{c_2}^2}{P_{c_2}}$$

$$b_2 \equiv \Omega \cdot \frac{R \cdot T_{c_2}}{P_{c_2}}$$

2. Regla de mezclado

$$a_{12}(T, k_{12}) \equiv \sqrt{a_1(T) \cdot a_2(T)} \cdot (1 - k_{12}) \quad b_{12} \equiv \frac{b_1 + b_2}{2}$$

$$a_m(w, T, k_{12}) \equiv w^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot w \cdot (1 - w) \cdot a_{12}(T, k_{12}) + (1 - w)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(w) \equiv w^2 \cdot b_1 + 2 \cdot w \cdot (1 - w) \cdot b_{12} + (1 - w)^2 \cdot b_2$$

NOTA: w representa la composición del componente (1) Alcohol en el líquido (x_1) o en el vapor (y_1)

3. Parámetros Adimensionales

$$A_m(w, T, p, k_{12}) \equiv \frac{a_m(w, T, k_{12}) \cdot p}{(R \cdot T)^2} \quad B_m(w, T, p) \equiv \frac{p \cdot b_m(w)}{R \cdot T} \quad C(T, p) \equiv \frac{p \cdot \left(\frac{\varepsilon - 1}{T} - 1 \right)}{\rho_{o_1} \cdot R \cdot T}$$

$$AA_1(w, T, p, k_{12}) \equiv \left[\left[2 \cdot w \cdot a_1(T) + 2 \cdot (1 - w) \cdot a_{12}(T, k_{12}) \right] - a_m(w, T, k_{12}) \right] \cdot \frac{p}{(R \cdot T)^2}$$

$$BB_1(w, T, p) \equiv \left[\left[2 \cdot w \cdot b_1 + 2 \cdot (1 - w) \cdot b_{12} \right] - b_m(w) \right] \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

$$CC_1(w, T, p) \equiv w \cdot C(T, p)$$

$$AA_2(w, T, p, k_{12}) \equiv \left[\left[2 \cdot (1 - w) \cdot a_2(T) + 2 \cdot w \cdot a_{12}(T, k_{12}) \right] - a_m(w, T, k_{12}) \right] \cdot \frac{p}{(R \cdot T)^2}$$

$$BB_2(w, T, p) \equiv \left[\left[2 \cdot (1 - w) \cdot b_2 + 2 \cdot w \cdot b_{12} \right] - b_m(w) \right] \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

4. Ecuación de estado TSAM/SRK, para la mezcla binaria (1)Alcohol-(2)Alcano

$$P_{EoS}(w, T, v, k_{12}) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(w)} - \frac{a_m(w, T, k_{12})}{v \cdot (v + b_m(w))} - \frac{w^2 \cdot R \cdot T \cdot \frac{e^{\frac{\epsilon_1}{T}} - 1}{\rho_{o_1}}}{v \cdot \left(v + w \cdot \frac{e^{\frac{\epsilon_1}{T}} - 1}{\rho_{o_1}} \right)}$$

Ecuación (IV-10)

5. Factor de compresibilidad del líquido y del vapor

$$z(w, T, p, k_{12}) \equiv \left[\begin{array}{c} -B_m(w, T, p) \cdot CC_1(w, T, p) \cdot (A_m(w, T, p, k_{12}) + w B_m(w, T, p)) \\ CC_1(w, T, p) \cdot [A_m(w, T, p, k_{12}) - B_m(w, T, p) \cdot (B_m(w, T, p) + 1)] - A_m(w, T, p, k_{12}) \cdot B_m(w, T, p) \\ A_m(w, T, p, k_{12}) - B_m(w, T, p) \cdot (B_m(w, T, p) + 1) + CC_1(w, T, p) \cdot (w - 1) \\ CC_1(w, T, p) - 1 \\ 1 \end{array} \right]$$

Ecuación (IV-16)

$$z_L(x_1, T, p, k_{12}) \equiv \text{polyroots}(z(x_1, T, p, k_{12}))_1$$

$$z_V(y_1, T, p, k_{12}) \equiv \text{polyroots}(z(y_1, T, p, k_{12}))_3$$

6. Volumen molar del líquido y del vapor

$$v_L(x_1, T, p, k_{12}) \equiv z_L(x_1, T, p, k_{12}) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$v_V(y_1, T, p, k_{12}) \equiv z_V(y_1, T, p, k_{12}) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

7. Fugacidades

$$\phi_{1L}(x_1, T, p, k12) \equiv \exp \left[-\ln(z_L(x_1, T, p, k12) - B_m(x_1, T, p)) + \frac{BB_1(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} \left(\frac{B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k12) - B_m(x_1, T, p)} - \frac{A_m(x_1, T, p, k12)}{z_L(x_1, T, p, k12) + B_m(x_1, T, p)} \right) \dots \right. \\ \left. + \frac{A_m(x_1, T, p, k12)}{B_m(x_1, T, p)} \left(\frac{BB_1(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} - \frac{AA_1(x_1, T, p, k12)}{A_m(x_1, T, p, k12)} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_L(x_1, T, p, k12) + B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k12)} \right) \dots \right. \\ \left. + \frac{-CC_1(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k12) + CC_1(x_1, T, p)} + \ln \left(\frac{z_L(x_1, T, p, k12)}{z_L(x_1, T, p, k12) + CC_1(x_1, T, p)} \right) \right]$$

$$\phi_{1V}(y_1, T, p, k12) \equiv \exp \left[-\ln(z_V(y_1, T, p, k12) - B_m(y_1, T, p)) + \frac{BB_1(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k12) - B_m(y_1, T, p)} - \frac{A_m(y_1, T, p, k12)}{z_V(y_1, T, p, k12) + B_m(y_1, T, p)} \right) \dots \right. \\ \left. + \frac{A_m(y_1, T, p, k12)}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{BB_1(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} - \frac{AA_1(y_1, T, p, k12)}{A_m(y_1, T, p, k12)} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_V(y_1, T, p, k12) + B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k12)} \right) \dots \right. \\ \left. + \frac{-CC_1(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k12) + CC_1(y_1, T, p)} + \ln \left(\frac{z_V(y_1, T, p, k12)}{z_V(y_1, T, p, k12) + CC_1(y_1, T, p)} \right) \right]$$

$$\phi_{2L}(x_1, T, p, k12) \equiv \exp \left[-\ln(z_L(x_1, T, p, k12) - B_m(x_1, T, p)) + \frac{BB_2(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} \left(\frac{B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k12) - B_m(x_1, T, p)} - \frac{A_m(x_1, T, p, k12)}{z_L(x_1, T, p, k12) + B_m(x_1, T, p)} \right) \dots \right. \\ \left. + \frac{A_m(x_1, T, p, k12)}{B_m(x_1, T, p)} \left(\frac{BB_2(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} - \frac{AA_2(x_1, T, p, k12)}{A_m(x_1, T, p, k12)} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_L(x_1, T, p, k12) + B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k12)} \right) \right]$$

$$\phi_{2V}(y_1, T, p, k12) \equiv \exp \left[-\ln(z_V(y_1, T, p, k12) - B_m(y_1, T, p)) + \frac{BB_2(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k12) - B_m(y_1, T, p)} - \frac{A_m(y_1, T, p, k12)}{z_V(y_1, T, p, k12) + B_m(y_1, T, p)} \right) \dots \right. \\ \left. + \frac{A_m(y_1, T, p, k12)}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{BB_2(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} - \frac{AA_2(y_1, T, p, k12)}{A_m(y_1, T, p, k12)} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_V(y_1, T, p, k12) + B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k12)} \right) \right]$$

8. Razón de equilibrio

$$K1(x1, y1, T, p, k12) \equiv \frac{\phi1_L(x1, T, p, k12)}{\phi1_V(y1, T, p, k12)}$$

$$K2(x1, y1, T, p, k12) \equiv \frac{\phi2_L(x1, T, p, k12)}{\phi2_V(y1, T, p, k12)}$$

9. Cálculos de puntos de burbuja y de rocío

9.0. Cálculo de la Ps del nAlcohol.

$$FE1(T, p) \equiv K1(1, 1, T, p, 0) - 1$$

$$p0 \equiv 0.005 \text{ bar}$$

$$ps1(T) \equiv \text{root}(FE1(T, p0), p0)$$

9.1. Presión de burbuja

Función objetivo

$$Fpb(x1, y1, T, \text{inv}_p, k12) \equiv x1 \cdot K1\left(x1, y1, T, \frac{1}{\text{inv}_p}, k12\right) + (1 - x1) \cdot K2\left(x1, y1, T, \frac{1}{\text{inv}_p}, k12\right) - 1$$

Cálculo

$$pbu(T, x1, k12) := \left| \begin{array}{l} p \leftarrow 10 \text{ bar} \\ \text{inv}_p \leftarrow \frac{1}{p} \\ y1 \leftarrow \text{inv}_p \cdot x1 \cdot ps1(T) \\ \text{while } |Fpb(x1, y1, T, \text{inv}_p, k12)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} \text{inv}_p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(Fpb(x1, y1, T, \text{inv}_p, k12), \text{inv}_p)) \\ y1 \leftarrow x1 \cdot K1\left(x1, y1, T, \frac{1}{\text{inv}_p}, k12\right) \\ \left(\frac{1}{\text{inv}_p \cdot \text{bar}} \right) \\ y1 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$Pb(T, x1, k12) := pbu(T, x1, k12)_0 \cdot \text{bar}$$

$$y1pb(T, x1, k12) := pbu(T, x1, k12)_1$$

9.2. Temperatura de burbuja

Función objetivo

$$FTb(x1, y1, inv_T, p, k12) \equiv \ln \left[x1 \cdot K1 \left(x1, y1, \frac{1}{inv_T}, p, k12 \right) + (1 - x1) \cdot K2 \left(x1, y1, \frac{1}{inv_T}, p, k12 \right) \right]$$

Cálculo

$$Tbu(p, x1, k12) := \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 350 \cdot K \\ y1 \leftarrow \frac{x1 \cdot ps1(T)}{p} \\ inv_T \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } |FTb(x1, y1, inv_T, p, k12)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left(\begin{array}{l} inv_T \leftarrow \text{root}(FTb(x1, y1, inv_T, p, k12), inv_T) \\ y1 \leftarrow x1 \cdot K1 \left(x1, y1, \frac{1}{inv_T}, p, k12 \right) \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{inv_T \cdot K} \\ y1 \end{array} \right) \end{array} \right)$$

$$Tb(p, x1, k12) := Tbu(p, x1, k12)_0 \cdot K$$

$$y1Tb(p, x1, k12) := Tbu(p, x1, k12)_1$$

9.3. Presión de rocío:

Función objetivo

$$F_{pr}(x_1, y_1, T, p, k_{12}) \equiv \frac{y_1}{K_1(x_1, y_1, T, p, k_{12})} + \frac{1 - y_1}{K_2(x_1, y_1, T, p, k_{12})} - 1$$

Cálculo

$$\text{pro}(T, y_1, k_{12}) := \left(\begin{array}{l} p \leftarrow \text{psl}(T) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{\text{psl}(T)} \\ \text{while } |F_{pr}(x_1, y_1, T, p, k_{12})| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(F_{pr}(x_1, y_1, T, p, k_{12}), p)) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1(x_1, y_1, T, p, k_{12})} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} p \\ \text{bar} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Pr(T, y_1, k_{12}) := \text{pro}(T, y_1, k_{12})_0 \cdot \text{bar}$$

$$x_1 pr(T, y_1, k_{12}) := \text{pro}(T, y_1, k_{12})_1$$

9.4. Temperatura de rocío:

Función objetivo

$$FTr(x1, y1, inv_T, p, k12) = \ln \left(\frac{y1}{K1 \left(x1, y1, \frac{1}{inv_T}, p, k12 \right)} + \frac{1 - y1}{K2 \left(x1, y1, \frac{1}{inv_T}, p, k12 \right)} \right)$$

Cálculo

$$Tro(p, y1, k12) := \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 350 \cdot K \\ x1 \leftarrow \frac{y1 \cdot p}{ps1(T)} \\ inv_T \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } |FTr(x1, y1, inv_T, p, k12)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} inv_T \leftarrow \text{root}(FTr(x1, y1, inv_T, p, k12), inv_T) \\ x1 \leftarrow \frac{y1}{K1 \left(x1, y1, \frac{1}{inv_T}, p, k12 \right)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{inv_T \cdot K} \\ x1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Tr(p, y1, k12) := Tro(p, y1, k12)_0 \cdot K$$

$$x1Tr(p, y1, k12) := Tro(p, y1, k12)_1$$

10. Datos experimentales de Equilibrio Líquido-Vapor

10.1. Datos experimentales [20]

$$T_{\text{exp1}} \equiv 303.15\text{K}$$

$$T_{\text{exp2}} \equiv 323.15\text{K}$$

7.79	0	18.9	0
14.78	0.0514	31.12	0.0253
15.68	0.1556	33.43	0.0378
15.97	0.2685	35.31	0.054
16.05	0.3548	37.08	0.0762
16.11	0.4223	38.13	0.0968
16.13	0.4770	39.09	0.1244
16.13	0.5087	39.92	0.1612
16.12	0.6036	40.7	0.217
16.2	0.6451	41.3	0.2903
16.11	0.6695	41.69	0.3745
16.14	0.6795	41.93	0.4772
16.09	0.7167	42.01	0.5523
16.07	0.7181	42.03	0.6077
16.03	0.7516	42.02	0.6512
15.97	0.7627	41.98	0.6851
15.83	0.7966	41.92	0.7133
15.49	0.8488	41.9	0.7343
14.63	0.9108	41.77	0.7569
13.7	0.9440	41.6	0.7807
12.35	0.9743	41.35	0.8061
11.37	0.9892	40.97	0.8332
11.03	0.9936	40.37	0.862
10.47	1	39.39	0.8937
$p_{\text{exp1}} \equiv \frac{\quad}{100}$ bar	$x_{1\text{exp1}} \equiv$	37.77	0.9274
		35.24	0.9593
		32.69	0.9809
		31.71	0.9876
		30.98	0.9923
		30.3	0.9958
		29.92	0.998
		29.73	0.999
		29.59	1
		$p_{\text{exp2}} \equiv \frac{\quad}{100}$ bar	

T_exp3 = 343.15K

40.53	0	0
83.87	0.0976	0.5344
84.43	0.1013	0.5371
88.77	0.151	0.5655
89.64	0.1666	0.571
91.04	0.1957	0.5807
92.37	0.2344	0.5898
92.94	0.2547	0.5943
93.93	0.3003	0.6018
94.15	0.3061	0.6043
94.63	0.3419	0.6078
94.67	0.3483	0.6089
95.52	0.4248	0.6173
95.61	0.4303	0.6182
95.9	0.4648	0.6227
95.98	0.4904	0.6241
96.07	0.5046	0.6264
96.18	x1_exp3 = 0.5288	y1_exp3 = 0.6282
96.21	0.5356	0.6298
96.33	0.5671	0.6326
96.5	0.6116	0.6381
96.42	0.6524	0.6436
96.28	0.7116	0.6542
96.07	0.7420	0.6613
95.54	0.7835	0.6735
94.98	0.8101	0.6833
94.18	0.8403	0.6985
92.09	0.8815	0.7267
88.25	0.9259	0.7767
80.83	0.9710	0.8742
79.09	0.9788	0.9001
75.16	0.9922	0.9569
74.22	0.995	0.9713
73.51	0.9968	0.9812
72.34	1	1

p_exp3 = $\frac{72.34}{100}$ bar

p_exp4 = 1.0132bar

	(371.15)		(0)		(0)
		365.22				0.01				0.1669	
		358.19				0.025				0.3371	
		351.96				0.05				0.4667	
		349.45				0.075				0.5110	
		348.16				0.1				0.5396	
		345.77				0.2				0.5853	
		344.99				0.3				0.6029	
T_exp4 =		344.64	K	x1_exp4 =		0.4		y1_exp4 =		0.614	
		344.43				0.5				0.625	
		344.37				0.6				0.6302	
		344.4				0.7				0.6495	
		344.72				0.8				0.6834	
		345.8				0.9				0.7449	
		347.46				0.95				0.8214	
		348.93				0.975				0.8869	
		351.45)			1)			1)

10.2. Número de datos experimentales de Presión, composición de la fase vapor y Temperatura

Data_P := rows(p_exp1) + rows(p_exp2) + rows(p_exp3)

Data_P = 92

Data_y1 := rows(y1_exp3) + rows(y1_exp4)

Data_y1 = 52

Data_T := rows(T_exp4)

Data_T = 17

11. Función error, %AAD para la Presión y Temperatura, y la %delta de la composición de vapor y1

$$\begin{aligned}
 em(k12) := & \sum_{i=0}^{\text{rows}(p_exp1)-1} \left(100 \cdot \frac{p_exp1_i - Pb(T_exp1, x1_exp1_i, k12)}{p_exp1_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(p_exp2)-1} \left(100 \cdot \frac{p_exp2_i - Pb(T_exp2, x1_exp2_i, k12)}{p_exp2_i} \right)^2 \dots \\
 & + \sum_{i=0}^{\text{rows}(p_exp3)-1} \left(100 \cdot \frac{p_exp3_i - Pb(T_exp3, x1_exp3_i, k12)}{p_exp3_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(y1_exp3)-1} \left[100 \cdot (y1_exp3_i - y1pb(T_exp3, x1_exp3_i, k12)) \right]^2 \dots \\
 & + \sum_{i=0}^{\text{rows}(T_exp4)-1} \left(100 \cdot \frac{T_exp4_i - Tb(p_exp4, x1_exp4_i, k12)}{T_exp4_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(y1_exp4)-1} \left[100 \cdot (y1_exp4_i - y1Tb(p_exp4, x1_exp4_i, k12)) \right]^2
 \end{aligned}$$

$$\%AAD_P(k12) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(p_exp1)-1} \left| 100 \cdot \frac{p_exp1_i - Pb(T_exp1, x1_exp1_i, k12)}{p_exp1_i} \right| + \sum_{i=0}^{\text{rows}(p_exp2)-1} \left| 100 \cdot \frac{p_exp2_i - Pb(T_exp2, x1_exp2_i, k12)}{p_exp2_i} \right| \dots + \sum_{i=0}^{\text{rows}(p_exp3)-1} \left| 100 \cdot \frac{p_exp3_i - Pb(T_exp3, x1_exp3_i, k12)}{p_exp3_i} \right|}{Data_P}$$

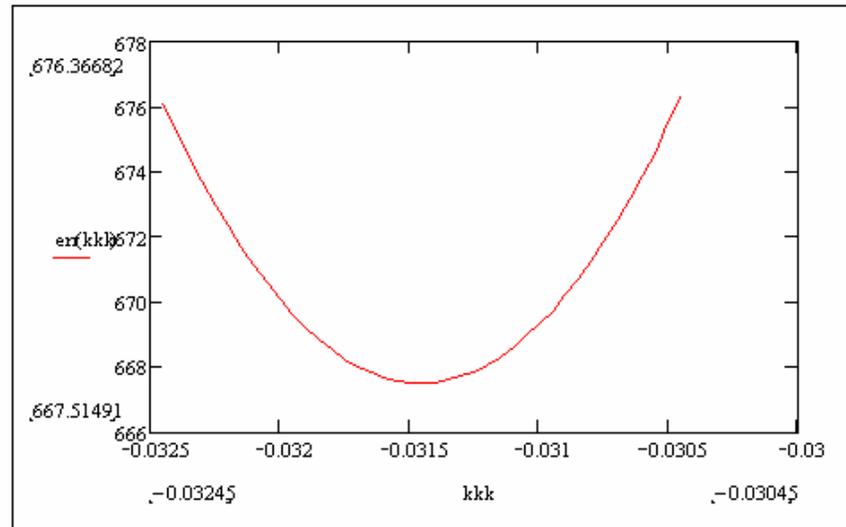
$$\%delta_{y1}(k12) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(y1_exp3)-1} \left| 100 \cdot (y1_exp3_i - y1pb(T_exp3, x1_exp3_i, k12)) \right| + \sum_{i=0}^{\text{rows}(y1_exp4)-1} \left| 100 \cdot (y1_exp4_i - y1Tb(p_exp4, x1_exp4_i, k12)) \right|}{Data_y1}$$

$$\%AAD_T(k12) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(T_exp4)-1} \left| 100 \cdot \frac{T_exp4_i - Tb(p_exp4, x1_exp4_i, k12)}{T_exp4_i} \right|}{Data_T}$$

11.1. Gráfica de la función error

Intervalo $r1 := -0.03245$ $r2 := -0.03045$ $pp := 40$

$$\Delta r := \frac{r2 - r1}{pp} + r1 \quad \Delta r = -0.0324 \quad kkk := r1, \Delta r.. r2$$



12. Minimización de la función error, cálculo de la k12 optima

12.1. Utilizando la función minimize

$k12o := 0$

Given

$$-0.2 \leq k12o \leq 0.2$$

$k12_opt := \text{Minimize}(\text{err}, k12o)$

$k12_opt =$ ■

$\text{err}(k12_opt) =$ ■

$\%AAD_P(k12_opt) =$ ■

$\%delta_{y1}(k12_opt) =$ ■

$\%AAD_T(k12_opt) =$ ■

$k12_opt = -0.03145575$
 $\text{err}(k12_opt) = 667.515$
 $\%AAD_P(k12_opt) = 1.13078$
 $\%delta_{y1}(k12_opt) = 1.67135$
 $\%AAD_T(k12_opt) = 0.34909$

12.2. Método gráfico-regresión-derivada

kkk =

-0.03245
-0.0324
-0.03235
-0.0323
-0.03225
-0.0322
-0.03215
-0.0321
-0.03205
-0.032
-0.03195
-0.0319
-0.03185
-0.0318
-0.03175
-0.0317
-0.03165
-0.0316
-0.03155
-0.0315
-0.03145
-0.0314
-0.03135
-0.0313
-0.03125
-0.0312
-0.03115

err(kkk) =

676.07
675.24
674.44
673.69
672.98
672.32
671.7
671.12
670.58
670.09
669.64
669.23
668.87
668.55
668.27
668.03
667.84
667.7
667.59
667.53
667.51
667.54
667.61
667.73
667.88
668.09
668.33

X :=



C:\k12.xls

Y :=



C:\err(k12).xls

Importante: La variable kkk y la función err(kkk) deben *exportar, cada una*, sus valores a un archivo de Excel en algun directorio (por ejemplo a la carpeta "Mis Documentos"), para que en seguida sean llamados o importados por X y Y. Tanto X(que son los valores de kkk) como Y(que son los valores de err(kkk)) son utilizados para ser ajustados a un polinomio de tercer grado. Para mayor información sobre exportar e importar datos, consultar el tema "Data" en ayuda.

n := 3 Grado del polinomio

Rk12 := regress(X, Y, n)

fk12(x) := interp(Rk12, X, Y, x)

$\text{corr}\left(\overrightarrow{\text{fk12}(X)}, Y\right) = \blacksquare$

Coefficiente de correlación

$\text{gk12}(x) := \frac{d}{dx} \text{fk12}(x)$

xa := -0.0314

Estimado inicial para la función root

k12_opt := root(gk12(xa), xa)

k12_opt = \blacksquare

err(k12_opt) = \blacksquare

%AAD_P(k12_opt) = \blacksquare

%delta_{y1}(k12_opt) = \blacksquare

%AAD_T(k12_opt) = \blacksquare

k12_opt = -0.031454419

err(k12_opt) = 667.515

%AAD_P(k12_opt) = 1.13093

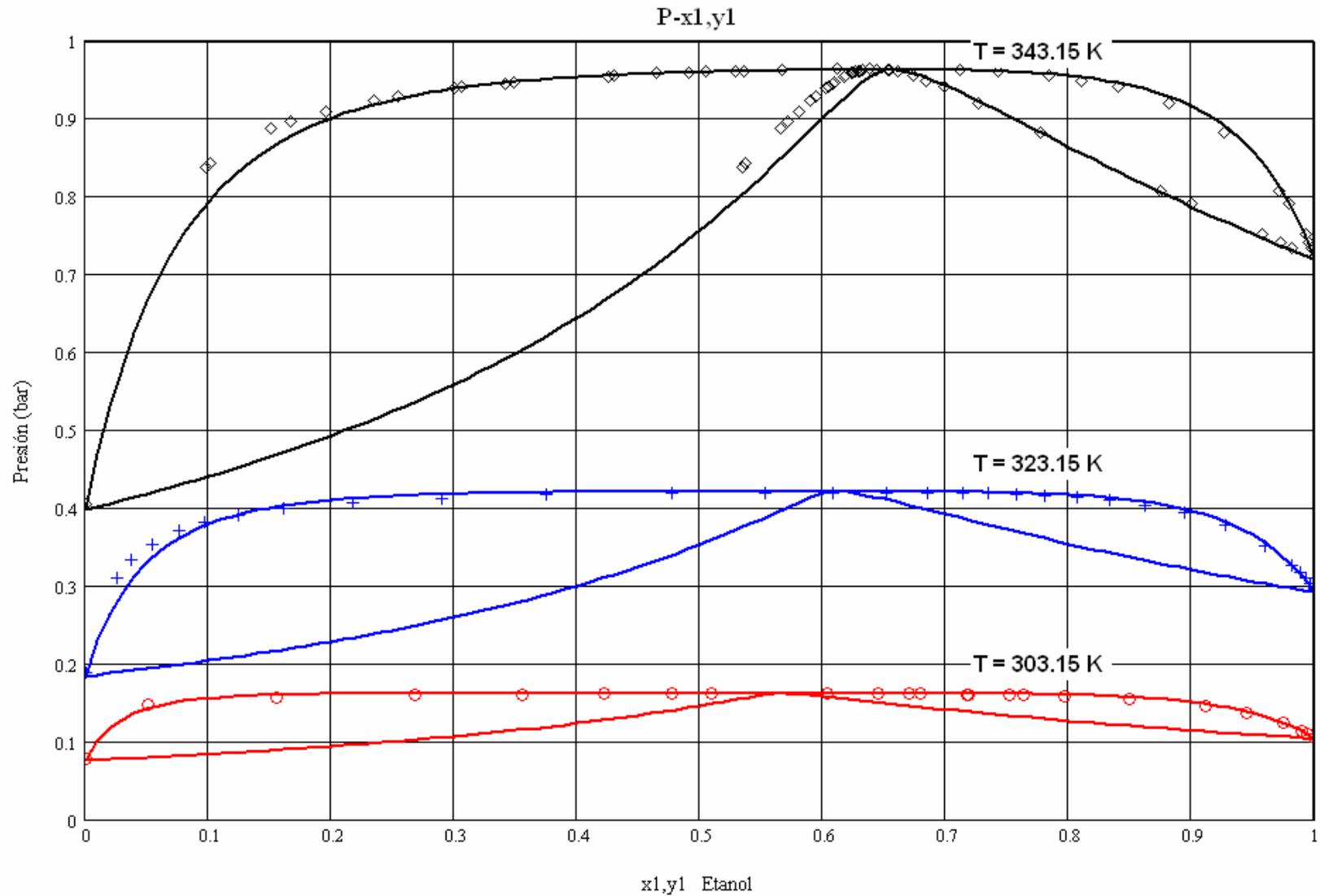
%delta_{y1}(k12_opt) = 1.67141

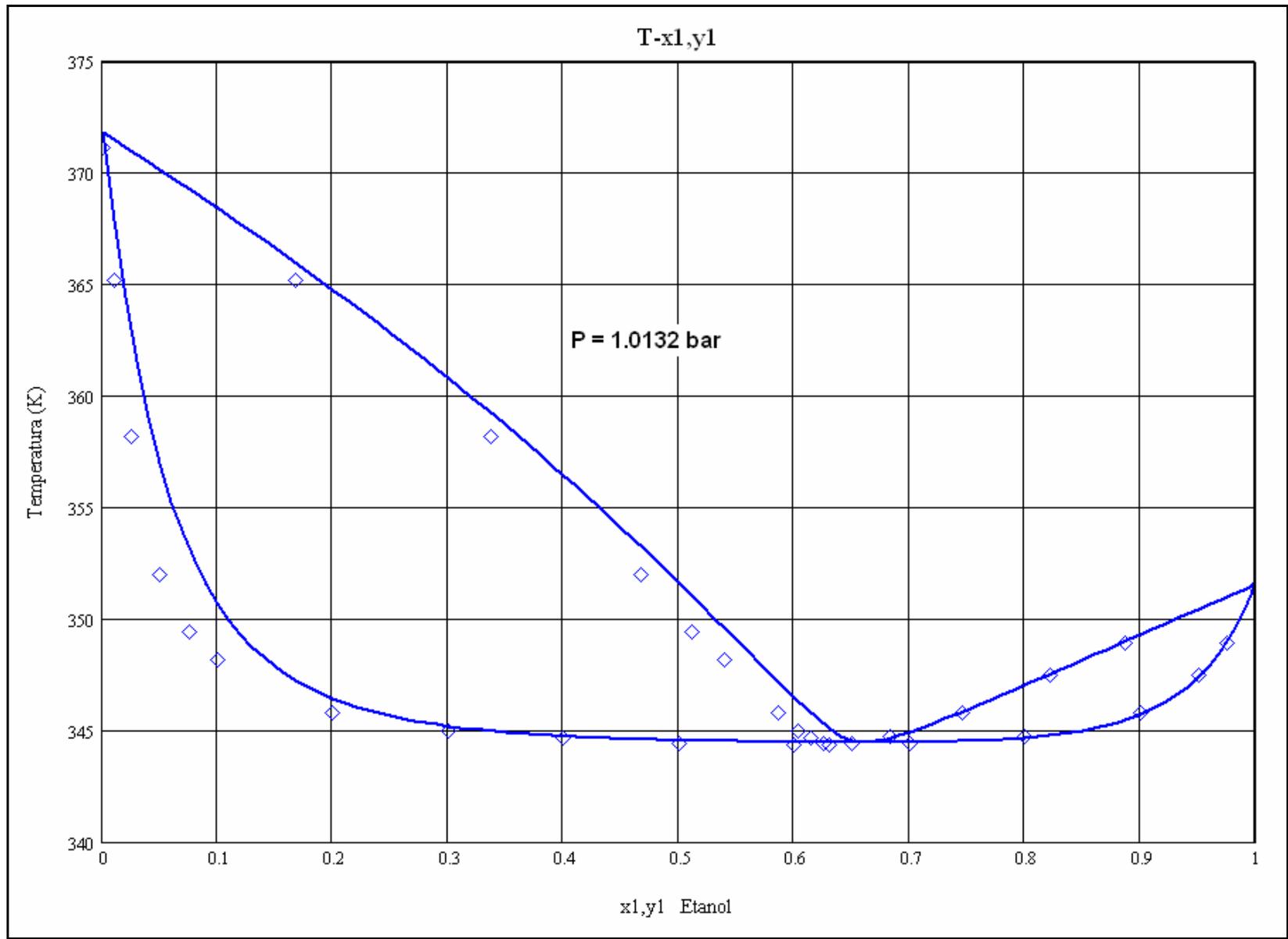
%AAD_T(k12_opt) = 0.34907

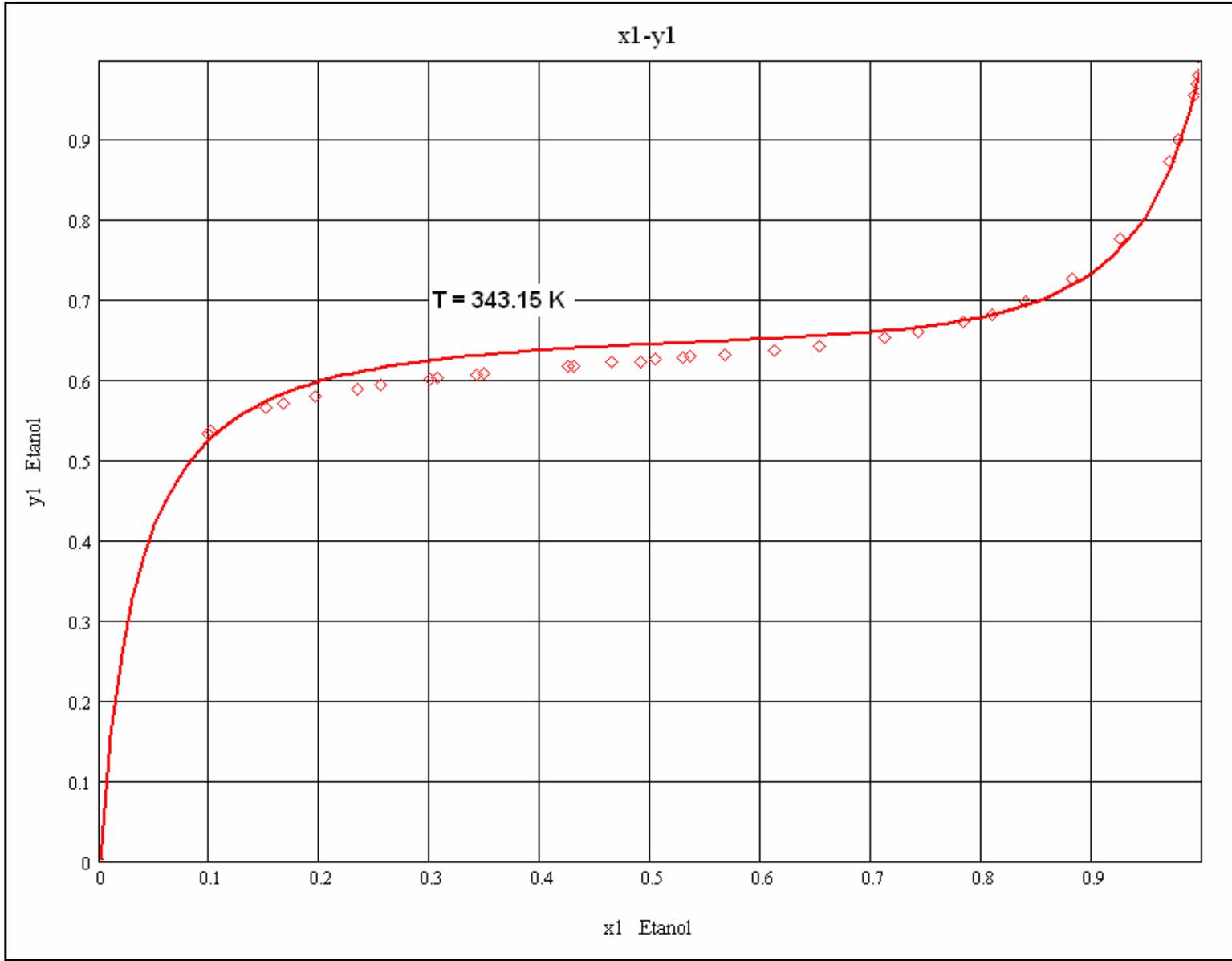
13. Gráficas P-x,y y T-x,y , con la ecuación de estado TSAM/SRK con k12 optima

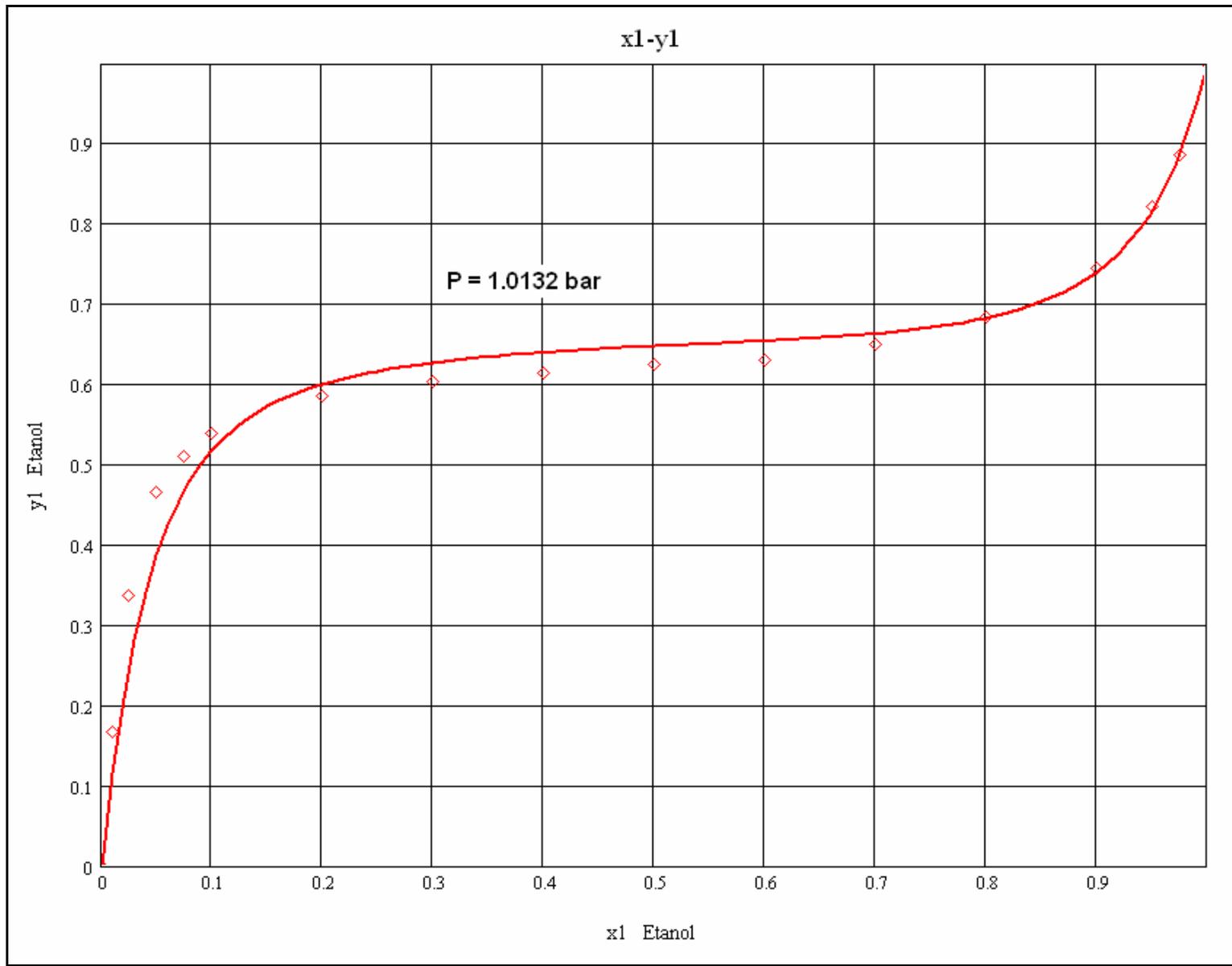
$x_{1,y1} := 0,0.01..1$

$y_{1,y1} := 0,0.01..1$





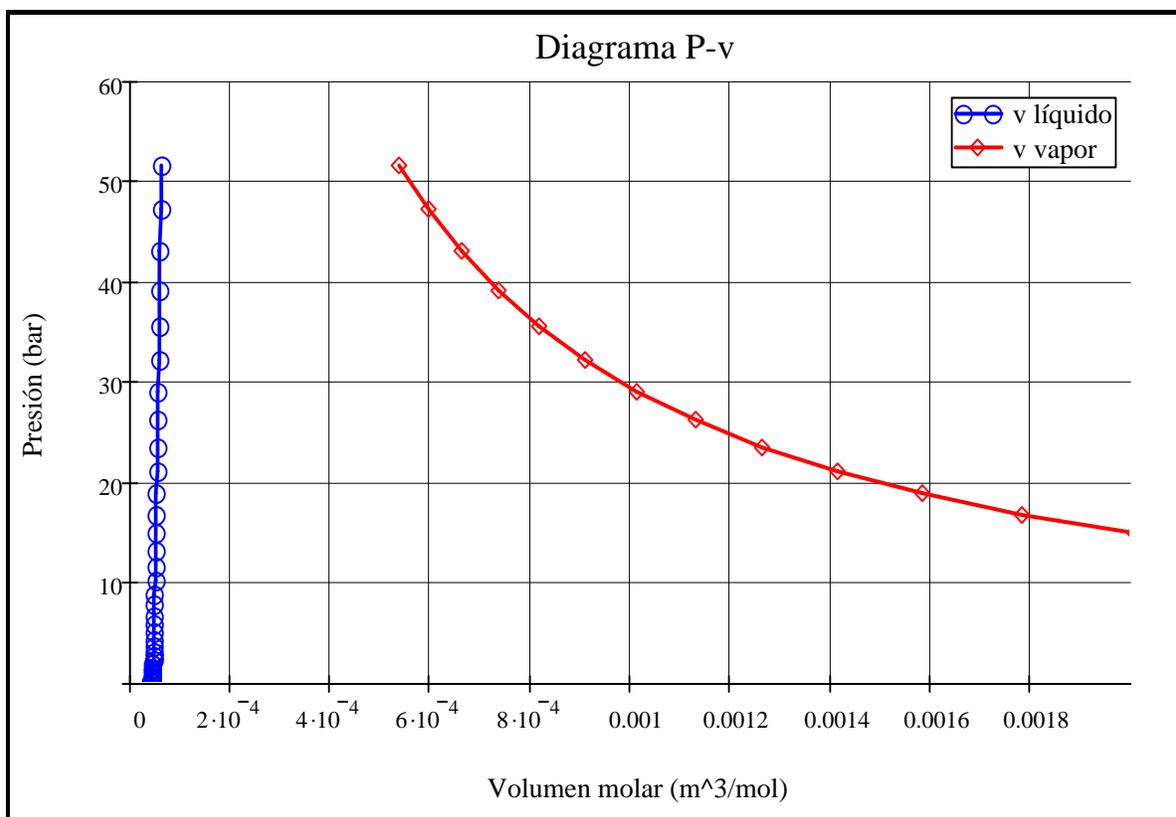
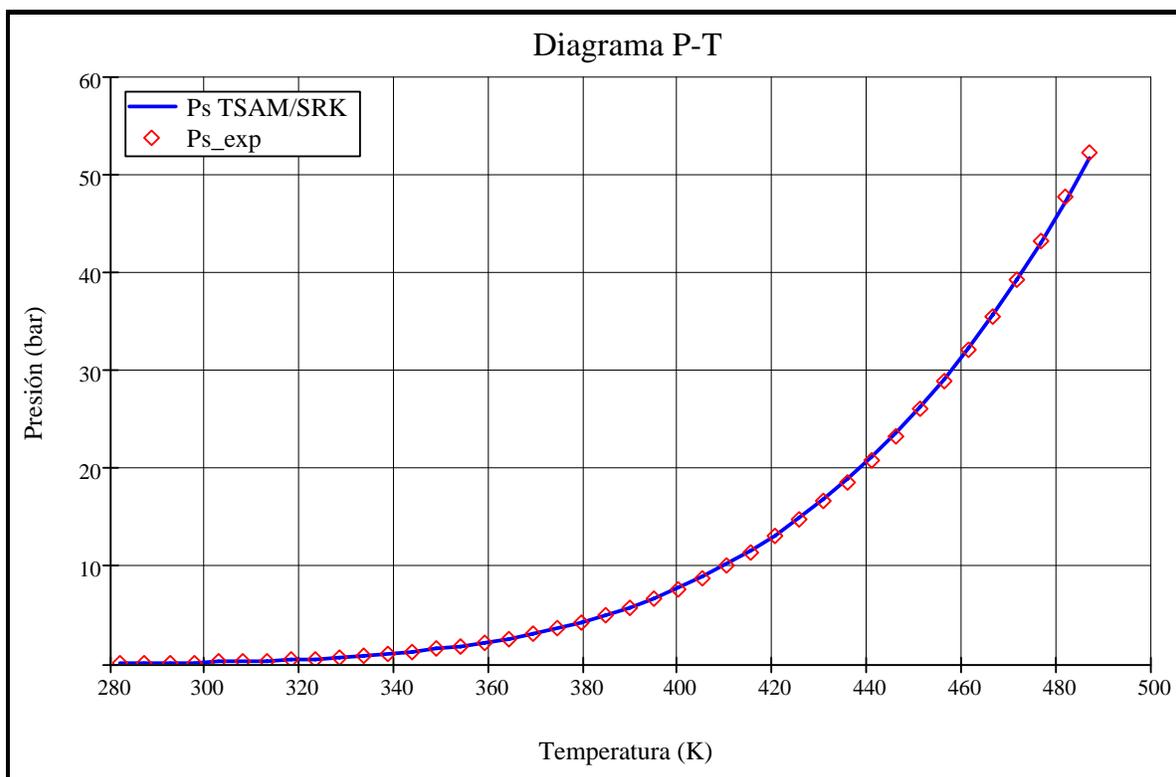




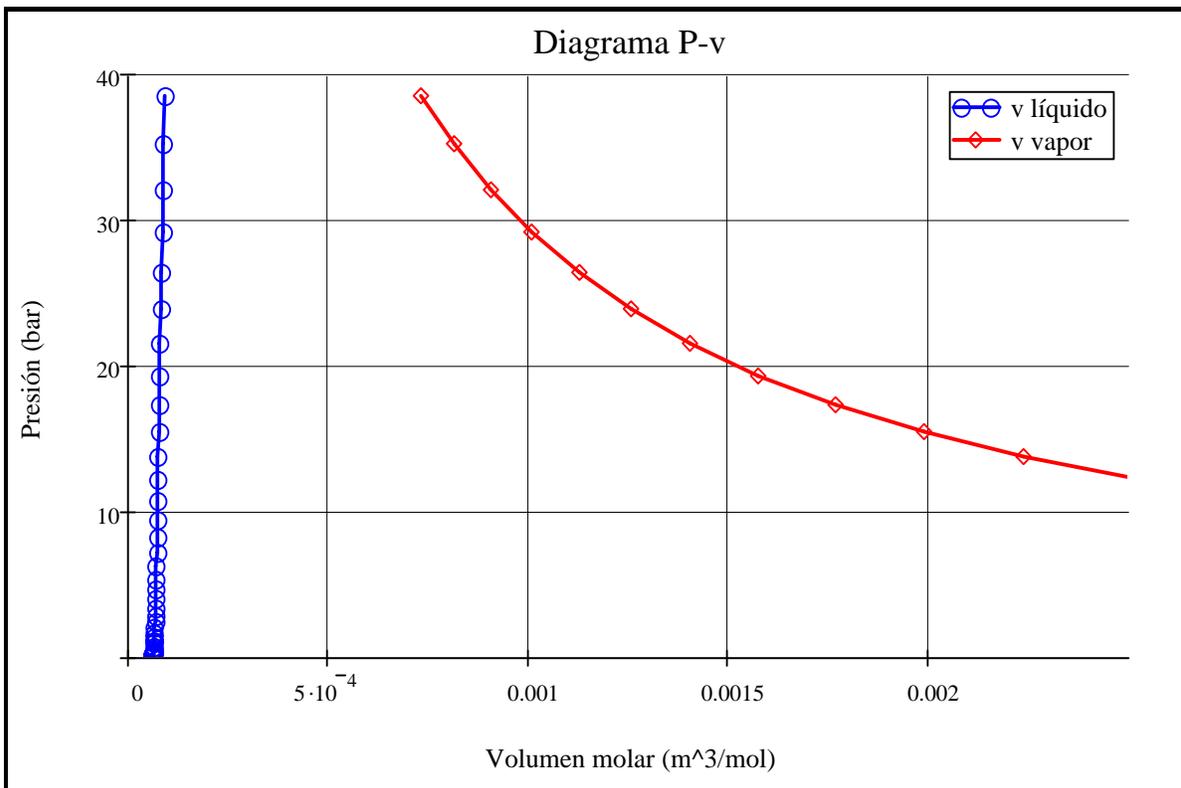
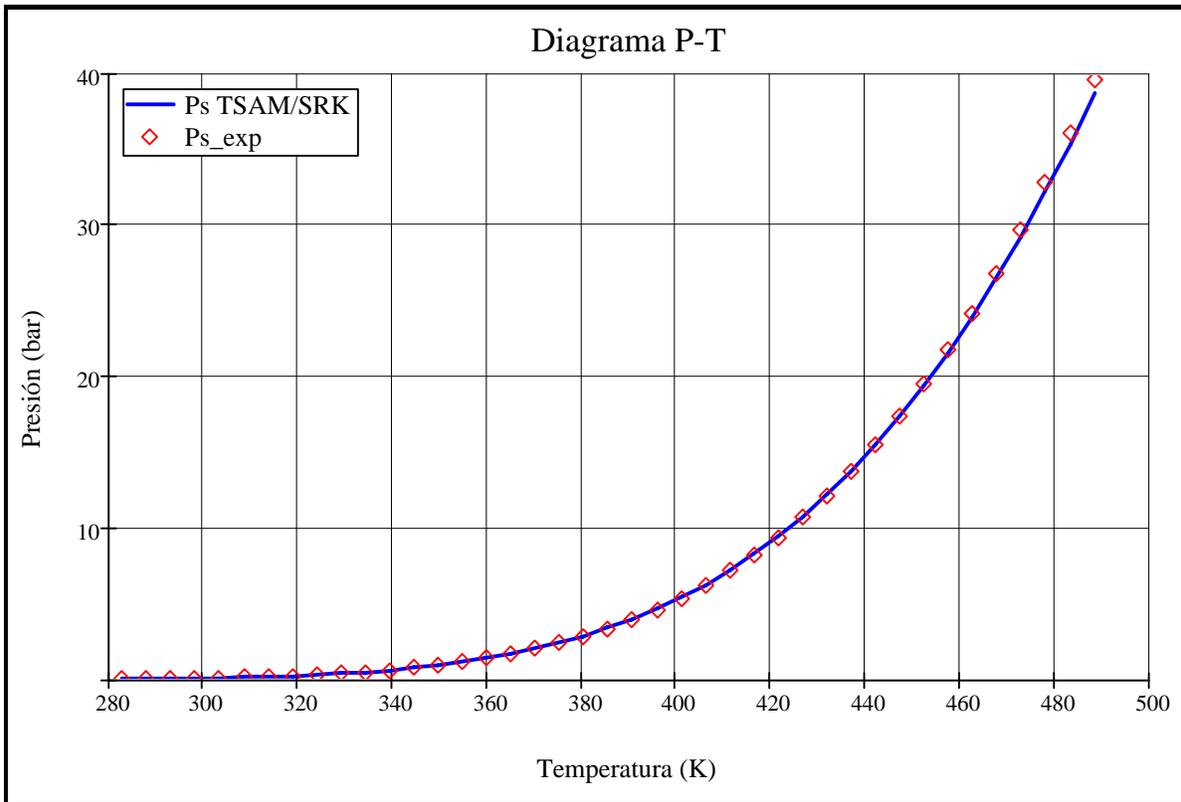
APÉNDICE B1

**Diagramas P-T y P-v.
n-Alcoholes.**

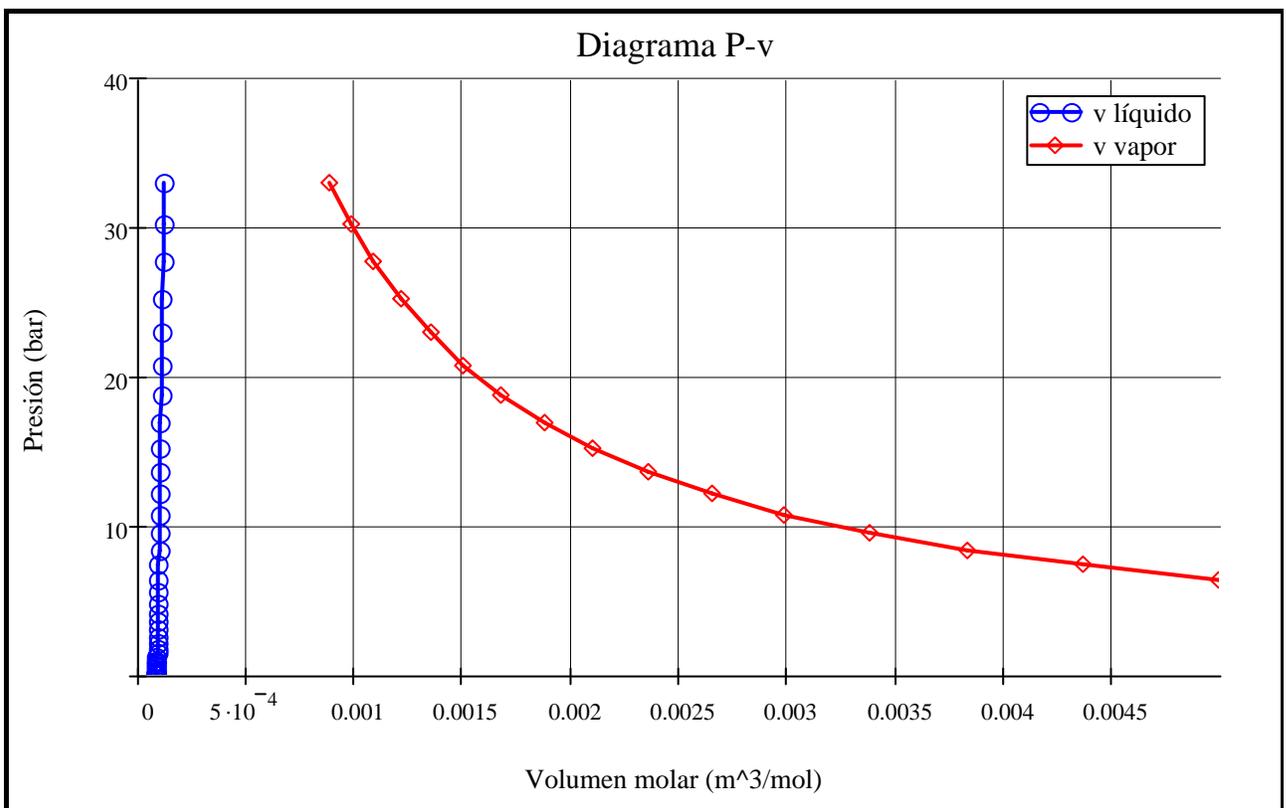
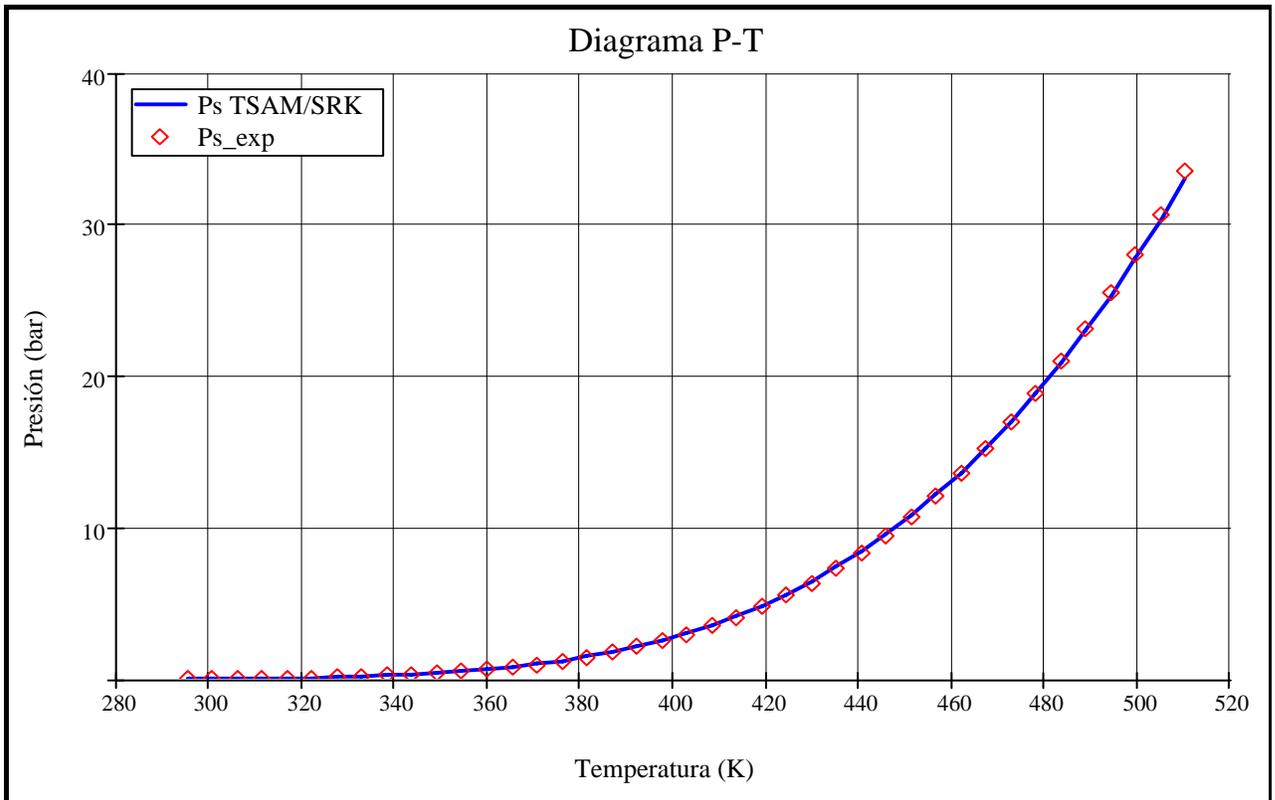
Metanol



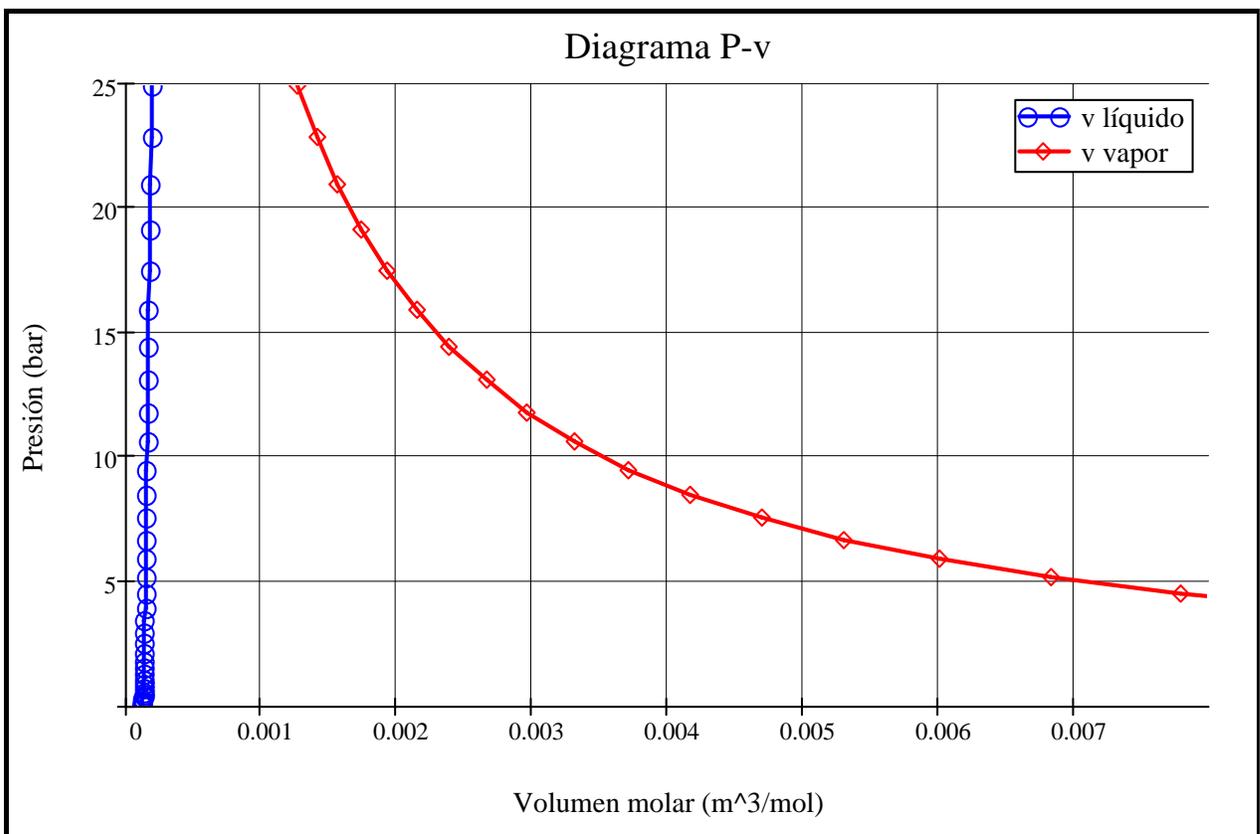
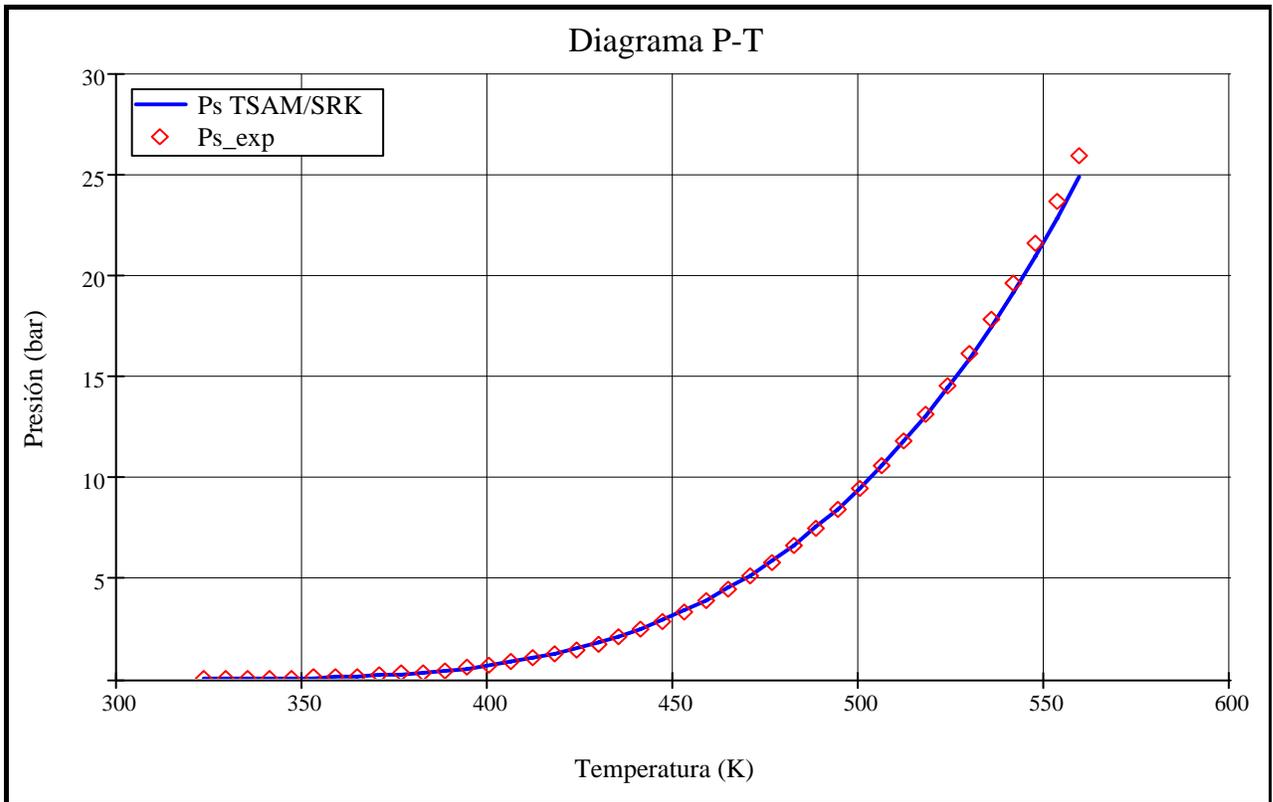
Etanol



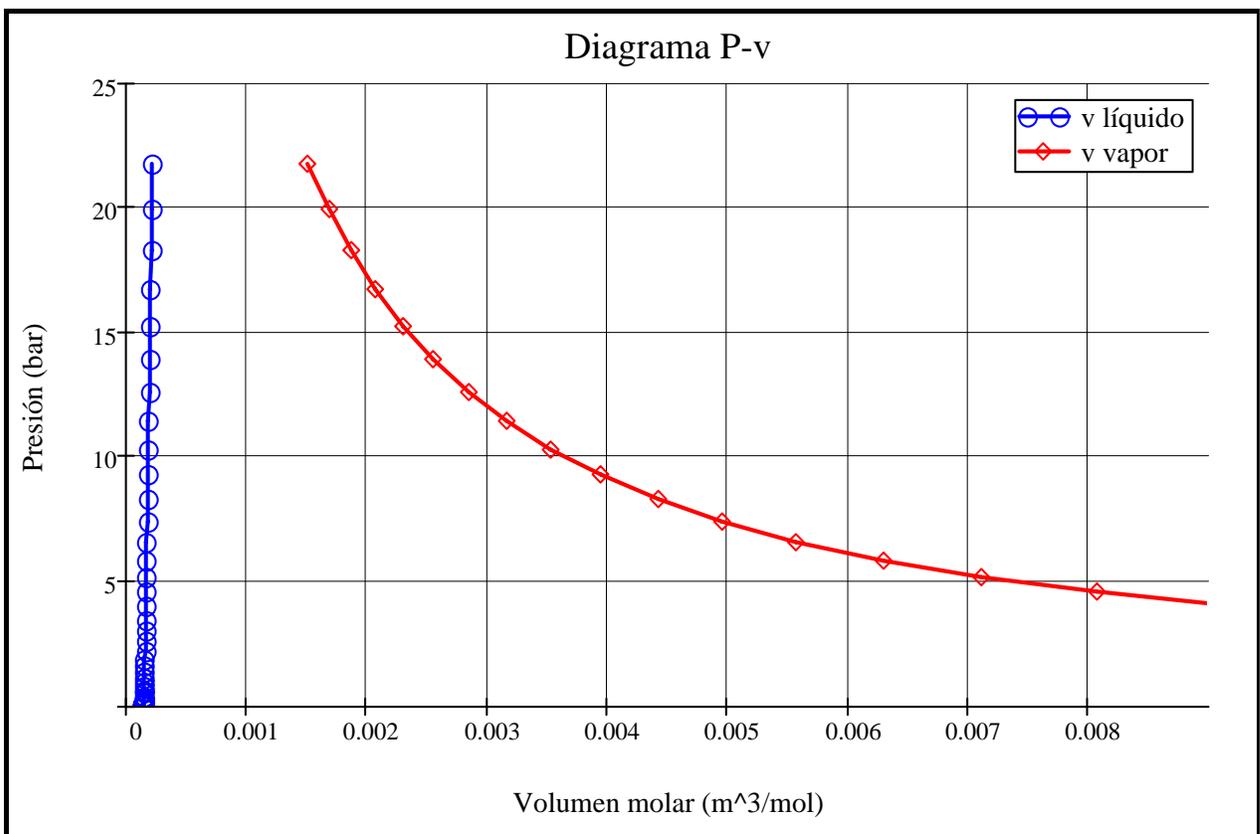
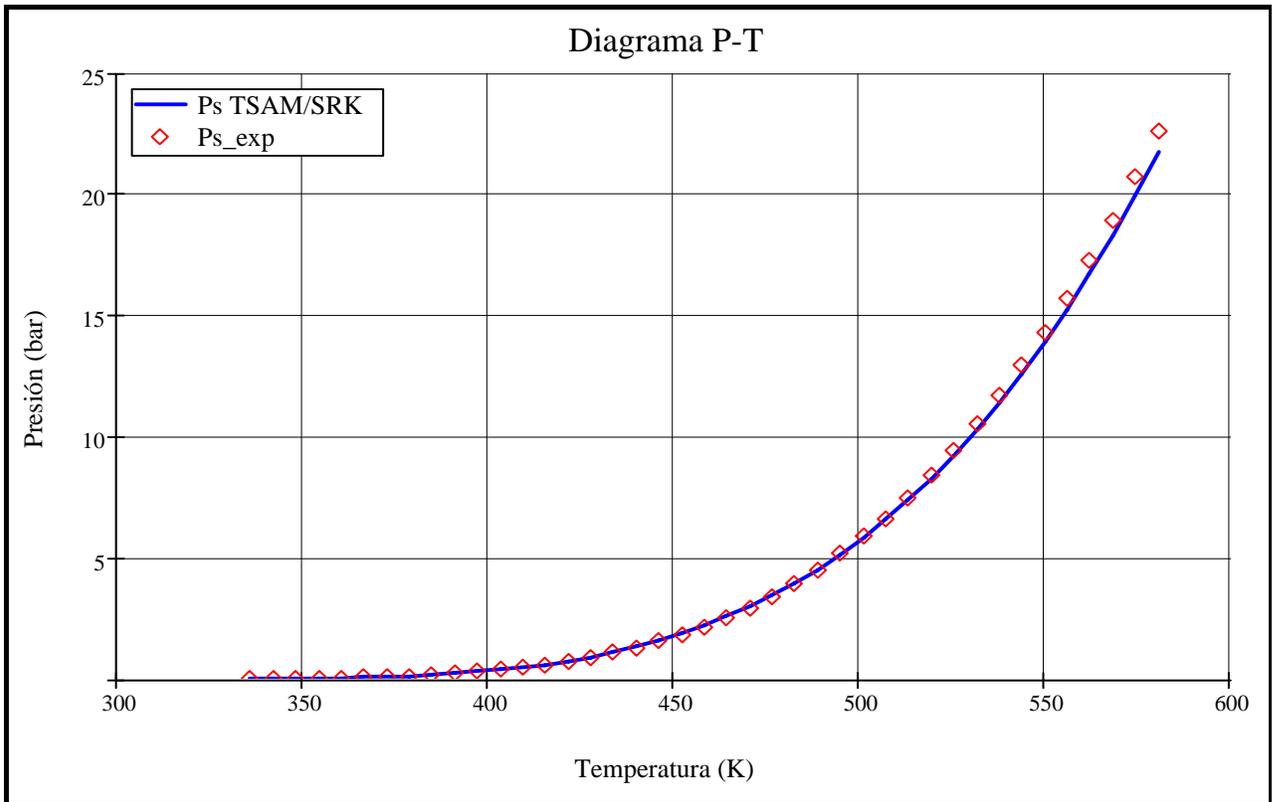
n-Propanol



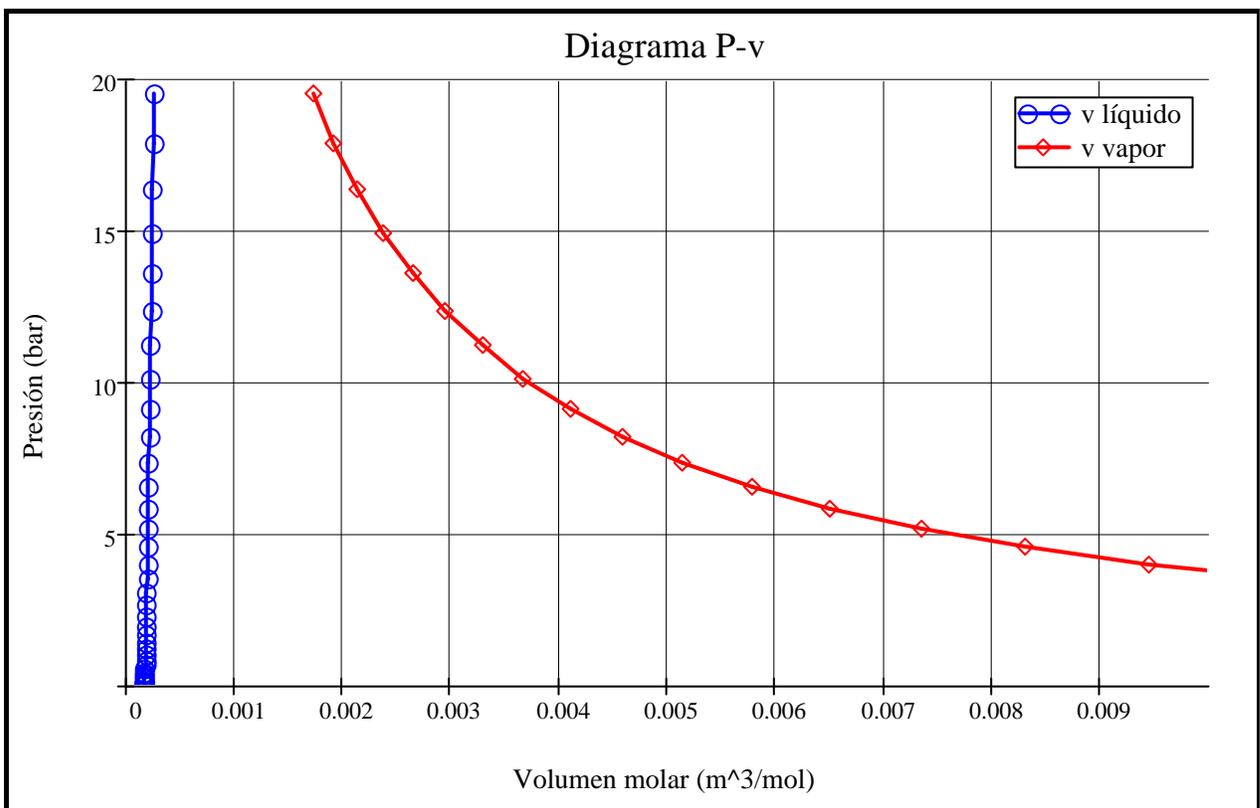
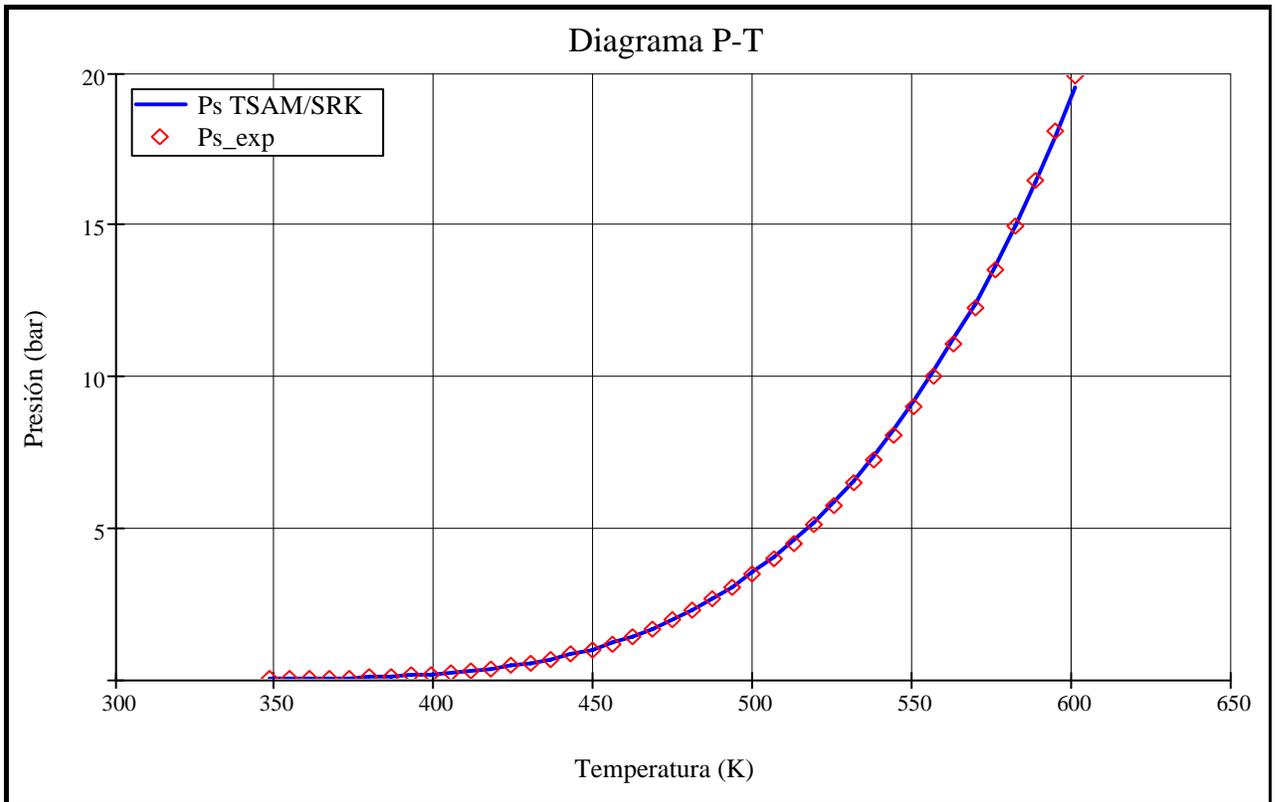
n-Pentanol



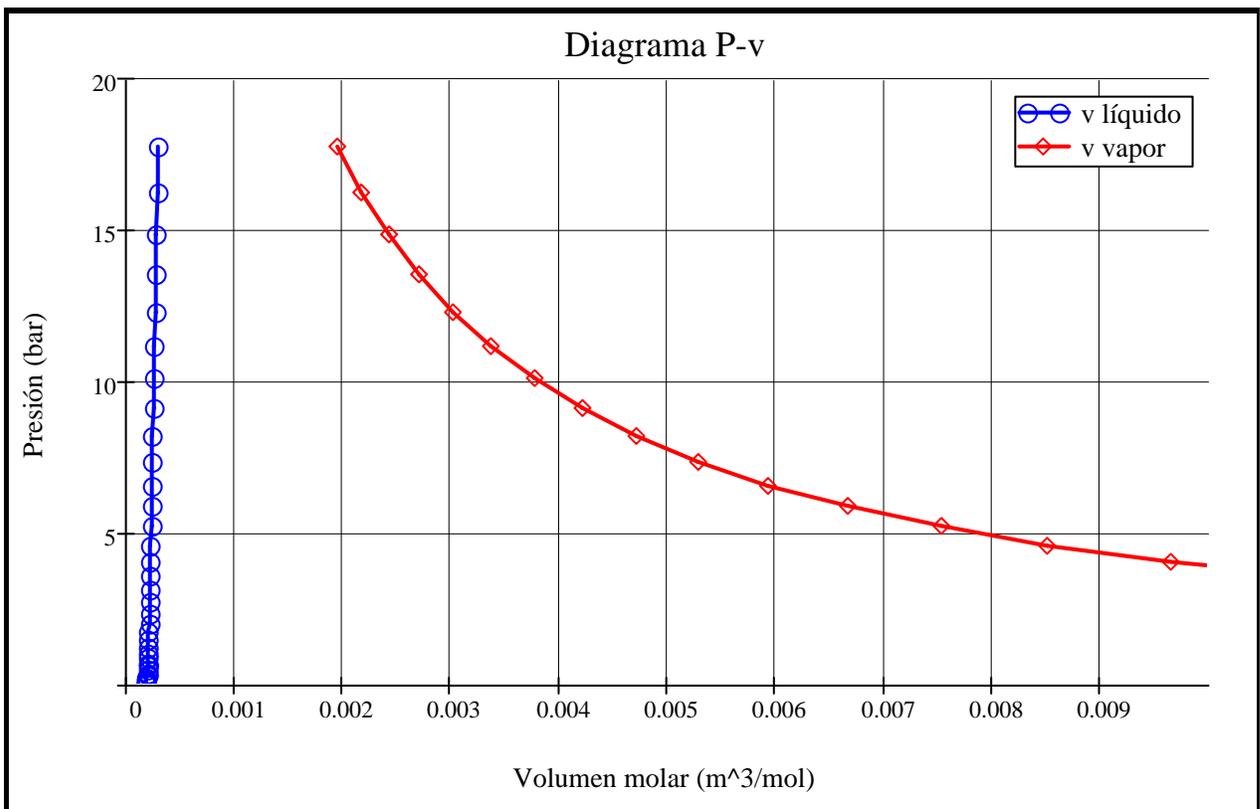
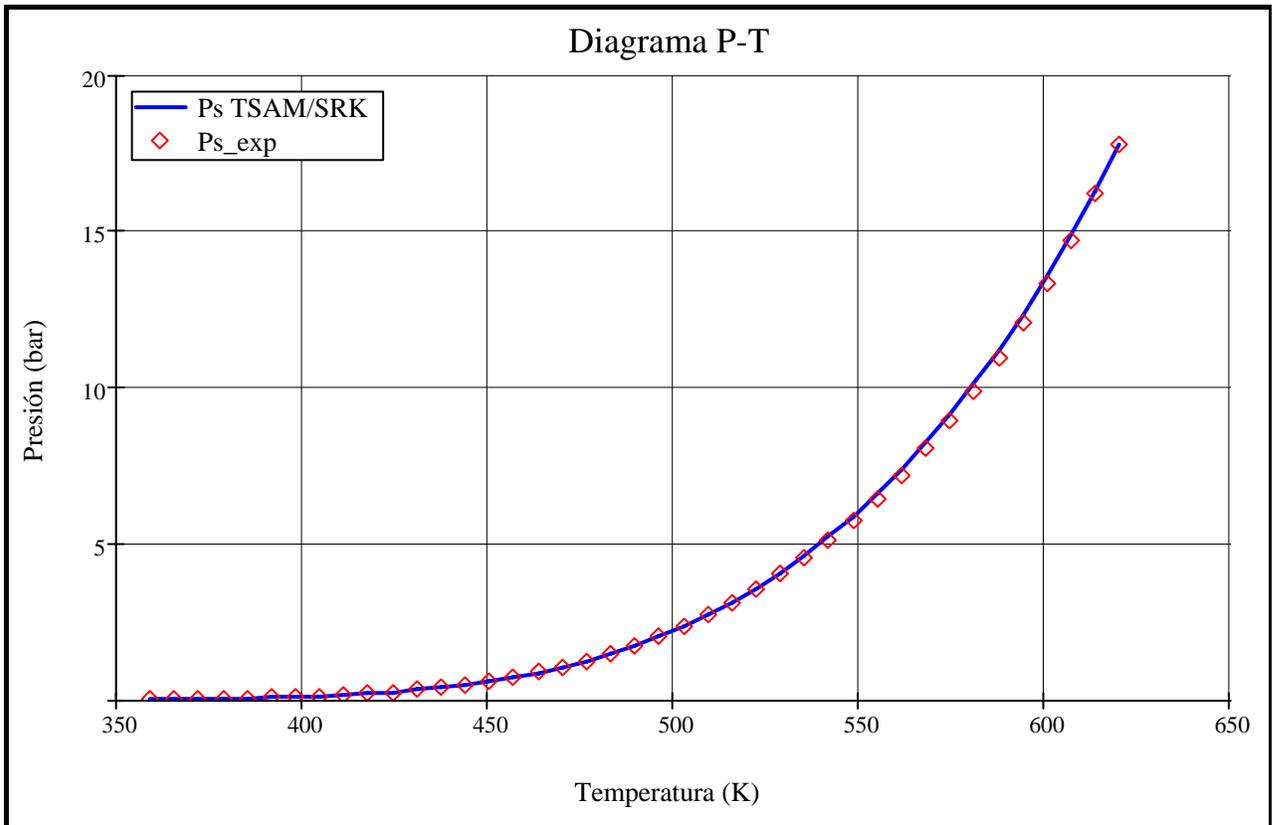
n-Hexanol



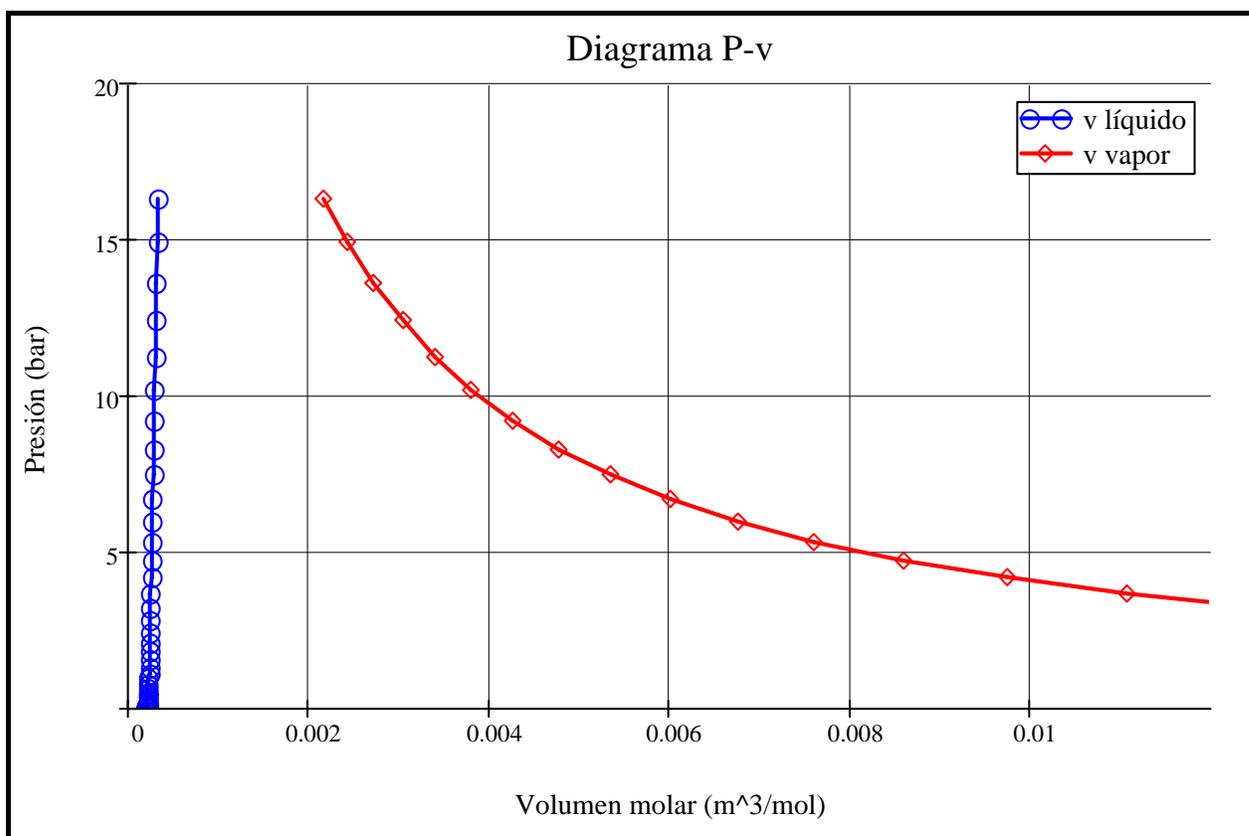
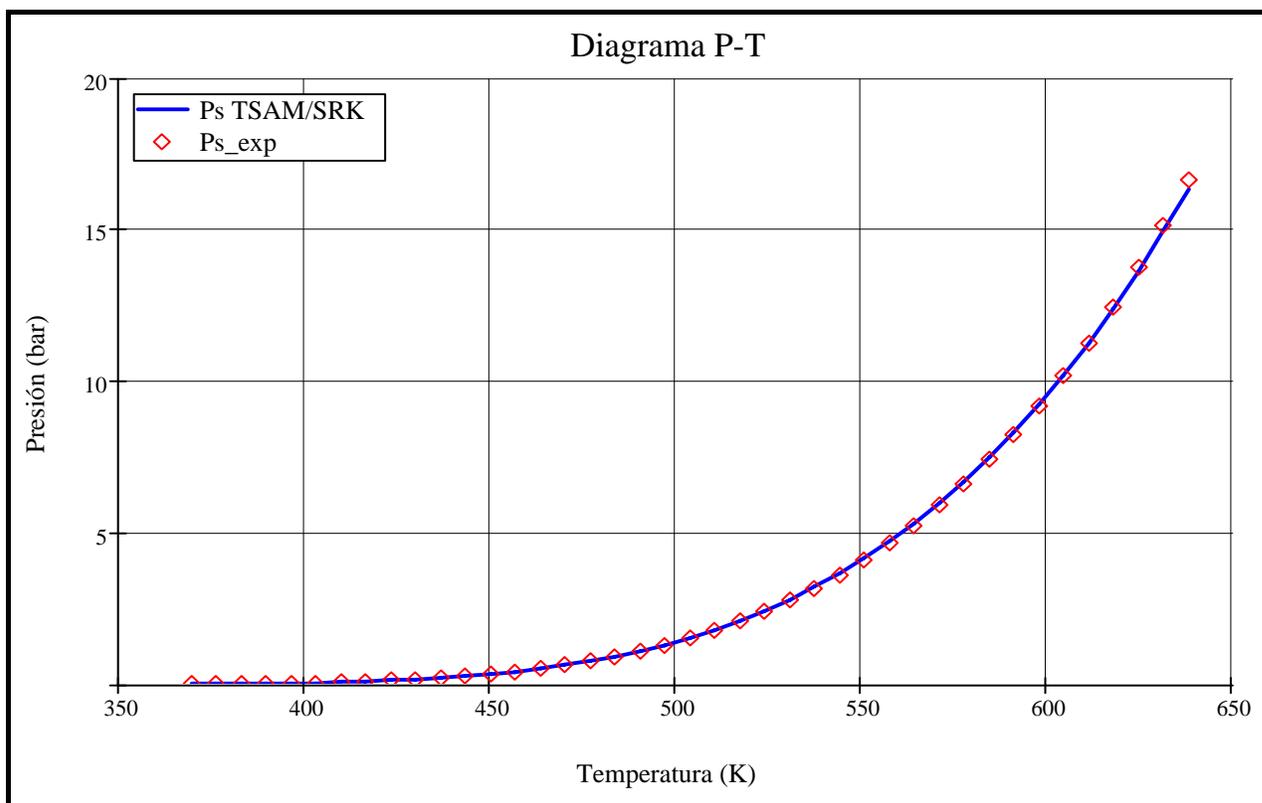
n-Heptanol



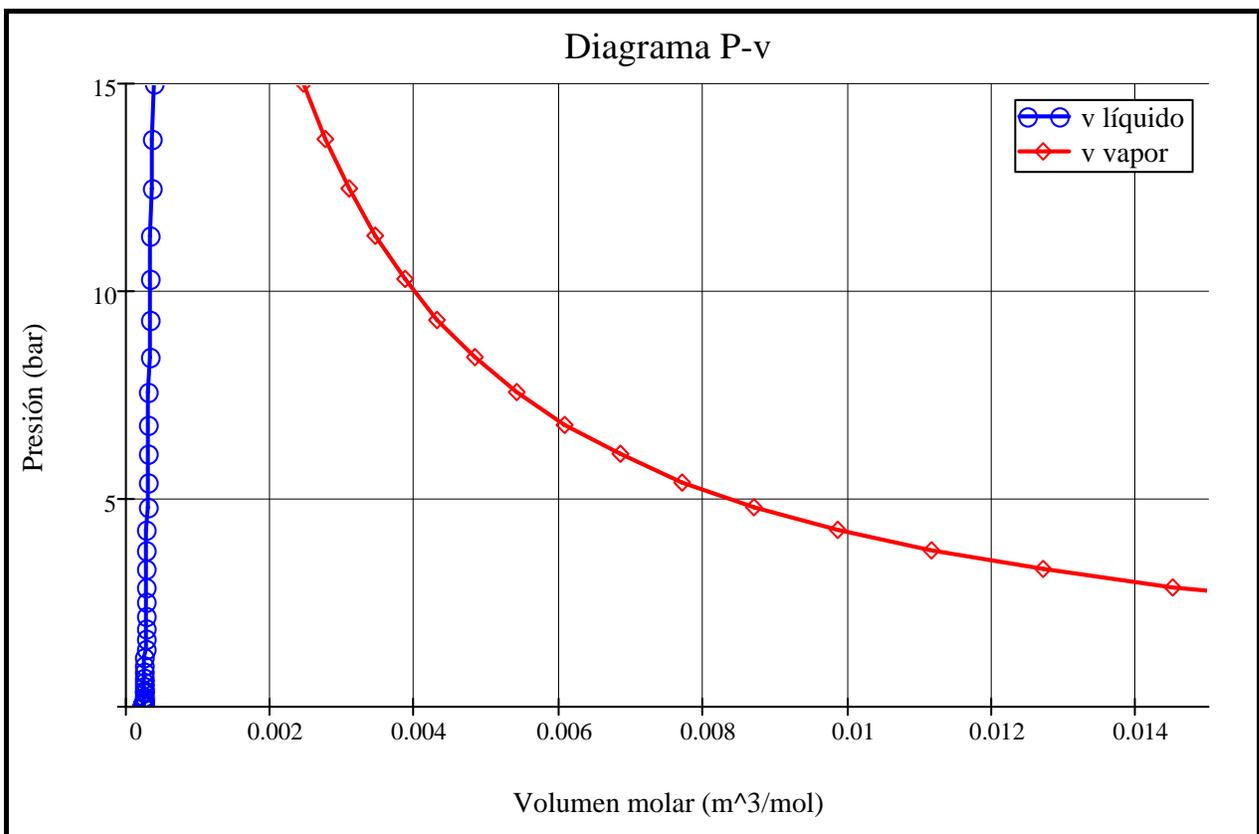
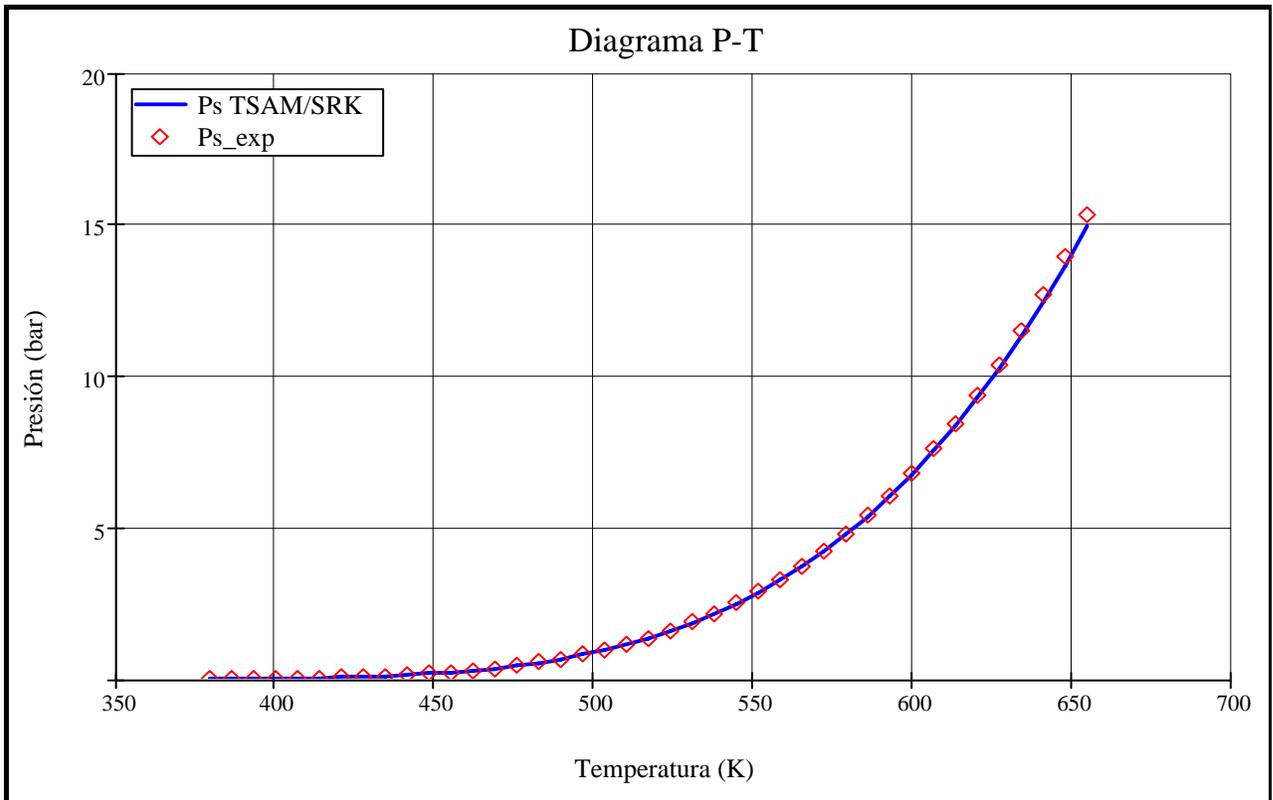
n-Octanol



n-Nonanol



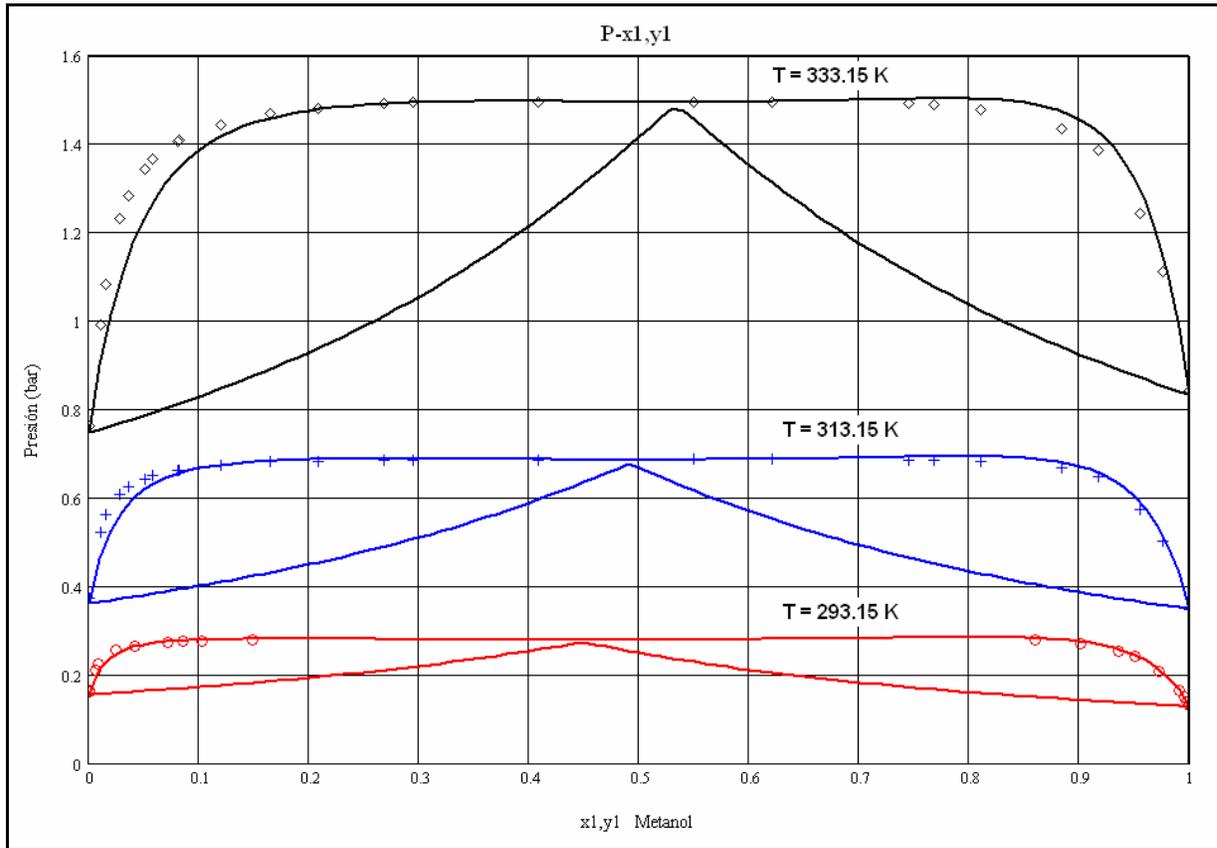
n-Decanol



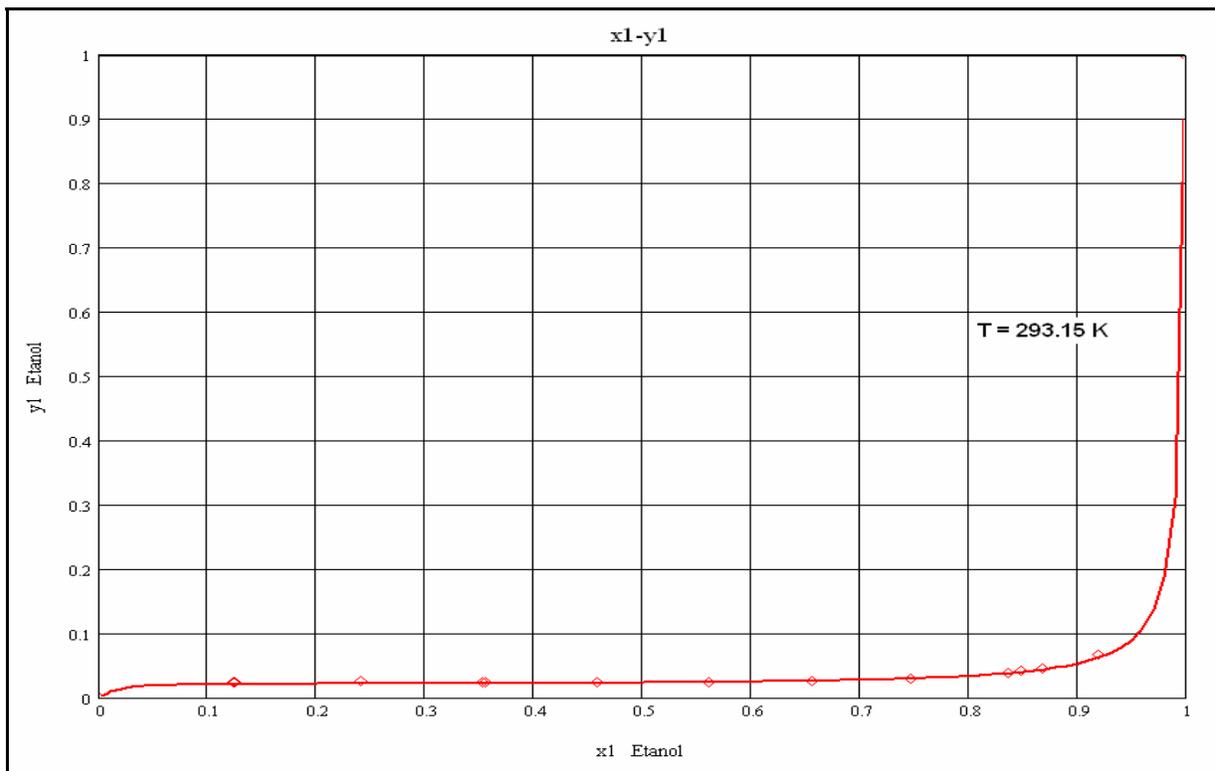
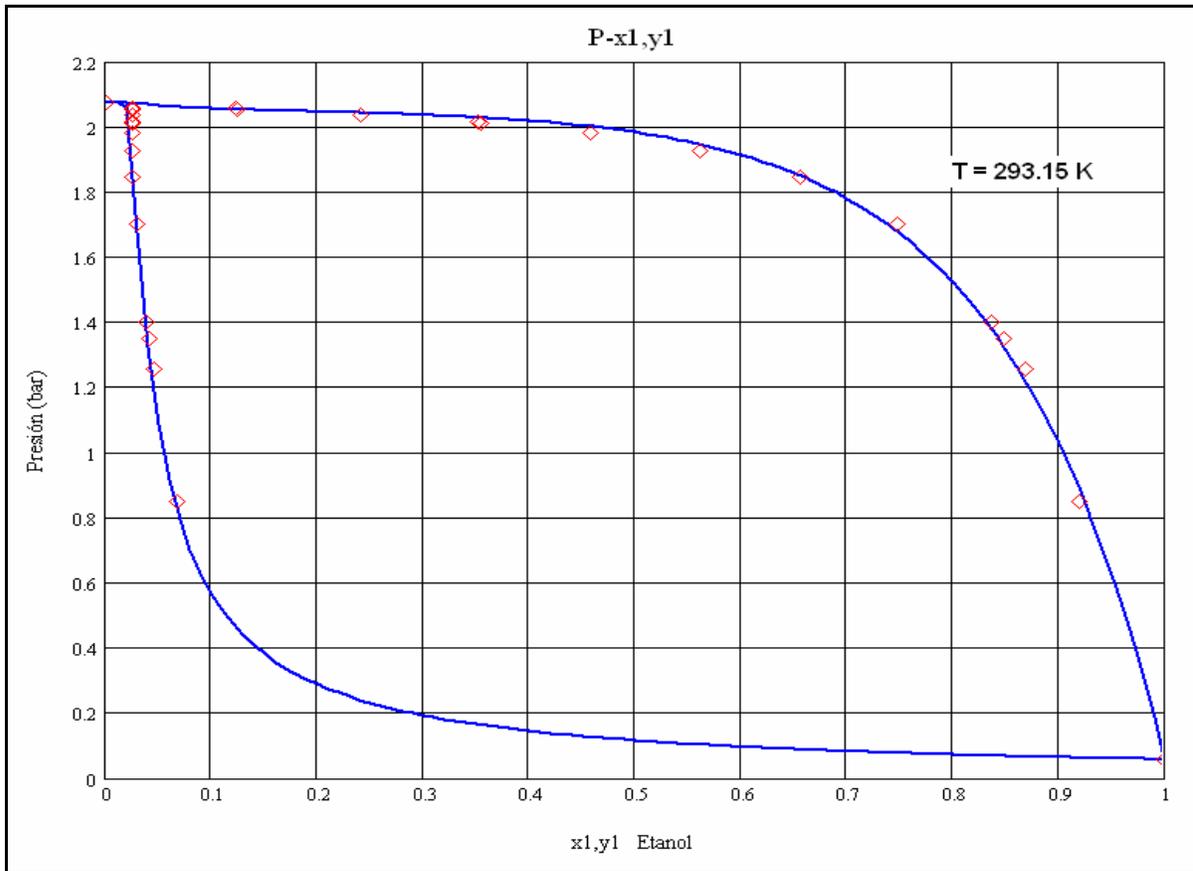
APÉNDICE B2

**Diagramas P-x,y, T-x,y y x-y.
Sistemas (1)n-Alcohol-(2)Alcano.**

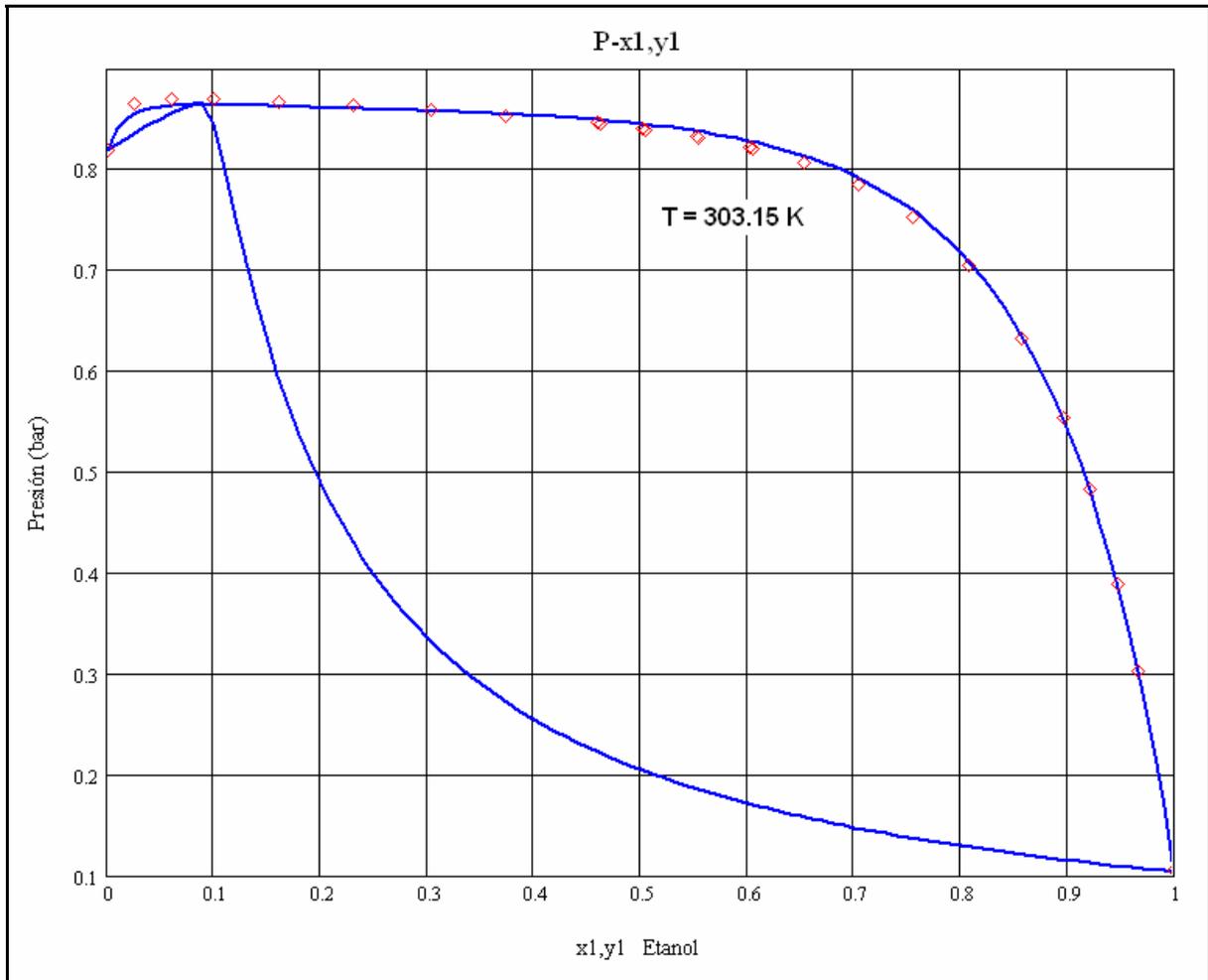
Metanol-Hexano



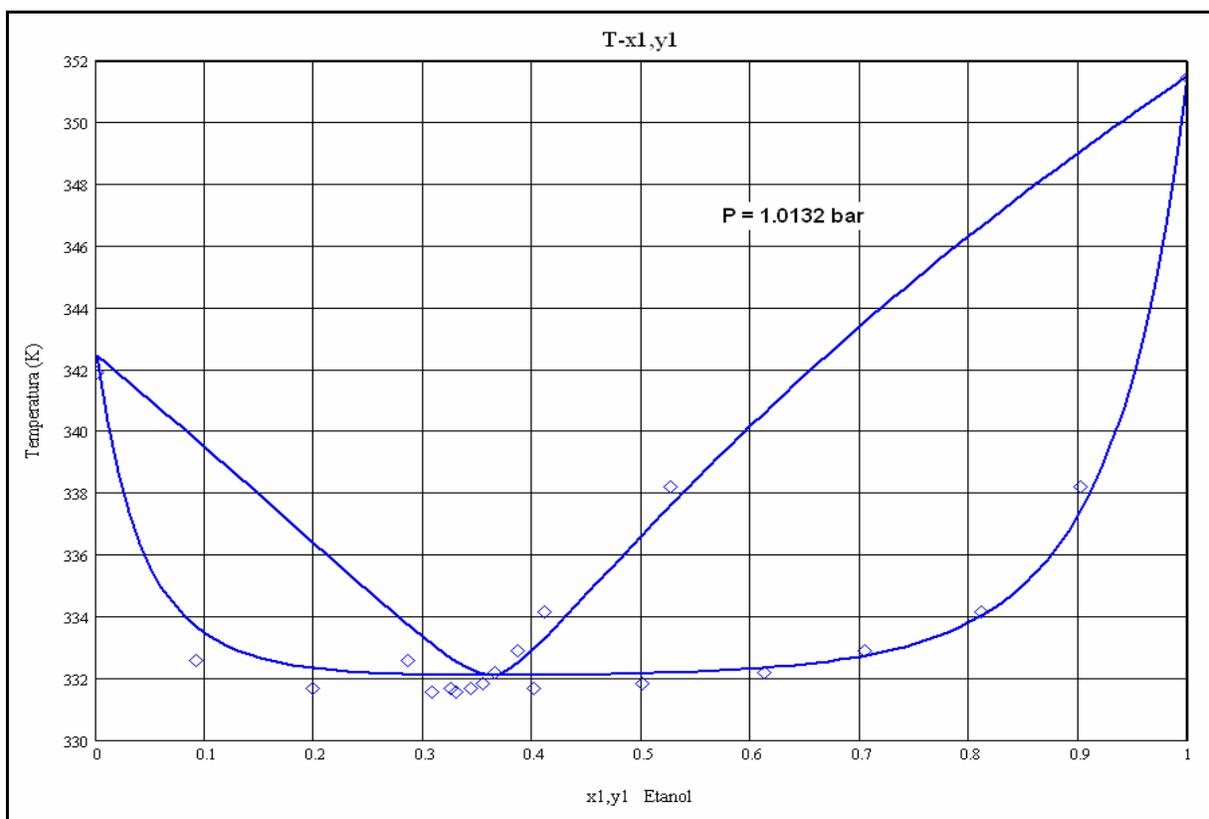
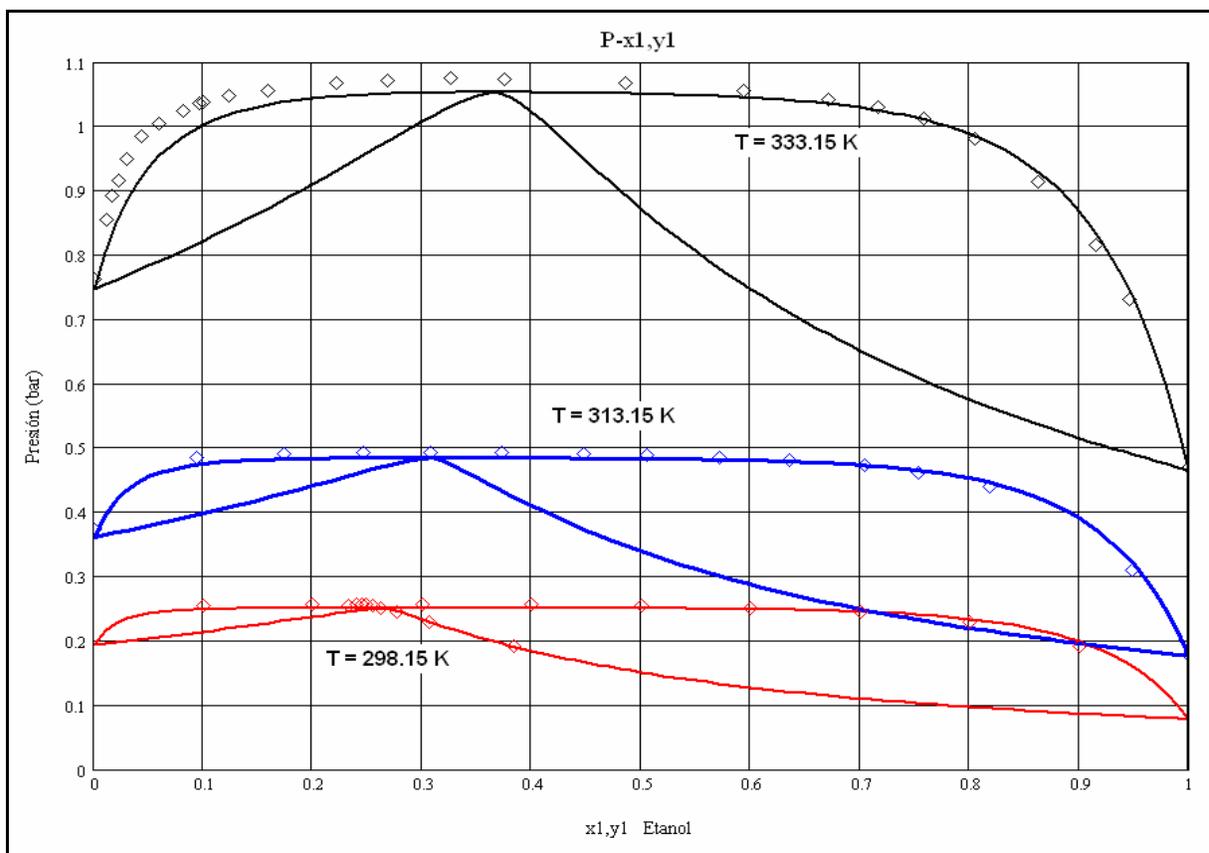
Etanol-Butano

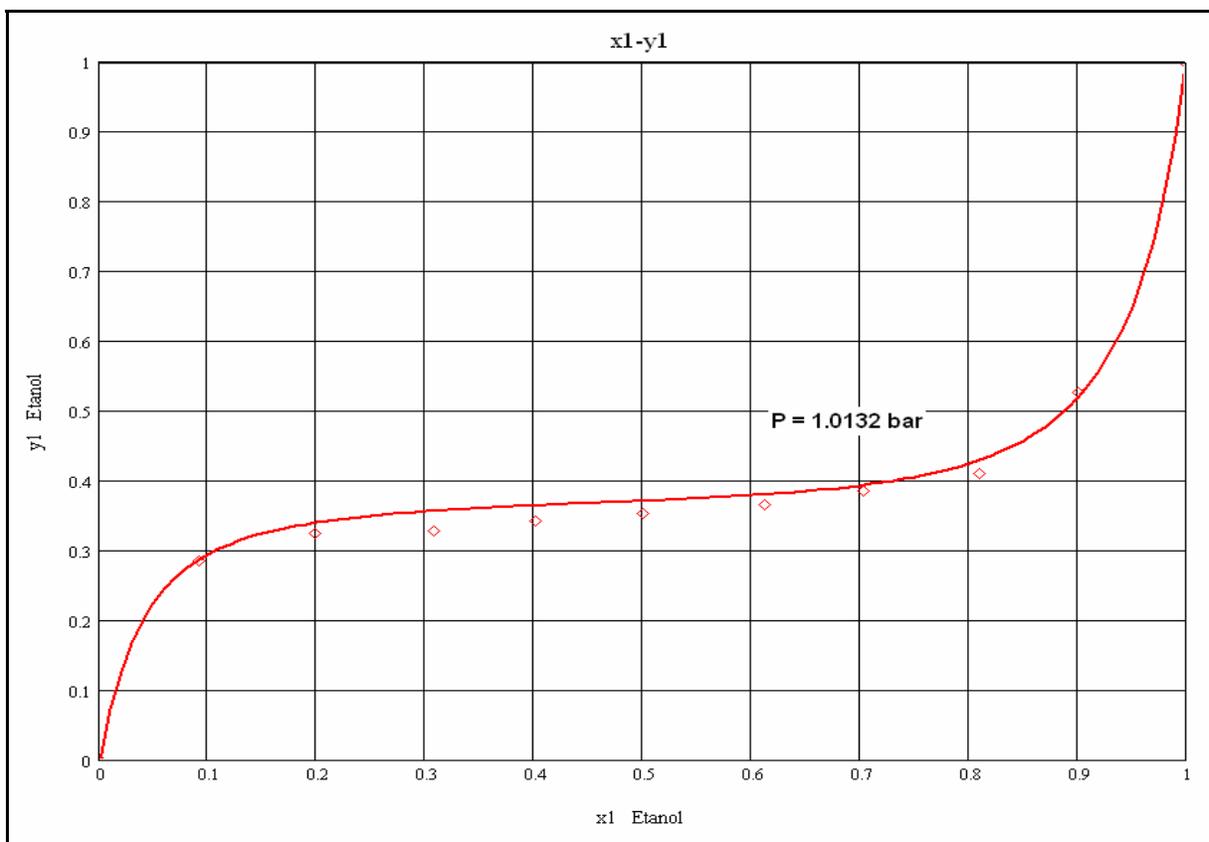
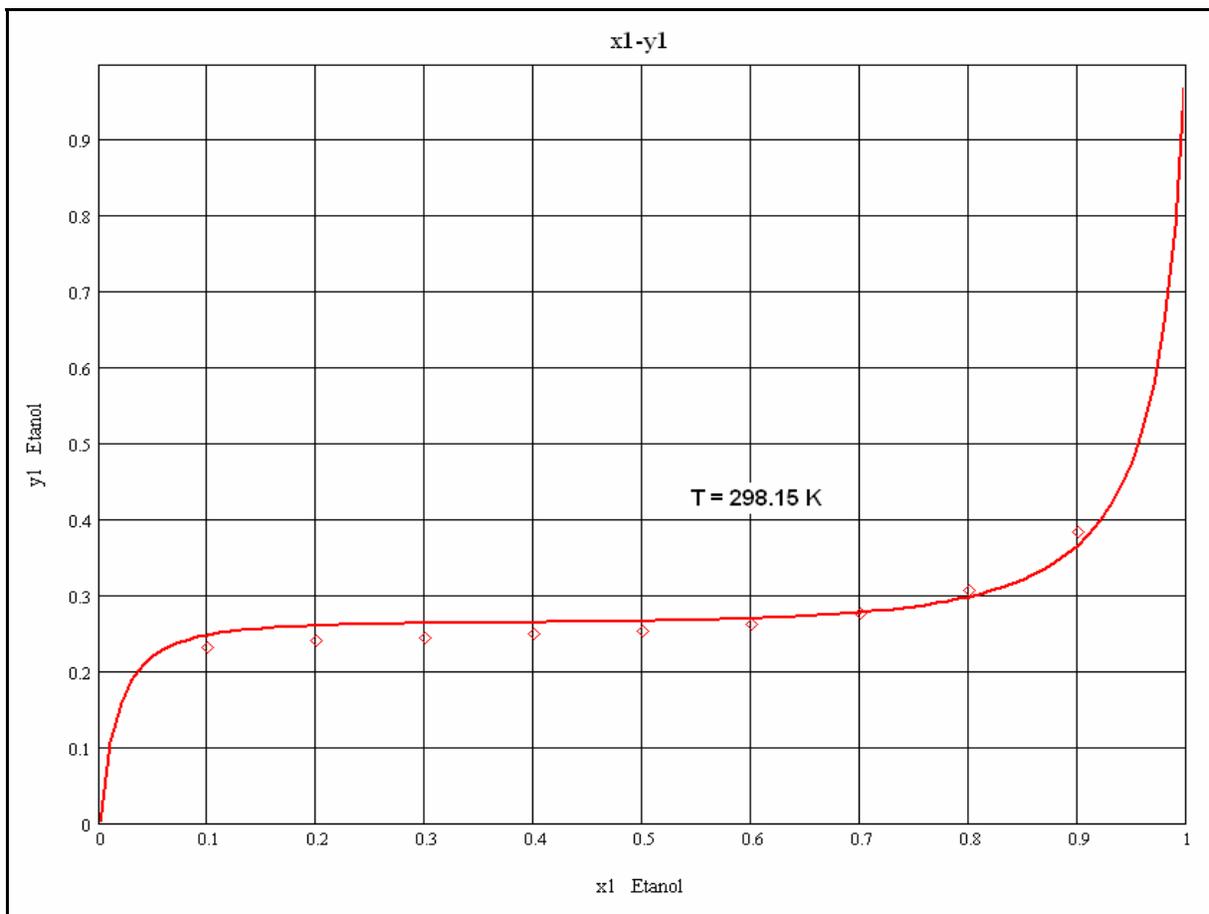


Etanol-Pentano

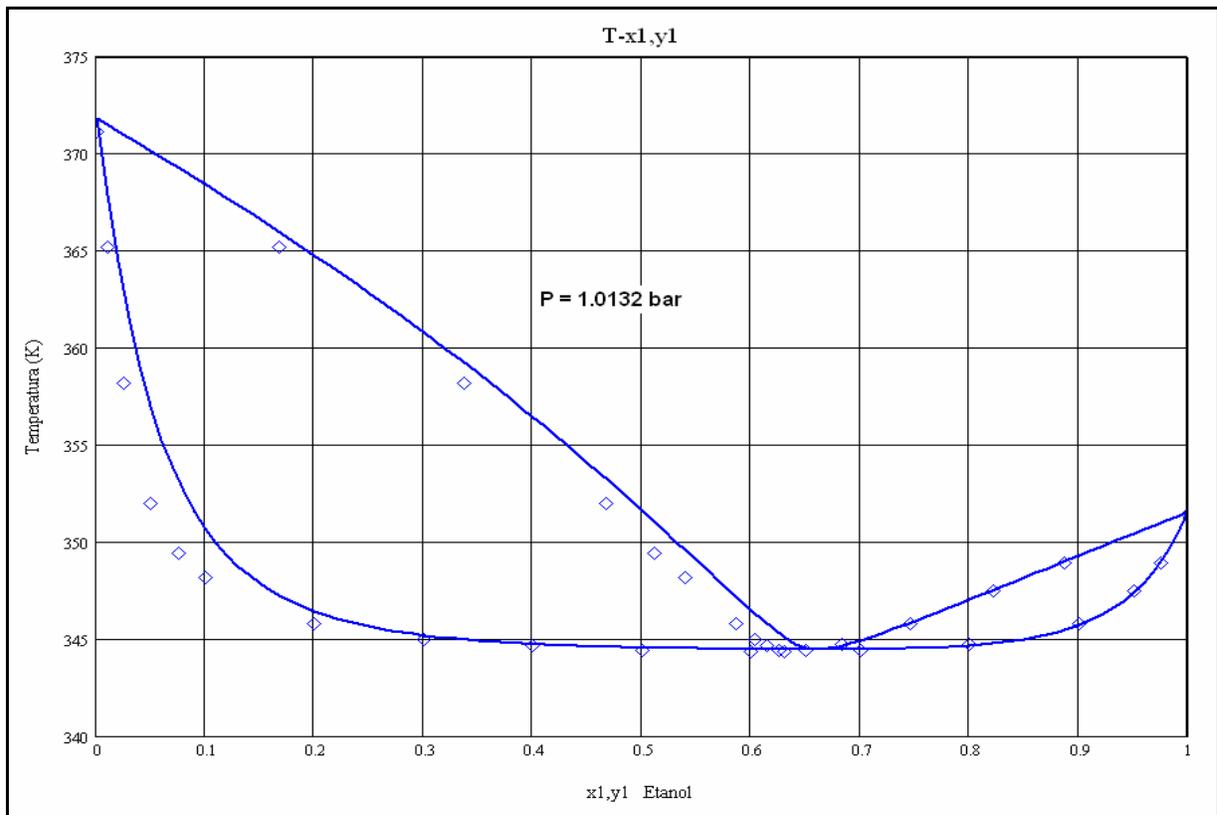
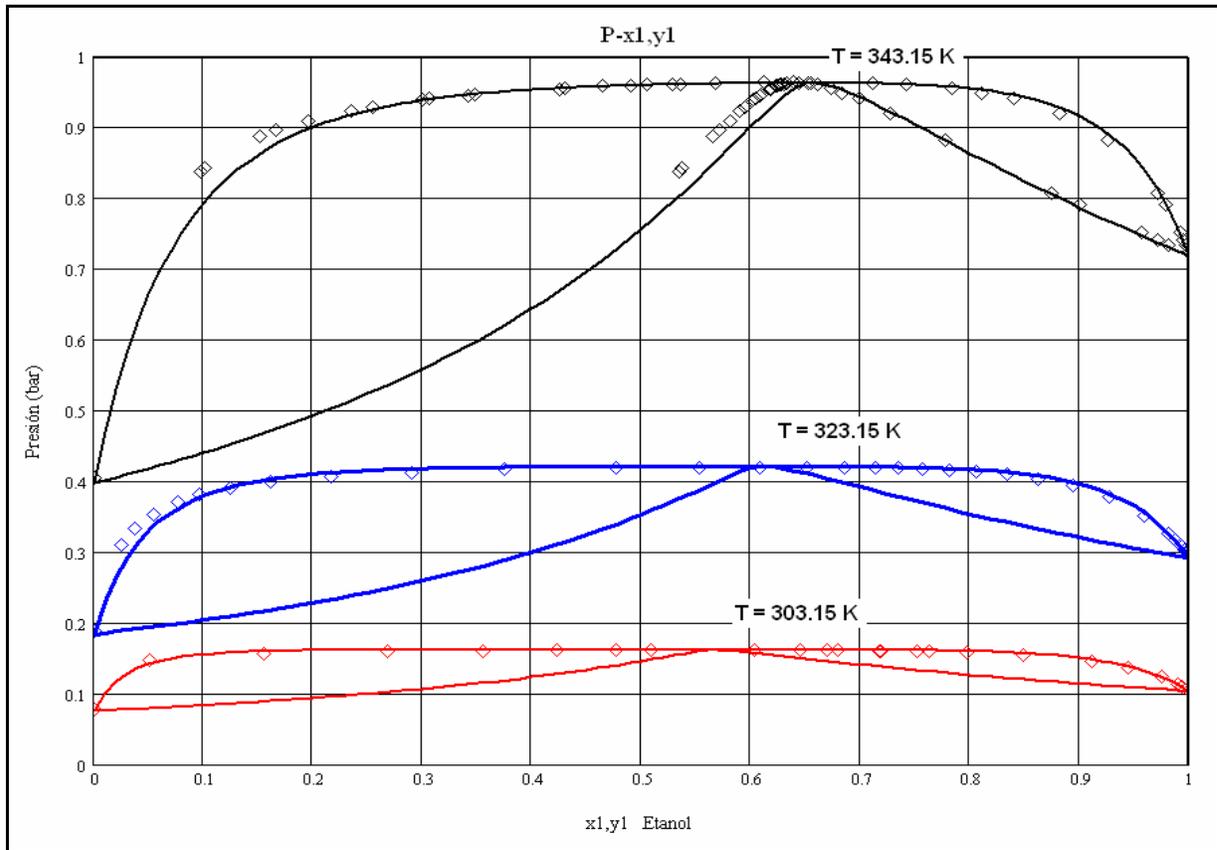


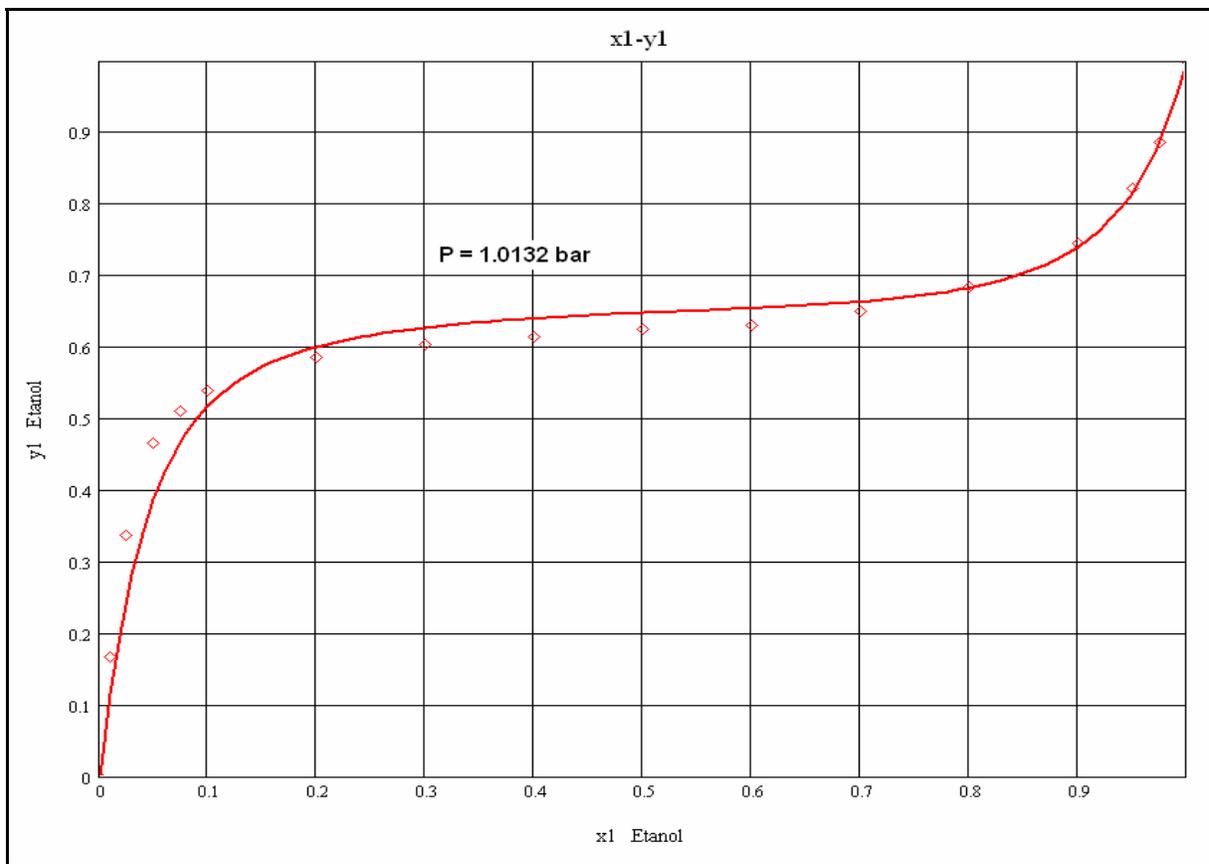
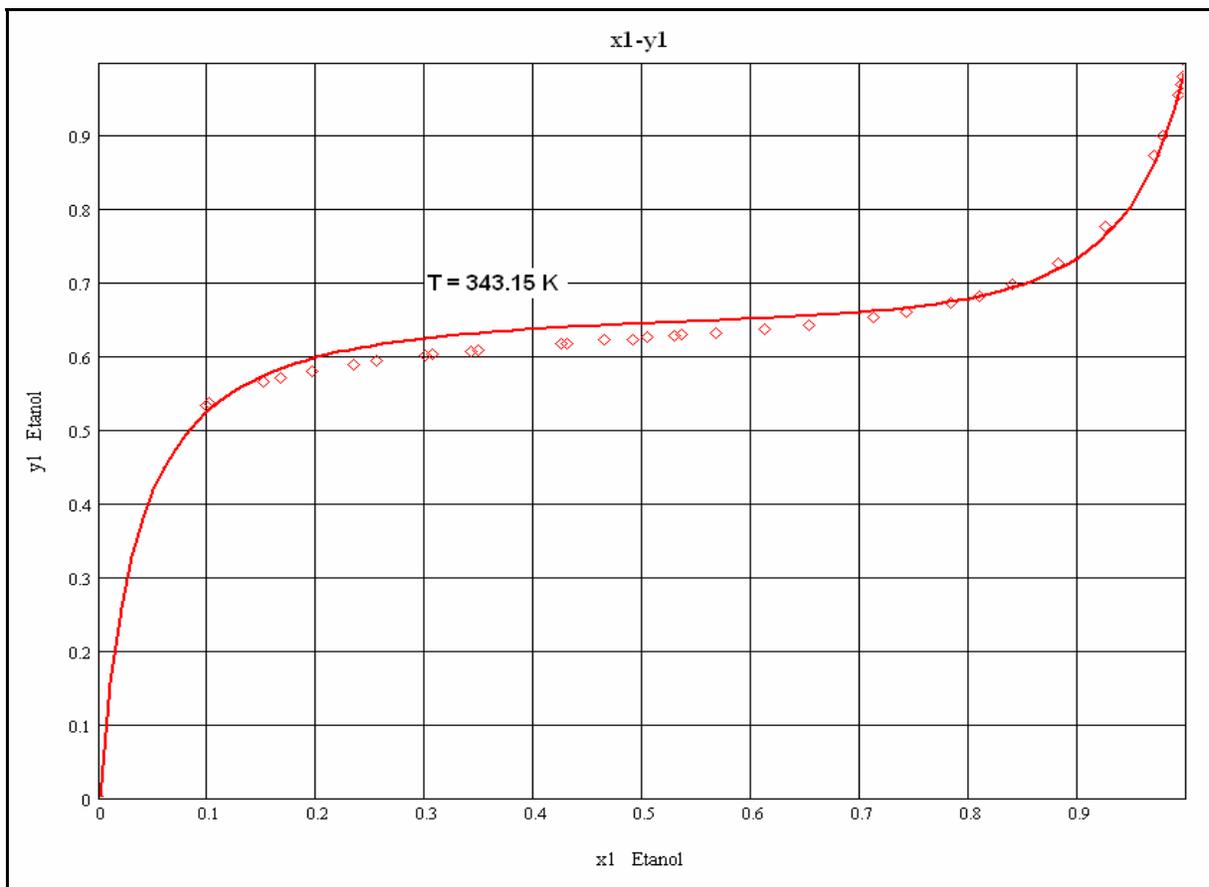
Etanol-Hexano



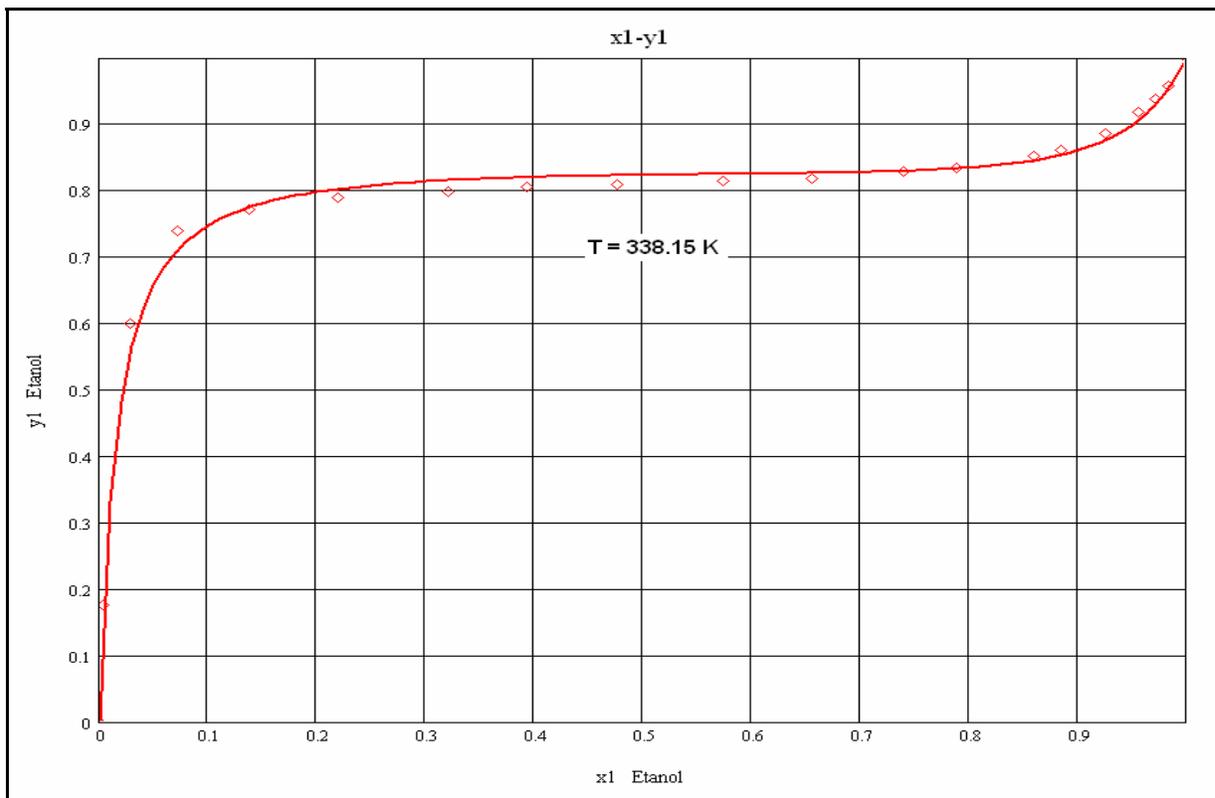
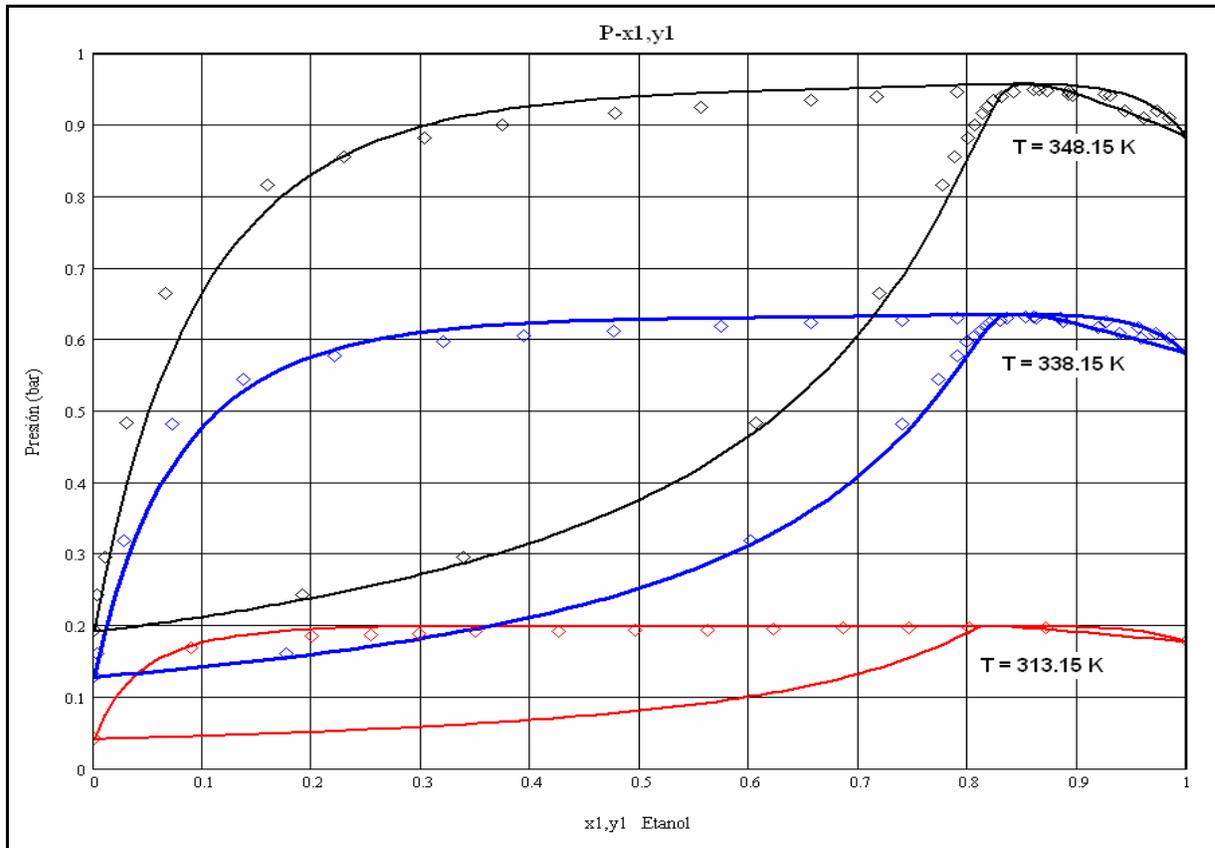


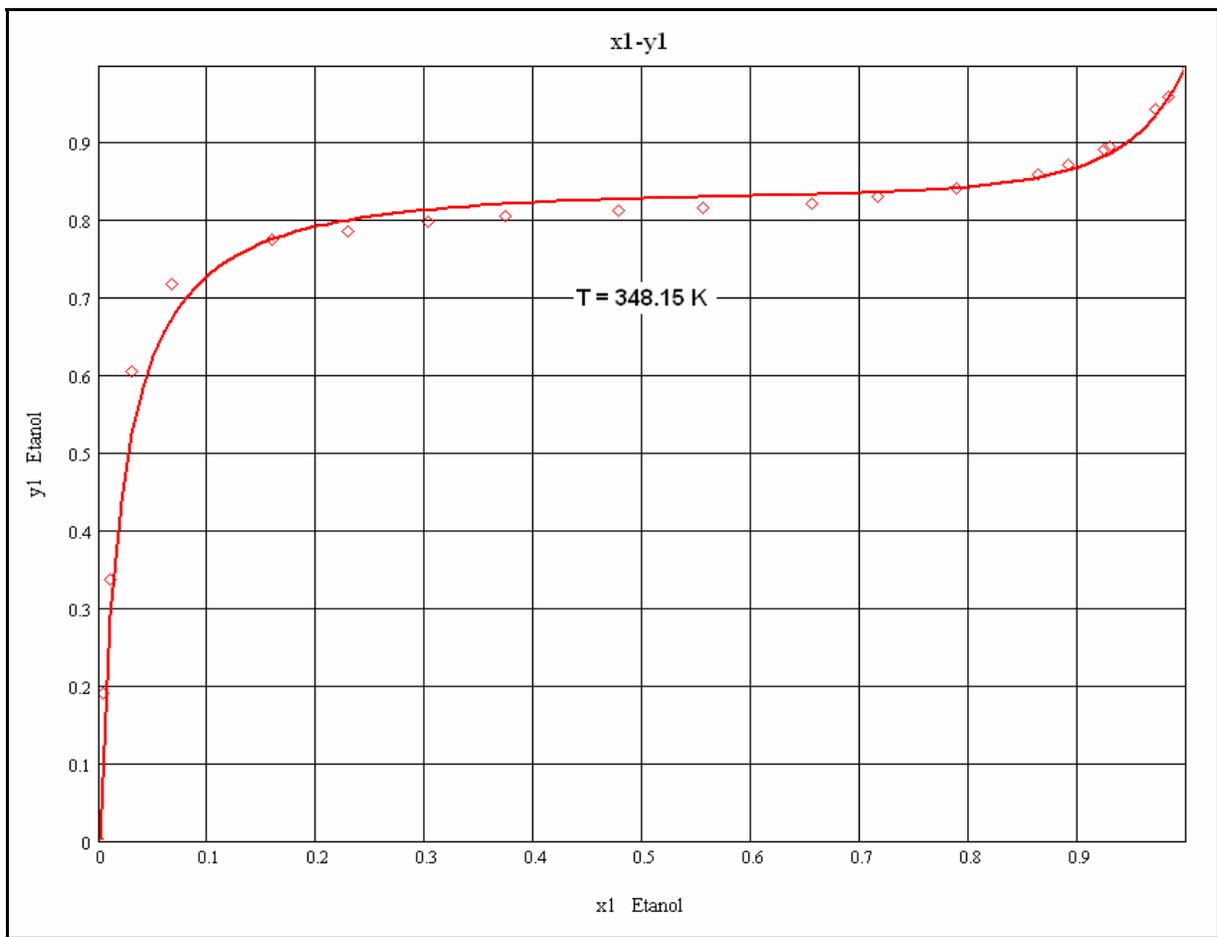
Etanol-Heptano



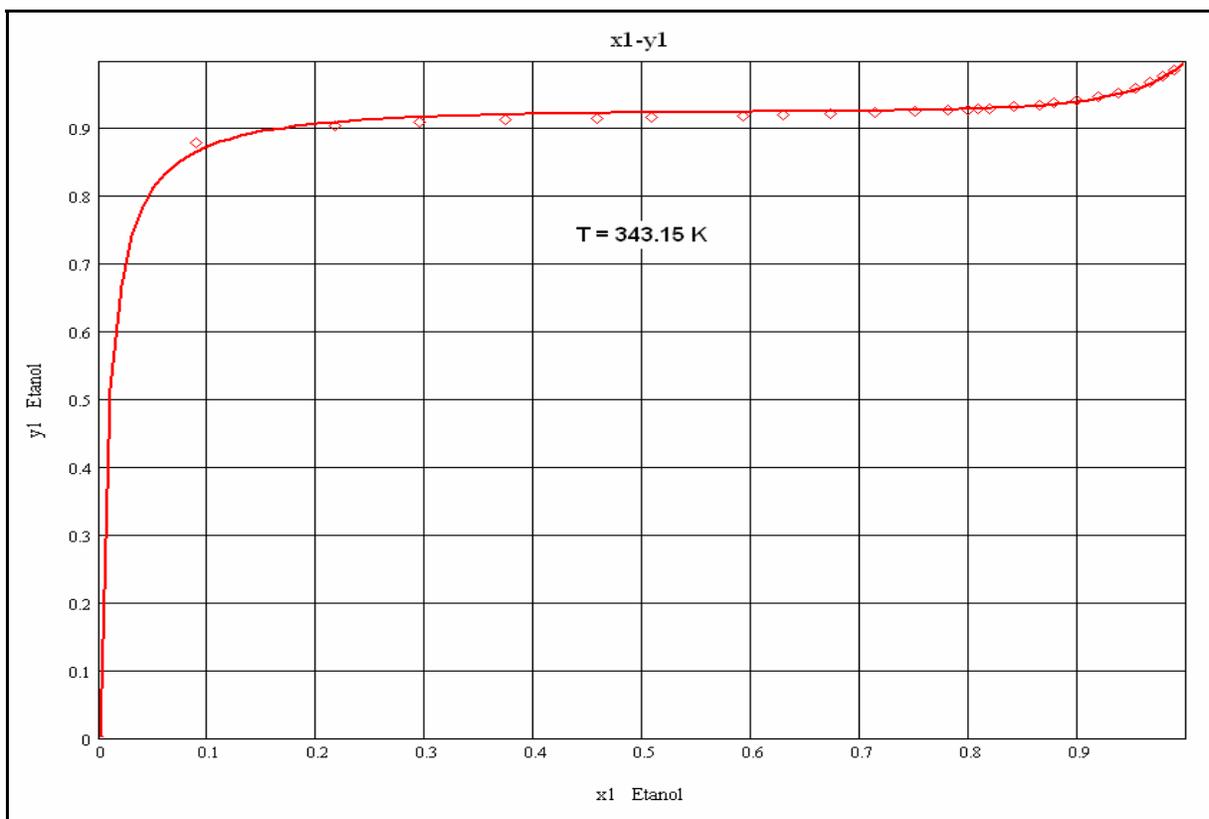
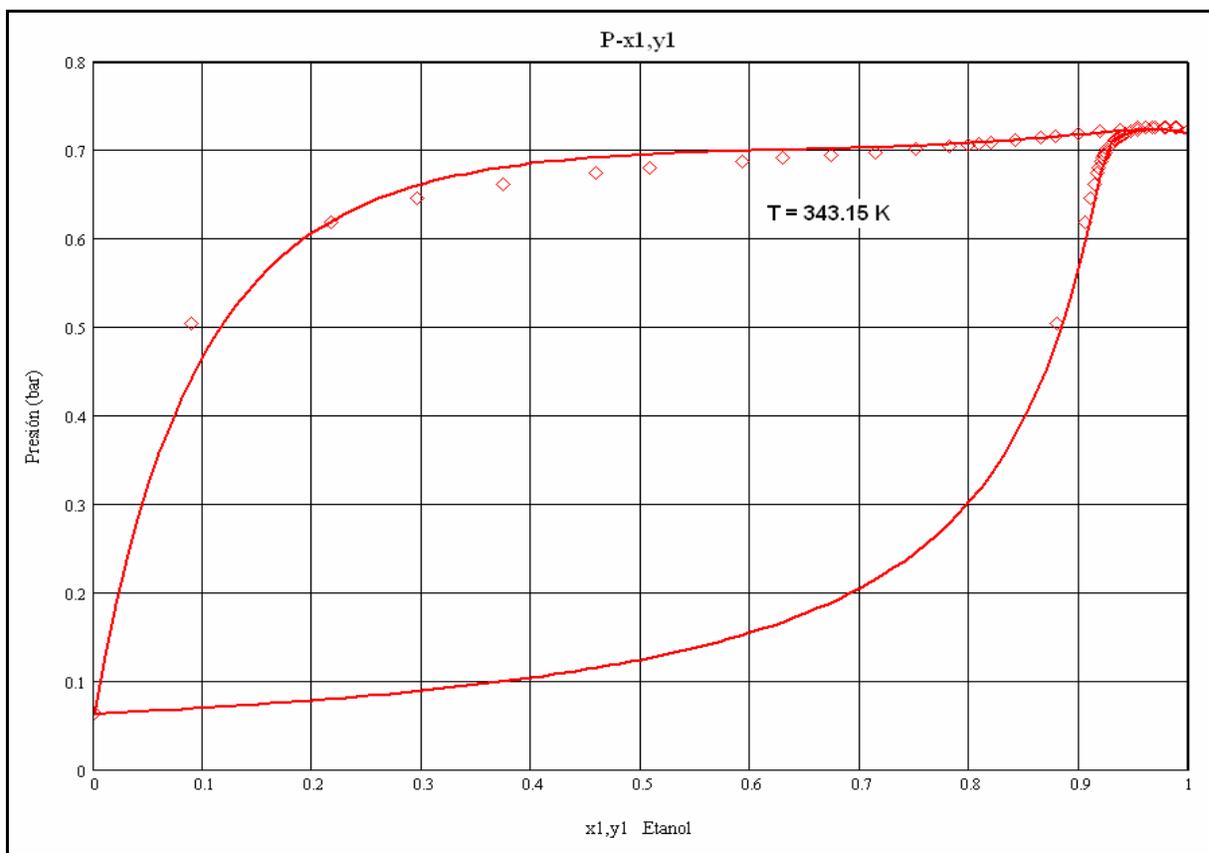


Etanol-Octano

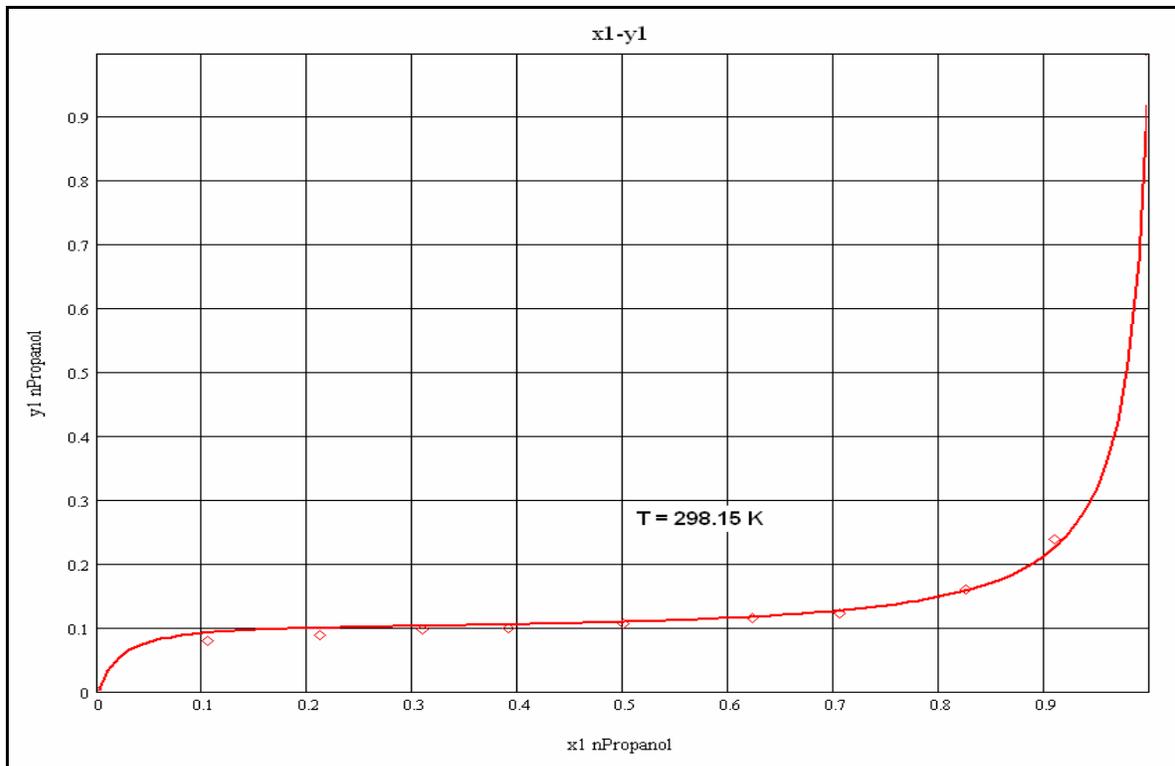
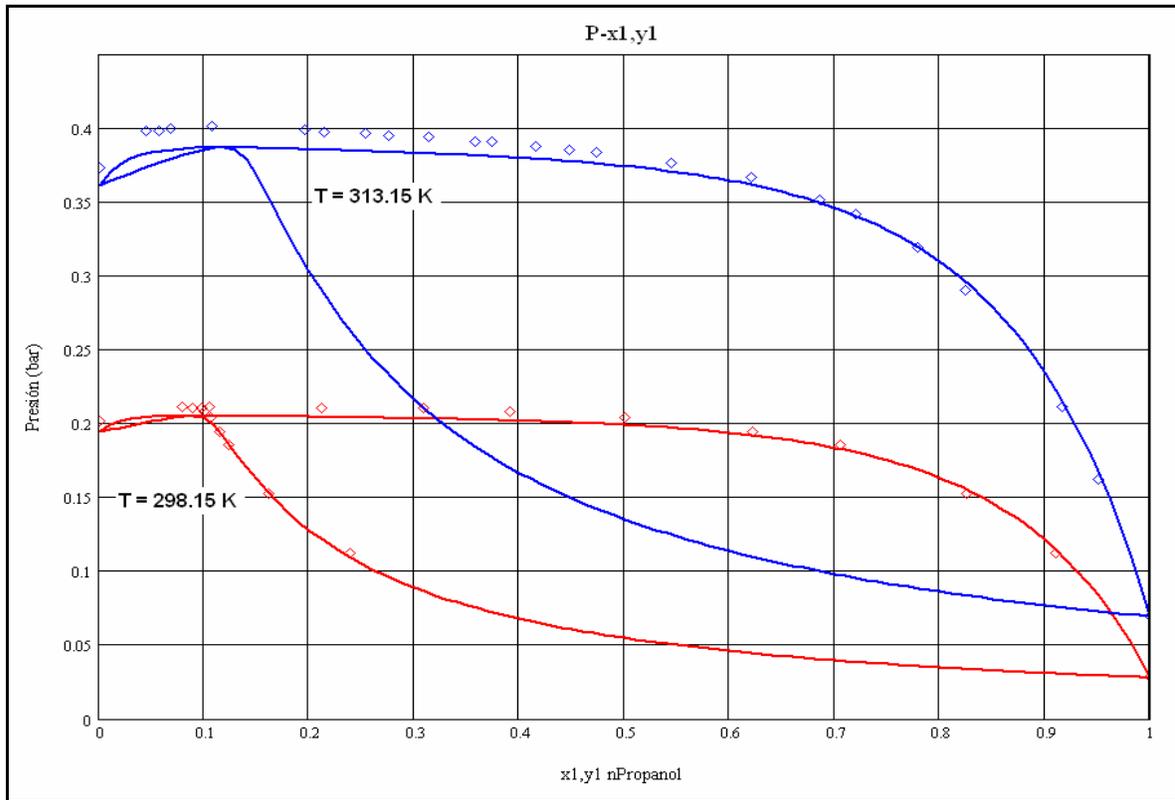




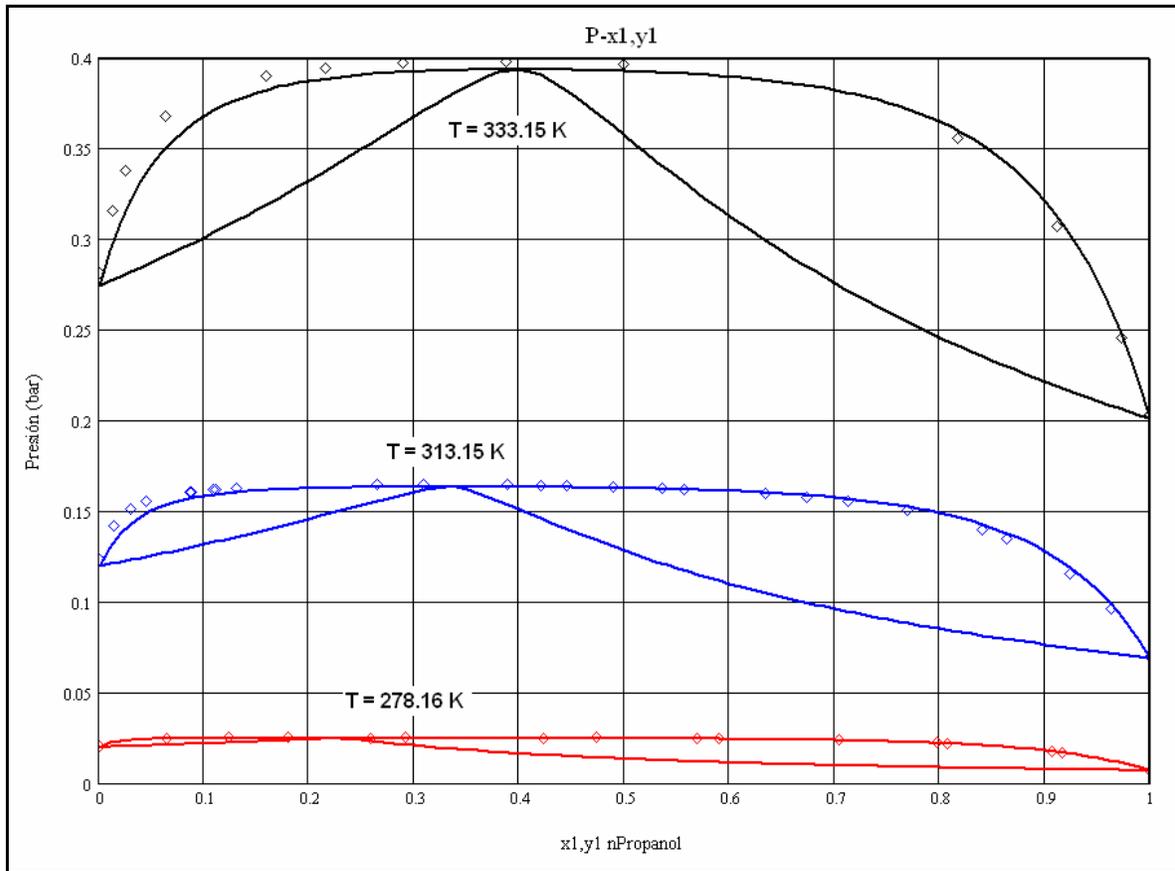
Etanol-Nonano



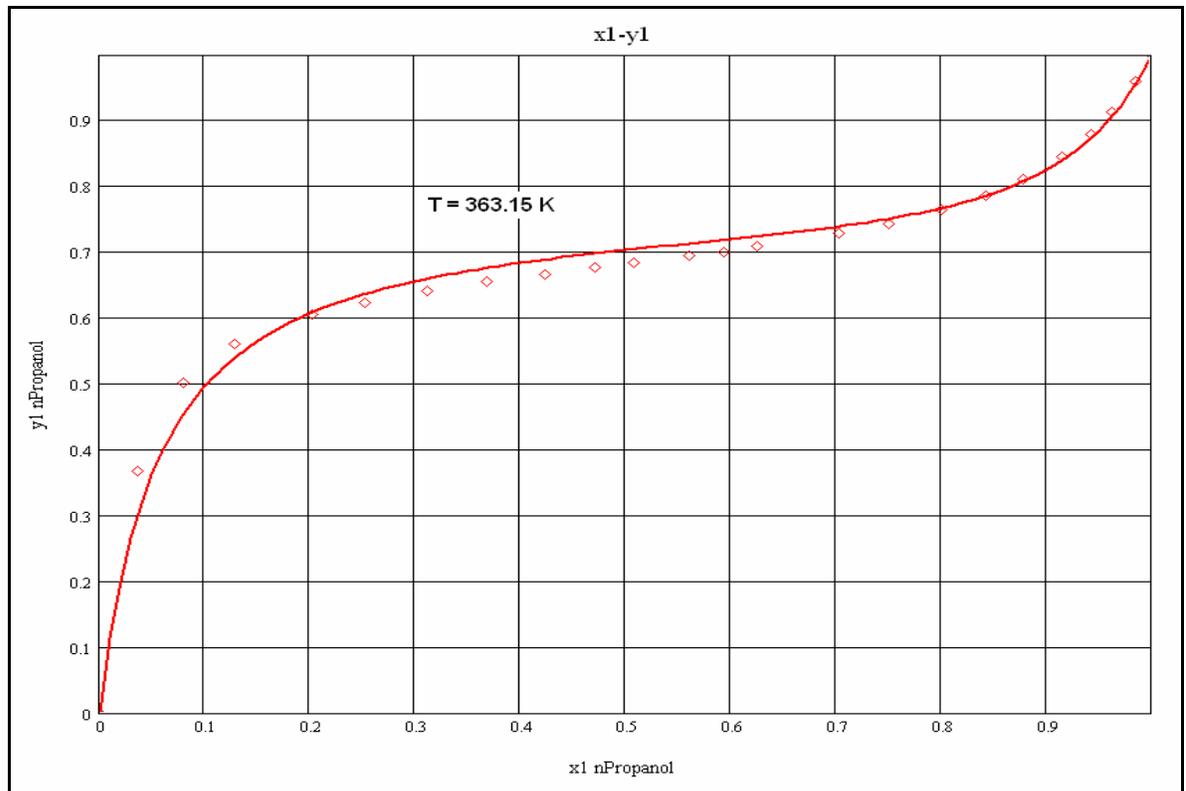
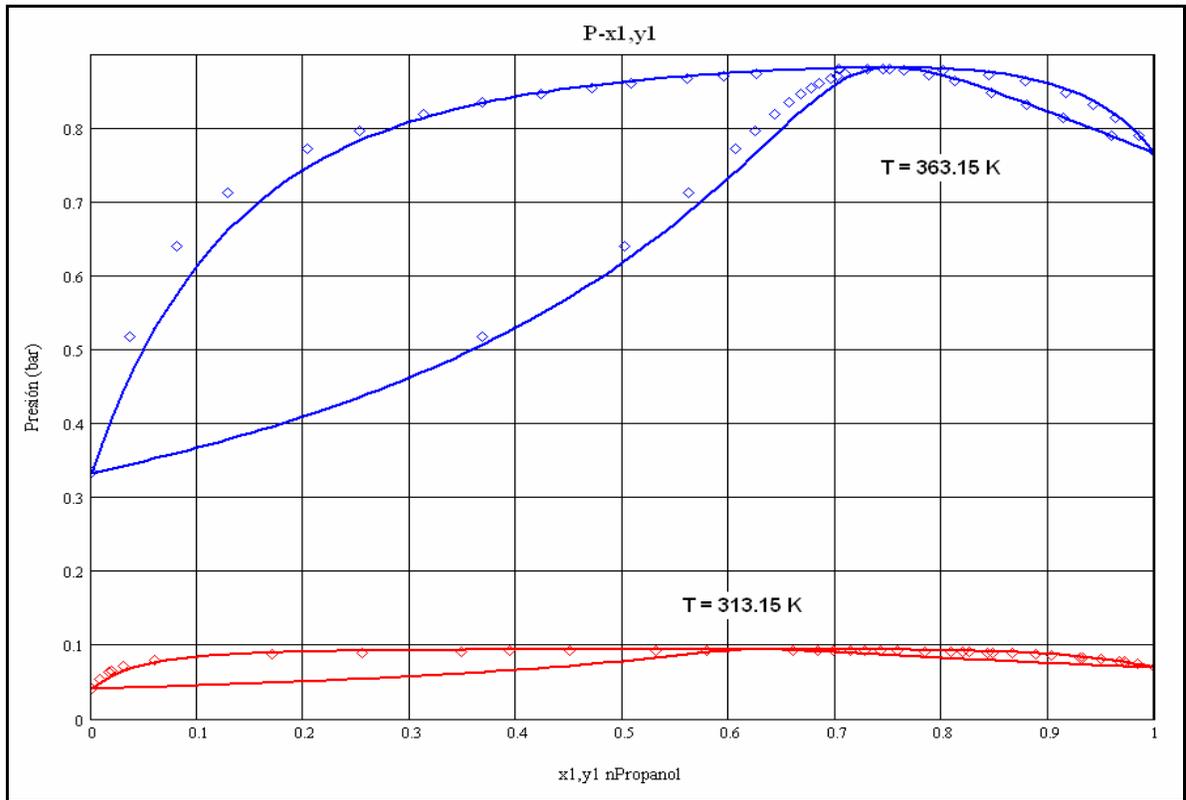
n-Propanol-Hexano



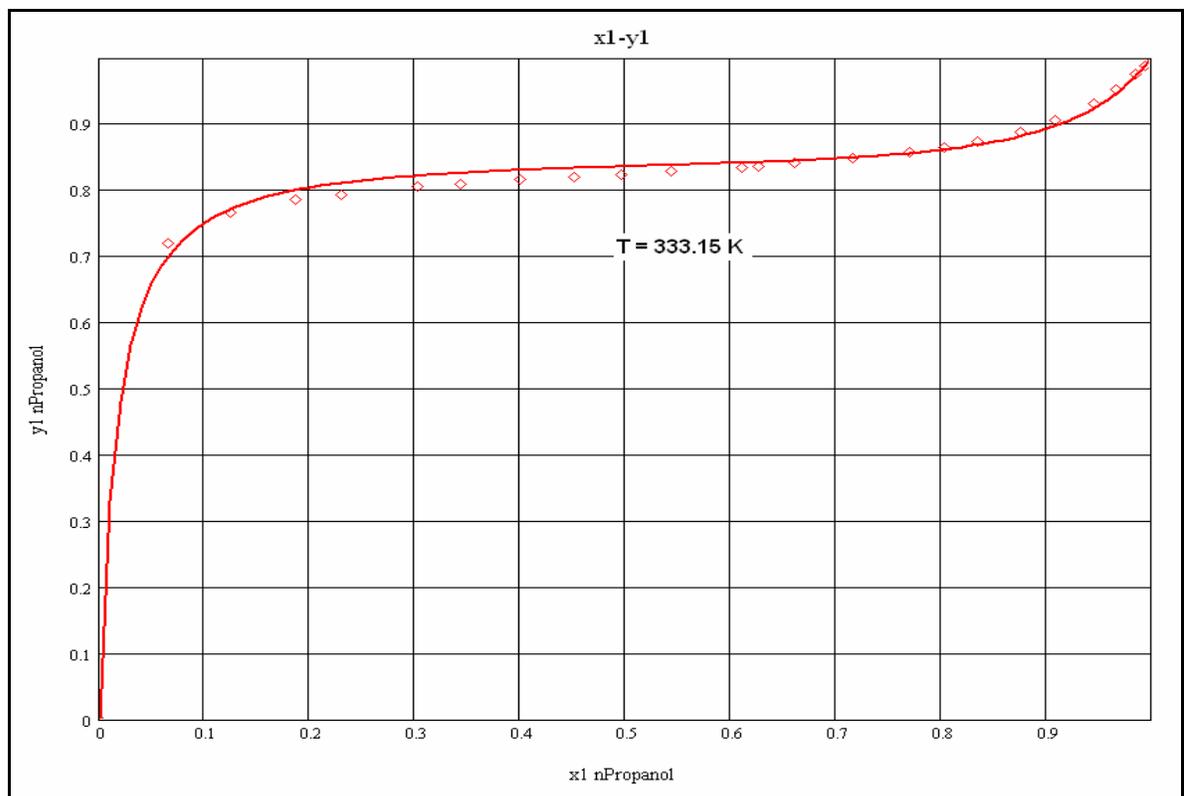
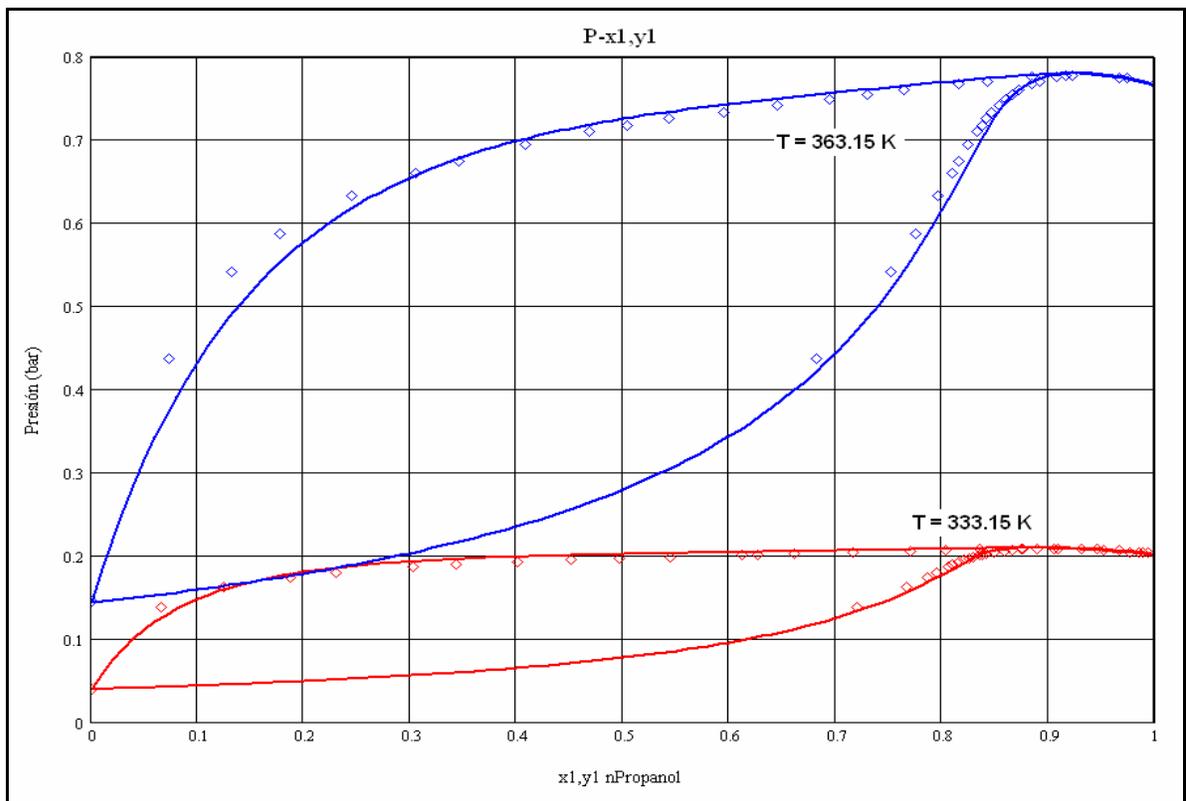
n-Propanol-Heptano

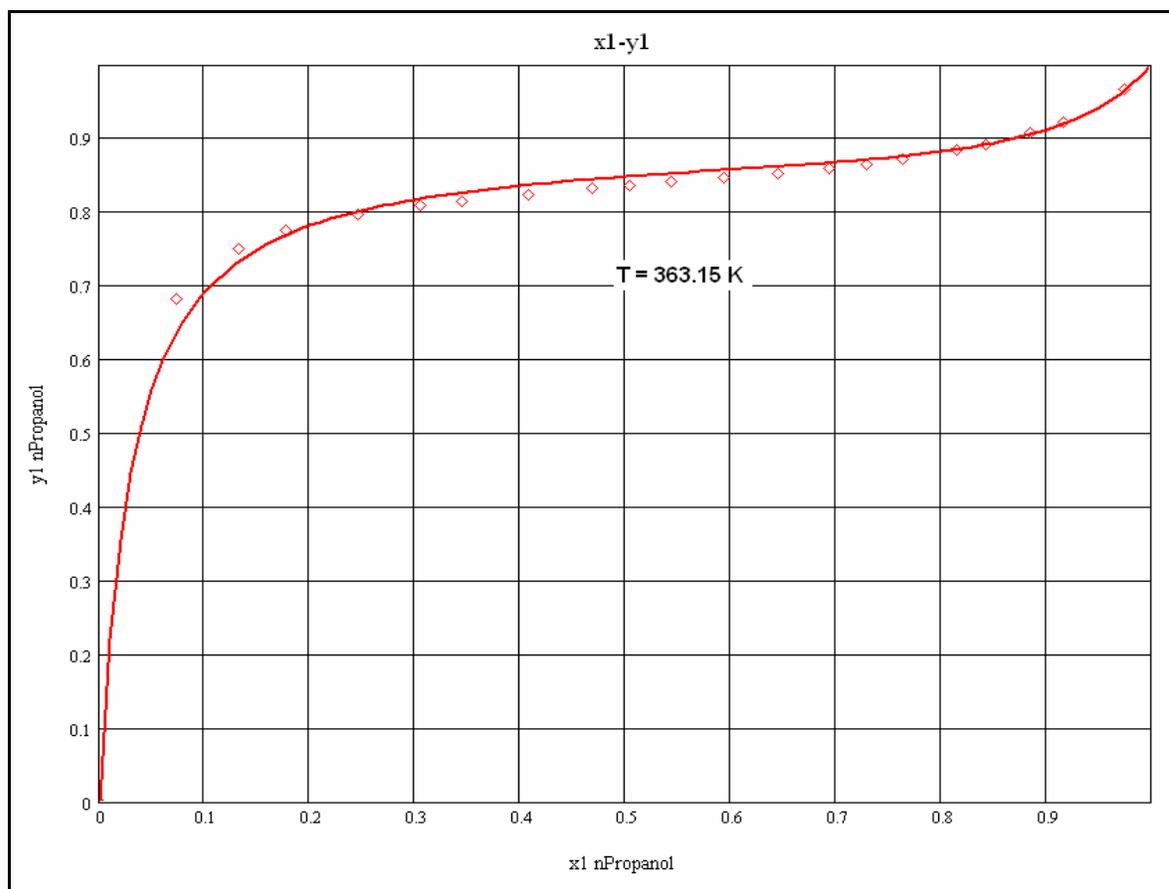


n-Propanol-Octano

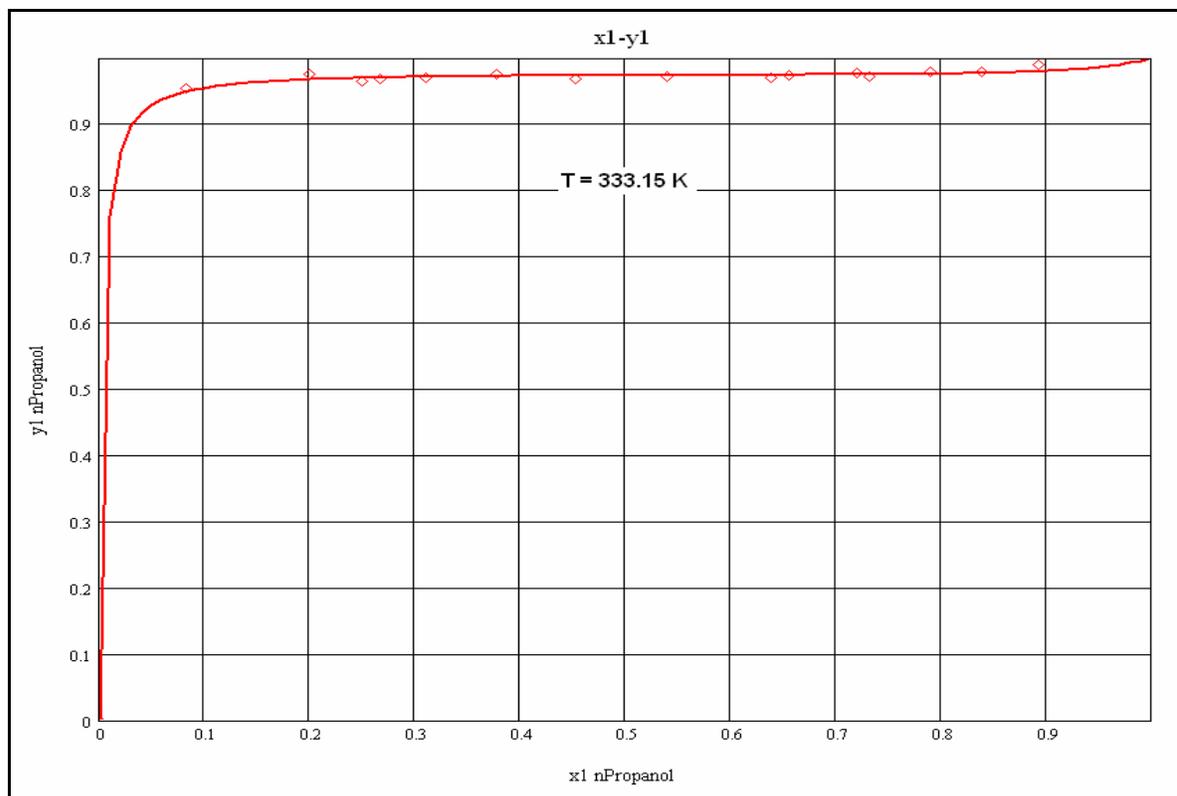
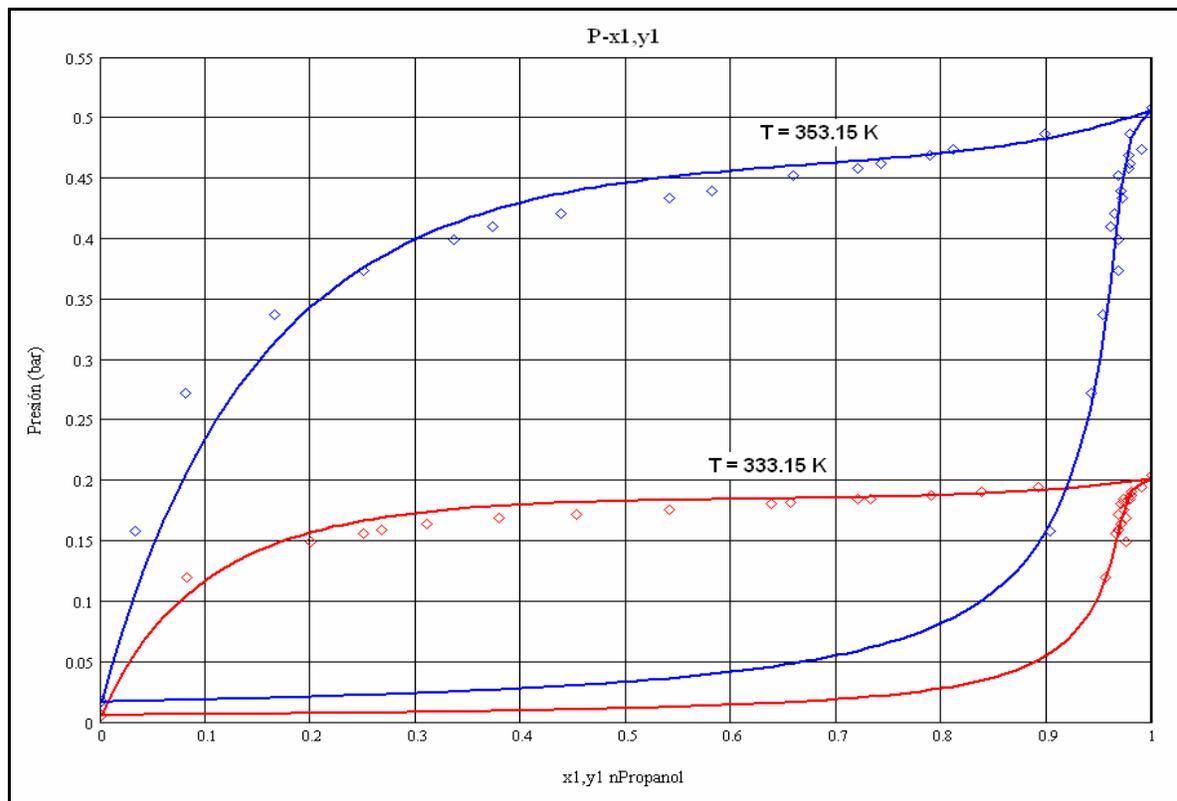


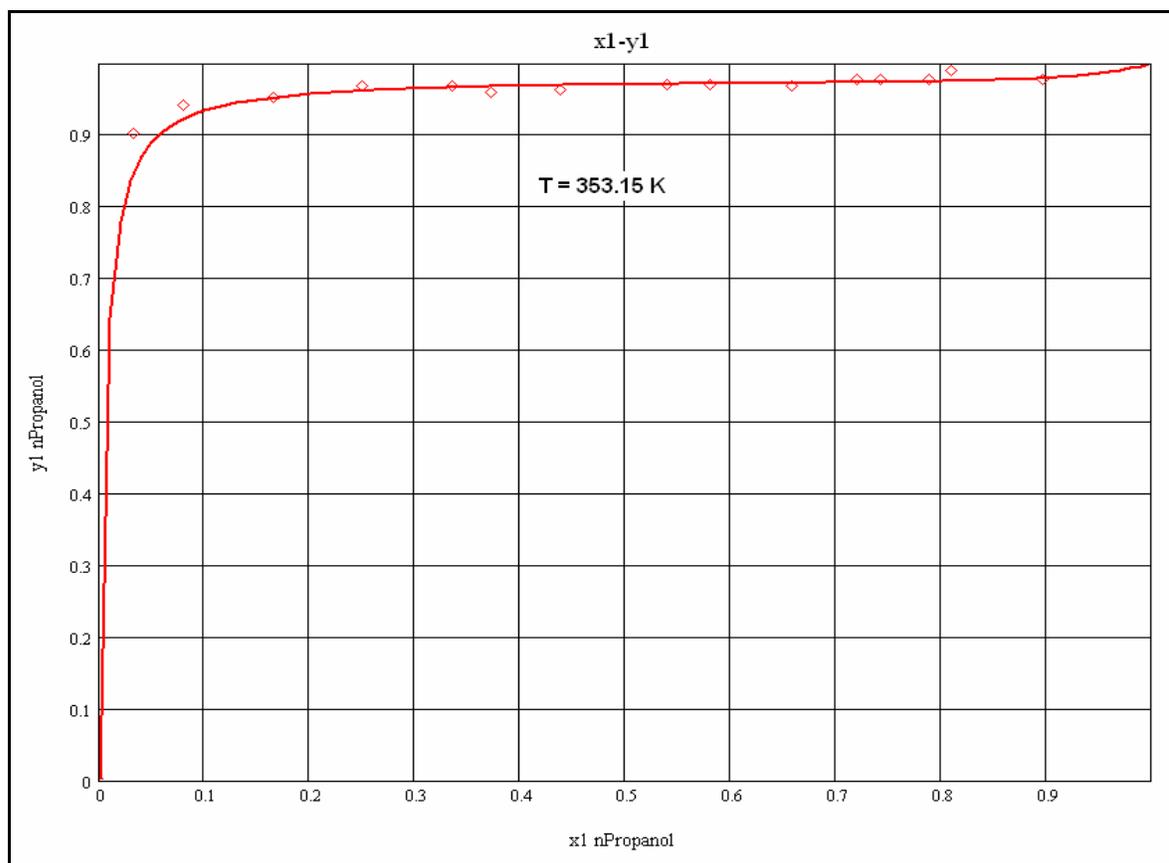
n-Propanol-Nonano



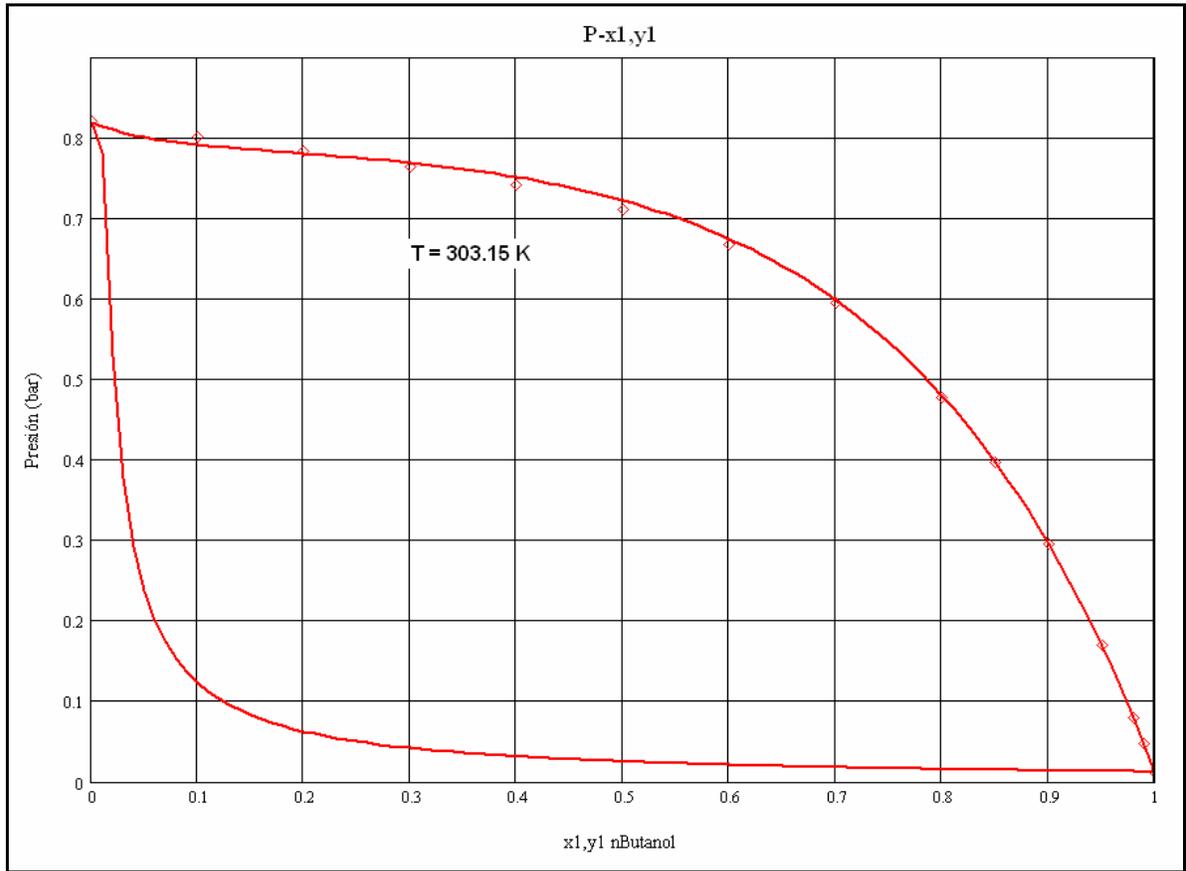


n-Propanol-Undecano

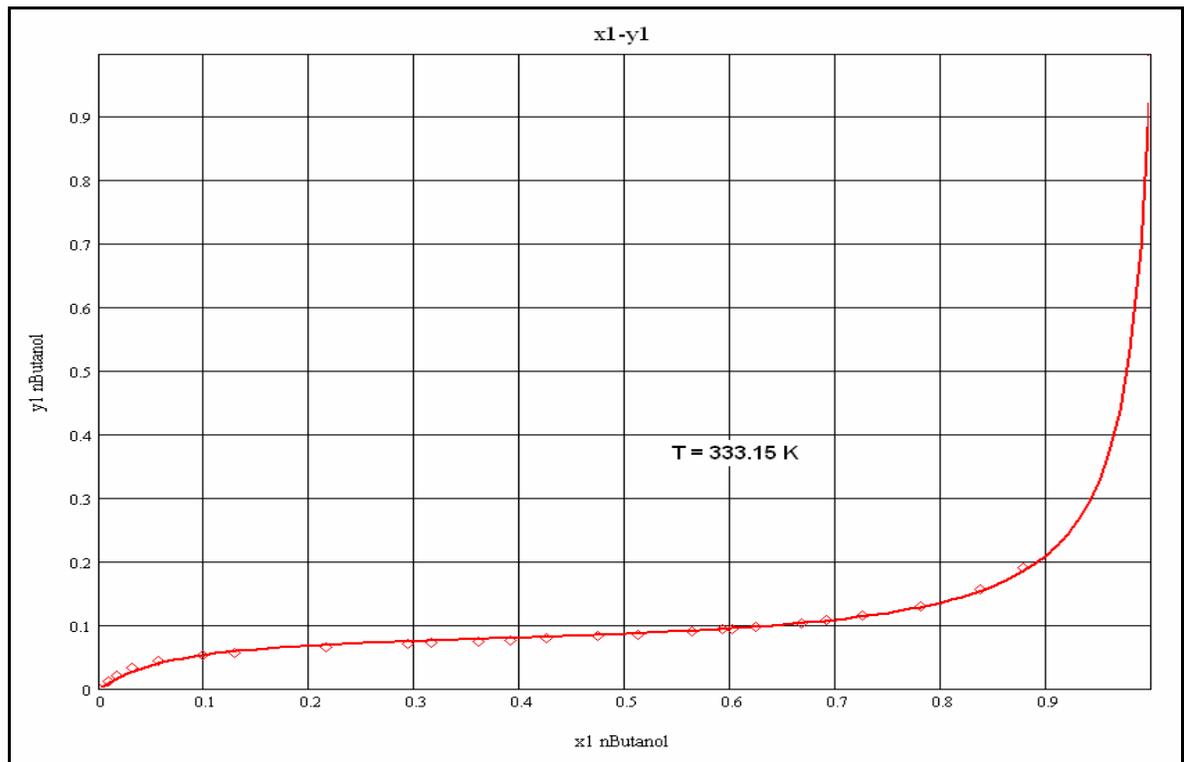
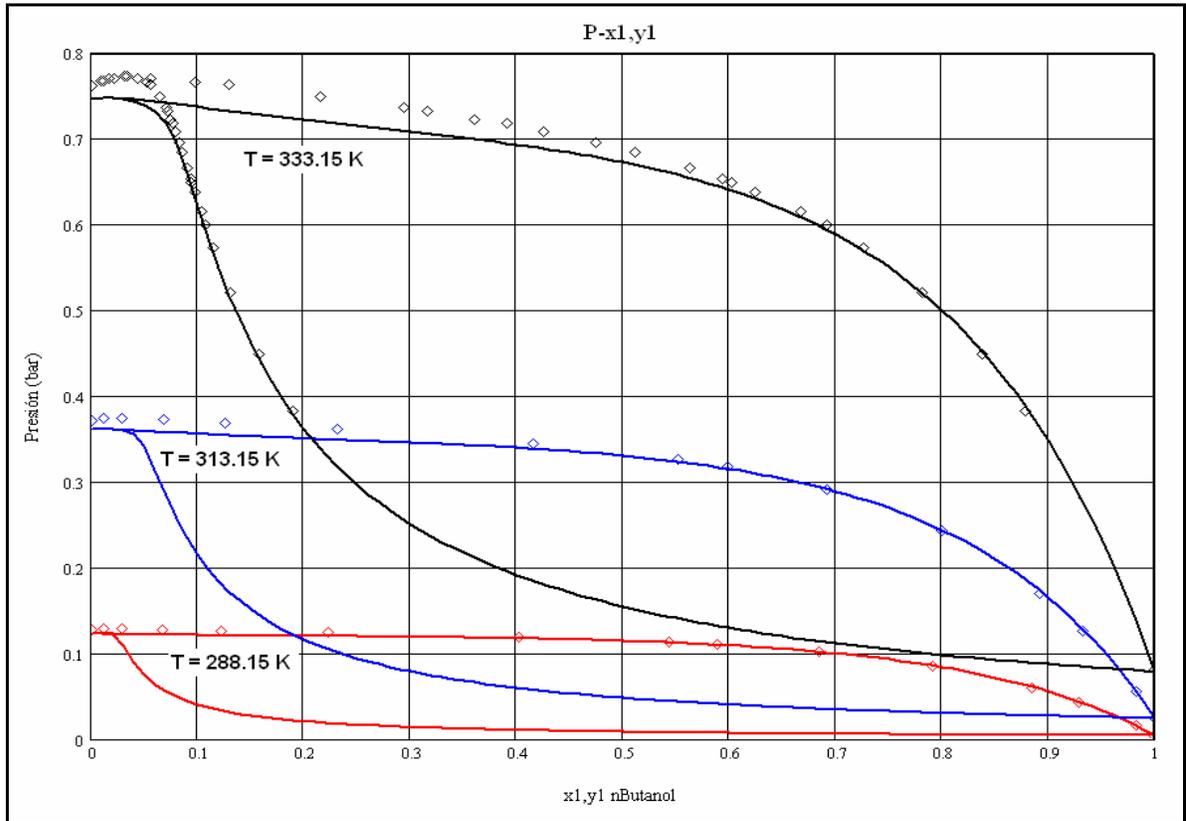




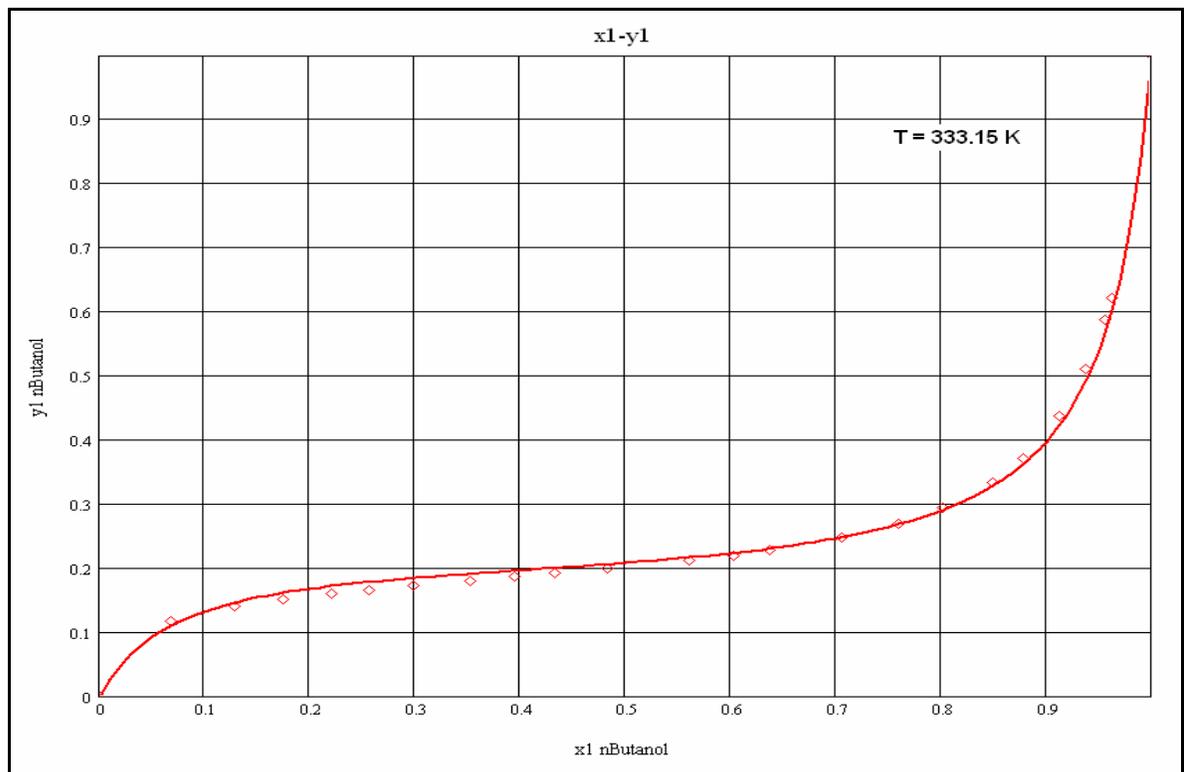
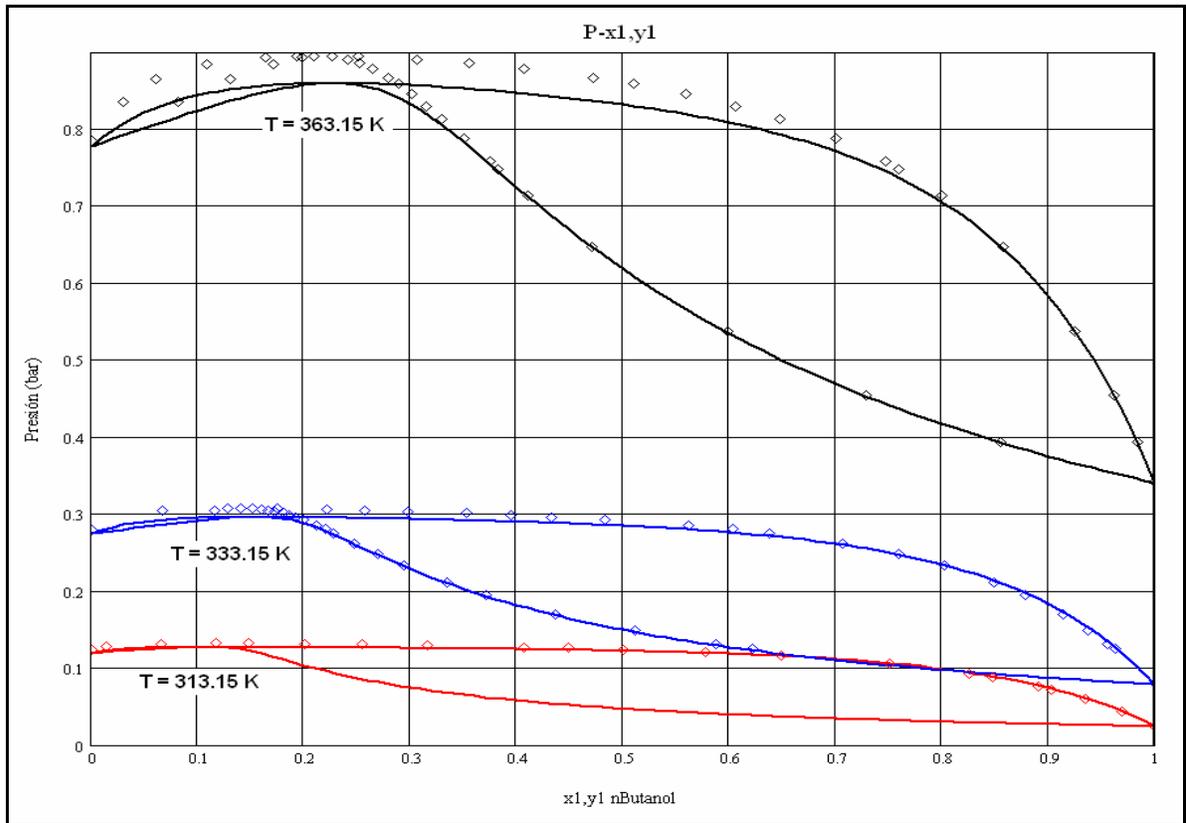
n-Butanol-Pentano

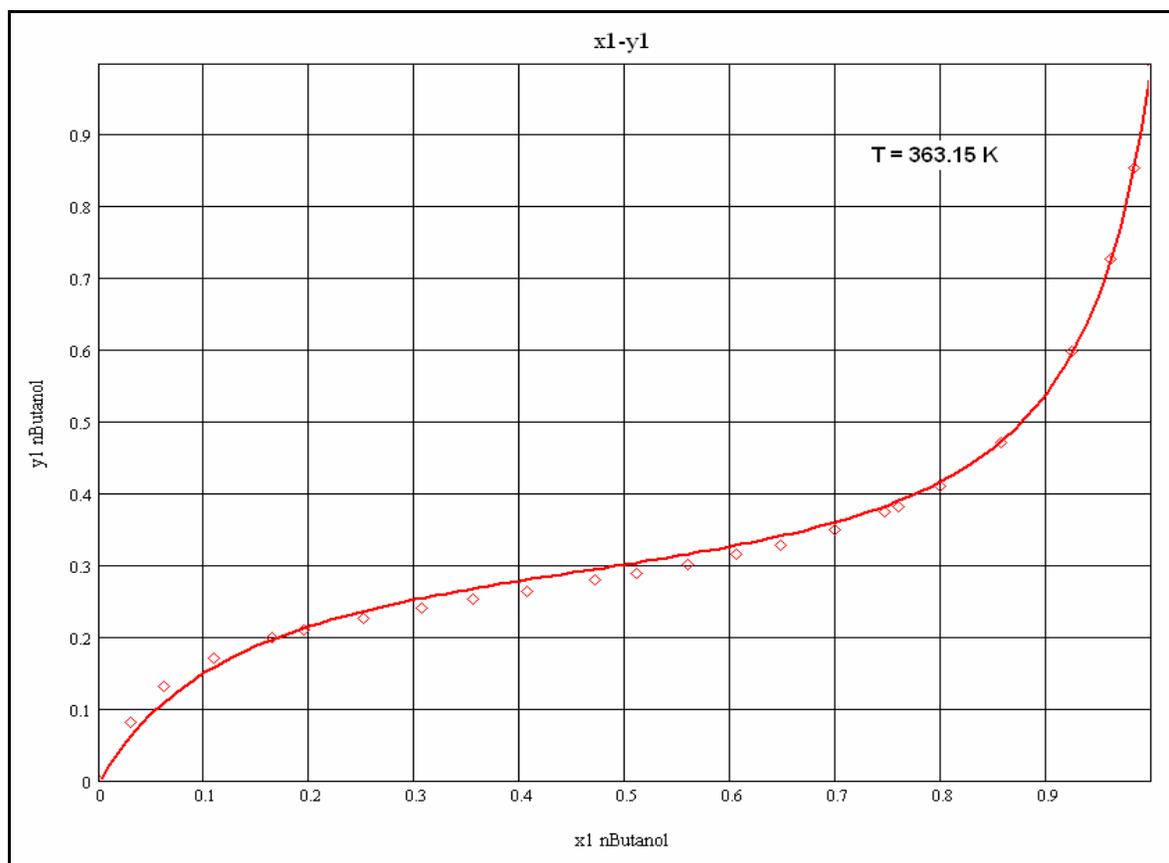


n-Butanol-Hexano

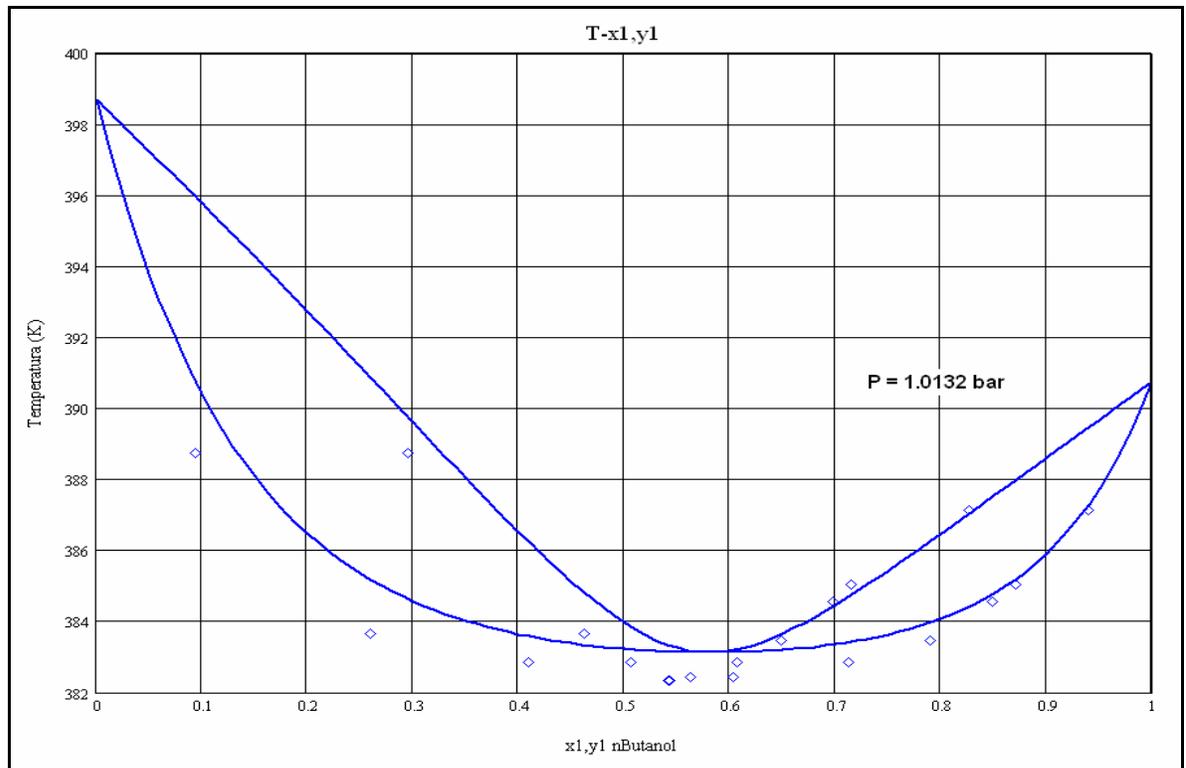
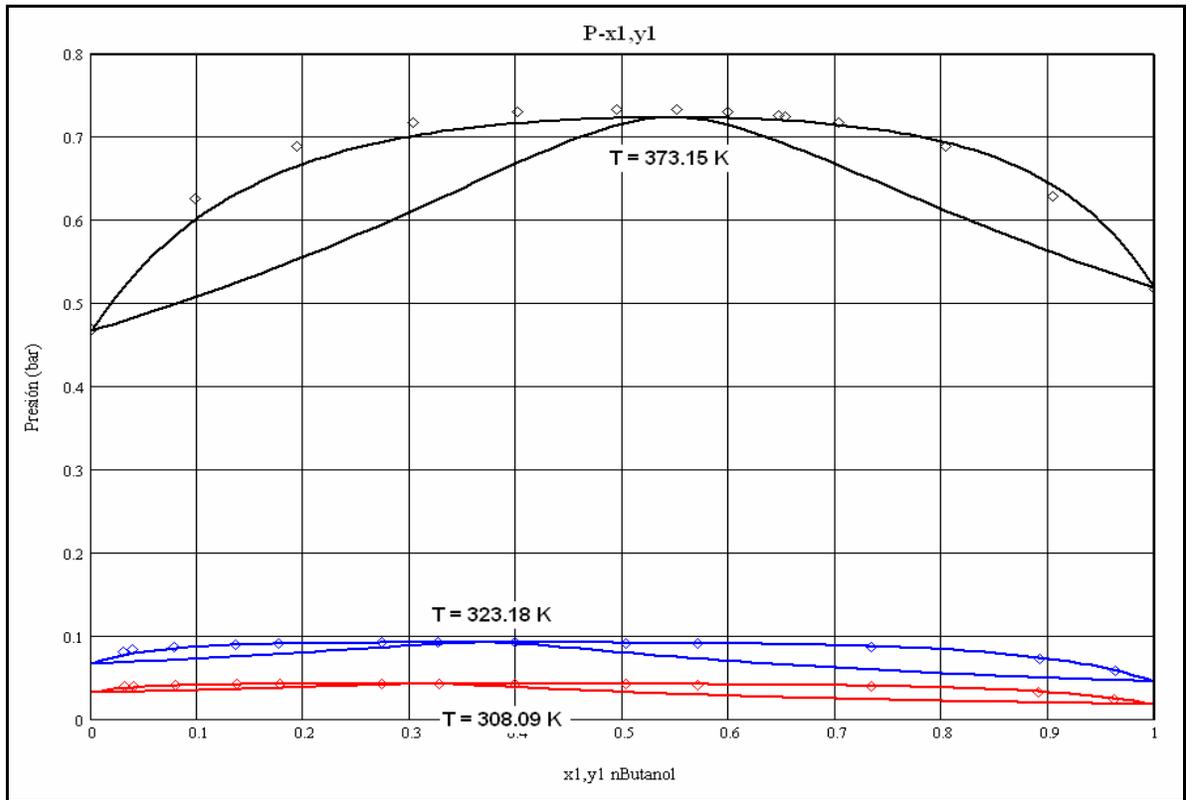


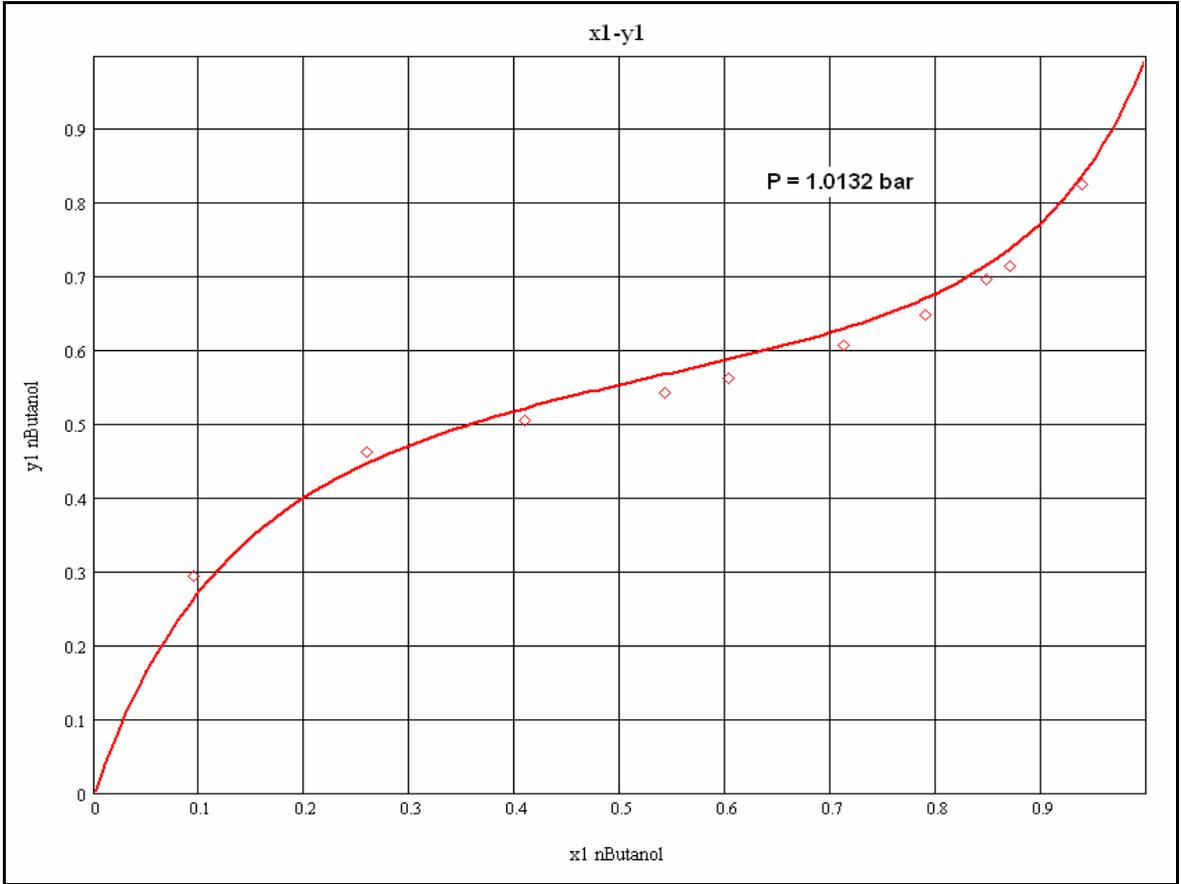
n-Butanol-Heptano



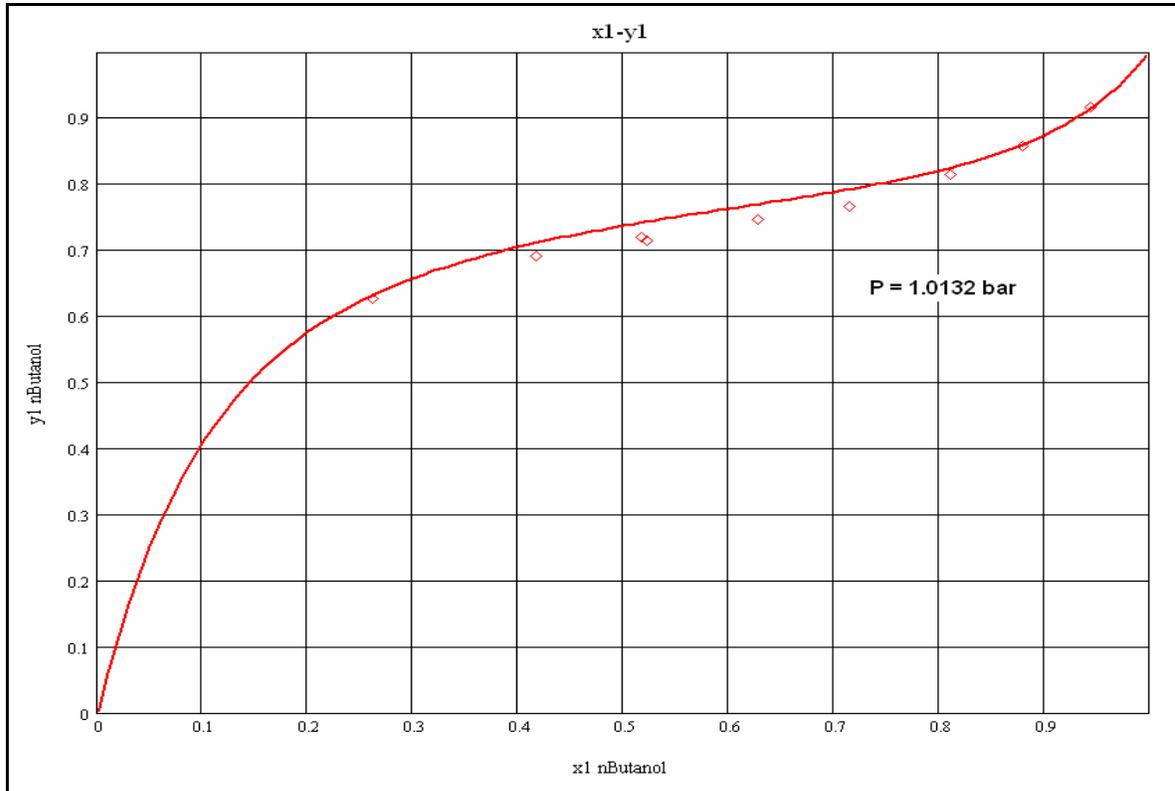
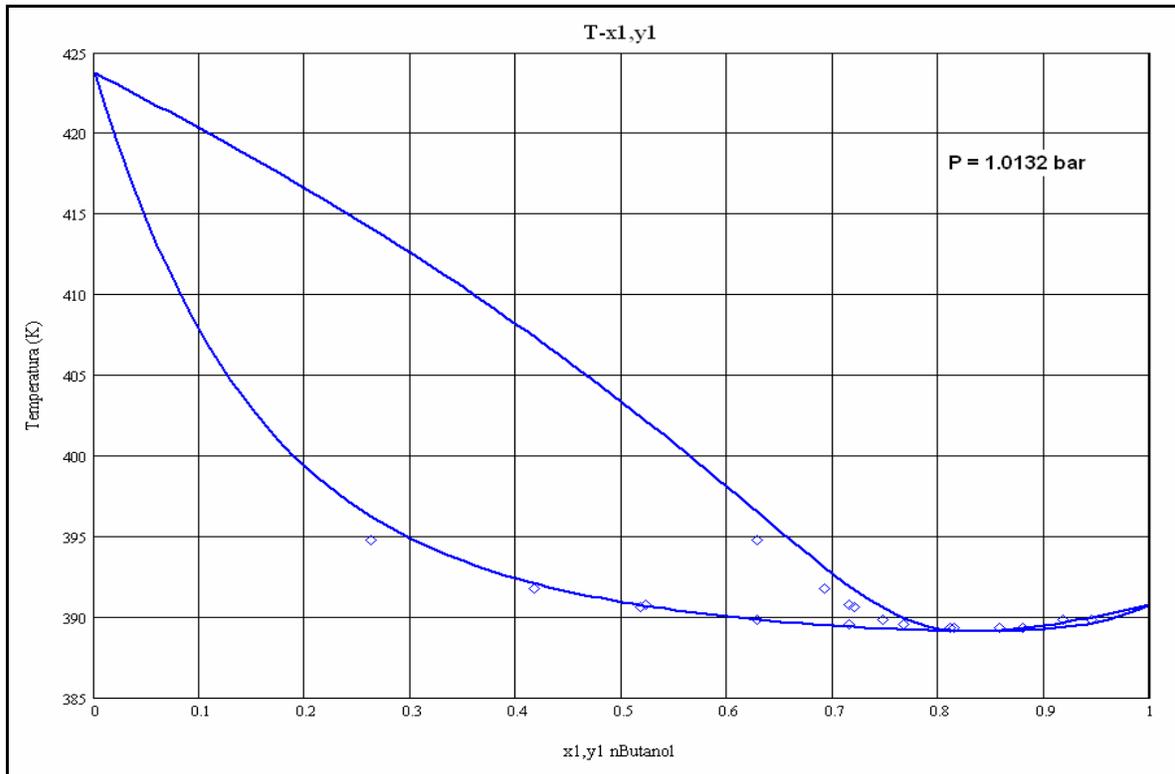


n-Butanol-Octano

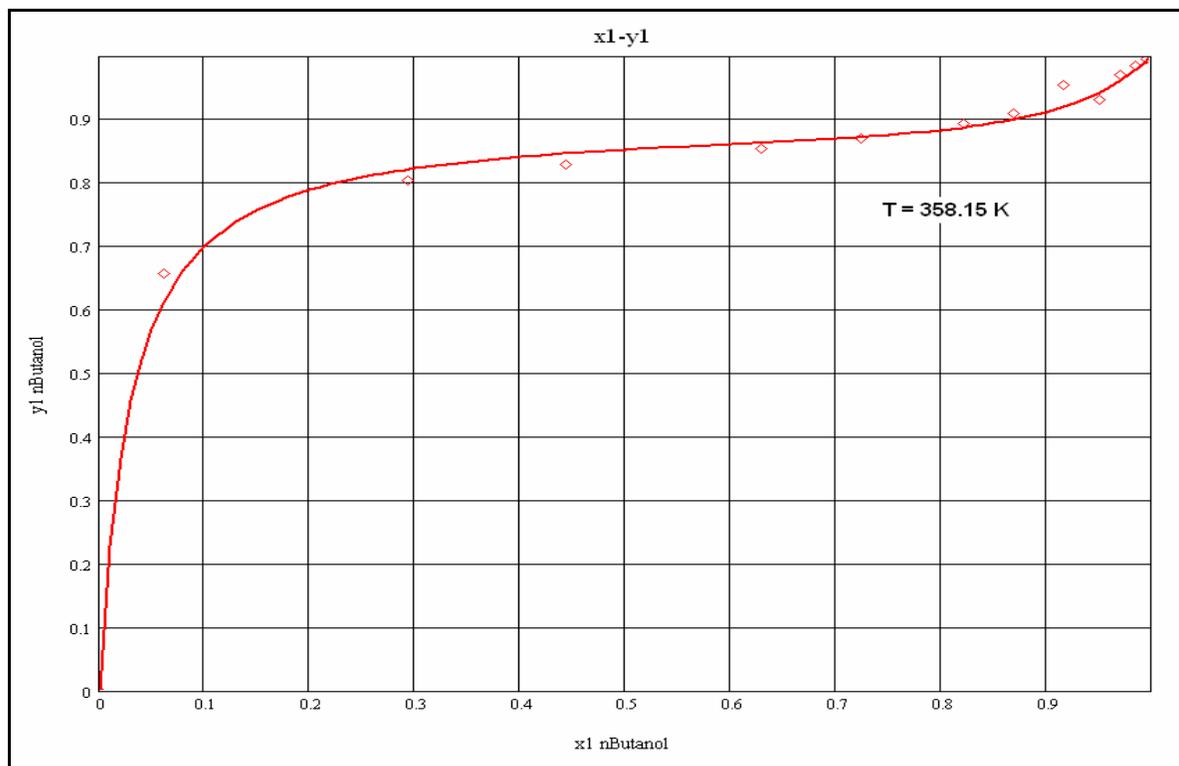
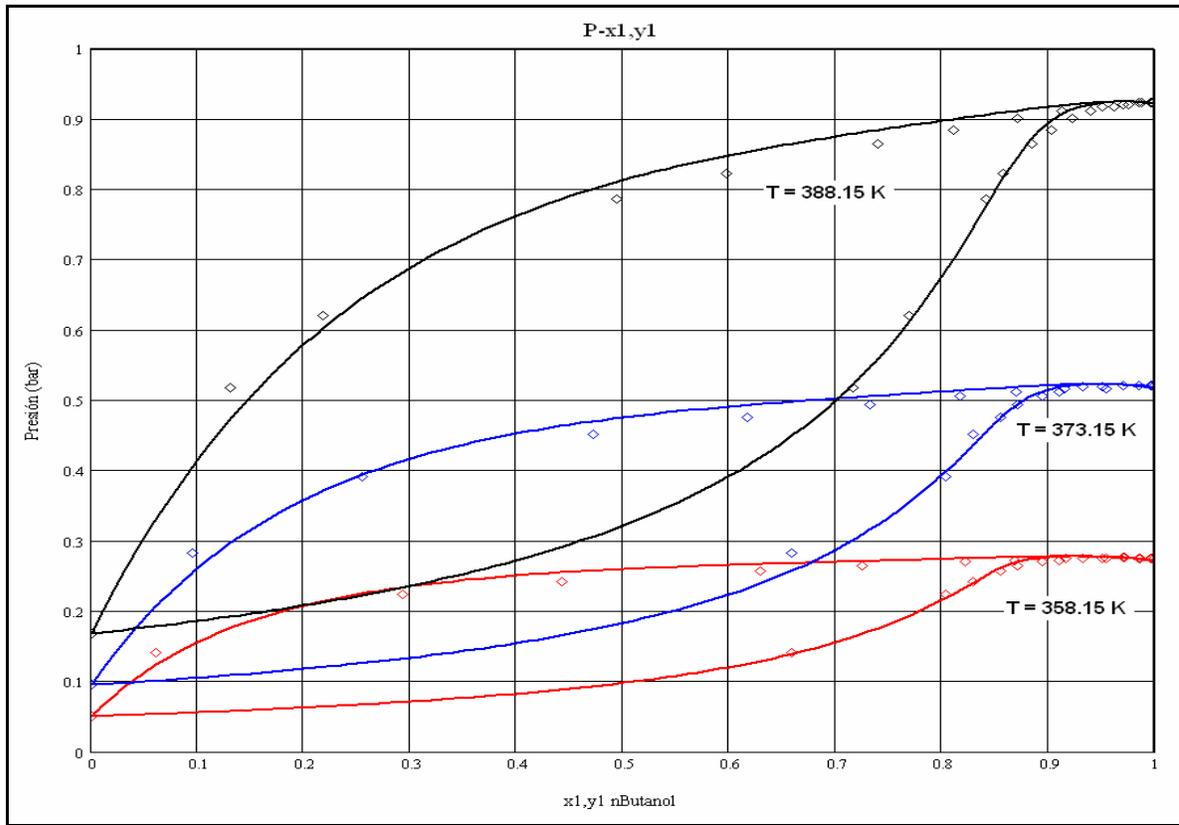


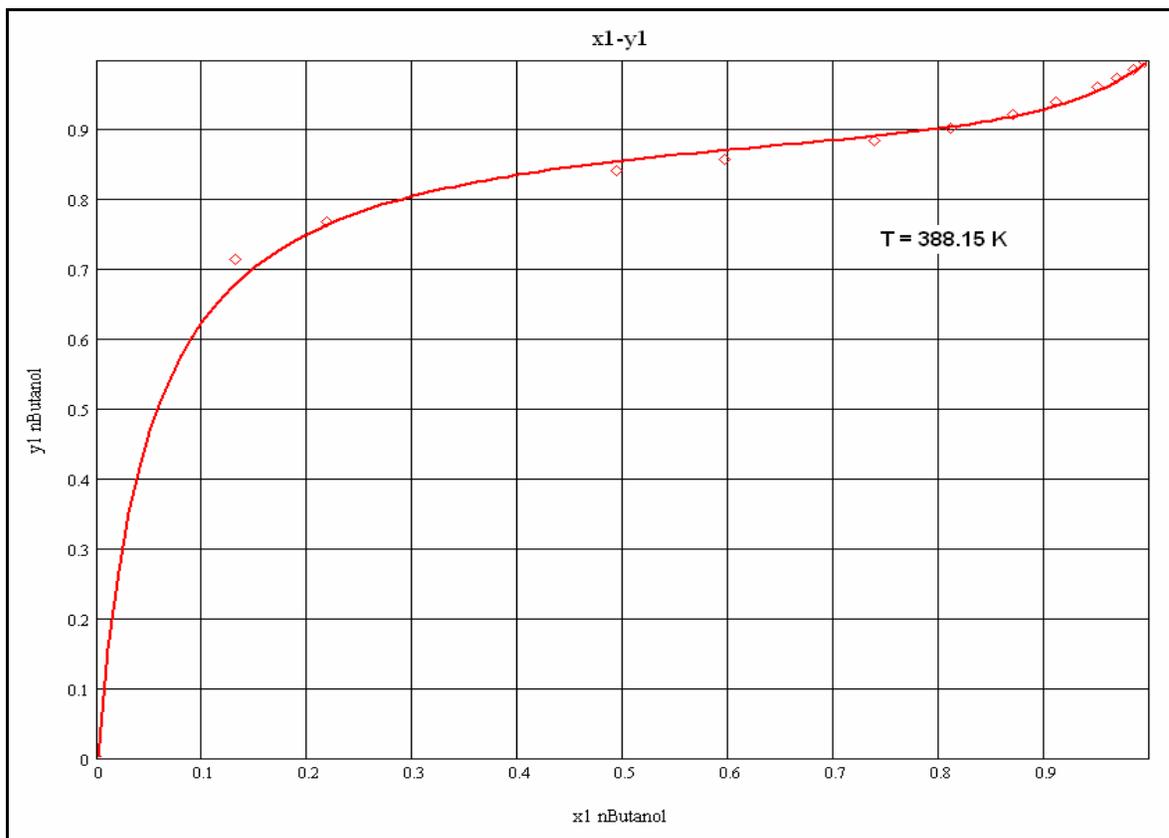
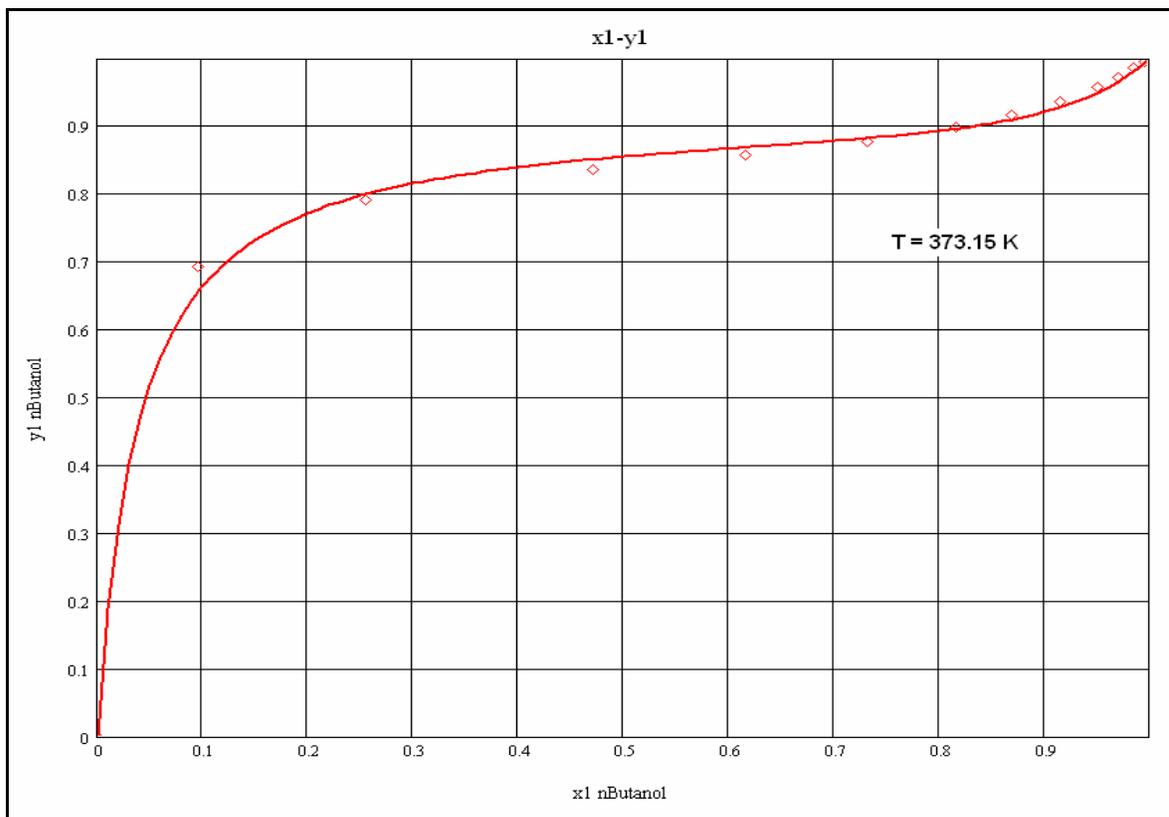


n-Butanol-Nonano

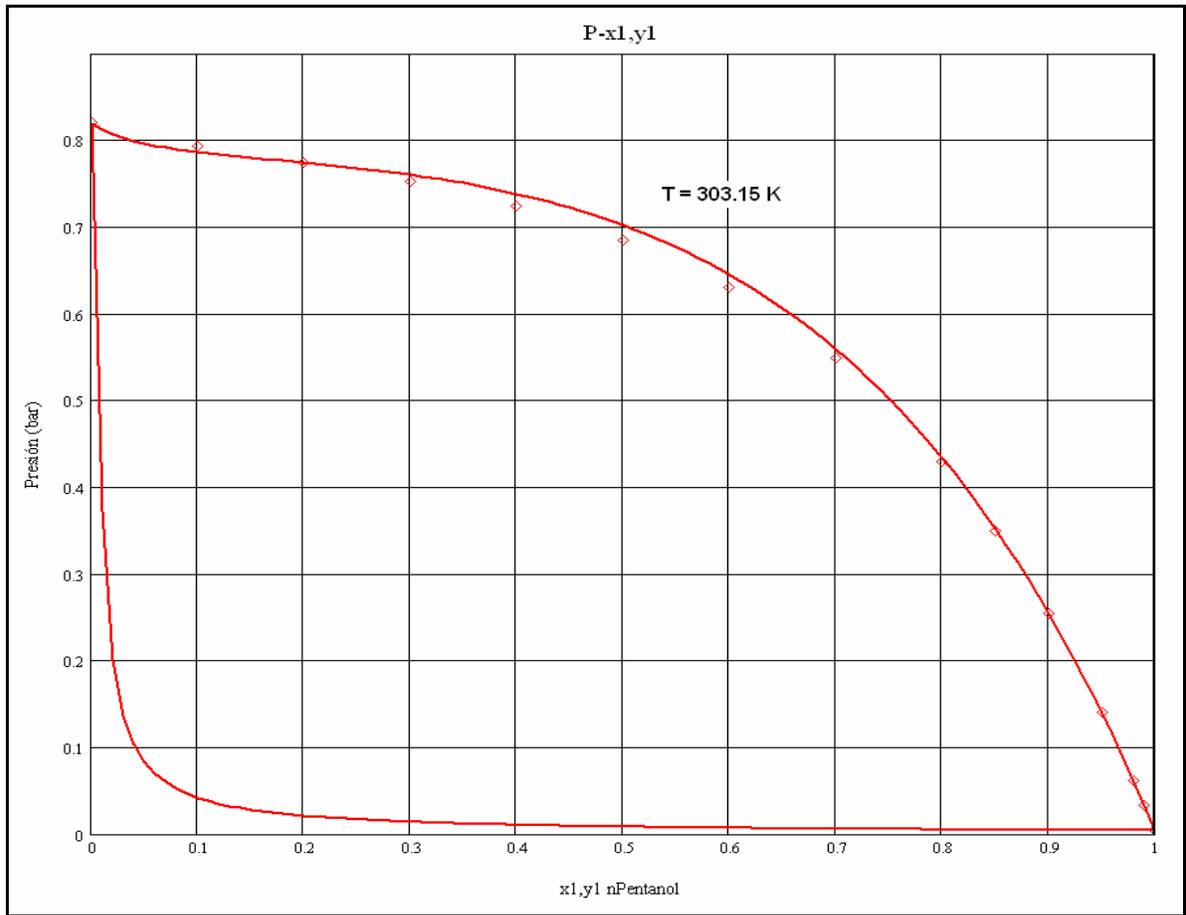


n-Butanol-Decano

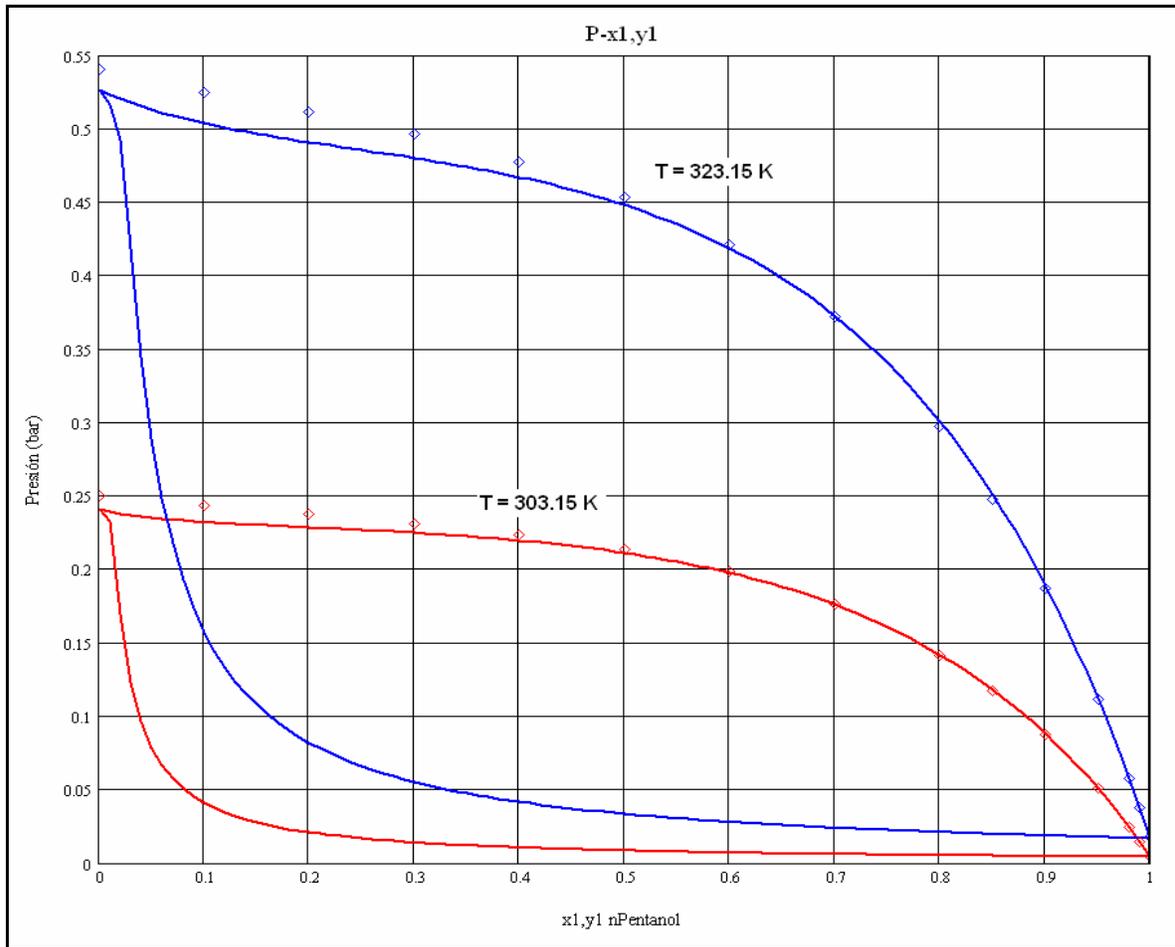




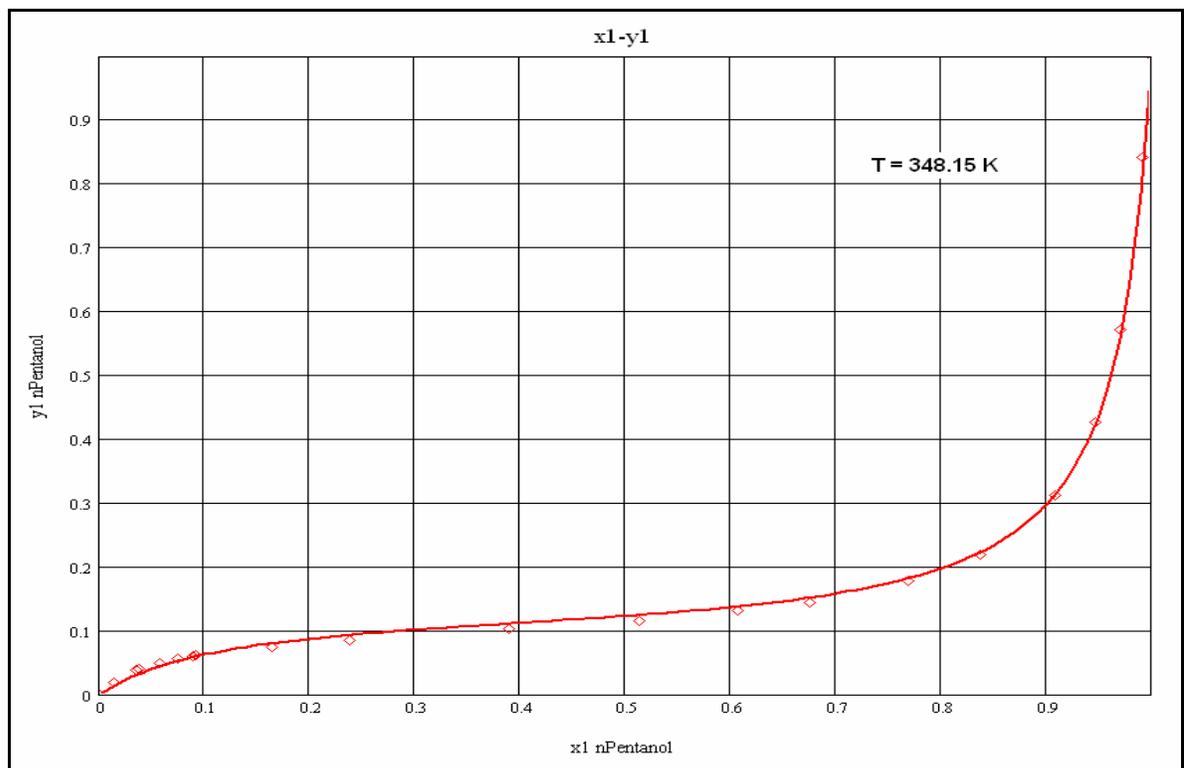
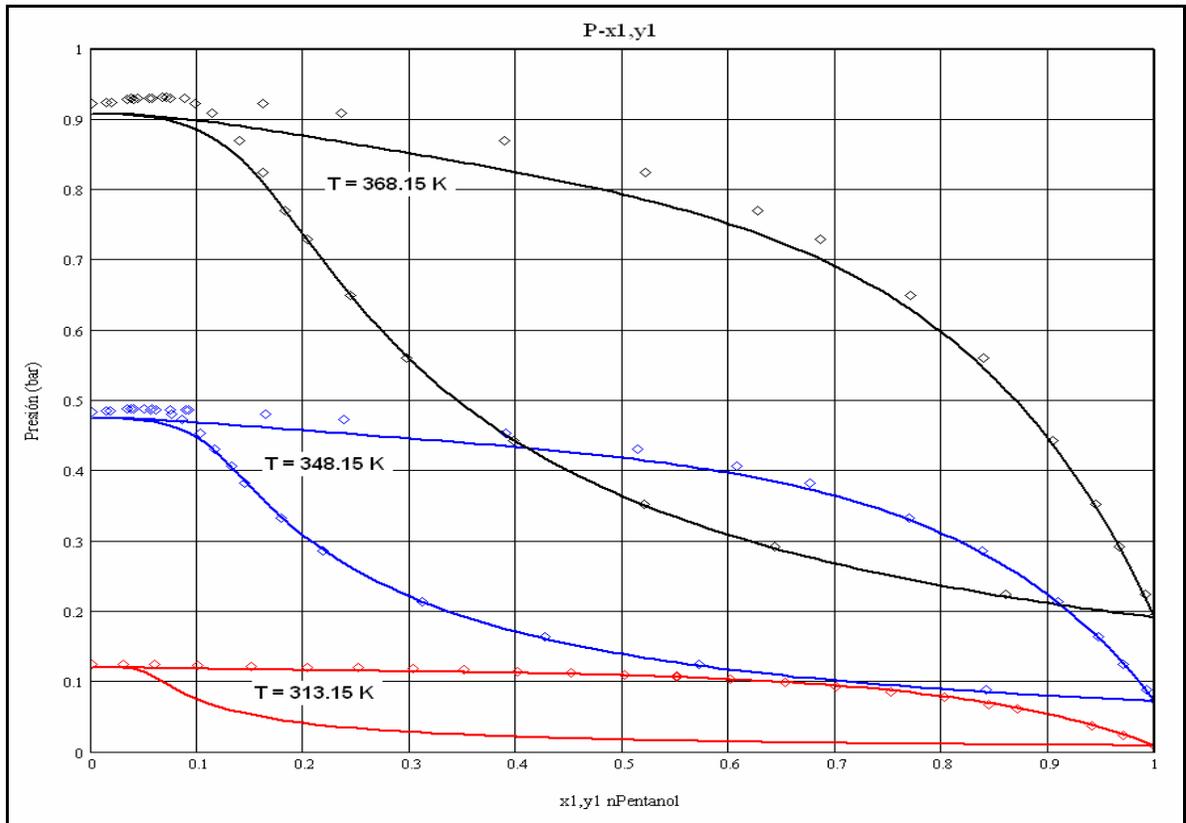
n-Pentanol-Pentano

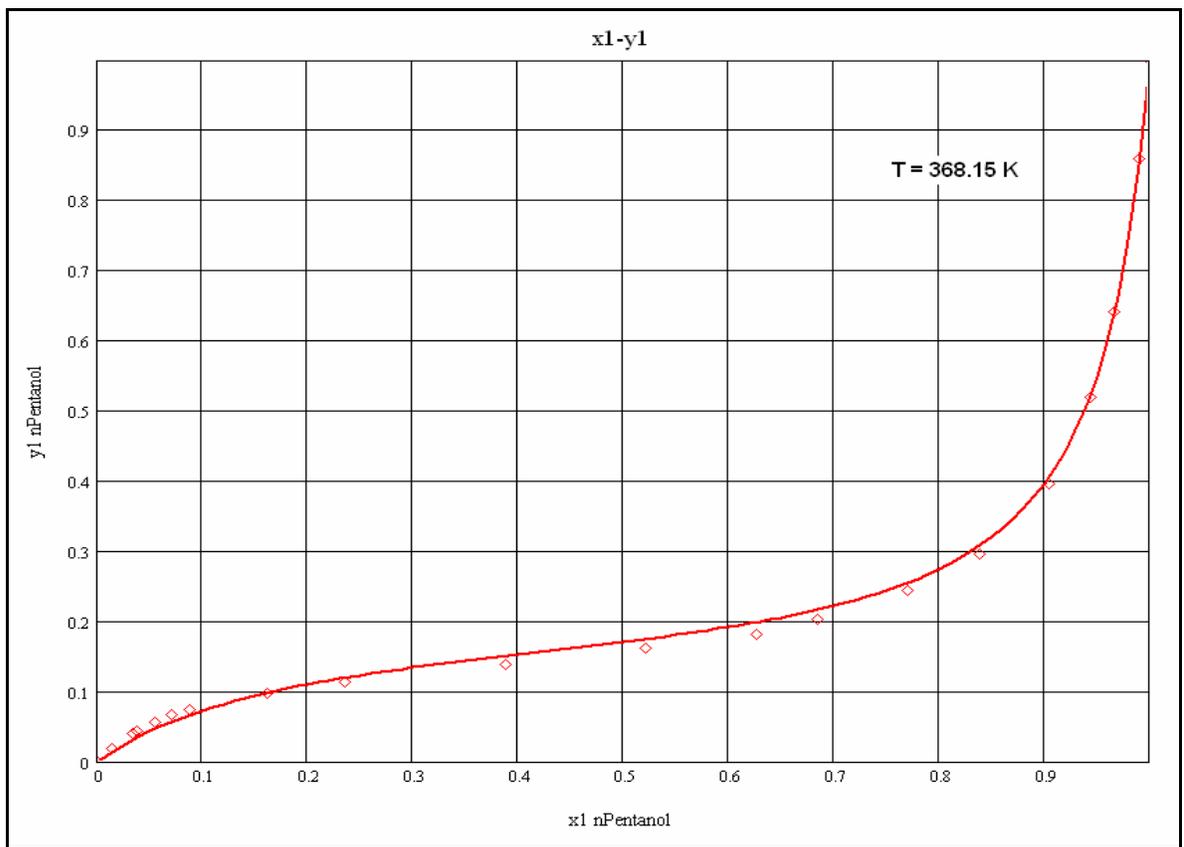


n-Pentanol-Hexano

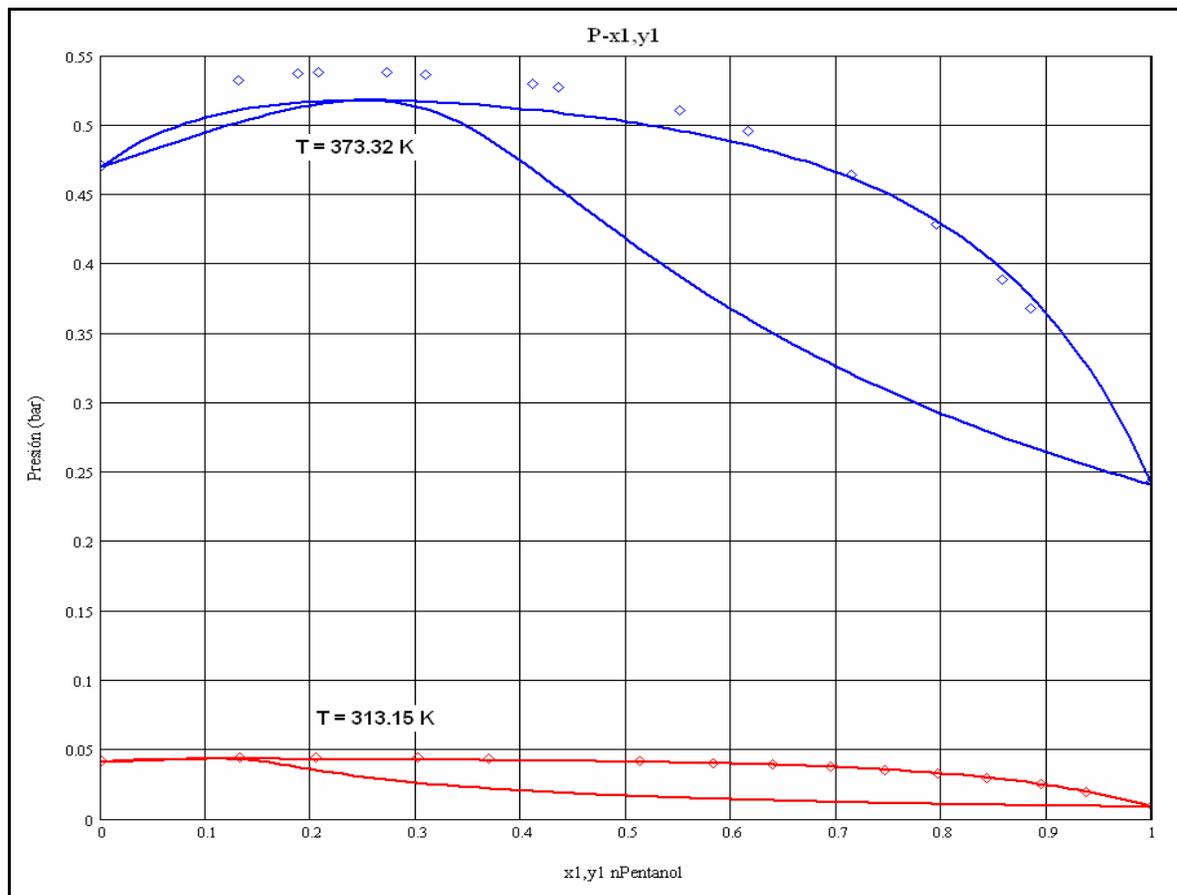


n-Pentanol-Heptano

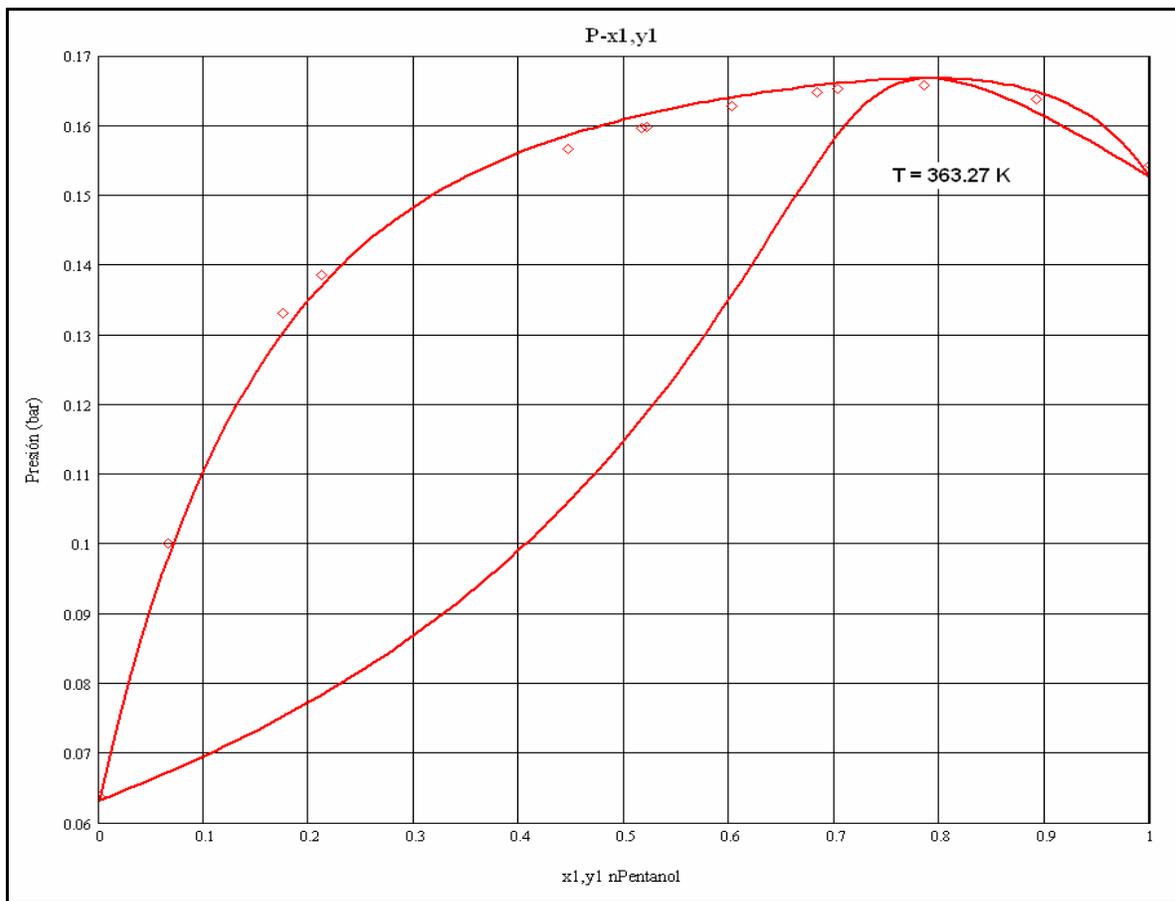




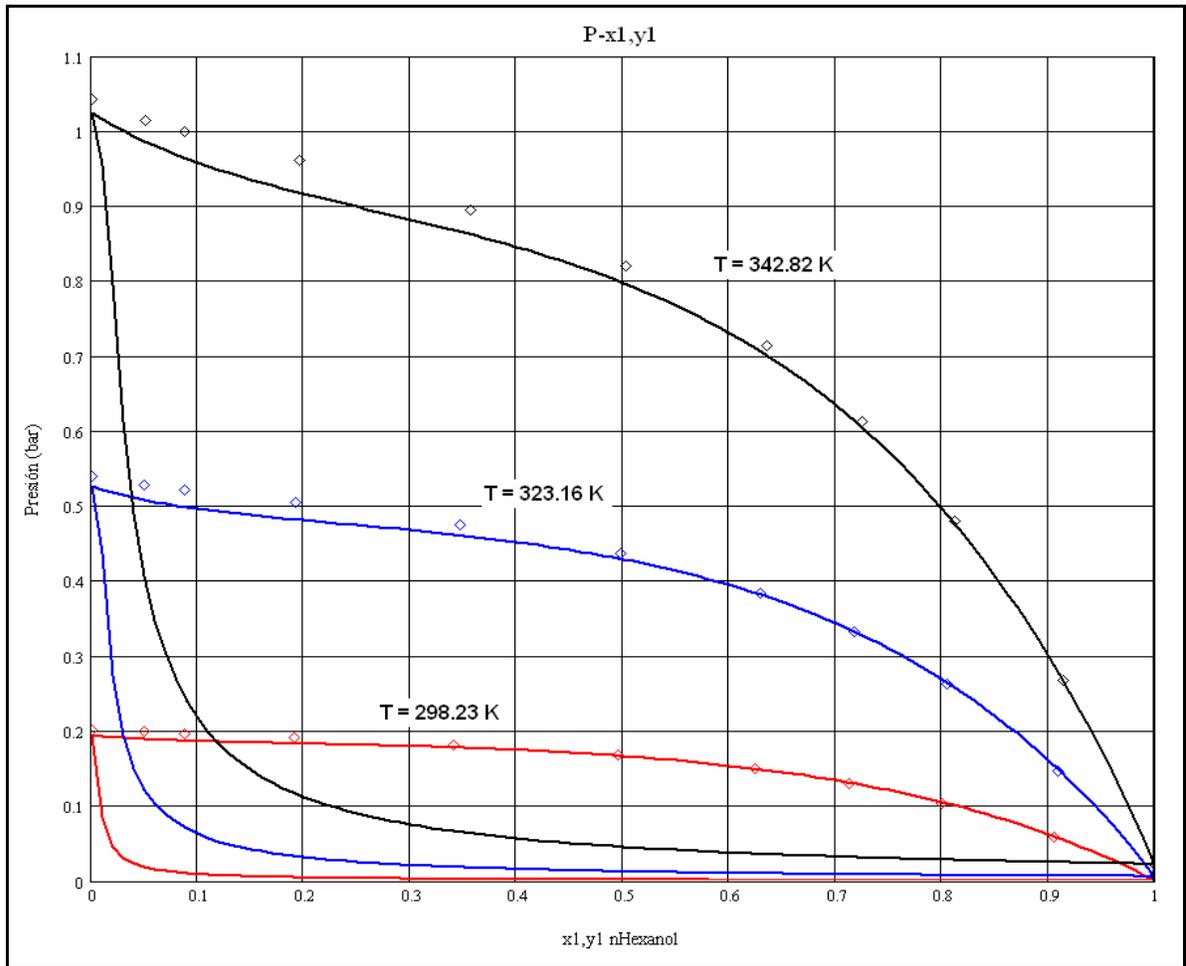
n-Pentanol-Octano



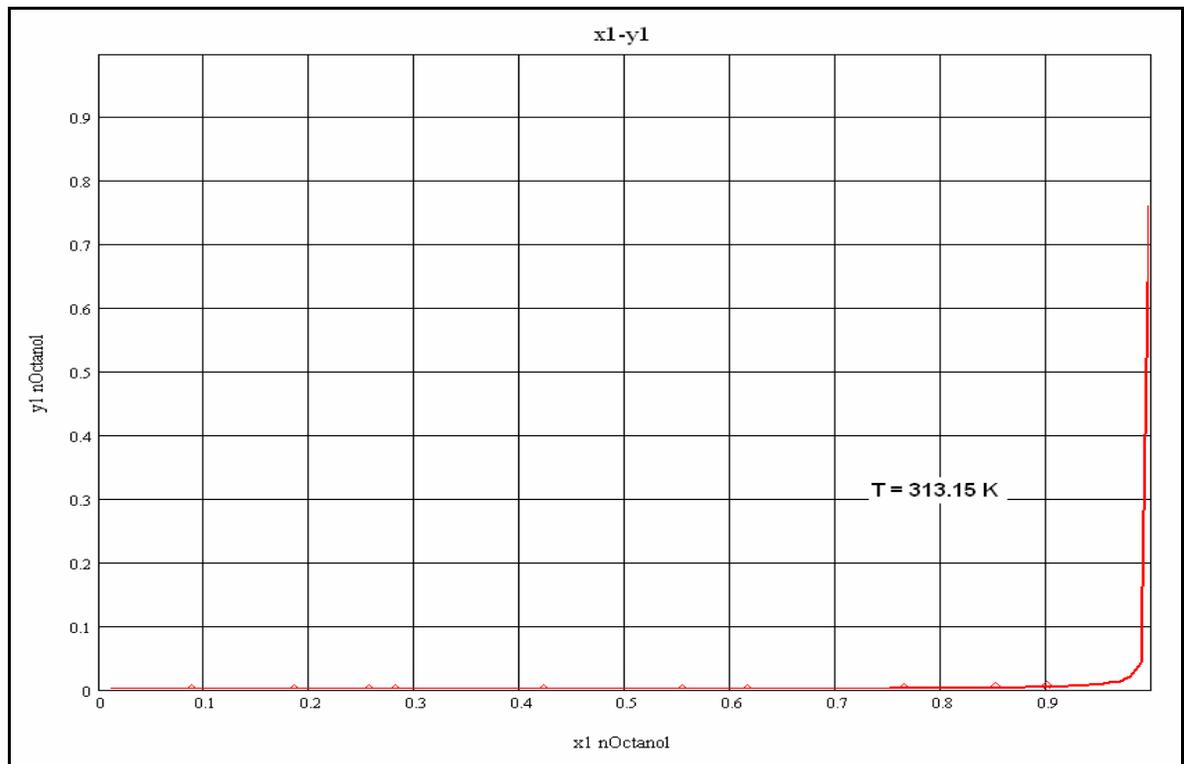
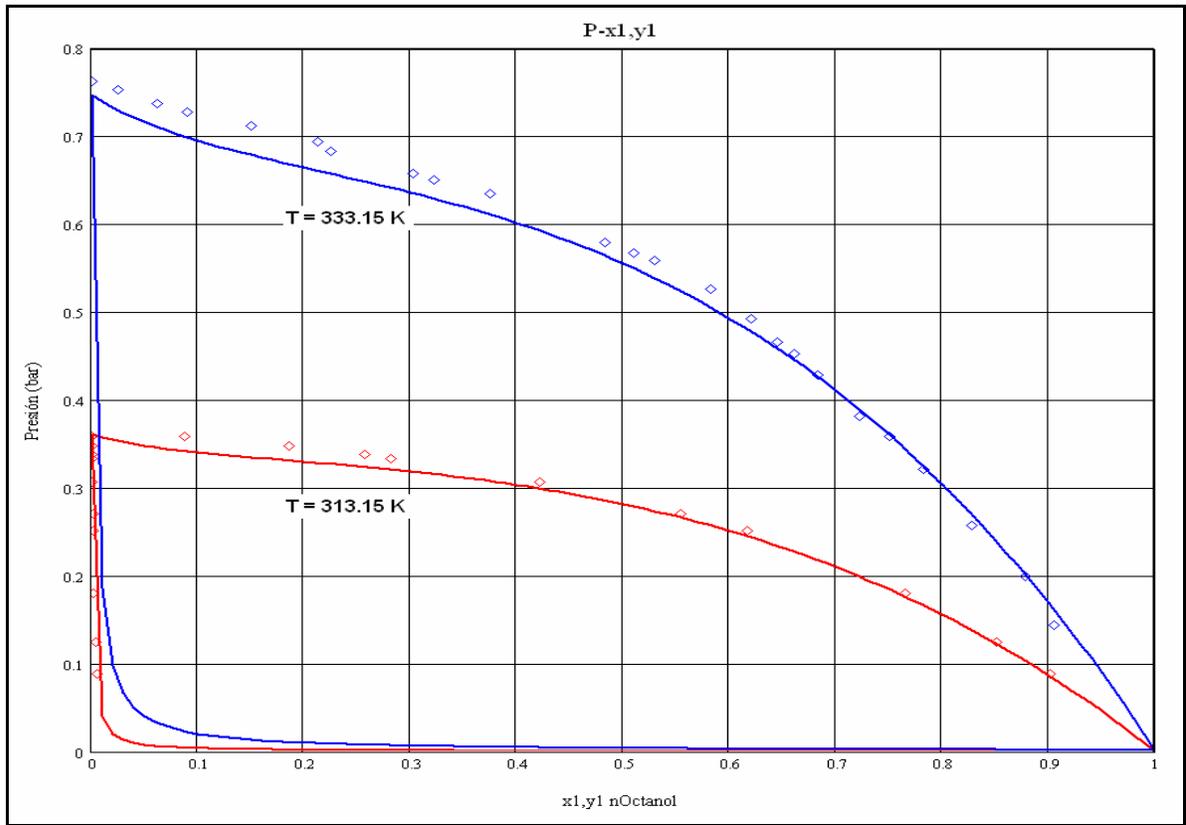
n-Pentanol-Decano



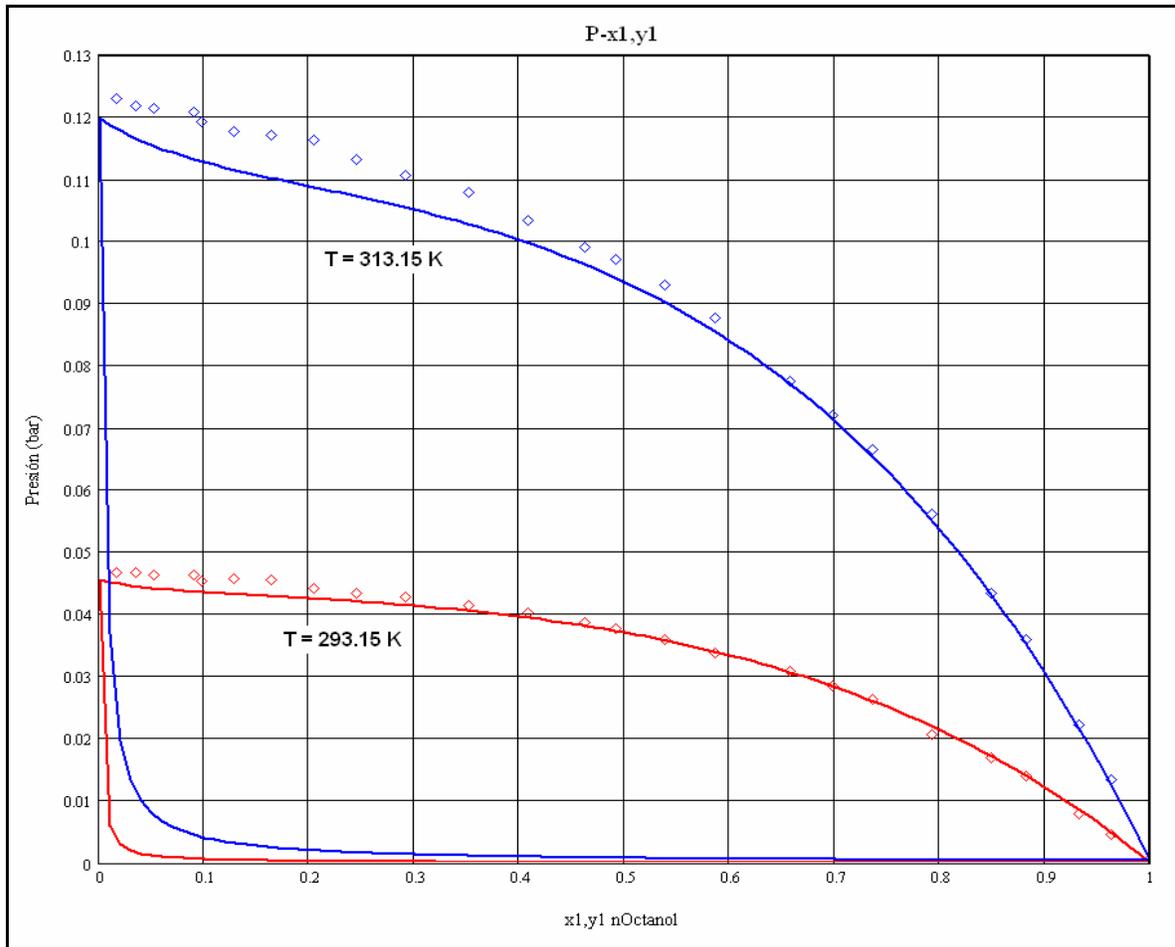
n-Hexanol-Hexano



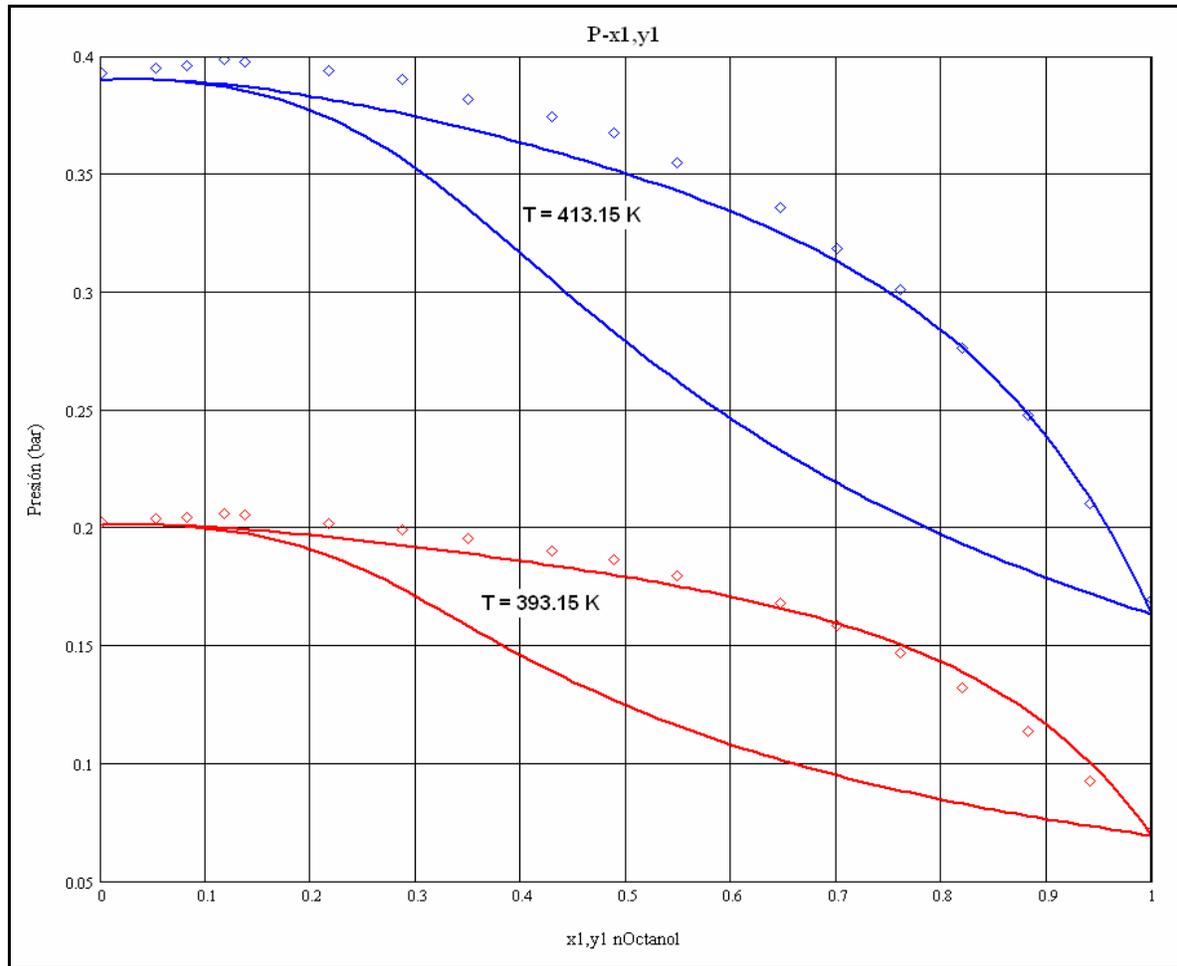
n-Octanol-Hexano



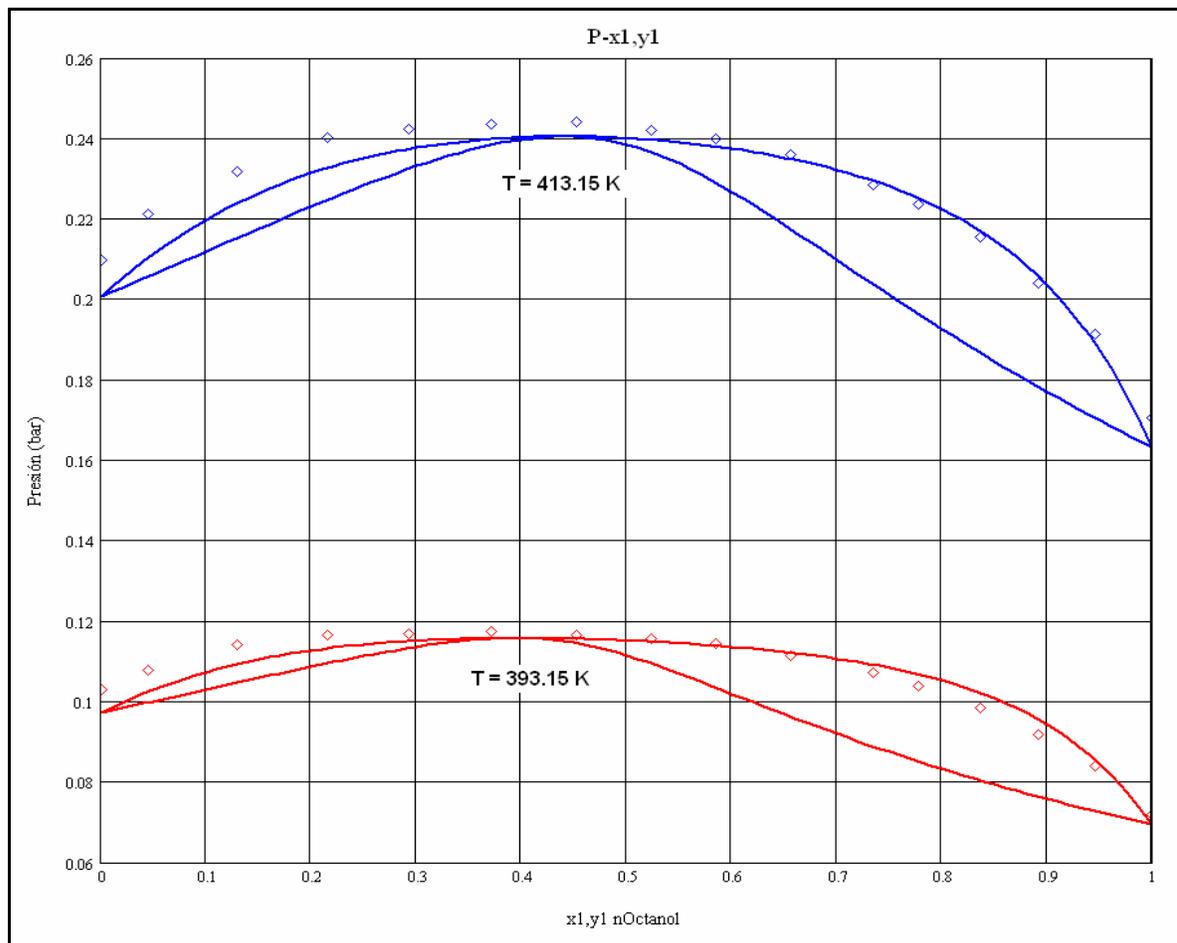
n-Octanol-Heptano



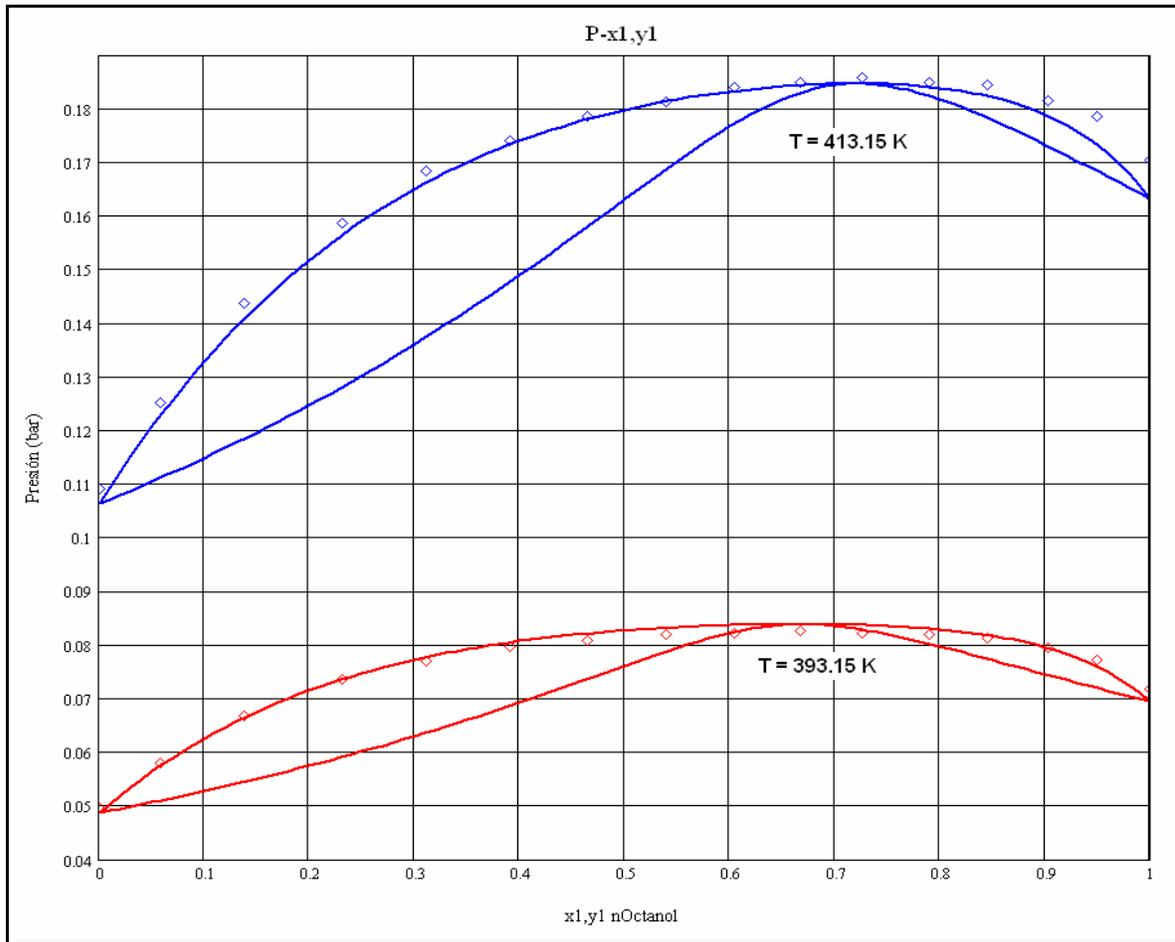
n-Octanol-Decano



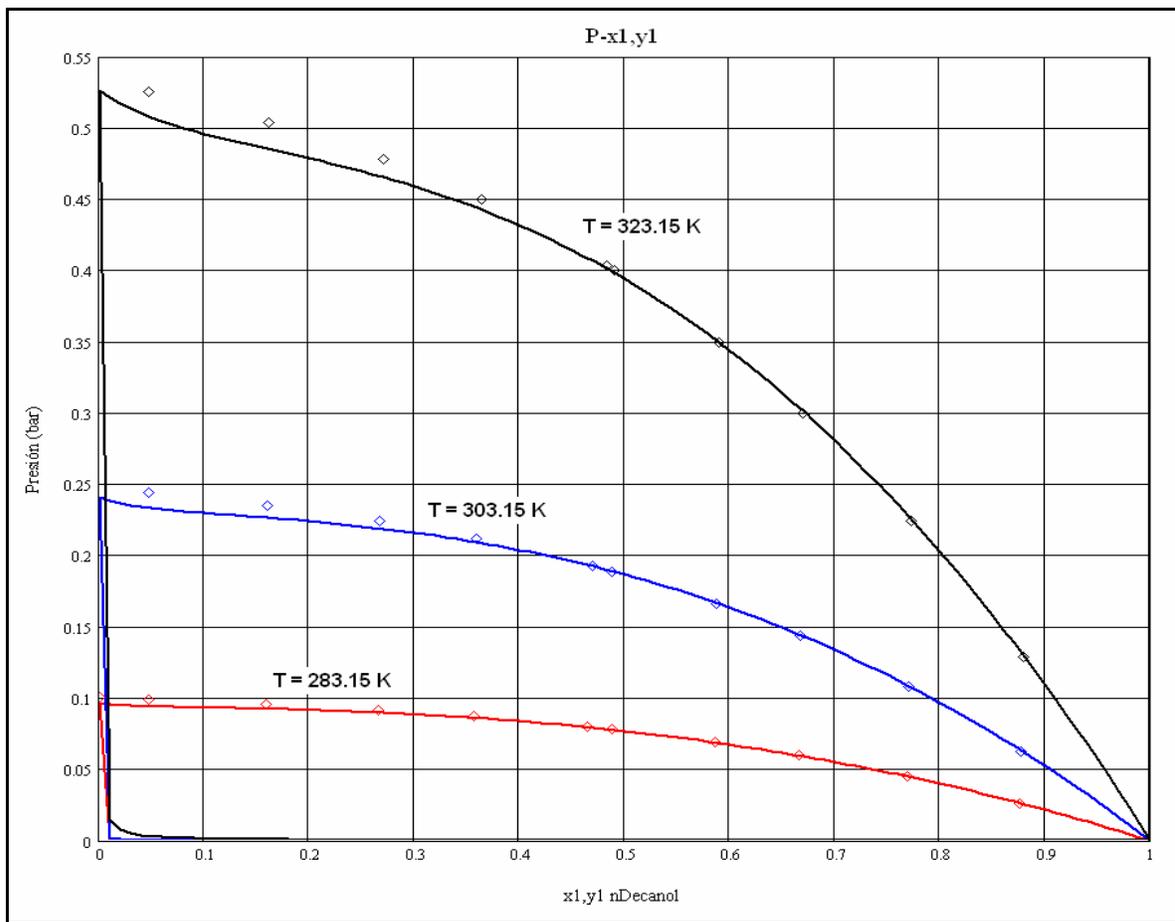
n-Octanol-Undecano



n-Octanol-Dodecano



n-Decanol-Hexano



APÉNDICE B3

Propiedades de los n-Alcoholes y de los Alcanos.

Tabla B3.1. Propiedades de los n-Alcoholes. Temperatura crítica Tc y Presión de saturación Ps. [19]

n-Alcohol	Tc (K)	Presión de saturación Ps (Pa)*				
		A	B	C	D	E
Metanol	512.64	109.93	-7471	-13.988	1.5281E-02	1
Etanol	513.92	59.80	-6595	-5.047	6.3000E-07	2
n-Propanol	536.78	77.46	-7960	-7.524	3.0000E-07	2
n-Butanol	563.05	96.23	-92143	-10.295	1.9957E-06	2
n-Pentanol	588.15	168.96	-12659	-21.366	1.1591E-05	2
n-Hexanol	610.70	129.16	-11398	-15.199	5.4449E-06	2
n-Heptanol	632.50	160.08	-14095	-19.211	1.7043E-17	6
n-Octanol	652.50	156.23	-14300	-18.590	1.3320E-17	6
n-Nonanol	671.50	262.31	-19227	-34.786	1.6739E-05	2
n-Decanol	689.00	242.13	-18772	-31.641	1.3892E-05	2

$$* P_s = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right], \text{ Temperatura T(K).}$$

Tabla B3.2. Propiedades de los Alcanos. Temperatura crítica Tc, Presión crítica Pc, Factor acentrico ω. [19]

Alcano	Tc (K)	Pc (bar)	ω
Metano	190.58	46.043	0.0108
Etano	305.42	48.801	0.0990
Propano	369.82	42.492	0.1518
Butano	425.18	37.969	0.1993
Pentano	469.65	33.688	0.2486
Hexano	507.43	30.123	0.3046
Heptano	540.26	27.358	0.3511
Octano	568.83	24.863	0.3962
Nonano	595.65	23.056	0.4377
Decano	618.45	21.229	0.4842
Undecano	638.76	19.657	0.5362
Dodecano	658.20	18.239	0.5734
Tridecano	675.80	17.225	0.6186