



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“MODELADO TERMODINÁMICO DE LOS SISTEMAS
PRESENTES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
EMPLEANDO
LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

MANUEL ALEJANDRO BLANCAS GILES

MÉXICO, D.F.

2013





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: **PROFESOR:** SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS

VOCAL: **PROFESOR:** JUAN JOSE MENDOZA FLORES

SECRETARIO: **PROFESOR:** MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

1er. SUPLENTE: **PROFESOR:** GERARDO OMAR HERNANDEZ SEGURA

2° SUPLENTE: **PROFESOR:** HUMBERTO HINOJOSA GOMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUIMICA, EDIFICIO B, CUBÍCULO 106.

ASESOR DEL TEMA:

DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA: _____

SUSTENTANTE:

MANUEL ALEJANDRO BLANCAS GILES: _____

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Descripción del presente trabajo.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Actividades.....	2
2. BIODIESEL.....	3
2.1. Aceite vegetal como combustible.....	3
2.2. ¿Qué es el biodiesel?.....	3
2.3. Panorama del biodiesel.....	3
2.4. Reacción de Transesterificación.....	4
2.4.1. Cinética de transesterificación y el mecanismo.....	5
2.5. Especificaciones del biodiesel.....	6
2.5.1. Ventajas del biodiesel.....	7
2.5.2. Desventajas del biodiesel.....	7
2.6. Glicerol.....	7
2.6.1. Características y propiedades del glicerol.....	7
2.6.2. Obtención del glicerol.....	8
2.6.3. Usos del glicerol.....	8
2.7. Producción de Biodiesel.....	8
2.7.1. Justificación del proceso de Transesterificación.....	8
2.7.2. Características generales de diseño.....	9
3. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.....	11
3.1. Fuerzas intermoleculares.....	11
3.1.1. Fluidos reales.....	11
3.1.2. Interacciones atractivas.....	11
3.2. Ecuaciones de Estado.....	12
3.2.1. Ecuaciones de estado cúbicas.....	12
3.3. Equilibrio de fases.....	16
3.3.1. Matemáticas para el cálculo de propiedades termodinámicas.....	16
3.3.2. Cálculo de fugacidades.....	18
3.3.3. Equilibrio líquido-vapor.....	20
4. ECUACIÓN DE ESTADO CTS.....	22
4.1. Origen de la ecuación CTS.....	22
4.2. Significado físico de la ecuación CTS.....	25
4.3. Interpretación matemática de la ecuación CTS.....	26

4.4. Ecuación CTS. Sustancias puras.....	26
4.4.1. Cálculo de compresibilidades para sustancias puras con la ecuación CTS.....	27
4.4.2. Cálculo de fugacidades para sustancias puras con la ecuación CTS.	27
4.4.3. Cálculo de la presión de saturación.	28
4.5. Ecuación CTS. Mezclas Multicomponente.	28
4.5.1. Reglas de combinación y mezclado.....	28
4.5.2. Cálculo de compresibilidades para la ecuación CTS. Mezclas.	30
4.5.3. Cálculo de fugacidades con la ecuación CTS. Mezclas.	31
4.5.4. Cálculo de puntos de burbuja y puntos de rocío para mezclas multicomponente.	322
5. MODELADO TERMODINÁMICO EN SISTEMAS INVOLUCRADOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.	34
5.1. Sustancias Puras.....	35
5.1.1. Ajuste de parámetros de la ecuación CTS.	35
5.1.2. Algoritmo para el ajuste de parámetros de sustancia puras.	36
5.1.3. Resultados y discusión. Sustancia puras.	38
5.2. Mezclas Binarias.....	48
5.2.1. Ajuste de parámetros de interacción binaria. Función objetivo.	48
5.2.2. Mezclas Alcohol-Glicerol.....	49
5.2.3. Mezclas Éster-Alcohol.....	56
5.3. Mezclas ternarias.....	62
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA.	69
APENDICES.....	69
APENDICEA. Parámetros de funciones empíricas.	69
APENDICE B. Ajuste de los parámetros de la ecuación CTS.....	70
APENDICE C. Hoja de cálculo de propiedades termodinámicas con la ecuación CTS. Sustancias puras.	75
APENDICE D.....	90
Hoja de cálculo de equilibrio líquido- vapor de mezclas binarias con la ecuación CTS.....	90
APENDICE E.	116
Hoja de cálculo de equilibrio líquido- vapor de mezclas ternarias con la ecuación CTS.....	116

LISTA DE SIMBOLOS

P Presión

P_c Presión crítica

P_{as} Presión de asociación

V Volumen

v Volumen molar

x Composición de la fase líquida

y Composición de la fase vapor

a Energía no específica de la molécula

b Volumen de la molécula

c_1 Forma de la molécula

T Temperatura

T_c Temperatura crítica

T_r Temperatura reducida

A Energía libre de Helmholtz

A^{as} Energía de Helmholtz de asociación

μ_i Potencial químico de la sustancia i

μ_i^0 Potencial químico del componente i en el estado de referencia.

$\hat{\mu}_i^\#$ Potencial químico del componente i de una gas ideal.

f_i Fugacidad del componente i en la mezcla.

f_i^0 Fugacidad del componente i en el estado de referencia.

Φ_i Coeficiente de fugacidad de la sustancia i

$\hat{\Phi}_i$ Coeficiente de fugacidad de la sustancia i en una mezcla

z Factor de compresibilidad

K_i Razón de equilibrio.

β Constante de Boltzman

ε_{ij} Energía de asociación

v_{ij} Volumen de asociación

f_{ij} Función de Mayer

ρ_L Densidad de líquido saturado

P^{SAT} Presión de saturación

a_m, b_m Parámetros de reglas de mezclado

α, β, γ_i Parámetros adimensionales

F_{OBJ} Función objetivo.

k_0 Parámetro de interacción binaria para la energía no específica

k_1 Parámetro de interacción binaria para la energía de asociación

$D\%$ Desviación absoluta promedio

SIGLAS

CTS Cubic Two State

SRK Soave-Redlich-Kwong

PR Peng Robinson

$TSAM$ Two-State Association Model

CPA Cubic-Plus-Association

DDB Dortmund Data Bank

ELV Equilibrio líquido-vapor

$VLLE$ Equilibrio líquido-líquido-vapor

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PRESENTE TRABAJO.

A lo largo de la historia se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar una ecuación de estado capaz de contemplar la mayor parte de los compuestos así como sus mezclas, sin descuidar que debe tener una estructura matemática sencilla, para poder operar eficientemente en cálculos ingenieriles.

Algunas ecuaciones de estado como Soave-Redlich–Kwong (SRK) y Peng Robinson (PR) son de las más utilizadas en Ingeniería debido a que matemáticamente son modelos sencillos, además de que predicen bien el comportamiento cualitativo y cuantitativo de compuestos y mezclas de sustancias no polares. En la industria petrolera son muy utilizadas para mezclas de hidrocarburos.

Desafortunadamente (en términos de simplicidad) existen compuestos polares capaces de formar puentes de hidrógeno, es decir, presentan un fenómeno denominado asociación. Ante este fenómeno las ecuaciones SRK y PR no dan buenos resultados sin reglas de mezclado especiales, debido a que representan de manera unificada las diversas fuerzas intermoleculares de atracción en el parámetro energético a .

Existen modelos con fundamento físico teórico que son capaces de explicar la asociación de compuestos (SATF, por ejemplo), pero pierde esencia en la ingeniería debido a que su estructura matemática es muy compleja.

Para describir el fenómeno de asociación se presentará el modelo CTS (Cubic-Two-State). Este modelo propone la inclusión de una contribución de asociación a una ecuación de referencia que contemple fuerzas de atracción y repulsión. En este trabajo se utilizará la ecuación de estado SRK.

Esta ecuación de estado será aplicada al cálculo de ELV de especies que resultan de la producción de biodiesel, ya que varios de estos compuestos presentan el fenómeno de asociación, además de propiedades termodinámicas de sustancias puras.

En trabajos anteriores [1-5] la ecuación de estado CTS ha demostrado tener muy buenos resultados para mezclas alcohol–alcano, agua-alcohol y en el proceso de deshidratación de gas natural con glicoles. La ecuación CTS es un modelo sencillo para ser utilizado en cálculos ingenieriles en donde participan mezclas agua-glicol y alcano-glicol.

En este trabajo se mostrará el proceso de producción de biodiesel y se realizará una descripción de equilibrio de fases de algunos productos de la reacción de transesterificación como el glicerol y algunos metil ésteres como el metil oleato y metil miristato.

Sabemos que la información con respecto a datos experimentales es escasa debido a que este proceso es reciente pero se intentará buscar la mayor información posible.

Más adelante se detallarán los parámetros de la ecuación CTS. Uno de los objetivos de este trabajo será ajustarlos de manera que den buenos resultados al calcular la presión de saturación y la densidad de líquido saturado para que posteriormente puedan ser utilizados en mezclas.

En resumen, se hará uso de la ecuación CTS para el modelado termodinámico de sustancias puras que presentan asociación (metanol y glicerol), así como mezclas binarias y mezclas multicomponente que contengan alcoholes, glicerol y metil ésteres además de hexano que participa como solvente en el proceso.

1.2. OBJETIVOS.

- Utilizar la ecuación de estado CTS (Cubic-Two-State) para representar el comportamiento de equilibrio de fases de las mezclas presentes en la producción de biodiesel.
- Describir las propiedades como la presión de vapor y la densidad de líquido saturado de las sustancias puras involucradas en la producción de biodiesel (metanol, glicerol, metil miristato, metil estearato, metil oleato, etc.)
- Describir el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias presentes en el proceso del biodiesel (alcohol-glicerol, éster-alcohol)
- Predecir el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponente involucradas en la producción de biodiesel.
- Presentar los diagramas de equilibrio líquido-vapor de las mezclas de interés (alcohol-glicerol y éster-alcohol), además de sus propiedades termodinámicas calculadas a partir de la ecuación CTS, comparando el modelado de los resultados obtenidos con la ecuación CTS con datos experimentales.

1.3. ACTIVIDADES.

- Desarrollar las expresiones matemáticas con la ecuación de estado CTS para el cálculo de propiedades termodinámicas y describir el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras y mezclas binarias.
- Investigar en la bibliografía datos experimentales de ELV de sustancias puras, mezclas binarias y mezclas ternarias involucradas en la producción de biodiesel.
- Determinar los parámetros característicos de la ecuación CTS en sustancias puras, así como parámetros de interacción en el modelado de equilibrio líquido-vapor de las mezclas.
- Utilizando parámetros y reglas de combinación ya calculados, realizar la predicción del ELV de mezclas ternarias.

2. BIODIESEL

2.1. ACEITE VEGETAL COMO COMBUSTIBLE.

El uso de aceites vegetales como combustibles alternativos ha existido alrededor de 100 años cuando el inventor del motor diésel, Rudolph Diesel, realizó la primera prueba con aceite de cacahuete en su motor de encendido por compresión. Mencionó: "El uso de aceites vegetales como combustibles de motor puede parecer insignificante hoy. Sin embargo estos aceites pueden con el tiempo ser tan importantes como el petróleo y otros combustibles fósiles". Actualmente los aceites vegetales ocupan un lugar destacado en el desarrollo de combustibles alternativos.

Químicamente los aceites vegetales consisten en moléculas de triglicéridos de tres ácidos grasos de cadena larga que son éster unido a una molécula de glicerol solo. Estos ácidos grasos se diferencian por la longitud de las cadenas de carbono, el número, la orientación y la posición de los dobles enlaces en estas cadenas.

Un combustible alternativo debe ser técnicamente factible, económicamente competitivo, ambientalmente aceptable, y fácilmente disponible. Definitivamente una posible alternativa a los combustibles fósiles es el uso de aceites de origen vegetal.

2.2. ¿QUÉ ES EL BIODIESEL?

El biodiesel es un biocombustible líquido producido a partir de aceites vegetales y grasas animales, siendo el girasol y la soja las materias primas más utilizadas para este fin. Es producido por una reacción de transesterificación en la que, el aceite o la grasa se hace reaccionar con un alcohol en presencia de un catalizador. Químicamente se compone de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de los aceites vegetales y grasas animales.

2.3. PANORAMA DEL BIODIESEL.

Los diversos problemas ambientales, económicos y políticos relacionados con el uso de los combustibles fósiles convencionales están conduciendo hacia la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables. La mayoría de las fuentes energéticas actuales (petroquímicas, carbón y gases naturales) debido a la alta demanda de la población se consumirán en breve. Las emisiones de dióxido de carbono que contribuyen al calentamiento global, hacen cada vez más necesario el desarrollo de las fuentes de energía renovables de duración ilimitada y un menor impacto ambiental que el tradicional.

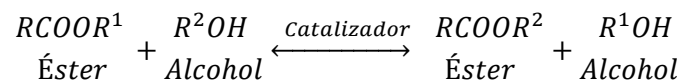
El biodiesel está a la vanguardia de las alternativas a los combustibles derivados del petróleo que son ambientalmente aceptables y fácilmente disponibles. Cuando se utiliza adecuadas materias primas y procesos de producción, junto con la recuperación y valorización de subproductos, el biodiesel puede ser considerado económicamente competitivo y una alternativa socialmente y éticamente aceptable. Es biodegradable, no tóxico, y capaz de disminuir considerablemente las emisiones de gases nocivos. El uso de biodiesel permitirá un equilibrio que debe buscarse entre la agricultura, el desarrollo económico y el medio ambiente.

2.4. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Los aceites de plantas contienen generalmente ácidos grasos libres, esteroides, fosfolípidos, agua, odorantes y otras impurezas. Debido a estos, el aceite no puede ser utilizado directamente como combustible. Para superar estos problemas, el aceite requiere una ligera modificación química principalmente reacciones como la transesterificación, la pirólisis y la emulsificación.

Entre los diversos enfoques para producir biodiesel, la transesterificación es el método preferible. Se compone de la reacción de un aceite o grasa con un alcohol para producir ésteres de ácidos grasos y glicerol. Como la velocidad de reacción es muy lenta, se requiere un catalizador para aplicaciones industriales (por lo general un catalizador alcalino) para aumentar la velocidad de reacción y rendimiento. La reacción se produce con un exceso de alcohol, y los alcoholes utilizados son metanol y etanol, aunque el uso de alcoholes superiores ya se ha propuesto.

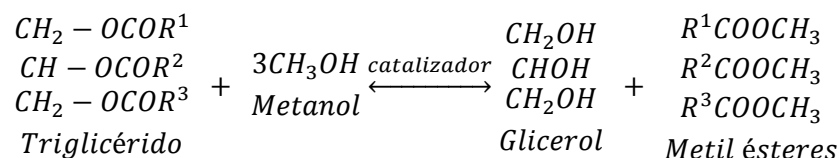
Técnicamente se define a la transesterificación como el desplazamiento de alcohol a partir de un éster por otro en un proceso similar a la hidrólisis, excepto que se utiliza alcohol en lugar de agua. Este proceso ha sido ampliamente utilizado para reducir la alta viscosidad de los triglicéridos. La reacción de transesterificación se representa en la ecuación 2.1 [6].



Ecuación 2.1. Ecuación general de transesterificación.

Generalmente los catalizadores más usados en este proceso son catalizadores alcalinos como el hidróxido de sodio o potasio. Estos catalizadores son mucho más eficientes que algunos catalizadores ácidos como el ácido sulfúrico.

Si el metanol es el alcohol empleado, al proceso se le llama metanólisis. La metanólisis de los triglicéridos se representa en la ecuación 2.2. La transesterificación es reacción reversible y procede esencialmente mediante la mezcla de los reactivos. Como se mencionó anteriormente, la presencia de un catalizador (un ácido o base fuerte) acelera la conversión.

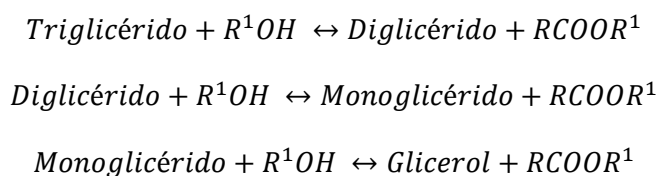


Ecuación 2.2. Metanólisis de triglicéridos [6].

2.4.1. CINÉTICA DE TRANSESTERIFICACIÓN Y EL MECANISMO.

La transesterificación es básicamente una reacción secuencial. Los triglicéridos se reducen primero a diglicéridos. Los diglicéridos se reducen posteriormente a monoglicéridos, estos se reducen finalmente a ésteres alquílicos de ácidos grasos. El mecanismo de transesterificación se describe en la ecuación 2.3.

El orden de la reacción cambia con las condiciones de reacción. Los principales factores que afectan una transesterificación son la relación molar de glicéridos de alcohol, los catalizadores, la temperatura de reacción, el tiempo, el contenido de ácidos grasos libres y el agua en aceites y grasas. Las reacciones son reversibles y un pequeño exceso de alcohol se utiliza para cambiar el equilibrio hacia la formación de ésteres. En presencia de un exceso de alcohol, la reacción inicial es de pseudo primer orden y la reacción inversa se encuentra que es de segundo orden [7].



Ecuación 2.3. Transesterificación general de triglicéridos [6].

El mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada con una base (NaOH, KOH ó metóxido de sodio) se describe en la figura 2.1. El primer paso implica el ataque del ión alcóxido al carbono del grupo carbonilo de la molécula de triglicérido, lo que resulta en la formación de un intermedio tetraédrico. La reacción de este intermedio con un alcohol produce el ion alcóxido en el segundo paso. En el último paso del reordenamiento del intermedio tetraédrico da lugar a un éster y un diglicérido.

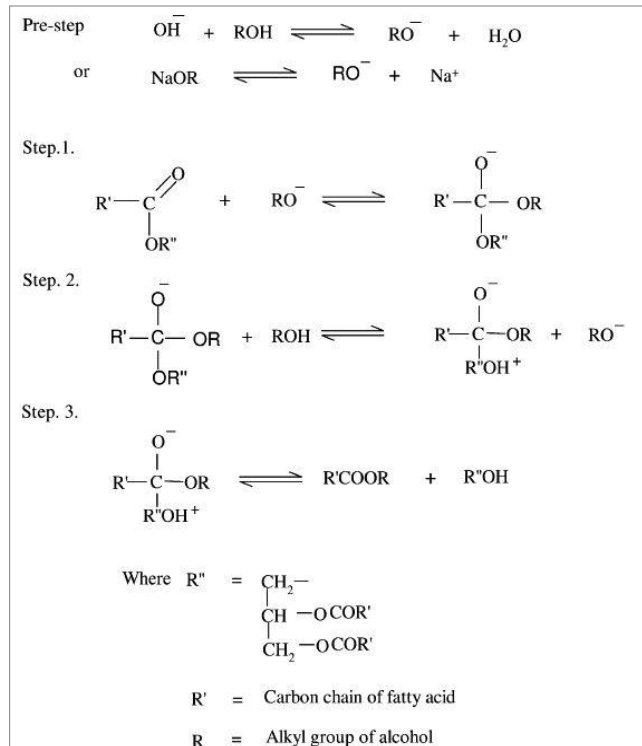


Figura 2.1. Mecanismo de la reacción de transesterificación con una base como catalizador [6].

2.5. ESPECIFICACIONES DEL BIODIESEL.

Ya que el biodiesel se produce en plantas de manera muy diferente escalados a partir de aceites vegetales de origen diverso y de calidad, fue necesario instalar una estandarización de la calidad del combustible para garantizar el rendimiento del motor sin ninguna dificultad. Austria fue el primer país en el mundo para definir y aprobar las normas para los ésteres metílicos. Como la normalización es un requisito previo para la introducción exitosa en el mercado y la penetración de biodiesel, normas o directrices para la calidad del biodiesel también se definieron en otros países como Alemania, Italia, Francia, la República Checa y en los Estados Unidos [8].

Los parámetros que definen la calidad del biodiesel, se pueden dividir en dos grupos:

- Un grupo contiene parámetros generales (viscosidad, punto de flamación, número de cetano, número de neutralización etc.), que también se utilizan para el combustible base de aceite mineral.
- El otro grupo especialmente describe la composición química y pureza de los ésteres de ácidos grasos de alquilo.

2.5.1. VENTAJAS DEL BIODIESEL.

- Derivación a partir de un recurso renovable doméstico, lo que reduce la dependencia del petróleo y la preservación del medio ambiente.
- Biodegradabilidad.
- Reducción de la mayoría de las emisiones de escape (con la excepción de los óxidos de nitrógeno, NO_x).
- Excelente lubricidad.
- Produce, durante su combustión menor cantidad de CO₂ que el que las plantas absorben para su crecimiento (ciclo cerrado de CO₂) [8].

2.5.2. DESVENTAJAS DEL BIODIESEL.

- A bajas temperaturas puede empezar a solidificar y formar cristales, que pueden obstruir los conductos del combustible.
- Por sus propiedades solventes, puede ablandar y degradar ciertos materiales, tales como el caucho natural y la espuma de poliuretano. Es por esto que puede ser necesario cambiar algunas mangueras y retenes del motor antes de usar biodiesel en él, especialmente con vehículos antiguos.
- Sus costos aún pueden ser más elevados que los del diésel de petróleo. Esto depende básicamente de la fuente de aceite utilizado en su elaboración así como el alcohol. Por ejemplo, en Brasil es más económico el etanol que el metanol por lo que en ese país se trabaja más con ésteres de etilo [8].

2.6. GLICEROL.

2.6.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL GLICEROL.

Glicerol (también conocido como propano-1,2,3-triol o glicerina) es viscoso, de sabor dulce, se descubrió por primera vez en 1779 por Scheele.

Se produce naturalmente en forma combinada como glicéridos en todas las grasas animales, vegetales y aceites, se recupera como un subproducto cuando estos aceites se saponifican en el proceso de fabricación de jabón, cuando los aceites o grasas se dividen en la producción de ácidos grasos, o cuando los aceites o grasas son esterificados con metanol (u otro alcohol) en la producción de metil ésteres.

Es el alcohol trihídrico más simple. Forma ésteres, éteres, halogenuros, aminas, aldehídos y compuestos insaturados tales como la acroleína. Como un alcohol, el glicerol también tiene la capacidad de formar sales tales como el gliceróxido de sodio.

2.6.2. OBTENCIÓN DEL GLICEROL.

Se obtiene a partir de tres fuentes [9]:

- Fabricación de jabón. En la fabricación de jabón, la grasa se hierve con hidróxido de sodio y sal. Las grasas al reaccionar con la sosa cáustica forman el jabón y glicerol. La presencia de la sal causa una separación en dos capas: la capa superior es el jabón y la capa inferior, que se denomina como lejía gastada, contiene glicerol, agua, sal, y el exceso de sosa cáustica. Los procesos continuos de saponificación para la producción de jabón son ahora comunes.
- La producción de ácidos grasos. A partir de ácidos grasos como el ácido esteárico, oleico, palmítico y ácido láurico para formar una molécula de triglicéridos.
- La producción de metil ésteres. Proceso de biodiesel (más adelante se detallará).

2.6.3. USOS DEL GLICEROL.

El glicerol se ve como un producto químico versátil y valioso con una amplia variedad de usos y aplicaciones como en preparaciones médicas, farmacéuticas, en productos cosméticos, pastas de dientes, espuma de uretano, resinas sintéticas, y gomas de éster. Juega un papel muy importante en el procesamiento del tabaco y los alimentos también consumen grandes cantidades como glicerol o glicéridos [9].

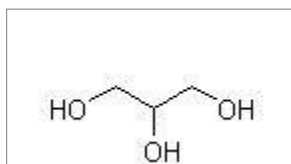


Figura 2.2. Estructura del glicerol [9].

2.7. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

2.7.1. JUSTIFICACIÓN DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN.

La información sobre la producción, las especificaciones de calidad, el rendimiento y las propiedades de las emisiones de biodiesel se han acumulado de manera constante durante las últimas tres décadas. Así, la tecnología para la producción de biodiesel se está haciendo la transición de un esfuerzo de investigación a una empresa comercial en todo el mundo.

El biodiesel se puede producir a partir de cualquier material que contenga ácidos grasos. Así, diversas grasas (aceites vegetales, grasas animales, residuos y desechos de procesamiento de aceite comestible) se pueden utilizar como materia prima para la producción de biodiesel. La elección de la materia prima se basa en variables tales como la disponibilidad local, el costo, el apoyo del gobierno y el rendimiento como combustible. La elección de la tecnología química para emplear en una planta de producción depende de la materia prima y de su calidad.

Un proceso de transesterificación continua es una opción para reducir el costo de producción. Los fundamentos de este proceso son un tiempo de reacción más corto y una mayor capacidad de producción. El modelo es flexible y está diseñado para su uso en la evaluación de los efectos sobre los costos estimados de producción de biodiesel, de cambios en la materia prima, en los precios de materia prima y glicerol, en la industria química o la tecnología de proceso empleado, o en los equipos incluidos en la instalación.

2.7.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE DISEÑO.

En la figura 2.3 se muestra un diagrama simplificado de la producción de biodiesel. Una planta de producción de biodiesel cuenta con tres secciones [10]:

1. Una unidad de transesterificación donde se somete el aceite vegetal a la transesterificación química para producir metil ésteres (biodiesel) y glicerol como subproducto.
2. Una sección de purificación de biodiesel en donde los metil ésteres se refinan para cumplir las especificaciones del biodiesel.
3. Una sección de recuperación de glicerol y recuperación de metanol. La recuperación de glicerol de alta calidad es una manera ahorrar en el costo de producción. El proceso es más sencillo que la recuperación de glicerol a partir de jabón esto debido a que hay una cantidad despreciable de jabón en el glicerol producido por el biodiesel.

Anteriormente se mencionó, como materia prima para este proceso utilizar cualquier material que contenga ácidos grasos. En algunos países como Brasil comúnmente se utiliza aceite de soja desgomado con un contenido de menos de 50 ppm de fosfolípidos.

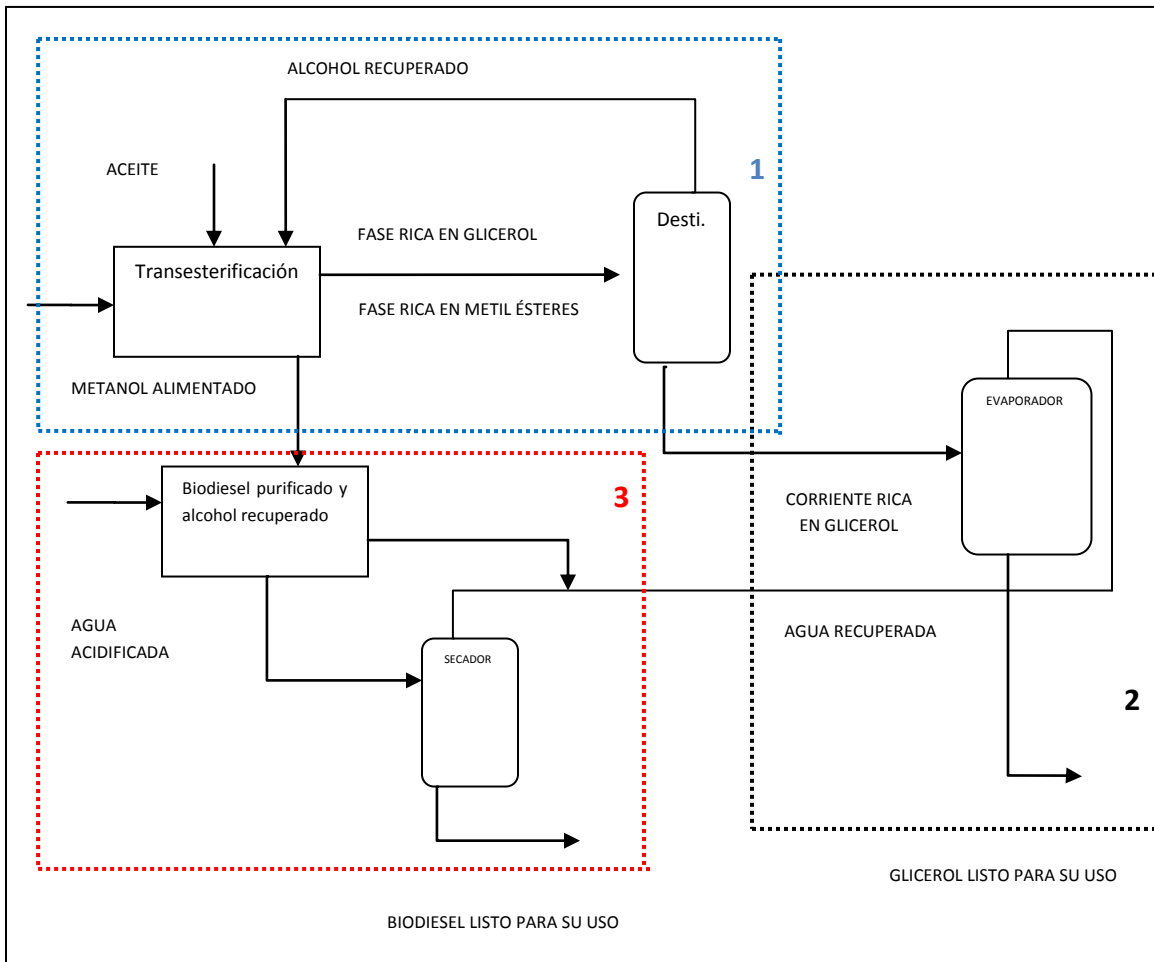


Figura 2.3. Esquema simplificado de la producción de biodiesel [10].

Como se puede observar en la figura 2.3, algunas operaciones unitarias presentes en el proceso de producción de biodiesel involucran equilibrios de fase. Para simular, diseñar y optimizar numéricamente tales procesos, entonces, se requiere de un modelo termodinámico fiable. Este es el objetivo primario del actual trabajo. Investigar si la ecuación de estado CTS es capaz de reproducir datos experimentales de equilibrios de fases de sistemas presentes en el proceso de producción de biodiesel.

3. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.

3.1. FUERZAS INTERMOLECULARES.

3.1.1. FLUIDOS REALES.

Las fuerzas intermoleculares se definen como el conjunto de interacciones atractivas y repulsivas que se producen entre las moléculas como consecuencia de la polaridad que poseen las mismas. Las fuerzas intermoleculares son las que definen las características cuantitativas y cualitativas de un fluido a nivel macroscópico. Es por eso que es de sumo interés el cálculo de propiedades como la volatilidad, densidad, solubilidad etc.

En un fluido real hay distintas fuerzas intermoleculares que son responsables de las propiedades que presentan las sustancias puras así como de sus mezclas. Todas estas fuerzas tienen origen en la atracción/repulsión de cargas electrónicas, ya sea por la magnitud de las cargas o por efectos cuánticos. Para fines de estudio en ecuaciones de estado, por simplicidad, estas se pueden clasificar de dos formas generales:

- *Interacciones de repulsión.* Tienen origen en la repulsión entre nubes electrónicas cuando las moléculas están lo suficientemente próximas.
- *Interacciones de atracción.* Aparecen a medida que aumenta la distancia molecular a partir del momento que las fuerzas de repulsión ya no son tan significativas. Se dividen en tres tipos básicos (Dispersiva, electrostática y específica).

3.1.2. INTERACCIONES ATRACTIVAS.

Las principales interacciones atractivas son:

- Dispersiva. Son de naturaleza eléctrica, pero no se trata de cargas netas sino tienen su origen en las fluctuaciones instantáneas de carga electrónica (cuánticas) en las moléculas. Existen a cualquier distancia y a cualquier orientación molecular.
- Electrostática. Algunos ejemplos de estas interacciones son carga-carga, dipolo-dipolo, dipolo -dipolo inducido, etc., surgen de la existencia de momentos multipolares permanentes en las moléculas. Al igual que las interacciones dispersivas, también están presentes en cualquier distancia y orientación molecular.
- Específicas. Las interacciones específicas se caracterizan principalmente porque se producen bajo ciertas condiciones de orientación relativa muy concreta de las moléculas, de ahí el adjetivo de específica. El ejemplo más representativo es el puente de hidrógeno ya que su formación se produce con una orientación muy concreta. El puente de hidrógeno es una interacción atractiva altamente direccional, además de ser muy fuerte. Estos se dan entre moléculas que

presentan algún átomo de hidrógeno unido a algún átomo de un elemento muy electronegativo (F, N, O).

La *asociación molecular* está íntimamente ligada a las interacciones específicas. Cuando dos moléculas se encuentran unidas por puentes de hidrógeno se dice que están asociadas.

Cuando se hable indistintamente de fuerzas o interacciones específicas nos estaremos refiriendo a puentes de hidrógeno. Como se verá más adelante (sección 5), compuestos como el glicerol y el metanol tienden a asociarse.

3.2. ECUACIONES DE ESTADO

Una ecuación de estado es una relación matemática donde se involucran variables como la presión P , temperatura T , volumen V y la composición x . Estas variables caracterizan el estado termodinámico de un fluido real. En la industria química las ecuaciones de estado son de mucha importancia pues a través de estas se puede hacer el cálculo de propiedades termodinámicas (entalpía, entropía, c_p) y equilibrio de fases (líquido-vapor y líquido-líquido).

Las ecuaciones de estado pueden ser explícitas en presión, es decir tener como variables independientes la temperatura, el volumen y la composición. Algunos ejemplos de ecuaciones de estado explícitas en presión son: SRK, PR, van der Waals, etc. Otro tipo de ecuaciones de estado son las explícitas en volumen. Tienen como variables independientes la temperatura y la presión. Un ejemplo muy común es la ecuación virial.

La ecuación CTS con la que se trabajará es explícita en presión. En el capítulo 4 se detallarán sus características.

Como se mencionó en la introducción, se requiere que una ecuación de estado sea sencilla en cuanto a su estructura matemática, para facilitar cálculos ingenieriles. Además, que pueda describir la mayor cantidad posible de sustancias puras y mezclas.

Las ecuaciones cúbicas son las más utilizadas en ingeniería química. A continuación se presentarán las más utilizadas.

3.2.1. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS.

La primera ecuación de estado cubica que fue capaz de representar cualitativamente la coexistencia del equilibrio líquido-vapor fue la ecuación de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.1)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, v es el volumen molar, a y b son dos parámetros característicos de cada fluido, independientes de la temperatura. La constante a es una representación global de todos los efectos de interacción energética intermolecular. La constante b está relacionada al volumen molecular.

Esta ecuación es la suma de dos contribuciones: el aumento de presión debido a las repulsiones intermoleculares, la segunda contribución cuantifica la disminución de la presión debido a las interacciones de atracción.

En la figura 3.1 se muestra un diagrama PV, donde se exhiben regiones entre dos fases en este caso líquido-vapor coexistiendo en equilibrio. Dadas P y T se puede determinar el volumen molar de la sustancia real.

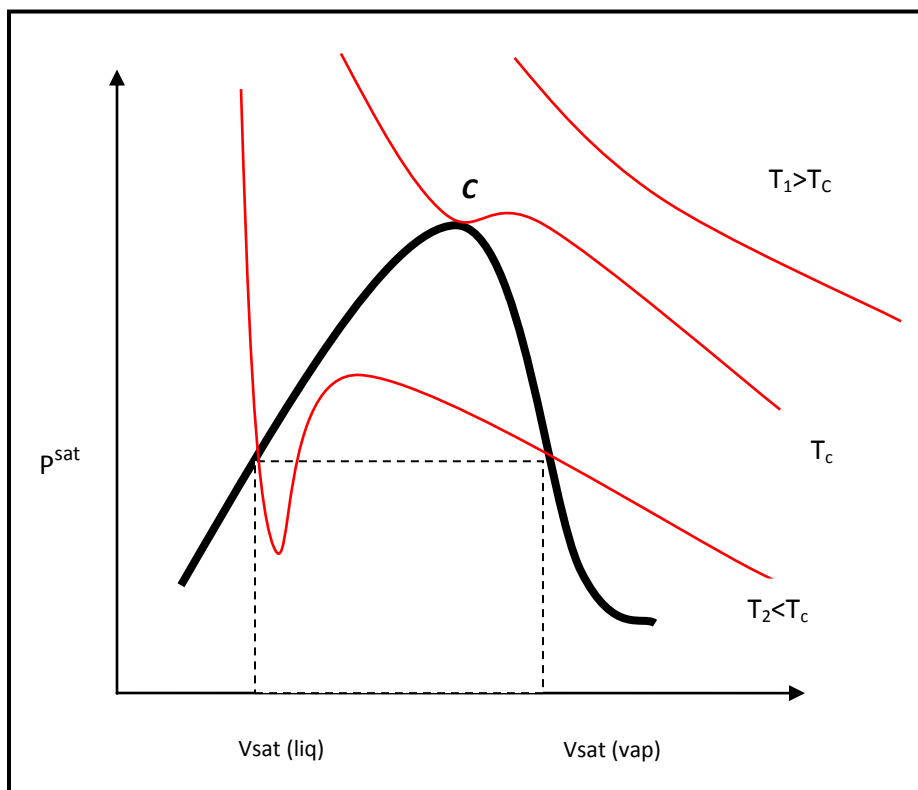


Figura 3.1. Isotermas proporcionales para una ecuación cúbica de estado.

La figura 3.1 contiene tres isotermas de la ecuación de van der Waals, con las siguientes interpretaciones:

- Para la isoterma $T_1 > T_c$ la función decrece al aumentar el volumen molar.
- La isoterma crítica T_c tiene una inflexión en C, característica del punto crítico.

- Para la isoterma $T_C > T_2$ la presión decrece en la región de líquido sub-enfriado conforme V aumenta, después cruza la línea de líquido saturado hasta llegar a un mínimo, vuelve a aumentar hasta llegar a un máximo y después decrece cruzando la línea de vapor saturado y continua hacia abajo por la línea de vapor sobrecalentado.

Experimentalmente no se muestra un comportamiento uniforme de líquido saturado a vapor saturado, sino que el líquido y el vapor coexisten en distintas proporciones a una misma presión de saturación. Esto se ve en la línea punteada de la figura 3.1. Se acepta como una conducta inevitable no realista [11].

La ecuación 3.1 es cúbica con respecto al volumen por lo tanto tiene tres raíces:

- Para la isoterma $T_1 > T_C$ muestra que la solución para v dada una P resulta en una sola raíz.
- Para la isoterma crítica $T=T_C$ existe una sola raíz real, excepto en la presión crítica donde existen tres raíces iguales a v_C .
- En la figura 3.2 se muestra más detalladamente lo que sucede con la isoterma $T_C > T_2$: La gráfica está dividida en tres regiones, de acuerdo al número de raíces reales que poseen las ecuaciones:

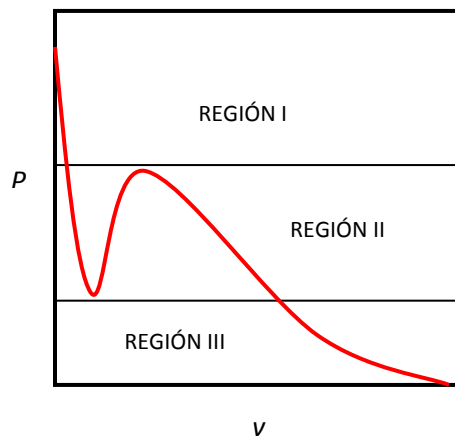


Figura 3.2. Isoterma sub-crítica [12].

- En la región I sólo hay una raíz real, con volúmenes molares bajos correspondientes a la fase líquida; En la región III sólo hay una raíz real, con volúmenes molares altos correspondientes a la fase vapor. En la región II existen tres raíces reales.
- Las dos raíces extremas 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 raíz central no puede corresponder a una situación física estable, ya que el volumen no puede ser una función ascendente de la presión.

La ecuación de van der Waals resulta deficiente en la predicción cuantitativa debido a que en un solo parámetro están unificadas todas las fuerzas de atracción y este es independiente de la temperatura. Se han hecho modificaciones a la parte atractiva y repulsiva con el objetivo de tener mejores resultados cuantitativos.

En la introducción se hizo énfasis en las ecuaciones más utilizadas en ingeniería. Estas fueron propuestas por Soave con una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong (SRK) [13] en 1972 y Peng-Robinson (PR) [14] en 1976. Ambas se utilizan para el cálculo de equilibrio de fases y propiedades termodinámicas en una amplia variedad de compuestos principalmente aquellos que sean no polares y presenten asociación débil de tipo dispersión. En general las ecuaciones cúbicas de estado tienen la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad (3.2)$$

donde ϵ , σ son números puros iguales para todas las sustancias, b depende de la sustancia. Cabe mencionar que una de las modificaciones más importantes de estas ecuaciones fue la dependencia de a con la temperatura $a(T)$ y se especifica para cada ecuación de estado.

La forma de la ecuación de estado SRK se presenta a continuación:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (3.3)$$

en donde:

$$a(T) = a_0 \alpha(T) \quad (3.4)$$

$$a_0 = \Omega_a \frac{(R^2 T_c^2)}{P_c} \quad (3.5)$$

La función $\alpha(T)$ tiene un valor unitario en el punto crítico y, de acuerdo a la propuesta de Soave, tiene la siguiente forma:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (3.6)$$

Donde m es un parámetro característico para cada ecuación cúbica de estado, función de ω (factor acéntrico) y $T_r = T/T_c$ (temperatura reducida). Por otro lado, el co-volumen puede ser evaluado por:

$$b = \Omega_b \frac{(RT_c)}{P_c} \quad (3.7)$$

Las constantes Ω_a y Ω_b se obtienen utilizando el punto de inflexión horizontal de la isoterma crítica en el punto crítico (Fig. 3.1), donde se cumplen las siguientes condiciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (3.8)$$

Aplicando las dos primeras derivadas de presión con respecto al volumen en la ecuación cúbica con $P=P_c$ y $T=T_c$ se encuentran los valores para Ω_a y Ω_b . En la tabla 3.1 se presentan los valores correspondientes de estos parámetros, además de la función m .

Modelo	Ω_a	Ω_b	m
Van der Waals	27/64	1/8	No aplica
SRK	0.42748	0.08664	$0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$
PR	0.45724	0.07779	$0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$

Tabla 3.1. Valores de las constantes Ω_b y Ω_a y el parámetro m para cada ecuación de estado cúbica.

Las ecuaciones cúbicas SRK y PR producen resultados parecidos en el cálculo de propiedades termodinámicas, pero la SRK reproduce de mejor manera las fugacidades en cambio la ecuación PR reproduce ligeramente mejor el volumen molar. Otra ventaja de estas ecuaciones es que se les puede ajustar otras funciones de $\alpha(T)$ como la función de Strijek-Vera, Twu, Mathias-Coperman, etc.

3.3. EQUILIBRIO DE FASES.

3.3.1. MATEMÁTICAS PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS.

Partiendo de las ecuaciones fundamentales, se pretende llegar a expresiones que nos permitan evaluar propiedades termodinámicas. A continuación se presentan las ecuaciones fundamentales para un sistema cerrado (fluido homogéneo de composición constante).

$$dU = TdS - pdV$$

$$H = U + pV \quad dH = TdS + Vdp$$

$$A = U - TS \quad dA = -SdT - pdV \quad (3.9)$$

$$G = U + pV - TS \quad dG = SdT - Vdp$$

Si $F = F(x, y)$ entonces la diferencial total F se define como:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \quad (3.10)$$

Para un sistema abierto los potenciales termodinámicos están en función de la cantidad de sustancia $U(S, V, N)$. Aplicando el concepto de diferencial total a este sistema, nace un concepto muy importante de la última derivada de la ecuación (3.11). Se le denomina *potencial químico* y es de gran importancia para el desarrollo de propiedades termodinámicas:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j \neq i} dN_i \quad (3.11)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j \neq i} \quad (3.12)$$

Al sustituir las derivadas y el concepto de potencial químico la ecuación fundamental para sistemas abiertos está dada por:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^n \mu_i dn_i \quad (3.13)$$

A continuación se definirán dos conceptos importantes para el cálculo de propiedades termodinámicas. Partiendo de la siguiente expresión:

$$dF = M dx + N dy \quad (3.14)$$

donde:

$$N = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \text{ y } M = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \quad (3.15)$$

Diferenciando una vez más:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

Al no importar el orden de la diferenciación en las segundas derivadas mixtas, al combinarlas se obtiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (3.16)$$

Cuando $F(x, y)$ el miembro derecho de la ecuación (3.14) es una diferencial exacta y adopta la misma forma que el de las ecuaciones fundamentales.

La ecuación (3.15) se define como una *relación primaria* y la ecuación (3.16) al adoptarla a las ecuaciones fundamentales se le conoce como *relación secundaria o ecuaciones de Maxwell*. A partir de estos conceptos es posible el desarrollo de expresiones que nos permitan el cálculo de propiedades termodinámicas.

3.3.2. CÁLCULO DE FUGACIDADES.

Definimos equilibrio cuando las propiedades termodinámicas no cambian con la posición ni con el tiempo en las fases homogéneas que componen un sistema. Esto implica un balance de las variables que pueden ocasionar algún cambio como lo son P , T y el potencial químico μ_i .

En la sección 3.3.1 se definió el potencial químico y como este interviene en un sistema abierto. Desgraciadamente para propósitos de cálculos ingenieriles, el potencial químico resulta ser una cantidad no muy conveniente por ser siempre relativo al potencial químico de un estado de referencia. Esta dificultad dio origen a otra cantidad que puede ser representada en términos de variables medibles por una simple transformación. El resultado de esto fue una cantidad denominada fugacidad y tiene unidades de presión. Como el potencial químico resulta inadecuado para cálculos ingenieriles, Lewis propuso una ecuación para el potencial químico en términos de fugacidades.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.17)$$

μ_i : Potencial químico del componente i en la mezcla, μ_i^0 es el Potencial químico del componente i en el estado de referencia, f_i es la fugacidad del componente i en la mezcla y f_i^0 es la fugacidad del componente i en un estado de referencia.

El cálculo de la función fugacidad es muy importante pues a partir de esta se puede explicar mejor el equilibrio material y por lo tanto el equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido.

Gibbs introdujo el concepto de equilibrio de fases multicomponente a partir del potencial químico: *“En un sistema cerrado que consta de π fases se halla en equilibrio de fases (equilibrio físico), a la misma T y P cuando el potencial químico de cada especie i es el mismo en todas las fases”*.

Equilibrio mecánico: $P_i^\alpha = P_i^\beta = \dots = P_i^\pi$

Equilibrio térmico: $T_i^\alpha = T_i^\beta = \dots = T_i^\pi \quad (3.18)$

Equilibrio material: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, N_c$

Donde α, β, π corresponden a cada una de las fases, N_C es el número de componentes.

En una mezcla de gases, cuando la presión tiende a cero (gas ideal) la fugacidad es igual a la presión parcial. En el caso de los gases reales la desviación de la idealidad se expresa por medio del coeficiente de fugacidad ϕ . A presiones muy bajas un gas tiende a un comportamiento ideal.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad (3.19)$$

$$f_i = y_i p \phi \quad (3.20)$$

Por medio de la ecuación propuesta por Lewis es posible reescribir el equilibrio material en término de fugacidades partiendo de un sistema donde $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \cdot \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}}$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \cdot \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (3.21)$$

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \cdot \ln \frac{f_i^{0\alpha}}{f_i^{0\beta}} \quad (3.22)$$

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \left[\ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} - \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \right] \quad \mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \left[\ln \frac{f_i^{0\alpha} f_i^\beta}{f_i^\alpha f_i^{0\beta}} \right]$$

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \left[\ln \frac{f_i^{0\alpha}}{f_i^{0\beta}} - \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^\alpha} \right] \quad (3.23)$$

Para que la ecuación (3.21) se cumpla, entonces:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (3.24)$$

De esta forma el equilibrio material queda expresado en igualdad de fugacidades.

Para relacionar la fugacidad con las ecuaciones de estado explícitas en presión, $P = p(T, V, N)$ se necesita una relación de ϕ con la temperatura, presión y composición. A partir de la ecuación fundamental de la energía de Helmholtz (tiene como variables naturales T, V, N) se puede desarrollar una expresión que nos permita calcular el coeficiente de fugacidad para una ecuación de estado explícita en presión.

La ecuación fundamental para la energía de Helmholtz para un sistema abierto está dada por:

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i^n \mu_i dN_i \quad (3.25)$$

Para relacionar el potencial químico con la ecuación de estado se hace uso de la siguiente relación de Maxwell:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (3.26)$$

A temperatura y composición constante la relación puede ser integrada a través de las siguientes expresiones algebraicas, dado un valor de T y N entonces:

$$@T \text{ y } N \quad d\mu = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} dV \quad (3.27)$$

$$z = \frac{pV}{NRT} \quad (3.28)$$

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad d\mu_i = RT(d \ln \Phi_i + d \ln P) \quad (3.28a)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} dV = RT \left(d \ln \Phi_i + d \ln z - \frac{dV}{V} \right) \quad (3.28b)$$

$$d \ln \Phi_i = \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - d \ln z \quad (3.28c)$$

$$\ln \Phi_i = \int_V^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln z \quad (3.29)$$

Así, conocida una ecuación de estado, es posible el cálculo del coeficiente de fugacidad y, consecuentemente, de la fugacidad necesaria para las ecuaciones de equilibrio material.

3.3.3. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.

En la producción de biodiesel por medio de la transesterificación se ejecutan varios procesos, mostrado en el capítulo 2 tales como la destilación, la extracción o el uso de intercambiadores de calor. En el equilibrio líquido-vapor solo coexisten dos fases. Por lo tanto la ecuación de equilibrio material queda:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.30)$$

En términos de composiciones, donde \mathbf{x} es la composición del líquido, \mathbf{y} la composición del vapor y los superíndices L y V hacen referencia a la fase líquida y vapor respectivamente, la ecuación de equilibrio material se puede escribir como:

$$x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^V \quad (3.31)$$

Para el ELV existen dos enfoques:

Este es el enfoque $\phi - \phi$, donde la fugacidad tanto de la fase líquida como la fase vapor se calculan a partir de coeficientes de fugacidad. Para este proyecto se empleará este enfoque debido a que es más eficiente por solo utilizar un modelo termodinámico para ambas fases, en este caso la ecuación de estado CTS. Solo se necesitará de uno o dos parámetros de interacción binaria. Esta es una de las ventajas que da esta ecuación.

Utilizando este enfoque $\phi - \phi$ se puede calcular una función denominada razón de equilibrio:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (3.32)$$

Con la ecuación de estado y por medio de la ecuación (3.30) es posible calcular diversos problemas relacionados con el ELV ya sea puntos de burbuja o puntos de rocío (en el caso de mezclas) o presiones de saturación (sustancias puras).

En general hay cuatro tipos de problemas para mezclas multicomponente donde hay N_c componentes, en cada uno hay N_c incógnitas (ya sea P , T ó N_c-1 fracciones mol) en N_c ecuaciones. Estas ecuaciones serán resueltas por un método iterativo con el fin de que se cumplan las razones de equilibrio para cada componente (ecuación 3.32).

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

Tabla 3.2 Problemas que pueden ser resueltos en el ELV.

4. ECUACIÓN DE ESTADO CTS.

En la sección 3 de este trabajo se hizo énfasis en las fuerzas moleculares que poseen los fluidos. Estas pueden ser atractivas o repulsivas. Dentro de las fuerzas atractivas existen las interacciones electrostáticas, dispersivas y específicas. Al hablar de interacciones específicas nos referiríamos a asociación molecular (producida por la unión de dos moléculas a través de puentes de hidrógeno).

Algunos fluidos polares, a diferencia de los compuestos no polares, tienen esta característica de formar asociación molecular debido al enlace por puente de hidrógeno.

En la producción de Biodiesel (sección 2) se tiene como sub-producto el glicerol. Este compuesto es capaz de formar puentes de hidrógeno debido a su estructura (figura 2.2). Otro compuesto que tiene esta virtud es el metanol debido a que en su estructura hay grupos hidroxilo. Los metil ésteres no se asocian entre sí pero al ser combinados con un alcohol o con glicerol se da el fenómeno de asociación cruzada con el alcohol.

Las ecuaciones cúbicas SRK y PR predicen de manera eficiente el equilibrio líquido-vapor para sustancias no polares como las mezclas de hidrocarburos y algunos compuestos que no son polares. Pero para mezclas que presentan asociaciones importantes no predicen de manera eficiente el equilibrio líquido-vapor pues ya que sus reglas de mezclado y sus parámetros no son capaces de explicar la parte de asociación (algunas reglas de mezclado complejas permiten una mejor descripción). Las ecuaciones cúbicas de estado como la SRK no presentan la parte de las fuerzas de asociación en las moléculas.

Un esquema de asociación nombrado Two-State Association Model (TSAM) produjo una expresión simple que pueda explicar las fuerzas de asociación. Este modelo fue capaz de describir la asociación para propiedades de líquidos como el c_p [15-16].

4.1. ORIGEN DE LA ECUACIÓN CTS.

El modelo TSAM (Two-State Association Model) propone la contribución de asociación a través de un modelo de referencia que contemple fuerzas de atracción y repulsión. El resultado de combinar este modelo con una ecuación cúbica dio origen a la ecuación de estado CTS (Cubic-Two-State). El desarrollo completo se encuentra en la referencia [1].

Partiendo de las interacciones específicas: cuando dos o más moléculas se encuentran unidas por puentes de hidrógeno se dice que se forman agregados moleculares. En algunos modelos estos pueden ser considerados como una nueva especie química. Las moléculas que no forman parte de este agregado permanecen como monómero.

El origen de la ecuación CTS radica en la siguiente suposición: la energía de Helmholtz de un fluido que presenta asociación molecular puede ser dividida en tres contribuciones: ideal (A^{id}), física (A^{ns}) y de asociación (A^{as}).

$$A(N, V, T) = A^{id} + A^{ns} + A^{as} \quad (4.1)$$

Para un fluido hipotético (no contempla fuerzas de atracción y repulsión) se desarrolló una expresión para función de partición de una partícula de un "gas ideal asociado". Esta función debido a las interacciones de asociación está definida por:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{\beta E_{ij}} - 1) \quad (4.2)$$

Donde V es el volumen, N_j el número de sitios de tipo j donde la molécula i puede asociarse, v_{ij} es el volumen característico de asociación, ε_{ij} la energía de asociación y $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. v_{ij} y E_{ij} están relacionados a la probabilidad de que ocurra una asociación. Estos dos parámetros son de gran importancia y serán ajustados para producir las propiedades de las sustancias.

La función de partición canónica de asociación estará dada por:

$$Q^{as}(N, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} \quad (4.3)$$

$$Q^{as}(N, V, T) = \prod_i \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{\beta E_{ij}} - 1) \right]^{N_i} \quad (4.4)$$

Esta expresión conecta el mundo micro con el macro y es la expresión estadística de energía de Helmholtz. Se sustituye en la función de partición canónica para obtener la energía de Helmholtz de asociación:

$$A^{as}(N, V, T) = -k_B T \ln Q^{as}(N, V, T) \quad (4.5)$$

$$A^{as}(N, V, T) = k_B T \sum_i N_i \ln \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij} \right] \quad (4.6)$$

Donde:

$$f_{ij} = e^{-\beta \varepsilon_{ij}} - 1 = e^{-\frac{E_{as\ ij}}{RT}} - 1 \quad (4.7)$$

f_{ij} es denominada como función de Mayer y aparece comúnmente en mecánica estadística. $E_{as\ ij}$ es la energía de asociación característica de la interacción i - j por cada mol, R es la constante de los gases.

Reescribiendo la ecuación 4.6 en términos molares la energía de Helmholtz de asociación molar queda:

$$a_{as}(x, V, T) = -RT \sum_i x_i \ln \left[1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j v_{as\ ij} f_{ij} \right] \quad (4.8)$$

Donde: $v_{as\ ij}$ es el volumen de asociación característica de la interacción i-j por cada mol. La fracción mol del componente i ó j en la mezcla $x_i x_j$ y v volumen molar de la mezcla.

A partir de la expresión (4.8) se puede hacer cálculo de propiedades termodinámicas.

Haciendo uso de la relación termodinámica: $P_{as}(x, V, T) = - \left(\frac{\partial a_{as}}{\partial V} \right)_{T, x}$ se obtiene:

$$P_{as}(x, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{as\ ij} f_{ij}}{v [v + \sum_j x_j v_{as\ ij} f_{ij}]} \quad (4.9)$$

La variable \mathbf{x} es el vector de fracción molar de las c especies en fase líquida o vapor. La ecuación (4.9) representa la contribución de la presión debida a la asociación para una mezcla donde una o más sustancias tienden a presentar la asociación. En esta ecuación aparecen términos que cuantifican la asociación cruzada (esta se da entre moléculas de diferente tipo) en los parámetros binarios $v_{as\ ij}$ y $E_{as\ ij}$. Se considera que la asociación cruzada es simétrica, es decir $i - j = j - i$

Para un componente puro con la capacidad de asociarse la ecuación 4.9 se reduce a:

$$P_{as}(v, T) = - \frac{RT v_{as} f_{as}}{v [v + v_{as} f_{as}]} \quad (4.10)$$

Al combinar la contribución de asociación propuesto por el modelo TSAM a un modelo de referencia que contemple fuerzas de atracción dispersivas y repulsión (ecuación SRK), dan como resultado la ecuación de estado CTS.

$$P(x, v, T) = \frac{RT}{v - b(x)} - \frac{a(x, T)}{v [v + b(x)]} + P_{as}(x, V, T) \quad (4.11)$$

donde la función $a(T)$ tiene la forma propuesta por Soave:

$$a(T) = a_0 \quad (4.12)$$

De igual forma los parámetros a_0 y b siguen teniendo el mismo significado físico de una ecuación cúbica convencional, pero ya no se determinan por el principio de estados correspondientes. a_0 , c_1 y b son parámetros ajustables.

4.2. SIGNIFICADO FÍSICO DE LA ECUACIÓN CTS.

Analizando la ecuación CTS cuantifica la suma de dos presiones; la primera es la contribución de la presión calculada con la ecuación SRK enseguida la presión de asociación pero esta contribuye disminuyendo a la presión total del sistema. La explicación a este fenómeno se presenta a continuación: microscópicamente las moléculas al formar agregados debido a la asociación restringen su movimiento por lo tanto las colisiones entre estas disminuyen lo que conlleva a una disminución en la presión.

Al saber que se produce esto, se puede predecir lo que sucederá si se afectan las variables del sistema por ejemplo:

- En un proceso a volumen constante si se aumenta la temperatura se provocará una disminución en P_{as} . La energía suministrada provocará que las moléculas tengan mayor movilidad y con ello se puedan romper agregados moleculares.
- En el caso de un aumento del volumen molar a temperatura constante provocará una disminución de P_{as} y naturalmente estarán más separadas las moléculas unas de otras por lo que esto trae como consecuencia la deformación de agregados moleculares.

La ecuación CTS cuenta con 5 parámetros $a_0, b, c_1, v_{asij}, E_{asij}$. Los tres primeros corresponden al modelo SRK que describe interacciones no específicas, E_{asij} y v_{asij} corresponden a parámetros correspondientes a la contribución de la asociación a la presión, donde se involucran las interacciones específicas.

Uno de los propósitos de este trabajo es ajustar los 5 parámetros con los que cuenta la ecuación CTS para las sustancias involucradas en la producción del biodiesel.

En la sección 3 se describió el significado físico de los parámetros a_0, b y c_1 pertenecientes a la parte no específica. A continuación se describirán los parámetros v_{asij} y E_{asij} .

- Volumen de asociación de la interacción i-j (v_{asij}). Representa cuantitativamente la facilidad con la que se lleva a cabo la asociación entre moléculas. Las interacciones específicas se producen bajo ciertas condiciones de orientación relativa muy concreta de las moléculas, de ahí surge el puente de hidrógeno. Existe una relación inversa entre el valor de v_{asij} y el de P_{as} , es decir al aumentar el valor de v_{asij} el valor de P_{as} disminuye. Hay que aclarar que el volumen de asociación siempre es positivo, un signo negativo lo haría carente de sentido.

- Energía de asociación de la interacción i-j (E_{asij}). Cuantifica la interacción entre la asociación de las moléculas. E_{asij} siempre es negativa y entre más negativa sea mayor será la intensidad y provocará una disminución para P_{as} . Para moléculas no polares su valor tiende a cero.

4.3. INTERPRETACIÓN MATEMÁTICA DE LA ECUACIÓN CTS.

Reynoso et. al [18] demostró que el grado de la ecuación CTS es igual a $m = N_{as} + 3$, donde N_{as} es el número de componentes con la capacidad de asociarse. Esta ecuación es polinomial con respecto al volumen. Independientemente de su grado polinomial, la ecuación CTS puede presentar una o tres raíces reales mayores que el co-volumen, de la misma forma que las ecuaciones de estado cúbicas. Las demás raíces son negativas sin significado físico.

La ecuación CTS, al ser polinomial con respecto al volumen, se puede implementar fácilmente a los cálculos ingenieriles. Se pueden emplear diversos métodos numéricos para encontrar el valor de las raíces sin que existan problemas de convergencia. Un ejemplo es el método de Laguerre [17].

Para una sustancia pura capaz de asociarse, la ecuación CTS, a pesar de ser de cuarto orden, tendrá una o tres raíces reales positivas mayores que el co-volumen b . Esto se demostró en la referencia [18]. La interpretación física de las raíces es igual que para las ecuaciones cubicas de estado:

- CASO 1: si existen tres raíces positivas mayores que el co-volumen solo 2 tendrán significado físico: la que tenga menor valor de compresibilidad corresponderá a la compresibilidad de líquido z_L y el valor más grande corresponderá a la compresibilidad de la fase vapor z_{vap} .
Como se demostró en la sección 3.3.2, al existir una igualdad de fugacidades se dice que el sistema está en equilibrio. En caso de que esto no suceda la fase con menor fugacidad será la más estable.
- CASO 2: Cuando se presenta una raíz mayor que el co-volumen b , esto indica que solo está presente una fase.

4.4. ECUACIÓN CTS. SUSTANCIAS PURAS.

La ecuación CTS para sustancias puras que presentan auto-asociación (asociación entre moléculas de la misma especie) está dada por la siguiente ecuación, de cuarto grado con respecto al volumen:

$$P(v, T) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v[v + b]} - \frac{RTv_{as}f_{as}}{v[v + v_{as}f_{as}]} \quad (4.13)$$

4.4.1. CÁLCULO DE COMPRESIBILIDADES PARA SUSTANCIAS PURAS CON LA ECUACIÓN CTS.

La forma polinomial de la ecuación 4.13 con respecto al factor de compresibilidad $Z=Pv/RT$ es:

$$z^4 + (C - 1)z^3 + [A - B(B + 1)z^2] + \{C[A - B(B + 1)] - AB\}z - BC(A + B) = 0 \quad (4.14)$$

A , B y C son las siguientes variables adimensionales:

$$A = \frac{P a(T)}{(RT)^2} \quad (4.14a)$$

$$B = \frac{P b}{RT} \quad (4.14b)$$

$$C = \frac{P v_{as} f_{as}}{RT} \quad (4.14c)$$

Una vez calculadas e identificadas las compresibilidades tanto para la fase líquida como la fase vapor, se pueden calcular otras propiedades muy importantes de los fluidos como el volumen molar, ecuación (4.15), y la densidad de líquido saturado, ecuación (4.16) con las siguientes expresiones:

$$v_i(T, p) = z_i \frac{RT}{p} \quad (4.15)$$

$$\rho_L(T, p) = \frac{1}{V_L} \quad (4.16)$$

4.4.2. CÁLCULO DE FUGACIDADES PARA SUSTANCIAS PURAS CON LA ECUACIÓN CTS.

Partiendo de la ecuación 3.31 y 4.13 se puede calcular los coeficientes de fugacidad de las sustancias en las fases presentes en el sistema en términos de compresibilidades y de las variables adimensionales definidas anteriormente:

$$\ln \Phi^F(T, P) = \frac{A}{B} \ln \left(\frac{z_F}{z_F + B} \right) + \ln \left(\frac{z_F}{z_F + C} \right) - \ln(z_F - B) + z_F - 1 \quad (4.17)$$

Donde Φ_i es coeficiente de fugacidad de la sustancia pura. El índice F indica la fase de la sustancia pura, sea líquida o vapor. Calculado Φ^F es posible calcular la fugacidad de la fase F (ecuación 3.20).

4.4.3. CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN.

La presión de saturación es una función de la temperatura. Es muy fácil determinar experimentalmente esta propiedad pues se puede manipular y medir la temperatura fácilmente. Aplicando el enfoque $\phi - \phi$ se puede determinar esta propiedad partiendo del hecho que se cumplen los equilibrios mecánico, térmico y material. Eso implica que la presión de saturación es la presión en la cual las fugacidades tanto de líquido como vapor son iguales:

$$K_i(T, p_s) = 1 \quad (4.18)$$

La presión de saturación, entonces, puede ser determinada a partir de la solución de la siguiente ecuación para una dada temperatura:

$$g(T, p_s) = K_i(T, p_s) - 1 \quad (4.19)$$

En este trabajo, se calcularon las presiones de saturación de los compuestos puros a partir de esta ecuación.

4.5. ECUACIÓN CTS PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTE.

Una mezcla puede presentar auto-asociaciones o asociaciones cruzadas. Esta última se da entre moléculas de distintas especies. Ejemplos de mezclas con asociación cruzada son: metanol-glicerol, metanol-metil ricinoleato, etc. Algunos ésteres no presentan la capacidad de auto-asociarse debido a no poseer hidrógenos enlazados con átomos muy electronegativos. Al mezclarse con un alcohol, por ejemplo metanol, se da una asociación cruzada con el metanol lo que implicará en una propuesta para reglas de combinación para determinar el volumen característico y la energía de estas nuevas asociaciones (más adelante se hablará de ello). Ejemplos de este tipo de mezclas: metil miristato-metanol, metil oleato-metanol o metil laureato-metanol.

Para una mezcla que no presente asociación cruzada no se requieren de parámetros adicionales a los ya determinados para una sustancia pura.

4.5.1. REGLAS DE COMBINACIÓN Y MEZCLADO.

Para mezclas, a y b deben tener un valor específico, como si la mezcla se comportara como un fluido hipotético puro. Esto postula la teoría de un fluido. La estrategia más comúnmente utilizada ha sido proponer una combinación de los parámetros a y b de cada componente para obtener los de la mezcla. La forma para realizar este procedimiento recibe el nombre de *regla de mezclado*.

Algunas de las características que debe tener una regla de mezclado son las siguientes:

- Debe ser sencilla y tener pocos parámetros.
- Debe predecir igualmente bien equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias como multicomponente.
- Predecir con exactitud mezclas fuertemente no ideales, es decir donde se presente asociación.
- Debe predecir con exactitud otras propiedades termodinámicas como la entalpia y la entropía.

Las reglas de mezclado más utilizadas fueron propuestas por van der Waals y tienen origen en la ecuación virial:

$$a_m(x, T) = \sum_i^{Nc} \sum_j^{Nc} x_i x_j a_{ij} \quad (4.20)$$

$$b_m(x, T) = \sum_i^{Nc} \sum_j^{Nc} x_i x_j b_{ij} \quad (4.21)$$

Las ecuaciones (4.20 y 4.21) corresponden a la denominada forma cuadrática en composición para encontrar las cantidades de a y b de la mezcla, donde a_m y b_m corresponden a los parámetros del mencionado fluido hipotético puro.

Reglas de combinación para la contribución de no asociación para a_{ij} y b_{ij} :

El parámetro a_{ij} se determina por la media geométrica entre los atractivos de las sustancias puras y b_{ij} se determina por la media aritmética del tamaño efectivo de los pares de moléculas. Estas reglas de combinación también fueron propuestas por van der Waals:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (4.20a)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (4.21a)$$

Para la ecuación (4.20a) se hizo una modificación donde se propone incorporar un parámetro de interacción binaria k_0 con el fin de mejorar la correlación del ELV de las mezclas.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_0) \quad (4.20b)$$

Reglas de combinación para la parte de asociación para v_{ij} y ε_{ij} :

$$v_{ij} = \min(v_i, v_j) \quad (4.22)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_1) \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \quad (4.23)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_1) \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (4.24)$$

Estas reglas de combinación fueron utilizadas con éxito en sistemas alcohol-alcohol, alcohol-agua, agua-glicol [3, 4, 5]. Para v_{ij} se utilizó la regla de combinación del mínimo debido a la naturaleza direccional de la asociación.

Las reglas de combinación propuestas para ε_{ij} fueron capaces de representar de forma general asociaciones del tipo $O...OH$. Esto fue demostrado en la referencia [3]. Al igual que para las reglas de combinación de la parte no específica, también se requiere de un parámetro de interacción binario: k_1 que corrija la energía de asociación.

4.5.2. CÁLCULO DE COMPRESIBILIDADES PARA LA ECUACIÓN CTS. MEZCLAS.

De la misma manera que se hizo para un componente puro, se puede obtener una expresión polinomial para una mezcla binaria en términos de z . Se presentará la expresión para un sistema binario donde los dos componentes son capaces de asociarse. De acuerdo a $m = N_{as} + 3$ donde N_{as} es el número de componentes que pueden asociarse, la ecuación será de quinto grado:

$$\begin{aligned} z^5 + [\gamma_1 + \gamma_2 - 1]z^4 + [\alpha - \beta(\beta + 1) + \gamma_1\gamma_2 + \gamma_1(x_1 - 1) + \gamma_2(x_2 - 1)]z^3 \\ + \{(\gamma_1 + \gamma_2)(\alpha - \beta(\beta + 1)) - \alpha\beta\}z^2 \\ + \{(\gamma_1\gamma_2)(\alpha - \beta(\beta + 1)) - \beta^2(x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2) - \alpha\beta(\gamma_1 + \gamma_2)\}z \\ + \gamma_1\gamma_2[-\beta(\alpha + \beta)] = 0 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Al igual que para sustancias puras, se definieron las siguientes variables adimensionales:

$$\alpha = \frac{Pa_m(x, T)}{(RT)^2} \quad (4.26)$$

$$\beta = \frac{Pb_m(x)}{(RT)} \quad (4.27)$$

$$\gamma_i = P \sum_{j=1}^{N_{as}} \frac{x_j v_{asij} f_{ij}}{RT} \quad i = 1, 2, \dots, N_{as} \quad (4.28)$$

Para mezclas ternarias la expresión polinomial en términos de z se puede derivar a partir de manipulaciones algebraicas de la ecuación 4.11. Esta ecuación será de sexto grado.

4.5.3. CÁLCULO DE FUGACIDADES CON LA ECUACIÓN CTS. MEZCLAS.

Partiendo de la definición de coeficiente de fugacidad y potencial químico se llegó a una expresión para calcular el coeficiente de fugacidad involucrando los potenciales químicos de la mezcla, gas ideal y de asociación:

$$\hat{\mu}_i(T, p, x) = \hat{\mu}_i^\#(T, p, x) + RT \ln \Phi(T, p, x)$$

$$\hat{\mu}_i(T, p, x) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, x) + RT \ln z$$

En función del volumen molar del sistema:

$$\hat{\mu}_i(T, v, x) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, x) + RT \ln z + RT \ln \Phi(T, v, x)$$

$$\ln \hat{\Phi}_i(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#}{RT} - \ln z \quad (4.29)$$

A partir de la ecuación (4.29) se puede encontrar una relación para calcular el coeficiente de fugacidad para la ecuación CTS en términos de potenciales químicos:

$$\ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{CTS}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, x)}{RT} - \ln z$$

Tomando en cuenta las contribuciones no específicas (SRK) y las contribuciones específicas (CTS)

$$\ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, x)}{RT} + \frac{\hat{\mu}_i^{CTS}(T, v, x)}{RT} - \ln z$$

El coeficiente de fugacidad para mezclas en términos de potenciales químicos está dada por:

$$\ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, x) + \hat{\mu}_i^{CTS}(T, v, x)}{RT} - \ln z \quad (4.30)$$

Se puede demostrar que los potenciales químicos presentes en la ecuación 4.30 están dados por la siguiente expresión:

$$\frac{\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^\#}{RT} = \frac{b_{ip}}{v - b_m} + \ln \left[\frac{v}{v - b_m} \right] + \frac{1}{RT b_m} \ln \left[\frac{v}{v + b} \right] \left[a_m + a_{ip} - \frac{a_m b_{ip}}{b_m} \right] - \frac{a_m b_{ip}}{b_m RT (v + b_m)} \quad (4.31)$$

Desarrollando las expresiones para a_m y b_m (ecuaciones 4.20, 4.21) y derivando se obtuvieron las ecuaciones para a_{ip} y b_{ip} .

$$a_{ip} = 2y_i a_i(T) + 2(1 - y_i) a_{12} - a_m \quad (4.31a)$$

$$b_{ip} = 2y_i b_i + 2(1 - y_i) b_{12} - b_m \quad (4.31b)$$

a_{12} es el parámetro a de la mezcla (ecuación 4.20b). $a_i(T)$ es la función de Soave (ecuación 4.12). b_{12} es el parámetro b de la mezcla (ecuación 4.21 b). b_i es el parámetro b del componente i .

La expresión para $\hat{\mu}_i^{CTS}$ se define como:

$$\hat{\mu}_i^{CTS} = \ln \left[\frac{v}{v + x_i f_{11} + (1 - x_i) f_{12}} \right] - \left[\frac{x_i f_{11}}{v + x_i f_{11} + (1 - x_i) f_{12}} \right] - \left[\frac{(1 - x_i) f_{12}}{v + x_i f_{12} + (1 - x_i) f_{22}} \right] \quad (4.32)$$

f_{ij} es la función de Mayer (ecuación 4.7).

De la ecuación 4.30 al combinar las ecuaciones 4.31 y 4.32 se obtiene la expresión para calcular los coeficientes de fugacidad para mezclas con la ecuación CTS.

4.5.4. CÁLCULO DE PUNTOS DE BURBUJA Y PUNTOS DE ROCÍO PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTE.

Como se mencionó son 4 los problemas que pueden presentarse en el equilibrio líquido-vapor multicomponente. Para resolver estos problemas se requiere de un sistema de ecuaciones representado por la ecuación (3.29) para cada uno de los componentes en la mezcla.

Prausnitz *et. al.* [19], para evitar problemas de convergencia, propusieron transformar el sistema de ecuaciones, sugiriendo funciones objetivo para el cálculo de puntos de burbuja y rocío.

Dado que la suma de las fracciones mol en cada fase es igual a 1, las funciones para resolver los respectivos puntos de burbuja y rocío son:

$$\sum_{i=1}^{Nc} K_i x_i = 1 \quad (4.33)$$

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (4.34)$$

Algunos métodos de iteración como el Newton-Raphson convergen más rápido para funciones objetivo lineales. Se reporta que K_i varía más linealmente con las variables $1/P$ y $e^{1/T}$ [19]. Así que se definen las siguientes funciones objetivo:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \left(\sum_{i=1}^{Nc} K_i x_i \right) = 0 \quad (4.33a)$$

Para la temperatura de rocío:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{Nc} \frac{y_i}{K_i}\right) = 0 \quad (4.34a)$$

Para los cálculos de presión en los puntos de burbuja y rocío respectivamente se presentan a continuación:

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_{i=1}^{Nc} K_i x_i - 1 = 0 \quad (4.35)$$

$$G(P) = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0 \quad (4.36)$$

Para este trabajo, a través de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor isobárico, se calcularán puntos de burbuja y rocío para mezclas binarias alcohol-glicerol y también para mezclas éster-alcohol. Se obtendrán los parámetros binarios y se compararán los datos experimentales con los valores calculados con la ecuación CTS.

En la siguiente sección se aplicará todo el conocimiento presentado en los cuatro primeros capítulos de este trabajo (propiedades termodinámicas, ecuaciones de estado cubicas, equilibrio de fases y ecuación de estado CTS) para el modelado termodinámico de sustancias involucradas en la producción de Biodiesel.

5. MODELADO TERMODINÁMICO EN SISTEMAS INVOLUCRADOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

La descripción y el conocimiento del equilibrio de fases para los sistemas involucrados en la producción de biodiesel son esenciales para la optimización y el diseño correcto del proceso. Se debe tomar en cuenta que el uso de un modelo termodinámico adecuado permite una optimización en las variables del proceso. Para ello se aplicará la ecuación de estado CTS para modelar el equilibrio de fases de sistemas multicomponente involucrados en las tres secciones con las que cuenta la planta de biodiesel (figura 2.3). Específicamente de compuestos como los alcoholes, glicerol, y metil ésteres de ácidos grasos.

En este capítulo se hará uso del equilibrio de fases, y el ajuste de parámetros de la ecuación CTS para sustancias puras, ajuste de parámetros de interacción binaria para mezclas binarias de modo que se pueda describir lo mejor posible el ELV.

El ELV depende de los parámetros de la ecuación de estado CTS. Se presentará un método para ajustarlos de modo que este conjunto de parámetros sea el que mejor represente el equilibrio de fases. La ecuación CTS pretende describir correctamente el ELV donde los productos de transesterificación distribuidos entre las dos fases inmiscibles, formados por una fase rica en glicerol y la otra rica en biodiesel.

El modelado Termodinámico en este trabajo se dividió en tres partes:

- Sustancias puras: Determinación de los parámetros característicos para cada componente de la ecuación CTS. Estos parámetros se requieren para la descripción cuantitativa y cualitativa de sustancias puras y mezclas. Los parámetros fueron obtenidos a través de una regresión para ajustar predicciones de una ecuación empírica con datos experimentales de presión de saturación y densidad de líquido saturado.
- Mezclas Binarias. A partir de datos experimentales de ELV isotérmico o isobárico se calcularon puntos de rocío y puntos de burbuja, ajustando parámetros de interacción binaria para una mejor descripción del ELV.
- Mezclas ternarias y cuaternarias. Haciendo uso de los parámetros de la ecuación CTS y parámetros de interacción binaria, se reproducirán los datos experimentales. No se realizará ningún ajuste de parámetros.

5.1. SUSTANCIAS PURAS.

Una vez descrito el proceso y explicado las secciones con las que cuenta la planta, en el presente trabajo se comenzó el modelado termodinámico para sustancias puras involucradas en la producción del biodiesel:

- *Metanol*. Es uno de los reactivos involucrados en la transesterificación. Es el alcohol más usado en este proceso debido a que es muy económico con respecto a otros alcoholes superiores, además de que tiene gran disponibilidad y forma metil ésteres. Estos últimos son los únicos que cuentan con una especificación de calidad en Europa.
- *Glicerol*. Co-producto de la reacción de transesterificación. Se recupera en el proceso de producción y purificación de biodiesel, debido a sus múltiples usos como se mencionó en el capítulo 2.
- *Metil ésteres*. También conocidos como FAME (Fatty Acid Methyl Esters) como se conoce en muchos casos al biodiesel. Químicamente se componen de ésteres metílicos de ácidos grasos, a partir de que el biodiesel ha sido visto como fuente de energía renovable. Los metil ésteres han sido objeto de estudio en los últimos años como su proceso de creación, caracterización y medición de sus fuentes naturales como el aceite de soja que es la materia prima más utilizada en la producción de biodiesel, aceite de oliva, aceite vegetal, aceite de coco además de grasas animales [20]. Específicamente algunos de los ésteres estudiados en este trabajo son el metil miristato, metil oleato, metil laureato y metil estearato. A continuación se presenta una tabla con sus propiedades [21].

Nombre	Sinónimo	Fórmula empírica	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C	Densidad g/cm ³
Metil Estearato	Ácido Octadecanoico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	37-39	215	0.85 (40°C)
Metil Miristato	Metil Tetradecanoato	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	18	162	0.867 (20°C)
Metil Oleato	Metil-o-Octadecenoato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	-20	202-210	0.87 (20°C)
Metil Laureato	Metil Dodecanoato	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	5	197	0.87 (20°C)

Tabla 5.1 Propiedades de los Metil Ésteres.

5.1.1. AJUSTE DE PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS.

Se mencionó anteriormente que la ecuación CTS cuenta con 5 parámetros que pueden ser ajustables con datos experimentales de presión de saturación y densidad molar de líquido saturado. Para que estos sean comparados con datos calculados por la ecuación CTS, ecuaciones (4.16 y 4.19).

La función objetivo que se busca minimizar se presenta a continuación:

$$F_{OBJ} = \frac{\sum \left(\frac{p^{CTS,s} - p^{exp,s}}{p^{exp,s}} \right)^2}{n_p} + \frac{\sum \left(\frac{\rho^{CTS,s} - \rho^{exp,s}}{\rho^{exp,s}} \right)^2}{n_\rho} \quad (5.1)$$

Donde n_p es el número de datos de presión de saturación y n_ρ es el número de datos de densidad molar de líquido saturado. Para minimizar la función objetivo se utilizó la herramienta Solver de Excel. Los cálculos con la CTS fueron programados previamente en Fortran y acoplados al Excel a través de rutinas de Visual Basic.

Una manera de comparar los resultados es a través de gráficas de ρ^L vs T y P^{SAT} vs $1/T$ donde los valores experimentales y calculados son graficados simultáneamente. De esta manera se observa si el ajuste es bueno o malo.

Para la “generación” de datos experimentales, se utilizaron ecuaciones empíricas ajustadas de la base de datos DIPPR [22]. A partir de esta fuente se encontraron las ecuaciones en función de la temperatura para calcular la presión de saturación y la densidad molar de líquido saturado respectivamente:

$$p^{sat} = e^{[A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E]} [=] Pa \quad (5.2)$$

$$\rho^L = \frac{A}{B[1 + (1 - T/C)^D]} [=] \frac{kmol}{m^3} \quad (5.3)$$

Donde A , B , C , D y E son constantes para cada compuesto encontradas en la base de datos DIPPR. Estas se reportan en el apéndice A. T es la temperatura en Kelvin.

A continuación se presenta una tabla con propiedades físicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel:

Compuesto	P.M (kg/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
Metanol	32.042	512.64	80.959	0.5656
Glicerol	92.095	800	40	1.3196
Metil Miristato	242.402	766	16	1.0398
Metil Oleato	296.464	764	12.8	1.0494
Metil Laureato	214.348	713	17.4	0.6899
Metil Estearato	298.510	810	13	1.070

Tabla 5.2. Propiedades físicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel [22].

5.1.2. ALGORITMO PARA EL AJUSTE DE PARÁMETROS DE SUSTANCIA PURAS.

En el apéndice B se muestran explícitamente los cálculos realizados para el ajuste de parámetros de sustancias puras, estos fueron realizados con un documento Visual Basic de Microsoft Excel creado por el grupo donde se realizó este trabajo. A continuación se presentará el procedimiento para realizar dichos cálculos:

- I. Introducir los valores iniciales de los parámetros CTS para cada compuesto en la columna llamada “*estimado*” estos fueron obtenidos de la referencia donde se proponen parámetros para la ecuación CPA [10].
- II. En la columna “*Multiplicador*” se sugiere poner en las respectivas celdas el valor de 1 pues ya que estos valores serán modificados por la herramienta Solver, como se verá más adelante.
- III. La columna “*Real*” es el resultado del producto de las columnas *estimado* y *multiplicador* para cada parámetro, una vez modificados los multiplicadores. El producto serán los valores ajustados de los parámetros CTS.
- IV. Introducir el valor de la temperatura crítica en Kelvin.
- V. Calcular en un intervalo permitido de temperaturas la densidad molar de líquido saturado ecuación (5.3) e introducir a cada temperatura su respectivo valor de densidad en la columna “*exp*”.
- VI. La columna “*calc*” es una función y está definida como:

$$P_{satcalc}/zliq(\text{parámetros}, T, P_{satcalc})/8.314/T$$

Donde *zliq* es la compresibilidad de líquido, *parámetros* son los valores de a_0 , b , c_1 , v_0 , ε , T_c de la columna “*real*”, T es temperatura en Kelvin, el resultado estará en mol/m^3 . La columna “*error*” es una función de error cuadrático y está definida como:

$$\left(\frac{\rho^{CTS} - \rho^{exp}}{\rho^{exp}} \right)^2$$

De este modo en las columnas “*calc*” y “*error*” están programadas en el documento, se calcularán automáticamente una vez introducida la densidad experimental del punto 5.

- VII. Calcular en un intervalo permitido de temperaturas la presión de saturación ecuación (5.2) e introducir a cada temperatura su respectivo valor de presión en la columna “*exp*”.
- VIII. La columna “*calc*” es una función y está definida como:

$$Pv(\text{parámetros}, T, \rho_{estimada})$$

Donde *p_v* es una función programada, *parámetros* son los valores de a_0 , b , c_1 , v_0 , ε , T_c de la columna “*real*”. T es temperatura en Kelvin y el resultado estará en Pa. La columna “*error*” es una función de error cuadrático y está definida como:

$$\left(\frac{p_{CTS} - p_{exp}}{p_{exp}}\right)^2$$

Las columnas “*calc*” y “*error*” están programadas en el documento, se calcularán automáticamente una vez introducida la presión de saturación experimental del punto VII.

- IX. En las columnas “*# de datos*” agregar el número de datos para densidad molar de líquido saturado como para presión de saturación.
- X. La “*función objetivo*” está definida por la ecuación (5.1) por lo que una vez programada, se aplica la herramienta Solver, modificando los valores de la columna “*multiplicador*” **haciendo que la función sea minimizada**. El resultado de este cálculo dará los valores ajustados de los parámetros CTS (columna “*real*”).

5.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. SUSTANCIAS PURAS.

Los parámetros obtenidos para el glicerol y los metil ésteres se presentan a continuación:

Nombre	Fórmula empírica	PM kg*kmol ⁻¹	a_0 Pa*m ⁶ *mol ⁻²	$b \times 10^5$ m ³ *mol ⁻¹	c_1 -	ϵ_1 K	$v_{11} \times 10^6$ m ³ *mol ⁻¹
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92.095	1.371	6.704	2.1055	2600	7.006
Metil Laureato	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214.348	6.931	21.43	1.2783	-	-
Metil Miristato	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.402	10.188	29.63	1.6665	-	-
Metil Oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.464	12.169	36.14	1.7556	-	-
Metil Estearato	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.51	12.721	33.12	1.5993	-	-

Tabla 5.3. Parámetros ajustados de la ecuación CTS.

El glicerol debido a su estructura (figura 2.2) es el único capaz de presentar auto-asociación es decir puede asociarse con más moléculas de glicerol, es por eso que cuenta con los parámetros v_i y ϵ_i .

Por otro lado los ésteres contienen la forma general $RCOOR^1$ donde R' puede ser un H o un grupo hidrocarbonado de modo que entre ésteres no puede haber formación de puentes de hidrógeno, es decir no se presenta el fenómeno de asociación. Por esta razón los parámetros de asociación v_i y ϵ_i valen cero. A continuación se presentan unas gráficas donde se analizará las tendencias de los valores de los parámetros a_0 y b para algunos ésteres con respecto al peso molecular:

En la figura 5.1 se observa que a medida que aumenta el peso molecular de la molécula incrementa el parámetro energético a_0 de forma casi lineal. Las fuerzas dispersivas se ven favorecidas a medida que aumenta el tamaño de la molécula causando en aumento de a_0 .

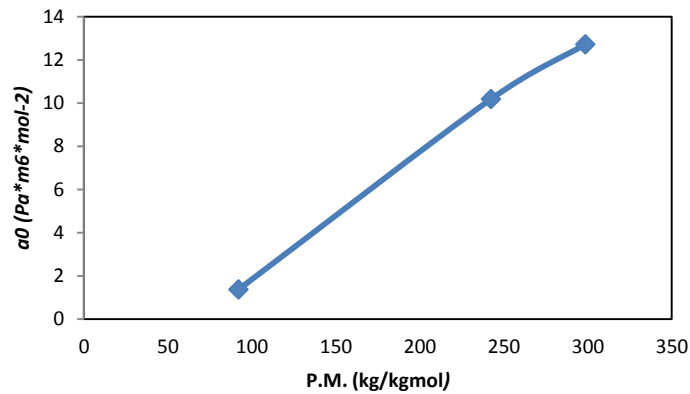


Figura 5.1. Variación del parámetro a_0 con respecto al peso molecular

En la figura 5.2 se observa que para el parámetro del co- volumen b aumenta a medida que es mayor el tamaño del éster. Esta tendencia es muy esperada pues ya que los ésteres de mayor peso molecular son más voluminosos en cuanto al tamaño de la molécula.

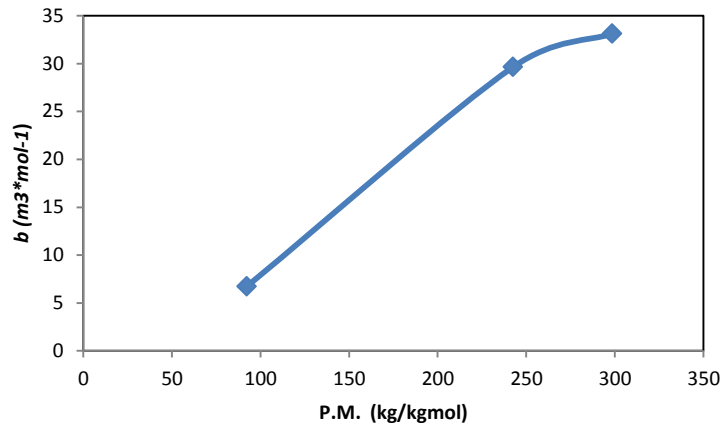


Figura 5.2. Variación del parámetro b_0 con respecto al peso molecular

Para el parámetro c_1 no se realizó ningún tipo de análisis pues este depende de la forma de la molécula (al tratarse de moléculas no polares este depende del factor acéntrico).

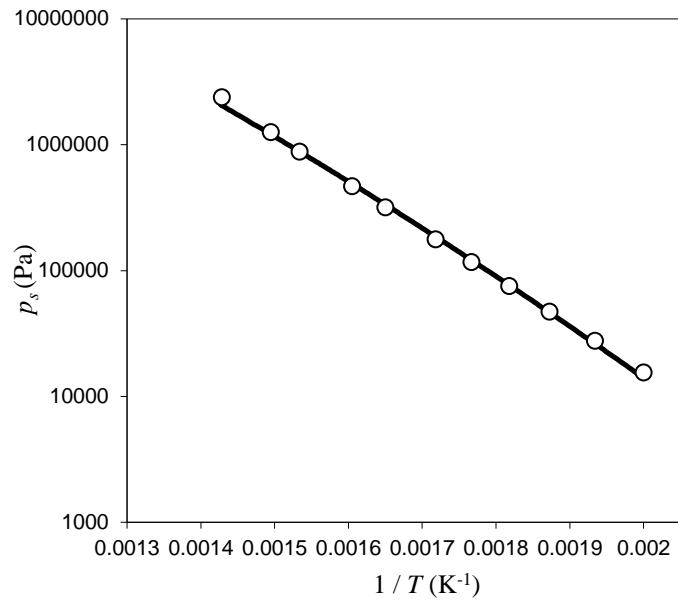
No se realizó ninguna comparación para los parámetros de la parte de asociación pues ya que los únicos compuestos que presentan auto-asociación en este trabajo son el glicerol y el metanol, los valores de estos entre si son comparables.

Los parámetros del metanol fueron reproducidos exitosamente para mezclas alcohol - alcano [1] permitiendo una buena descripción del equilibrio líquido-vapor para estos sistemas. Los parámetros del metanol utilizados para los cálculos en este trabajo fueron tomados de la referencia señalada.

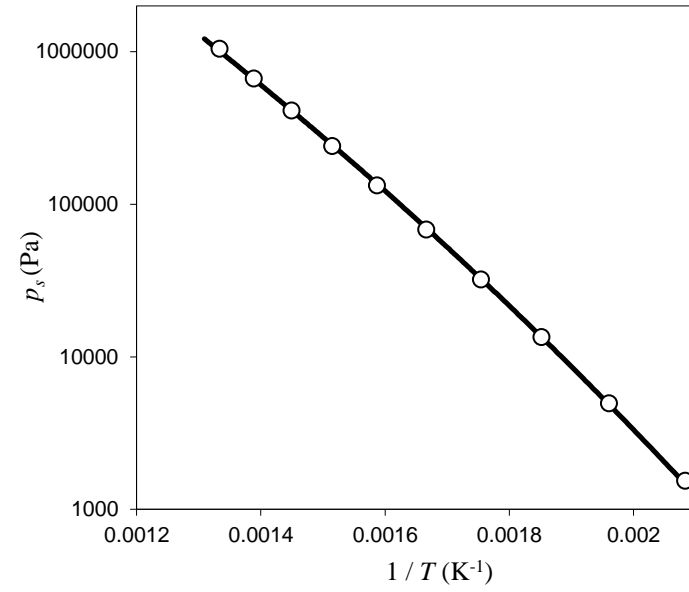
En el caso del glicerol los parámetros al ser ajustados salen del orden de los reportados para la ecuación CPA [10], con la diferencia de que se tomó la temperatura crítica reportada en la base de datos DIPPR. Los valores de v_i y ε_i para el glicerol son comparables con los de los alcoholes reportados en [1]. Se asumió que la energía de asociación es 2600K.

De igual manera para el caso de los ésteres se tomaron los parámetros para la ecuación de estado CPA, para ser ajustados con la densidad molar de líquido saturado y la presión de saturación tomando las temperaturas críticas del DIPPR.

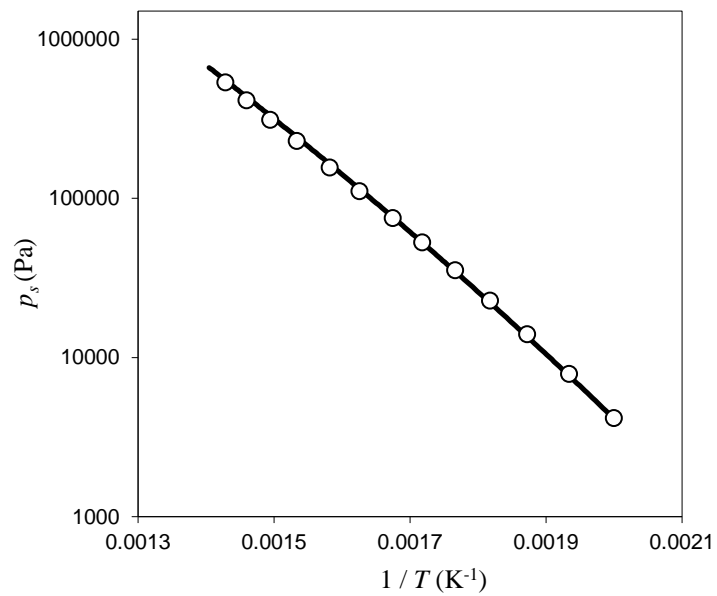
A continuación se presentan las graficas de P^{SAT} vs $1/T$ (figura 5.3) y ρ^L vs T (figura 5.4) donde se comparan los valores calculados con la ecuación CTS con los datos experimentales una vez ajustados los parámetros de la ecuación CTS.



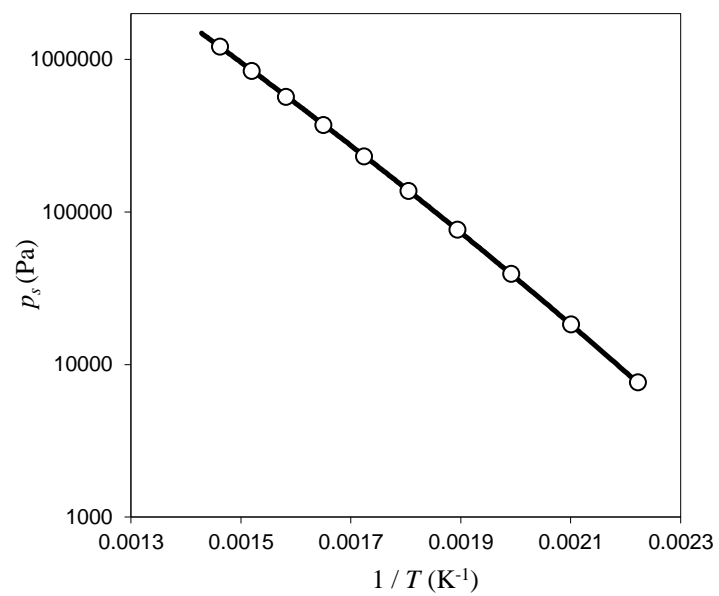
A. GLICEROL



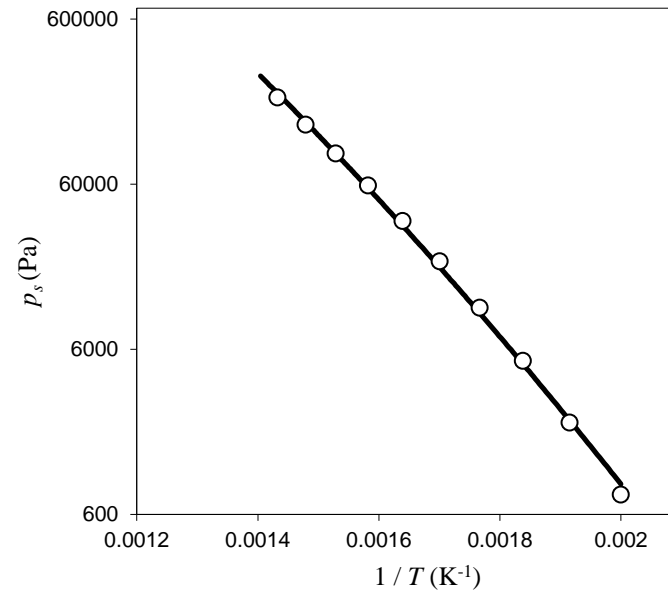
B. METIL OLEATO



C. METIL MIRISTATO

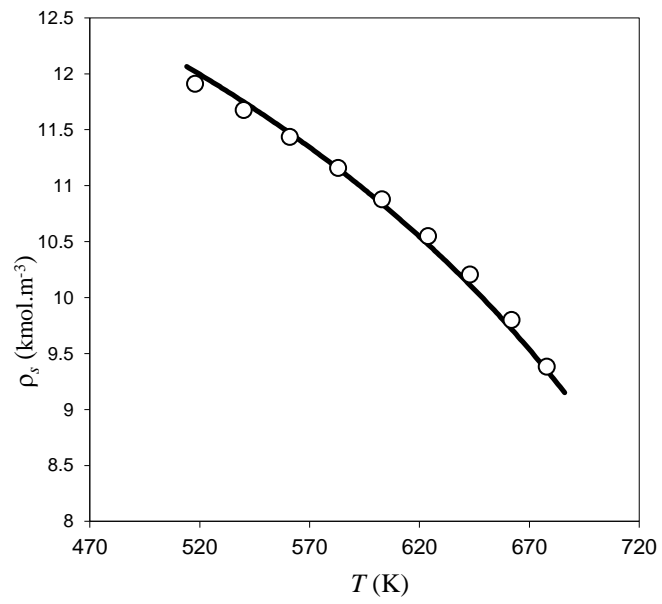


D. METIL LAUREATO

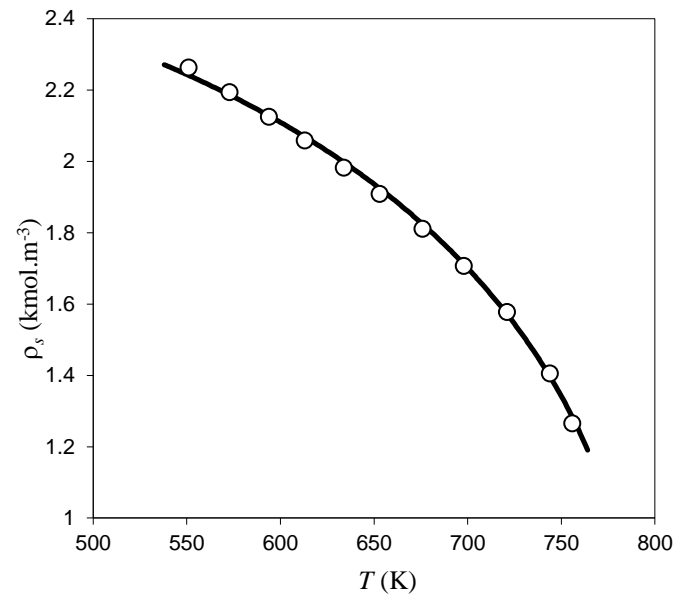


E. METIL ESTEARATO

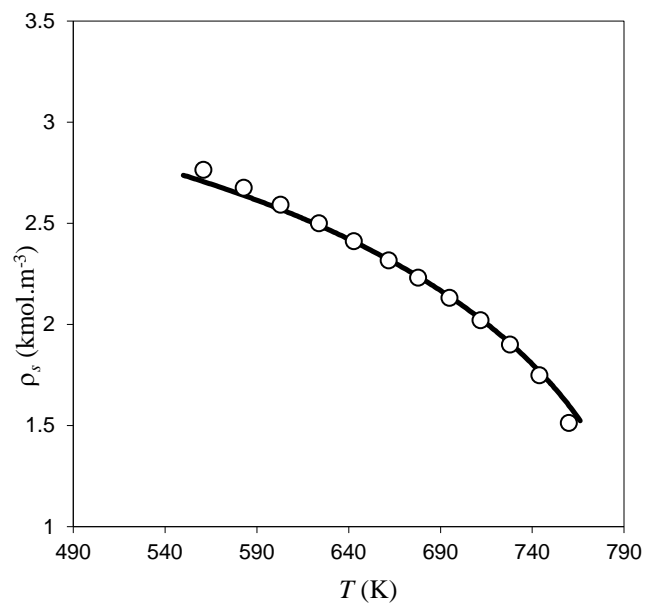
Figura 5.3 (A, B, C, D, E). Presión de saturación (P_s) como función de la temperatura. Puntos: \circ datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS



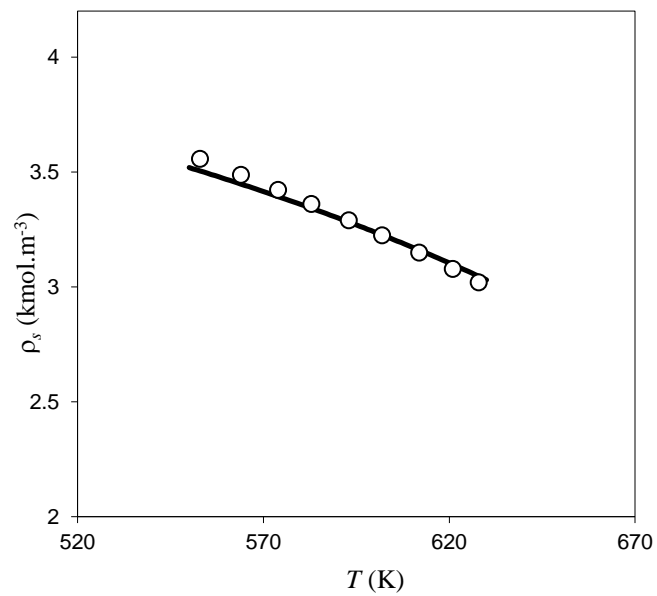
A. GLICEROL



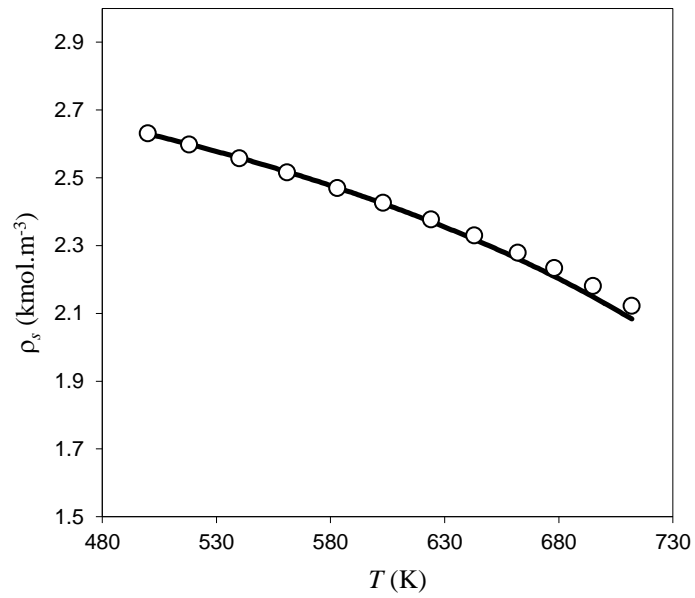
B. METIL OLEATO



C. METIL MIRISTATO



D. METIL LAUREATO



E. METIL ESTEARATO

Figura 5.4 (A, B, C, D, E). Densidad Molar de Líquido Saturado (kmol/m^3) como función de la temperatura. Puntos: \circ datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS

Al comparar las figuras 5.3 se comprueba que la ecuación CTS es capaz de representar de manera satisfactoria la presión de saturación tanto para el glicerol como para los ésteres. Este es un resultado esperado pues ya que en [3-5] se demostró que la ecuación CTS calcula de manera favorable las propiedades termodinámicas de alcoholes. En el caso de los ésteres también se reproduce de manera eficiente la presión de saturación.

Para el caso de las densidades molares de líquido saturado se realizó el ajuste para el glicerol con resultados bastante favorables. Los ésteres, al no tener parámetros de asociación, prácticamente sus parámetros son los relativos a la ecuación SRK. Se sabe que la ecuación SRK no predice de manera eficiente las densidades de líquido saturado de modo que para el caso de las densidades fue un poco más difícil realizar el ajuste. Al efectuar el ajuste de los ésteres hay una mejoría en la predicción de la densidad. Cabe señalar que se utilizaron las temperaturas críticas de la base de datos DIPPR.

A continuación se presenta una tabla donde se cuantifican los errores al minimizar la función objetivo para cada uno de los compuestos presentados anteriormente.

<i>Nombre</i>	<i>Error</i>
Glicerol	3.00E-03
Metil Laureato	1.07E-03
Metil Miristato	3.10E-03
Metil Oleato	8.65E-04
Metil Estearato	5.86E-03

Tabla 5.4. Cuantificación de la función objetivo después de ser minimizada.

De acuerdo a la tabla 5.4 los valores de la función objetivo al ser minimizada son relativamente “pequeños”, bastante aceptables al comparar las figuras 5.3 y 5.4.

Con el análisis presentado anteriormente se puede demostrar que la ecuación de estado CTS es capaz de reproducir de manera eficiente presiones de saturación así como densidades molares de líquido saturado para el glicerol y los ésteres formados en la producción del biodiesel.

Estos parámetros ajustados serán ocupados en mezclas binarias para poder predecir de manera satisfactoria el ELV para sistemas presentes en la producción de biodiesel.

En el Apéndice C se muestran las hojas de Mathcad para sustancias puras en las que se calcularon propiedades termodinámicas utilizando los 5 parámetros de la ecuación CTS ya ajustados. También se incluye en este trabajo el algoritmo para llevar a cabo estos cálculos para sustancias puras. Se muestran las gráficas para presión de saturación y densidad molar de líquido saturado en donde se comparan los valores calculados por la ecuación CTS con los reproducidos por los datos experimentales utilizando los parámetros SRK ajustados.

5.2. MEZCLAS BINARIAS.

5.2.1. AJUSTE DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA. FUNCIÓN OBJETIVO.

En el punto 4.5.1 se mencionaron ciertas reglas de combinación en las que se propusieron dos parámetros de interacción binaria k_0 y k_1 los cuales permiten que los resultados que se obtengan para el ELV sean confiables y con un mínimo de error. k_0 representa la desviación de la regla de combinación de los promedios geométricos para a_{ij} (ecuación 4.20b). Por otro lado k_1 representa la desviación de la regla de combinación para el promedio aritmético de ε_{ij} (ecuación 4.23).

Estos parámetros se determinaron haciendo un ajuste a la ecuación de estado CTS a los datos experimentales. Estos fueron encontrados en fuentes que se citaran más adelante. Se tratan de datos experimentales de ELV isobárico.

Milton Medeiros *et al.* proponen una función objetivo que será minimizada con el fin de obtener los parámetros de interacción binaria. Dicha función a minimizar está dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} error(k_0, k_1) = & \sum_{m,k} \left[\frac{p_k^{CTS}(T_m) - p_k^{exp}(T_m)}{p_k^{exp}(T_m)} \right]^2 + \sum_{m,k} [y_{1,k}^{CTS}(T_m) - y_{1,k}^{exp}(T_m)]^2 \\ & + \sum_{m,k} \left[\frac{T_k^{CTS}(p_m) - T_k^{exp}(p_m)}{T_k^{exp}(p_m)} \right]^2 + \sum_{m,k} [y_{1,k}^{CTS}(p_m) - y_{1,k}^{exp}(p_m)]^2 \end{aligned} \quad (5.4)$$

p_k es la presión de burbuja o rocío a una temperatura dada, T_k es la temperatura de burbuja o rocío a una presión constante. El superíndice CTS indica la presión o temperatura calculada con la ecuación de estado CTS. El superíndice exp indica que se trata de datos experimentales, y_1 corresponden a composiciones de burbuja.

Se trabajó con dos tipos de mezclas involucradas en la producción de biodiesel:

- *Mezclas Alcohol-Glicerol:*
 - Metanol –Glicerol.
 - 1-propanol-Glicerol.
 - 1-butanol-Glicerol.

- *Mezclas Éster-Alcohol:*
 - Metil Miristato – Metanol.
 - Metil Oleato– Metanol.
 - Metil Laureato– Metanol.

5.2.2. MEZCLAS ALCOHOL-GLICEROL.

Se ha mencionado de la importancia del glicerol como subproducto en la reacción de transesterificación, además de sus aplicaciones y propiedades. Para que esta reacción sea posible se requiere de un alcohol más un ácido graso. El alcohol más usado para llevar a cabo la reacción es el metanol, pero también puede ser sustituido por algún alcohol superior ya sea 1-propanol ó 1- butanol.

En este trabajo se reportarán los resultados para las mezclas alcohol-glicerol. Estas mezclas binarias son relevantes en el proceso de producción Biodiesel.

En el punto 5.1.3 se ajustaron los parámetros de la ecuación CTS con el fin de ser utilizados en el cálculo de ELV para mezclas binarias. Se presentaron los parámetros ajustados para el glicerol en un amplio rango de temperaturas con resultados satisfactorios. En el caso del metanol, el 1-propanol y el 1- butanol sus respectivos parámetros CTS fueron reportados exitosamente por Medeiros *et al.* [1] y fueron utilizados para el cálculo del ELV para mezclas alcohol-alcano y mezclas alcohol-alcohol con resultados bastante favorables [3] y [18]. De modo que estos parámetros ya reportados serán utilizados en este trabajo para el cálculo de ELV de mezclas alcohol-glicerol.

Fueron reportados datos experimentales de ELV isobárico a presión atmosférica y presiones sub-atmosféricas por J. Soujanya *et. al.* [23] para algunos sistemas binarios tales como metanol-agua, agua-glicerol y metanol-glicerol utilizando el modelo de Wilson. Para este trabajo se utilizaron los datos experimentales de la mezcla metanol – glicerol a presiones sub-atmosféricas de 32.02 kPa y 45.3 kPa.

M.B Oliveira *et al.* [24] reportaron datos experimentales de ELV isobárico para sistemas alcohol- glicerol a la presión de una atmosfera utilizando la ecuación de estado CPA (Cubic-Plus-Association) para describir el equilibrio líquido-vapor de estos sistemas. Se tomaron los datos experimentales de las mezclas binarias: metanol- glicerol, 1-propanol-glicerol y 1-butanol-glicerol para describir el ELV con la ecuación de estado CTS optimizando los parámetros de interacción binaria.

En [3] se demostró que el conjunto de reglas de combinación (ecuaciones 4.21a, 4.20b, 4.22, 4.23 y 4.24) representa muy bien el comportamiento de mezclas con asociaciones cruzadas, específicamente hablando para mezclas alcohol-alcohol. Se espera que las mezclas alcohol-glicerol tengan el mismo comportamiento que las mezclas alcohol-alcohol debido a la similitud que existe en la naturaleza de las moléculas.

Nombre del Compuesto	Formula Empírica
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃
Metanol	CH ₄ O
1-Propanol	C ₃ H ₈ O
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O

Tabla 5.5 Fórmulas empíricas de los alcoholes y el Glicerol.

Para el parámetro de asociación cruzada E_{ij} (promedio aritmético y promedio geométrico) en [3] y [4] se demostró que no existe diferencia significativa entre estas reglas de combinación pues los resultados salen muy parecidos para mezclas alcohol-alcohol, agua-alcohol y glicol-agua. Sin embargo en ambos trabajos se optó por utilizar el promedio geométrico de la energía de asociación cruzada.

Se probó con el siguiente conjunto de reglas de combinación:

Reglas de combinación	Ecuación
$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$	4.21 a
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_0)$	4.20 b
$v_{ij} = \min(v_i, v_j)$	4.22
$\varepsilon_{ij} = (1 - k_1) \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2}$	4.23
$\varepsilon_{ij} = (1 - k_1) \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$	4.24

Al probarse con las dos reglas de combinación para la energía de asociación cruzada (ecuaciones 4.23, 4.24) se realizaron los siguientes cálculos con el objetivo de ver que tan significativo es aumentar un parámetro de ajuste. Los resultados se muestran en la tabla 5.6:

- I. Promedio aritmético de la energía de asociación con $k_0=0$ y k_1 ajustable.
- II. Promedio aritmético de la energía de asociación con k_0 ajustable y $k_1=0$.
- III. Promedio aritmético de la energía de asociación con k_0 y k_1 ajustables.
- IV. Promedio geométrico de la energía de asociación con $k_0=0$ y k_1 ajustable.
- V. Promedio geométrico de la energía de asociación con k_0 ajustable y $k_1=0$.
- VI. Promedio geométrico de la energía de asociación con k_0 y k_1 ajustables.

Después de realizar dichos cálculos las conclusiones a las que se llegó son:

- Se corrobora que los resultados producidos por las reglas de combinación 4.23 y 4.24 para la energía de asociación cruzada son equivalentes y no existe una diferencia significativa en los resultados. Se optará por usar la regla de combinación del promedio geométrico para la energía de asociación.
- Para las mezclas 1-butanol-glicerol y 1-propanol-glicerol no es conveniente hacer alguno de los parámetros de interacción binaria cero pues los errores son notables.
- Para el caso de la mezcla metanol-glicerol, esta puede ser representada por un solo parámetro, pero se dan los mejores resultados al ajustar simultáneamente los dos parámetros, específicamente utilizando la regla de combinación 4.24 para la energía de asociación cruzada.
- El valor de k_0 se aproxima a cero para los sistemas metanol-glicerol y 1-butanol-glicerol. Esta es una tendencia esperada por tratarse de mezclas alcohol-alcohol.

Combinación	Sistema	k_0	k_1	Error
I	Metanol-Glicerol	0	-0.1314328	0.001975
	1-Propanol-Glicerol	0	-0.1412724	0.009017
	1-Butanol -Glicerol	0	-0.0926011	0.008111
II	Metanol-Glicerol	-0.10515536	0	0.002245
	1-Propanol-Glicerol	-0.07655406	0	0.006558
	1-Butanol -Glicerol	-0.03503151	0	0.011406
III	Metanol-Glicerol	-0.00927521	-0.1217908	0.002773
	1-Propanol-Glicerol	-0.14506105	0.2467369	0.005788
	1-Butanol -Glicerol	0.05969103	-0.2031896	0.005530
IV	Metanol-Glicerol	0	-0.13229255	0.001975
	1-Propanol-Glicerol	0	-0.14222504	0.009017
	1-Butanol -Glicerol	0	-0.09420501	0.008111
V	Metanol-Glicerol	-0.105641927	0	0.002244
	1-Propanol-Glicerol	-0.076908926	0	0.006553
	1-Butanol -Glicerol	-0.035551231	0	0.011456
VI	Metanol-Glicerol	0.000625	-0.13229255	0.001975
	1-Propanol-Glicerol	-0.1450611	0.24610838	0.005788
	1-Butanol -Glicerol	0.0596910	-0.20495593	0.005530

Tabla 5.6. Parámetros de interacción binaria ajustados minimizando la función error.

Los parámetros de interacción binaria óptimos se presentan a continuación en la tabla 5.7. Finalmente se optó por VI utilizando la regla de combinación del promedio geométrico de las energías de asociación cruzada, además de la regla de combinación para el parámetro a_{ij} en la que está presente k_0 .

<i>Sistema</i>	k_0	k_1
Metanol-Glicerol	0.000625	-0.13229255
1-Propanol-Glicerol	-0.1450611	0.24610838
1-Butanol -Glicerol	0.0596910	-0.20495593

Tabla 5.7. Parámetros de interacción binaria Alcohol-Glicerol

Utilizando los parámetros de la tabla 5.7 se calculó el equilibrio líquido-vapor de los sistemas ya mencionados. A continuación se muestran las envolventes de fases en donde se comparan las temperaturas de burbuja y rocío calculados por la ecuación CTS con los datos experimentales citados anteriormente.

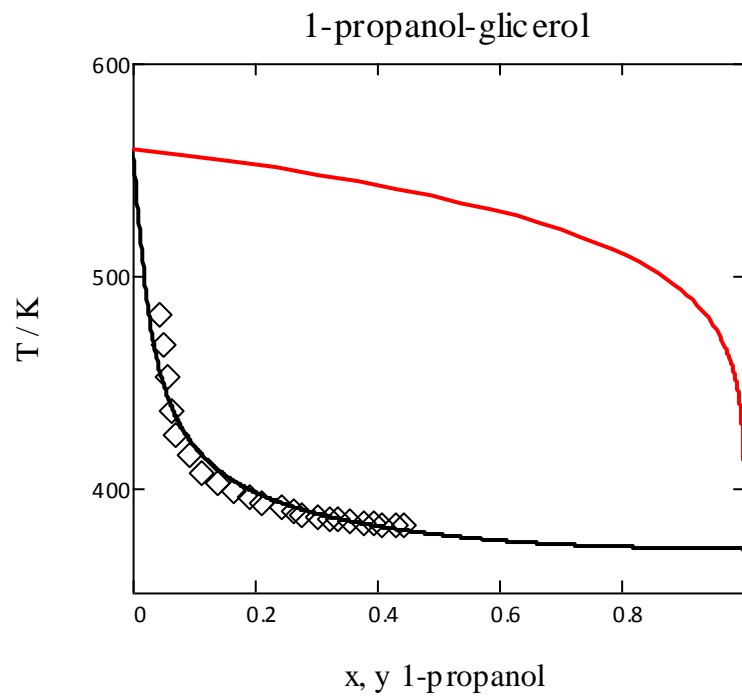


Figura 5.5. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria 1-Propanol-Glicerol. Rombos: \diamond datos experimentales [25]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

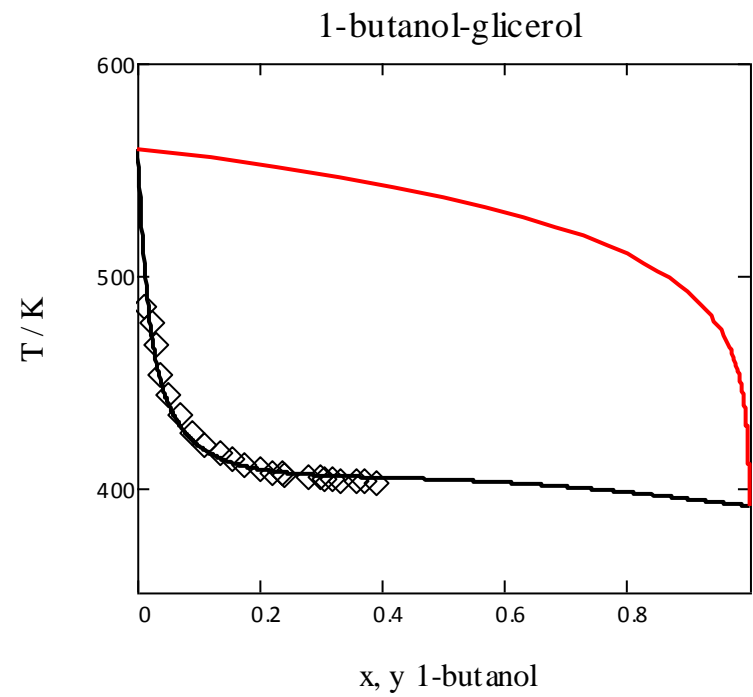


Figura 5.6. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria 1-Butanol-Glicerol. Rombos: \diamond datos experimentales [25]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

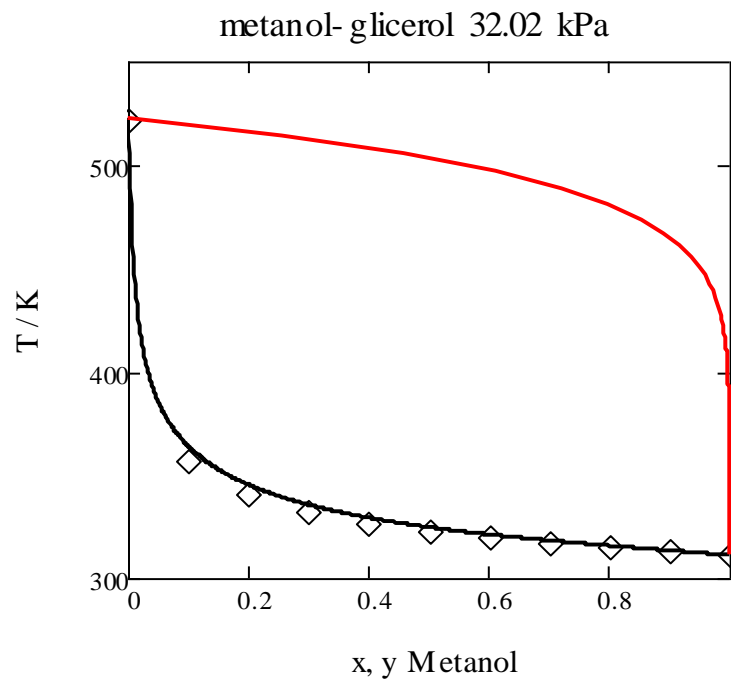


Figura 5.7. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria Metanol-Glicerol a 32.02 kPa. Rombos: \diamond datos experimentales [24]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

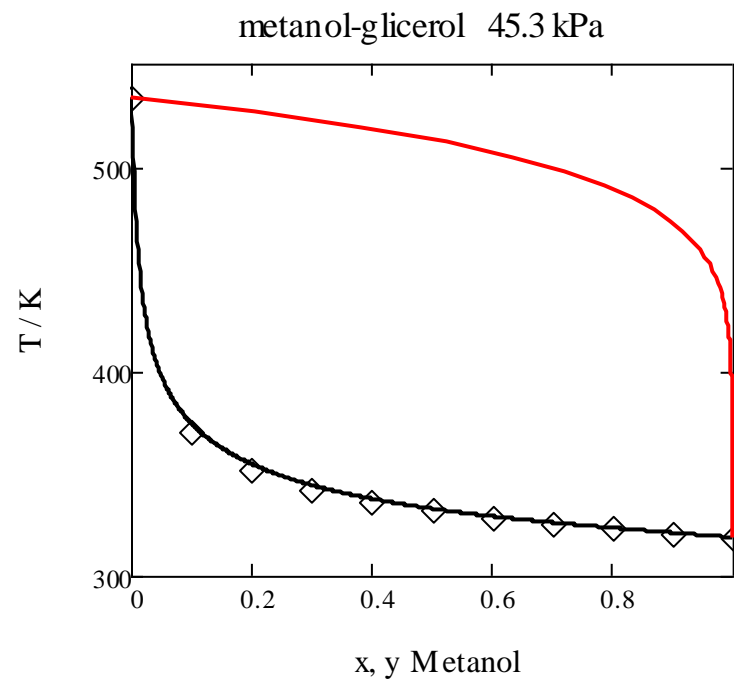


Figura 5.8. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria Metanol-Glicerol a 45.3 kPa. Rombos: \diamond datos experimentales [24]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

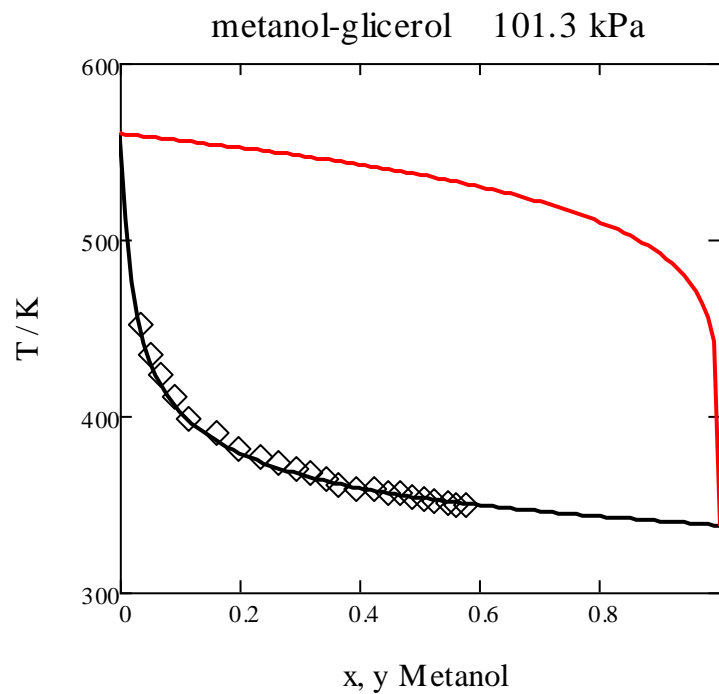


Figura 5.9. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria Metanol-Glicerol a 101.3 kPa. Rombos: ◇ datos experimentales [24]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

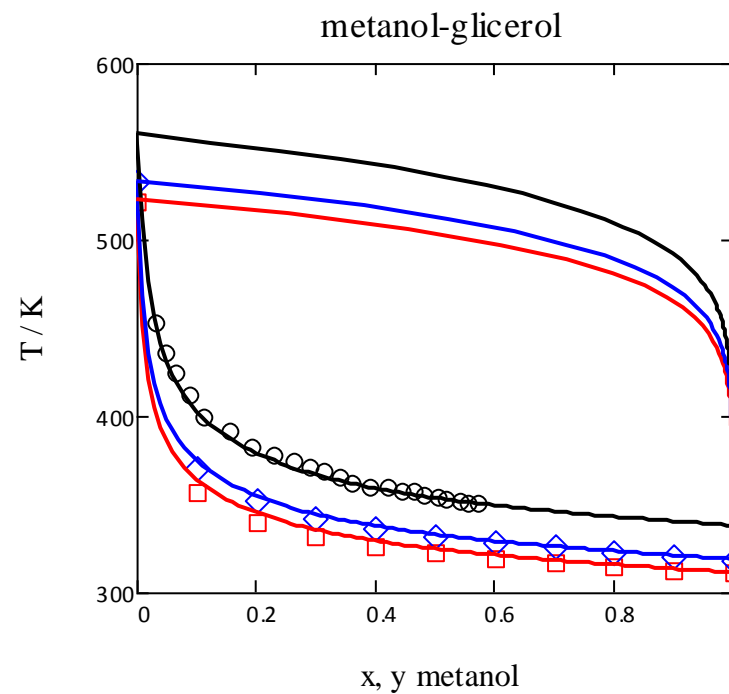


Figura 5.10. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria Metanol-Glicerol. Cuadros ■ datos experimentales a 32.02 kPa. Líneas continuas: Ecuación CTS. Rombos: ◇ datos experimentales a 45.3 kPa. Líneas continuas: Ecuación CTS. Círculos ○ datos experimentales a 101.3 kPa. Líneas continuas: Ecuación CTS.

A partir de las envolventes de fases presentados para los tres sistemas y comparando con los datos experimentales, se puede concluir que la ecuación de estado CTS es capaz de representar el ELV para mezclas binarias alcohol-glicerol. Cabe mencionar que los resultados fueron los esperados pues estos sistemas se comportan como las mezclas alcohol-alcohol debido a la naturaleza de las moléculas. Esto se corrobora en los valores para k_0 pues esta se hace aproximadamente cero, específicamente en los sistemas metanol-glicerol y 1-butanol-glicerol.

5.2.3. MEZCLAS ÉSTER-ALCOHOL.

Se ha mencionado numerosas veces la importancia de los productos en la reacción de transesterificación, siendo el glicerol el de gran valor comercial. Por otro lado también se producen metil ésteres de ácidos grasos usados comúnmente en la cromatografía de gases. En esta sección se estudiará específicamente mezclas binarias en donde intervienen el metil oleato, metil miristato, metil laureato y el metanol, sistemas éster-alcohol.

Los alcoholes tienen la capacidad para auto-asociarse debido a que su estructura les permite formar puentes de hidrógeno. En el caso de los metil ésteres no ocurre la auto-asociación debido a que su estructura les impide formar puentes de hidrógeno. En la tabla 5.8 se muestra la estructura de los metil ésteres [21] que serán estudiados en esta sección:

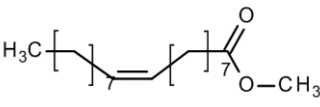
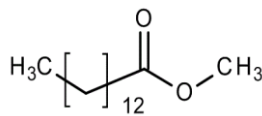
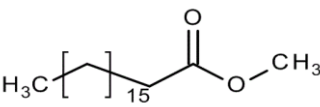
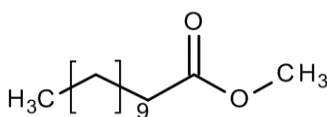
<i>Estructura.</i>	
	
<i>Metil Oleato.</i>	<i>Metil Miristato.</i>
	
<i>Metil Estearato.</i>	<i>Metil Laureato.</i>

Tabla 5.8. Estructura de Metil Ésteres que serán estudiados en esta sección. [21].

En la sección 5.13 se ajustaron los parámetros de la parte no asociativa para los metil ésteres con una temperatura crítica distinta a la de la fuente en donde se encontraron estos [10]. A pesar de saber que por tratarse de parámetros SRK no es necesaria ninguna modificación, se decidió hacer un ajuste con las temperaturas críticas ya mencionadas de

modo que se pudiera reproducir la presión de saturación y la densidad molar de líquido saturado de manera satisfactoria en un amplio rango de temperaturas. En las figuras 5.3 y 5.4 se comprueban los resultados satisfactorios. En las figuras C-1 a la C-12 se reafirman los resultados obtenidos.

M.B Oliveira *et al.* [25] reportaron datos experimentales de ELV isobárico para sistemas éster- alcohol a la presión de una atmosfera utilizando la ecuación de estado CPA para describir el equilibrio líquido-vapor de estos sistemas para el caso del metanol y el etanol. Se tomaron los datos experimentales de las mezclas binarias: metil oleato-metanol, metil laureato-metanol y metil miristato-metanol.

Nuevamente los parámetros del metanol fueron tomados de [1] y los de los metil ésteres de los ajustados en la sección 5.13 (tabla 5.3.) para calcular el ELV isobárico de las mezclas éster (1)- Alcohol (2). Se hará referencia en la estructura de los metil ésteres para explicar la modificación de algunas reglas de combinación para modelar estos sistemas tan peculiares.

Se sabe que los ésteres, al contener grupos hidrocarbonados no puede haber formación de puentes de hidrógeno por lo tanto no pueden auto- asociarse. Siendo el éster el componente 1 en la mezcla y el alcohol el componente 2 de la mezcla las respectivas energías de asociación ϵ_{as} para este sistema son:

$$\epsilon_{11} = 0 \quad (5.5a)$$

$$\epsilon_{22} \neq 0 \quad (5.5b)$$

$$\epsilon_{12} \neq 0 \quad (5.5c)$$

De modo que para ϵ_{as} no se pueden utilizar las reglas de combinación del promedio geométrico y aritmético de la pues dada la naturaleza de los metil ésteres se requiere de una modificación para estas reglas de combinación. Se propuso una regla de combinación la cual calcularía de modo eficiente la energía de asociación de la mezcla ϵ_{12} :

$$\epsilon_{12} = (1 - k_1) * \epsilon_2 \quad (5.6)$$

Donde k_1 representa la desviación para la energía de asociación. Este parámetro será ajustado minimizando la función objetivo. ϵ_2 es la energía de asociación del metanol.

Por otro lado el volumen de asociación para un metil éster es igual a cero de modo que al carecer v_1 se modifica la regla de combinación para el volumen de asociación de la mezcla. Se sabe que la sustancia con el menor valor de v_{ij} es la que controla el fenómeno de la asociación. De modo que:

$$v_{12} = v_2 \quad (5.7)$$

donde v_2 es el volumen de asociación del alcohol. Si se aplicara la ecuación 4.22 el volumen mínimo del par sería cero de modo que los resultados para predecir el ELV serían deficientes y con errores inaceptables.

Una vez explicado esto se presenta el conjunto de reglas de combinación con las que se probó:

Reglas de combinación	Ecuación
$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$	4.21 a
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_0)$	4.20 b
$\varepsilon_{12} = (1 - k_1) * \varepsilon_2$	5.6
$v_{12} = v_2$	5.7

Se realizaron los siguientes cálculos con el objetivo de ver que tan significativo es aumentar un parámetro de ajuste. Los resultados se muestran en la tabla 5.9:

- I. Conjunto de reglas de combinación con $k_0=0$ y k_1 ajustable.
- II. Conjunto de reglas de combinación con k_0 ajustable y $k_1=0$.
- III. Conjunto de reglas de combinación con k_0 y k_1 ajustables.

Combinación	Sistema	k_0	k_1	Error
I	Metil Laureato-Metanol	0	0.134126601	0.000608772
	Metil Miristato-Metanol	0	0.06651449	0.001913452
	Metil Oleato-Metanol	0	0.012374717	0.002221185
II	Metil Laureato-Metanol	0.119039593	0	0.007533333
	Metil Miristato-Metanol	0.047859602	0	0.004939459
	Metil Oleato-Metanol	-0.005811559	0	0.002362235
III	Metil Laureato-Metanol	-0.008123876	0.142992817	0.000590747
	Metil Miristato-Metanol	-0.037621505	0.106688959	0.001428989
	Metil Oleato-Metanol	-0.070102316	0.088081221	0.000608818

Tabla 5.9. Parámetros de interacción binaria ajustados minimizando la función error.

Después de realizar los cálculos las conclusiones a las que se llegó son:

- Los mejores resultados se obtienen al ajustar simultáneamente los parámetros de interacción binaria. Los errores son menores lo que conlleva a una mejor descripción del ELV de estos sistemas.
- Las reglas de combinación modificadas (ecuaciones 5.6 y 5.7) mostraron ser eficientes en el cálculo de ε_{as} y v_{as} esto se demuestra en los resultados obtenidos.

- Al hacer cero a k_1 se producen errores inaceptables, esto quiere decir que el valor de k_1 tiene un peso importante no solo para ε_{as} sino en el cálculo del ELV. En pocas palabras no conviene describir el ELV con un solo parámetro para estos sistemas.

Los parámetros de interacción binaria que serán utilizados para el cálculo de mezclas ternarias se presentan a continuación en la tabla 5.10. Finalmente se optó por III haciendo k_0 y k_1 ajustables.

Combinación	Sistema	k_0	k_1	Error
III	Metil Laureato-Metanol	-0.008123876	0.142992817	0.000590747
	Metil Miristato-Metanol	-0.037621505	0.106688959	0.001428989
	Metil Oleato-Metanol	-0.070102316	0.088081221	0.000608818

Tabla 5.10. Parámetros de interacción binaria éster-Alcohol

Utilizando los parámetros de la tabla 5.10 se calculó el equilibrio líquido-vapor de los sistemas éster-alcohol ya mencionados. Se mostrarán los envolventes de fases en los cuales se comparan las temperaturas de burbuja y rocío calculados por la ecuación CTS con los datos experimentales citados anteriormente.

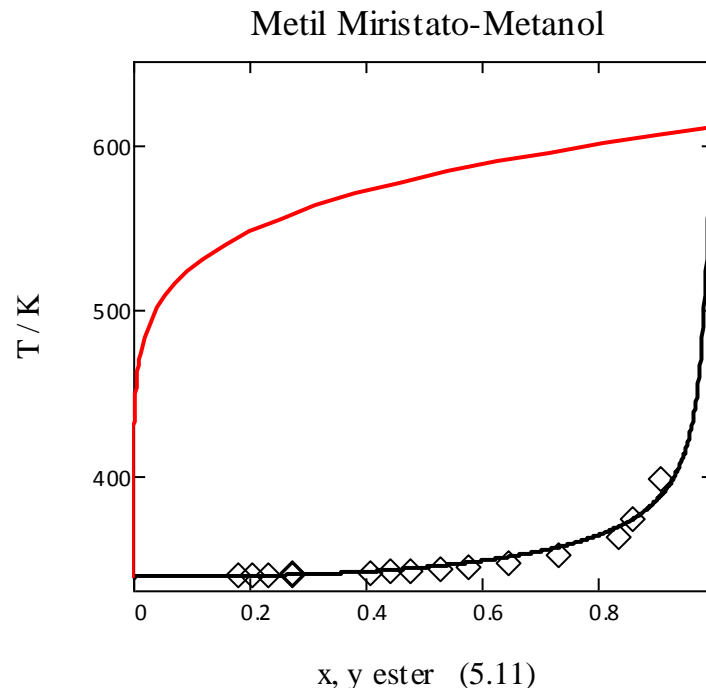


Figura 5.11. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria Metil Miristato -Metanol. Rombos: \diamond datos experimentales [26]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

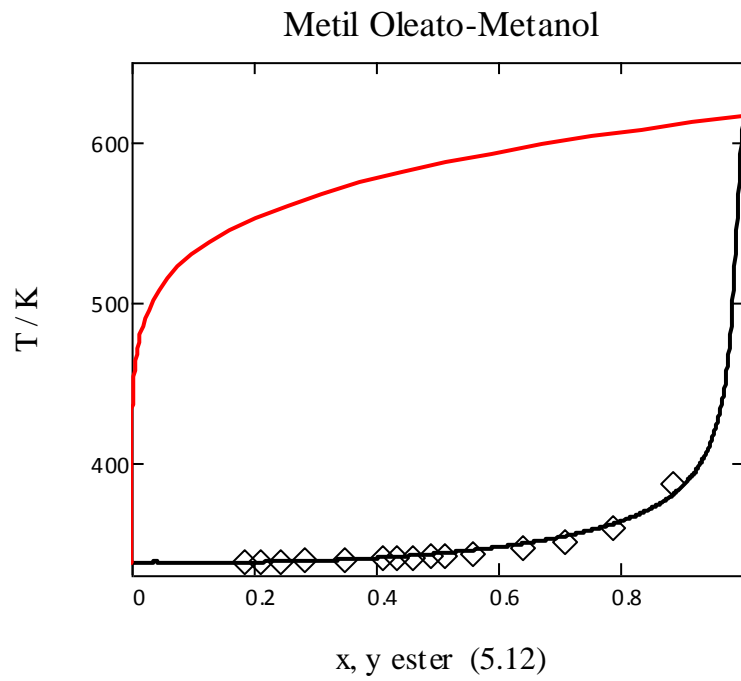


Figura 5.12. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria Metil Oleato -Metanol. Rombos: \diamond datos experimentales [26]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

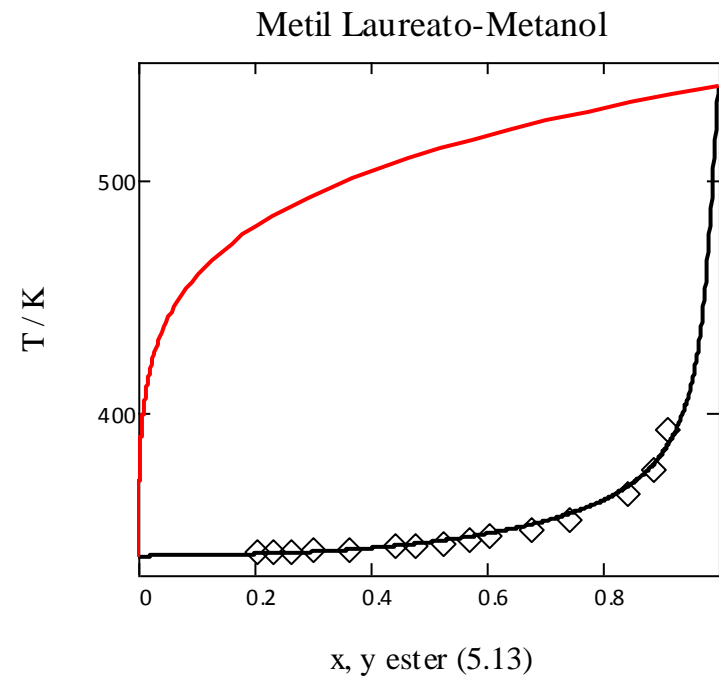


Figura 5.13. Líneas de Burbuja y Rocío para la mezcla binaria Metil Laureato -Metanol. Rombos: \diamond datos experimentales [26]. Líneas continuas: Ecuación CTS.

Mostrados los envolventes de fases para los tres sistemas éster-alcohol se puede concluir que la ecuación de estado CTS es capaz de representar el ELV para mezclas binarias éster-alcohol.

Las dificultades para representar este tipo de sistemas radicarón en la modificación de las reglas de combinación de la contribución de la asociación. Por otro lado el valor negativo de k_D indica la asimetría de los pares de moléculas, esto era un resultado esperado.

En el caso del metil estearato no fue posible encontrar datos experimentales de ELV. Cabe aclarar que la mayoría de las referencias donde se encontraron los datos experimentales radican del 2009 a la fecha.

Finalmente se puede concluir que la ecuación de estado CTS es capaz de describir el ELV para mezclas presentes en la producción de biodiesel ya sea mezclas alcohol-glicerol o éster-alcohol.

Obtenidos los parámetros de interacción binaria se puede proseguir a la predicción de mezclas ternarias presentes en la producción del biodiesel, en donde no se ajustará ningún parámetro se tratará de reproducir los datos experimentales.

5.3. MEZCLAS TERNARIAS.

Al final de la reacción de transesterificación se producen dos fases líquidas inmiscibles, una rica en glicerol y la otra rica en metil ésteres de ácidos grasos que al ser purificada se usa como biodiesel. El alcohol que no reaccionó se distribuye entre estas dos fases líquidas produciendo algunos subproductos como jabón y agua.

Para la predicción del comportamiento de mezclas ternarias se hará uso de los parámetros característicos de la ecuación CTS y de los parámetros de interacción binaria determinados en secciones anteriores para los sistemas de interés. El objetivo de esta sección fue “reproducir datos experimentales”. No se realizó ningún ajuste de parámetros. Los resultados obtenidos son totalmente predictivos. Se trabajó con el sistema: *Metil oleato-metanol-glicerol*.

Para la predicción del VLE se utilizaron los parámetros de interacción binaria de los siguientes sistemas: metanol-glicerol y metil oleato-metanol. Para el caso del sistema metanol-glicerol se decidió probar con los parámetros ajustados simultáneamente utilizando el promedio aritmético de la energía de asociación. Desafortunadamente para el sistema metil oleato-glicerol no existen datos experimentales de equilibrio de fases. Esto lo reporta la base de datos Dortmund Data Bank (DDB) [26]. A continuación se presentan los parámetros de interacción binaria utilizados en esta sección:

Sistema	k_0	k_1
Metanol-Glicerol	-0.00927521	-0.1217908
Metil Oleato-Glicerol	-0.070102316	0.088081221

Tabla 5.11. Parámetros de interacción binaria utilizados para predecir el VLLE.

Andreatta *et al* [27] reportaron datos experimentales de VLLE para el sistema metil oleato (1)-metanol (2)-glicerol (3) a 353, 373 y 393 K:

- La fase rica en glicerol: $x_1 x_2 x_3$
- La fase rica en metil ésteres: $x_1 x_2 x_3$
- Presiones de burbuja: Pb_i

Sabiendo que la fase líquida esta en equilibrio con la fase vapor se tomaron estos datos con el objetivo de reproducir las presiones de burbuja con la ecuación CTS y compararlos con los datos experimentales.

La desviación absoluta promedio utilizada para evaluar el desempeño de la ecuación CTS está definida como:

$$D\% = 100 \frac{\sum_k \sum_i \left| \frac{Pb_i^{CTS} - Pb_i^{exp}}{Pb_i^{exp}} \right|}{NP} \quad (5.8)$$

P_{b_i} es la presión de burbuja de la mezcla en la fase rica en glicerol y en la fase oleosa a una dada temperatura y NP es la cantidad de puntos experimentales. Las desviaciones obtenidas se presentan a continuación:

Fase	%D
Fase rica en glicerol	20.814
Fase rica en metil ésteres	26.24

Tabla 5.12. Desviaciones obtenidas con la ecuación CTS para presiones de burbuja.

En el apéndice E se muestra la hoja de cálculo para el sistema: *metil oleato-metanol-glicerol*. Con los datos experimentales para la fase rica en glicerol y la fase rica en metil ésteres.

Analizando los resultados obtenidos, las desviaciones presentadas para las presiones de burbuja con la ecuación CTS son aceptables tomando en cuenta que hicieron falta los parámetros de interacción binaria del par metil oleato-glicerol. Se obtuvo una menor desviación en la fase rica en glicerol, ligeramente menor a la de la fase oleosa. En las figuras 5.14 y 5.15 se presentan los resultados obtenidos, comprobando lo dicho anteriormente:

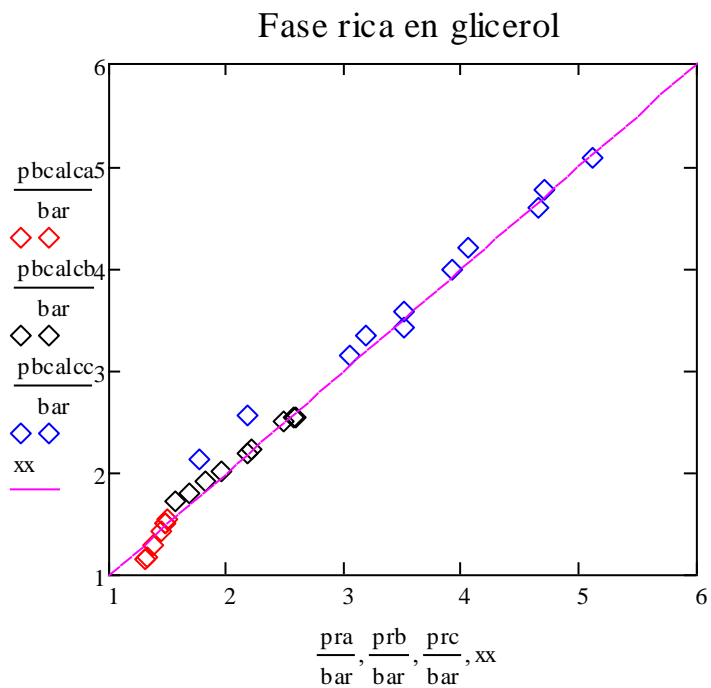


Figura 5.14. Presiones de burbuja (bar) para la mezcla ternaria Metil Oleato-Metanol-Glicerol (fase rica en glicerol). Rombos: datos experimentales a 353 K \blacklozenge , 373 K \blacklozenge y 393 K \blacklozenge . Líneas continuas: Ecuación CTS.

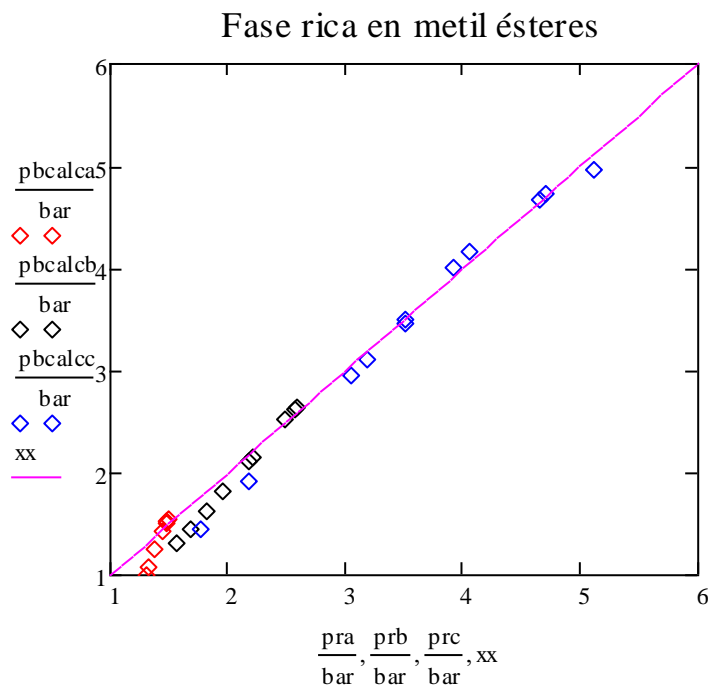


Figura 5.15. Presiones de burbuja (bar) para la mezcla ternaria Metil Oleato-Metanol-Glicerol (fase rica en metil ésteres). Rombos: datos experimentales a 353 K \blacklozenge , 373 K \blacklozenge y 393 K \blacklozenge . Líneas continuas: Ecuación CTS.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

A partir de los resultados obtenidos en el capítulo 5 se puede concluir lo siguiente:

- La ecuación CTS es capaz de describir de forma cualitativa y cuantitativa las propiedades de las sustancias puras presentes en el proceso de producción de biodiesel: alcohol, glicerol y metil ésteres. Los 5 parámetros característicos de la ecuación CTS fueron ajustados con resultados satisfactorios.
- La ecuación CTS es capaz de describir las mezclas binarias presentes en el proceso de producción de biodiesel siempre que se tenga en mente las siguientes consideraciones:
 - Para las mezclas alcohol-glicerol es necesario el uso de un segundo parámetro de interacción binaria para la corrección de la energía de asociación cruzada (cabe recordar que estas mezclas tienen el mismo comportamiento que las mezclas alcohol-alcohol).
 - Para las mezclas éster-alcohol se requiere del ajuste simultáneo de los parámetros de interacción binaria. Dada la naturaleza de los ésteres, fueron modificadas las reglas de combinación de la energía de asociación y del volumen de asociación, obteniendo resultados muy satisfactorios para estos sistemas.
- La ecuación CTS describe el VLE de forma muy acertada para las mezclas ternarias, a pesar de no contar con los parámetros de interacción binaria del sistema metil oleato-glicerol, las desviaciones calculadas no son significativas, por lo tanto la predicción de la ecuación CTS es buena.

Para mejorar los resultados obtenidos en este trabajo, obtener mayor generalidad en cuanto a la ecuación CTS y optimizar el proceso de producción de biodiesel se recomienda:

- Profundizar en el estudio de los parámetros de sustancias puras. Se pueden incluir propiedades adicionales de la sustancia pura (como capacidades caloríficas o entalpías de vaporización).
- La producción de biodiesel también se da por el uso de metanol supercrítico por lo que en ese proceso se manejan presiones muy elevadas (60 bar). De este modo, se requiere un reajuste de los parámetros de la ecuación CTS con el objetivo de mejorar el cálculo del ELV.
- Ampliar la cantidad de datos experimentales de ELV especialmente para los sistemas éster-alcohol y éster-glicerol, ya que fue poca o nula (en el caso de sistemas éster-glicerol) la disponibilidad de datos experimentales. La información experimental es la base para cualquier modelo termodinámico.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] *A Cubic Two –State Equation of state for Association Fluids.* **Medeiros, Milton; Téllez-Arredondo, Pablo.** 2008, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, pp 5723-5733.
- [2] **Téllez-Arredondo, Pablo.** Modificación de la ecuación de estado cúbica SRK incorporando el modelo de asociación de dos estados (TSAM): cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas alcohol-alcano. *Tesis de licenciatura.* México D.F., 2006.
- [3] **Téllez-Arredondo, Pablo.** Equilibrio de fases en sistemas con asociaciones cruzadas a través de la ecuación CTS. *Tesis de Maestría.* México D.F., 2008.
- [4] **Galicia Andrés, Edgar.** Modelado Termodinámico de los sistemas presentes en el proceso de deshidratación de gas natural con glicoles empleando la ecuación de estado CTS. *Tesis de licenciatura.* México D.F., 2010.
- [5] **López García, Jonathan Cuauhtémoc.** Modelado Termodinámico de sistemas de Mezclas Alcohol-Agua con el empleo de la ecuación CTS. *Tesis de Licenciatura.* México D.F., 2012.
- [6] *Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review.* **Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.** 2006, *Renewable Sustainable Energy Reviews.* **10**, 248-268.
- [7] *Biodiesel production: a review.* **Ma, Fangrui. R.; Hanna, Milford. A.** 1999, *Bioresource Technology.* **70**, 1-2.
- [8] **Benjumea Hernández, Pedro Nel; Agudelo Santamaría, John Ramiro; Alberto Ríos, Luis.** *Biodiesel: Producción, calidad y caracterización.* Medellín: Universidad de Antioquia, 2009.
- [9] **Knothe, Gerhard; Van Gerpen, Jon; Khral, Jurgen.** *The Biodiesel Handbook.* Illinois: AOCS Press, 2005, pp 10, 34, 255-262.
- [10] *Modeling of biodiesel Multicomponent Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State.* **Oliveira, M.B.; Queimada, A.J.; Coutinho J.A.P.** 2010, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, pp 1419-1427.
- [11] **Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abott, M. M.** *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química.* s.l.: McGraw-Hill, 2003.
- [12] **Medeiros, Milton.** *Problemas de Termodinámica para Ingenieros Químicos, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química,* 2010.

- [13] *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.* **Soave, G.** 1972, Chem. Eng. Sci. **27**, pp 1197-1203.
- [14] *A New two-constant Equation of state.* **Peng, D. Y.; Robinson, D. B.** 1976, Ind. Eng. Chem. Fundam. **15**, pp 59-64.
- [15] *Towards and Understanding of the heat Capacity of Liquids.* **Cerderiña, C.; Costas, M.; Delgado, M.d.** 2004, Journal of Chemical Physics. **120**, pp 6648-6659.
- [16] *Temperature Dependence of the heat capacity and Vapor pressure of pure Self-Associated Liquids. A New correlation based on a Two-State Association Model.* **Medeiros, M.; Armas-Alemán, C.O.; Costas, M.** 2006, Ind. Eng. Chem. Res. **46**, pp 2150-2155.
- [17] **Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W.T.** *Numerical Recipes in Pascal.* New York: Cambridge, 1986.
- [18] *The Cubic-Two –State Equation of state: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes.* **Reynoso-López, Rodolfo; Téllez-Arredondo, Pablo; Medeiros, Milton.** 2010, Fluid Phase Equilibria **297**, pp 98-106., In press.
- [19] **Prausnitz, J. M.; Anderson, T.F.; Grens, E.A.** *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid –Equilibria.* Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. , 1980.
- [20] *Analysis of Fatty Acid Methyl Esters in Egg Yolk Using GC–MS.* **Alty, Lisa T.** 2009, Journal of Chemical Education. **86** No. **8**.
- [21] <http://www.merckmillipore.com/mexico/chemicals>
- [22] **Danner, R.P.; Daubert, T. E.** *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation.* Hemisphere Publishing Corporation. 1981.
- [23] *Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol +glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures.* **Soujanya, J.; Satyavathi, B.; Vittal Prasad, T.E.** 2010, J. Chem. Thermodynamics. **42**, pp 621–624.
- [24] *Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of state.* **Oliveira, M.B.; Teles, A.R.R.; Queimada, A.J.; Coutinho J.A.P.** 2009, Fluid Phase Equilibria **280**, pp 22–29.

[25] *Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and their Description with the Cubic- Plus- Association Equation of State.* **Oliveira, M.B.; Miguel, S.I.; Queimada, A.J.; Coutinho J.A.P.** 2010, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, pp 3452-3458.

[26] <http://ddbonline.ddbst.com/DDBSearch/onlineddboverview.exe?submit=Overview&systemcomplist=635>

[27] *Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol.* **Andreatta, Alfonsina E.; Casás, Lidia M.; Hegel, Pablo; Bottini, Susana B.; Brignole, Esteban A.** 2008, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, pp 5157–5164.

Programa.

Mathcad 14. Parametric Technology Corporation 2007.

APENDICES.

APENDICE A

Parámetros de funciones empíricas.

Donde A, B, C y D son constantes encontradas en la base de datos DIPPR [22] para calcular la densidad molar de líquido saturado, $\rho^L [=]$ kmol/m³ ecuación (5.3)

Compuesto	A	B	C	D
Glicerol	9.44E-01	2.49E-01	7.23E+02	1.54E-01
Metil oleato	2.48E-01	2.62E-01	7.64E+02	3.32E-01
Metil laureato	2.94E-01	2.21E-01	7.12E+02	2.86E-01
Metil Miristato	2.99E-01	2.59E-01	7.66E+02	3.34E-01
Metil estearato	2.61E-01	2.82E-01	8.10E+02	2.00E-01

Tabla A.1. Constantes de los compuestos para el cálculo de la densidad molar de líquido saturado [22].

La ecuación (5.3) es válida para los siguientes rangos de temperatura (K):

Compuesto	Rango de Temperatura (K)
Glicerol	291-801
Metil oleato	293-764
Metil laureato	278-712
Metil Miristato	293-766
Metil estearato	293-810

Tabla A.2. Rangos de Temperatura.

Donde A, B, C, D y E son constantes encontradas en la base de datos DIPPR [22] para calcular la presión de saturación $P^{sat} [=]$ Pa, ecuación (5.2)

Compuesto	A	B	C	D	E
Glicerol	1.12E+02	-1.44E+04	-1.19E+01	7.95E-18	6.00E+00
Metil oleato	1.87E+02	-1.92E+04	-2.30E+01	7.28E-06	2.00E+00
Metil laureato	1.63E+02	-1.49E+04	-2.00E+01	7.94E-06	2.00E+00
Metil Miristato	5.70E+02	-4.11E+04	-7.84E+01	3.23E-05	2.00E+00
Metil estearato	3.47E+02	-3.38E+04	-4.40E+01	1.03E-17	6.00E+00

Tabla A.3. Constantes de los compuestos para el cálculo de la presión de temperatura [22].

La ecuación (5.2) es válida para los siguientes rangos de temperatura (K):

Compuesto	Rango de Temperatura (K)
Glicerol	291-801
Metil oleato	293-764
Metil laureato	278-712
Metil Miristato	293-766
Metil estearato	293-810

Tabla A.4. Rangos de Temperatura.

APENDICE B.

Ajuste de los parámetros de la ecuación CTS.

A continuación se muestran los cálculos realizados para el ajuste de los parámetros de la ecuación CTS a partir de datos experimentales para la presión de saturación ecuación (ecuación 5.2) y la densidad molar de líquido saturado (ecuación 5.3), estos cálculos fueron realizados con Microsoft Excel, se minimizó la función objetivo (ecuación 5.1) utilizando la herramienta Solver con el propósito de obtener los parámetros lo más ajustados posible.

Compuesto		GLICEROL		
		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	1.371	0.4569	3.0000
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	6.704E-05	0.9449	7.095E-05
c_1	-	2.1055	2.4310	0.8661
v_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	7.006E-06	7.0057	1.000E-06
$-E_{11}/R$	K	2600	1.0000	2600
T_c	K	800		
Función Objetivo		3.000E-03		

Presión de saturación y densidad de líquido saturado (calculado y experimental)

	p	ρ	c_p
# datos	202	202	91

T / K	p_{sat} / Pa			$\rho_{sat} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$		
	Calc.	Exp.	error	Calc.	Exp.	error
500	14036	15501	8.93E-03	12224	12088	1.26E-04
501	14584	16056	8.41E-03	12213	12079	1.24E-04
502	15150	16628	7.90E-03	12202	12069	1.21E-04
503	15734	17217	7.42E-03	12191	12059	1.19E-04
504	16338	17825	6.96E-03	12179	12049	1.17E-04
505	16962	18451	6.51E-03	12168	12039	1.14E-04
506	17606	19096	6.08E-03	12157	12030	1.12E-04
507	18272	19760	5.67E-03	12146	12020	1.10E-04
508	18959	20444	5.28E-03	12134	12010	1.07E-04
509	19668	21148	4.90E-03	12123	12000	1.05E-04
510	20399	21873	4.54E-03	12111	11990	1.03E-04
511	21154	22620	4.20E-03	12100	11980	1.00E-04
512	21933	23389	3.87E-03	12088	11970	9.81E-05
513	22737	24180	3.56E-03	12077	11960	9.58E-05
514	23565	24993	3.27E-03	12065	11950	9.35E-05
515	24419	25831	2.99E-03	12054	11940	9.12E-05
516	25300	26692	2.72E-03	12042	11929	8.90E-05
517	26208	27578	2.47E-03	12030	11919	8.67E-05
518	27143	28490	2.23E-03	12018	11909	8.45E-05
519	28107	29427	2.01E-03	12007	11899	8.23E-05
520	29100	30391	1.80E-03	11995	11888	8.01E-05
521	30123	31381	1.61E-03	11983	11878	7.79E-05
522	31176	32400	1.43E-03	11971	11868	7.57E-05
523	32261	33447	1.26E-03	11959	11857	7.35E-05
524	33378	34522	1.10E-03	11947	11847	7.14E-05
525	34528	35628	9.54E-04	11935	11836	6.93E-05

Compuesto	METIL MIRISTATO
------------------	-----------------

		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	10.188	1.1525	8.8400
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	2.963E-04	1.0602	2.795E-04
c_1	-	1.6665	1.1036	1.5100
v_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	0.000E+00	1.0000	0.000E+00
$-E_{11}/R$	K	0	1.0000	0
T_c	K	766		
Función Objetivo		3.100E-03		

Presión de saturación y densidad de líquido saturado (calculado y experimental)

	p	ρ	c_p
# datos	267	267	127

T / K	p_{sat} / Pa			$\rho_{sat} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$		
	Calc.	Exp.	error	Calc.	Exp.	error
500	4142	4161.54	2.21E-05	2865	2990.73	1.78E-03
501	4302	4330.25	4.37E-05	2862	2987.16	1.75E-03
502	4467	4504.54	7.11E-05	2860	2983.58	1.71E-03
503	4637	4684.57	1.04E-04	2858	2980.00	1.68E-03
504	4813	4870.47	1.41E-04	2855	2976.42	1.65E-03
505	4994	5062.38	1.81E-04	2853	2972.83	1.62E-03
506	5182	5260.46	2.24E-04	2851	2969.23	1.59E-03
507	5375	5464.85	2.70E-04	2848	2965.63	1.56E-03
508	5575	5675.69	3.17E-04	2846	2962.03	1.53E-03
509	5780	5893.15	3.65E-04	2844	2958.42	1.50E-03
510	5993	6117.36	4.15E-04	2841	2954.81	1.47E-03
511	6212	6348.50	4.64E-04	2839	2951.19	1.45E-03
512	6437	6586.72	5.13E-04	2837	2947.56	1.42E-03
513	6670	6832.17	5.62E-04	2834	2943.93	1.39E-03
514	6910	7085.03	6.10E-04	2832	2940.30	1.36E-03
515	7157	7345.45	6.57E-04	2829	2936.66	1.33E-03
516	7412	7613.60	7.02E-04	2827	2933.02	1.31E-03
517	7674	7889.66	7.45E-04	2825	2929.37	1.28E-03
518	7944	8173.79	7.87E-04	2822	2925.71	1.25E-03
519	8223	8466.16	8.27E-04	2820	2922.05	1.23E-03
520	8509	8766.95	8.64E-04	2817	2918.39	1.20E-03
521	8804	9076.34	8.99E-04	2815	2914.71	1.18E-03
522	9108	9394.51	9.32E-04	2812	2911.04	1.15E-03
523	9420	9721.63	9.62E-04	2810	2907.36	1.13E-03
524	9742	10057.91	9.89E-04	2807	2903.67	1.10E-03
525	10072	10403.51	1.01E-03	2805	2899.98	1.08E-03
526	10412	10758.62	1.04E-03	2802	2896.28	1.06E-03
527	10762	11123.45	1.05E-03	2800	2892.58	1.03E-03
528	11122	11498.18	1.07E-03	2797	2888.87	1.01E-03
529	11492	11883.01	1.08E-03	2794	2885.15	9.88E-04
530	11872	12278.12	1.09E-03	2792	2881.43	9.66E-04
531	12263	12683.74	1.10E-03	2789	2877.71	9.44E-04
532	12664	13100.05	1.11E-03	2787	2873.98	9.22E-04
533	13077	13527.25	1.11E-03	2784	2870.24	9.01E-04
534	13501	13965.57	1.11E-03	2781	2866.50	8.80E-04
535	13936	14415.20	1.11E-03	2779	2862.75	8.59E-04
536	14383	14876.35	1.10E-03	2776	2858.99	8.39E-04
537	14842	15349.24	1.09E-03	2774	2855.23	8.19E-04
538	15314	15834.09	1.08E-03	2771	2851.46	7.99E-04
539	15797	16331.10	1.07E-03	2768	2847.69	7.79E-04

Compuesto	METIL OLEATO
-----------	--------------

		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa.m}^6.\text{mol}^{-2}$	12.169	1.0401	11.7000
b	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	3.614E-04	1.0476	3.450E-04
c_1	-	1.7556	0.8867	1.9800
v_{11}	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	0.000E+00	1.0000	0.000E+00
$-E_{11}/R$	K	0	1.0000	0
T_c	K	764		
Función Objetivo		8.646E-04		

Presión de saturación y densidad de líquido saturado (calculado y experimental)

	p	ρ	c_p
# datos	285	285	68

T / K	p_{sat} / Pa			$\rho_{sat} / \text{mol.m}^{-3}$		
	Calc.	Exp.	error	Calc.	Exp.	error
480	1469	1534	1.75E-03	2386	2471	1.17E-03
481	1534	1600	1.67E-03	2384	2468	1.15E-03
482	1601	1668	1.59E-03	2383	2465	1.12E-03
483	1671	1739	1.51E-03	2381	2462	1.10E-03
484	1744	1812	1.44E-03	2379	2460	1.07E-03
485	1819	1889	1.37E-03	2377	2457	1.05E-03
486	1897	1968	1.30E-03	2376	2454	1.02E-03
487	1978	2049	1.23E-03	2374	2451	9.99E-04
488	2061	2134	1.16E-03	2372	2448	9.76E-04
489	2148	2222	1.10E-03	2370	2446	9.53E-04
490	2238	2313	1.04E-03	2368	2443	9.30E-04
491	2331	2407	9.83E-04	2366	2440	9.07E-04
492	2428	2504	9.27E-04	2365	2437	8.85E-04
493	2528	2605	8.73E-04	2363	2434	8.63E-04
494	2632	2709	8.20E-04	2361	2431	8.42E-04
495	2739	2817	7.70E-04	2359	2429	8.20E-04
496	2850	2929	7.22E-04	2357	2426	8.00E-04
497	2965	3044	6.76E-04	2355	2423	7.79E-04
498	3084	3163	6.31E-04	2353	2420	7.59E-04
499	3207	3287	5.88E-04	2352	2417	7.39E-04
500	3334	3414	5.48E-04	2350	2414	7.19E-04
501	3465	3545	5.09E-04	2348	2412	7.00E-04
502	3601	3681	4.71E-04	2346	2409	6.81E-04
503	3742	3822	4.36E-04	2344	2406	6.62E-04
504	3887	3967	4.02E-04	2342	2403	6.44E-04
505	4037	4116	3.70E-04	2340	2400	6.26E-04
506	4192	4271	3.39E-04	2338	2397	6.08E-04
507	4352	4430	3.10E-04	2336	2394	5.90E-04
508	4517	4594	2.83E-04	2334	2391	5.73E-04
509	4688	4764	2.57E-04	2332	2388	5.56E-04
510	4864	4939	2.32E-04	2330	2386	5.40E-04
511	5046	5120	2.09E-04	2328	2383	5.23E-04
512	5233	5306	1.88E-04	2326	2380	5.07E-04
513	5426	5498	1.67E-04	2324	2377	4.92E-04
514	5626	5695	1.49E-04	2322	2374	4.76E-04
515	5832	5899	1.31E-04	2320	2371	4.61E-04
516	6044	6109	1.15E-04	2318	2368	4.46E-04
517	6262	6326	9.96E-05	2316	2365	4.32E-04
518	6488	6548	8.57E-05	2314	2362	4.18E-04
519	6720	6778	7.30E-05	2312	2359	4.04E-04

Compuesto	METIL ESTEARATO
------------------	-----------------

		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	12.721	1.0928	11.6400
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	3.312E-04	0.9445	3.507E-04
c_1	-	1.5993	0.9298	1.7200
v_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	0.000E+00	1.0000	0.000E+00
$-E_{11}/R$	K	0	1.0000	0
T_c	K	810		
Función Objetivo		5.860E-03		

Presión de saturación y densidad de líquido saturado (calculado y experimental)

	p	ρ	c_p
# datos	311	311	206

T / K	$p_{\text{sat}} / \text{Pa}$			$\rho_{\text{sat}} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$		
	Calc.	Exp.	error	Calc.	Exp.	error
500	917	789.99	2.58E-02	2630	2630.67	1.31E-07
501	956	829.68	2.34E-02	2628	2628.90	9.70E-08
502	998	871.05	2.11E-02	2626	2627.12	6.85E-08
503	1040	914.18	1.90E-02	2625	2625.34	4.54E-08
504	1085	959.12	1.71E-02	2623	2623.56	2.73E-08
505	1131	1005.94	1.53E-02	2621	2621.77	1.39E-08
506	1178	1054.68	1.37E-02	2620	2619.98	5.18E-09
507	1228	1105.43	1.22E-02	2618	2618.19	7.16E-10
508	1279	1158.24	1.08E-02	2616	2616.39	3.09E-10
509	1332	1213.17	9.54E-03	2615	2614.59	3.72E-09
510	1387	1270.31	8.38E-03	2613	2612.78	1.07E-08
511	1444	1329.71	7.32E-03	2611	2610.98	2.10E-08
512	1502	1391.44	6.36E-03	2610	2609.16	3.45E-08
513	1563	1455.58	5.49E-03	2608	2607.35	5.08E-08
514	1627	1522.21	4.70E-03	2606	2605.53	6.98E-08
515	1692	1591.39	3.99E-03	2604	2603.71	9.12E-08
516	1760	1663.20	3.36E-03	2603	2601.88	1.15E-07
517	1830	1737.73	2.79E-03	2601	2600.05	1.40E-07
518	1902	1815.04	2.29E-03	2599	2598.22	1.68E-07
519	1977	1895.23	1.85E-03	2598	2596.38	1.97E-07
520	2054	1978.37	1.47E-03	2596	2594.54	2.27E-07
521	2134	2064.55	1.14E-03	2594	2592.70	2.59E-07
522	2217	2153.84	8.58E-04	2592	2590.85	2.92E-07
523	2302	2246.35	6.23E-04	2590	2589.00	3.25E-07
524	2391	2342.15	4.30E-04	2589	2587.14	3.59E-07
525	2482	2441.35	2.77E-04	2587	2585.28	3.94E-07
526	2576	2544.01	1.60E-04	2585	2583.42	4.28E-07
527	2674	2650.25	7.71E-05	2583	2581.55	4.63E-07
528	2774	2760.16	2.52E-05	2581	2579.68	4.98E-07
529	2878	2873.82	1.87E-06	2580	2577.80	5.32E-07
530	2985	2991.34	4.75E-06	2578	2575.92	5.67E-07
531	3095	3112.82	3.16E-05	2576	2574.04	6.00E-07
532	3209	3238.35	8.04E-05	2574	2572.15	6.33E-07
533	3327	3368.04	1.49E-04	2572	2570.26	6.65E-07
534	3448	3501.99	2.36E-04	2571	2568.36	6.97E-07
535	3573	3640.31	3.39E-04	2569	2566.46	7.27E-07
536	3702	3783.09	4.56E-04	2567	2564.56	7.56E-07
537	3835	3930.45	5.86E-04	2565	2562.65	7.83E-07
538	3972	4082.50	7.28E-04	2563	2560.74	8.09E-07
539	4114	4239.34	8.80E-04	2561	2558.82	8.34E-07

Compuesto	METIL LAUREATO
-----------	----------------

		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	6.931	0.9291	7.4600
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	2.143E-04	0.8915	2.404E-04
c_1	-	1.2783	0.9331	1.3700
v_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	0.000E+00	1.0000	0.000E+00
$-E_{11}/R$	K	0	1.0000	0
T_c	K	713		
Función Objetivo		1.066E-03		

Presión de saturación y densidad de líquido saturado (calculado y experimental)

	p	ρ	c_p
# datos	251	251	77

T / K	$p_{\text{sat}} / \text{Pa}$			$\rho_{\text{sat}} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$		
	Calc.	Exp.	error	Calc.	Exp.	error
450	7585	7629	3.36E-05	3925	4136	2.59E-03
451	7863	7910	3.56E-05	3922	4131	2.55E-03
452	8150	8200	3.75E-05	3919	4126	2.51E-03
453	8446	8499	3.94E-05	3915	4120	2.48E-03
454	8750	8807	4.11E-05	3912	4115	2.44E-03
455	9064	9124	4.28E-05	3909	4110	2.40E-03
456	9388	9451	4.44E-05	3905	4105	2.37E-03
457	9721	9787	4.59E-05	3902	4100	2.33E-03
458	10064	10133	4.73E-05	3899	4095	2.29E-03
459	10417	10490	4.86E-05	3895	4089	2.26E-03
460	10780	10857	4.98E-05	3892	4084	2.22E-03
461	11154	11234	5.09E-05	3888	4079	2.19E-03
462	11539	11623	5.18E-05	3885	4074	2.15E-03
463	11935	12022	5.27E-05	3881	4069	2.12E-03
464	12342	12433	5.34E-05	3878	4063	2.09E-03
465	12761	12855	5.41E-05	3874	4058	2.05E-03
466	13192	13290	5.46E-05	3871	4053	2.02E-03
467	13634	13736	5.50E-05	3867	4048	1.99E-03
468	14089	14195	5.53E-05	3864	4042	1.95E-03
469	14557	14666	5.55E-05	3860	4037	1.92E-03
470	15038	15151	5.56E-05	3857	4032	1.89E-03
471	15531	15648	5.56E-05	3853	4027	1.86E-03
472	16039	16159	5.55E-05	3850	4021	1.83E-03
473	16560	16684	5.53E-05	3846	4016	1.79E-03
474	17095	17222	5.50E-05	3842	4011	1.76E-03
475	17644	17775	5.46E-05	3839	4005	1.73E-03
476	18208	18343	5.41E-05	3835	4000	1.70E-03
477	18786	18925	5.35E-05	3831	3995	1.67E-03
478	19380	19522	5.29E-05	3828	3989	1.64E-03
479	19990	20135	5.21E-05	3824	3984	1.61E-03
480	20615	20764	5.13E-05	3820	3979	1.59E-03
481	21257	21409	5.05E-05	3817	3973	1.56E-03
482	21914	22070	4.95E-05	3813	3968	1.53E-03
483	22589	22747	4.85E-05	3809	3963	1.50E-03
484	23281	23442	4.74E-05	3805	3957	1.47E-03
485	23990	24154	4.63E-05	3802	3952	1.44E-03
486	24717	24884	4.51E-05	3798	3946	1.42E-03
487	25462	25631	4.39E-05	3794	3941	1.39E-03
488	26225	26397	4.26E-05	3790	3935	1.36E-03
489	27007	27182	4.13E-05	3786	3930	1.34E-03

APENDICE C.

Hoja de cálculo de propiedades termodinámicas con la ecuación CTS. Sustancias puras.

Los cálculos de las propiedades termodinámicas fueron realizados a sustancias presentes en la producción de biodiesel, para sustancias puras como: metanol, glicerol, metil miristato, metil oleato, metil laureato, metil estearato.

El algoritmo para el cálculo de propiedades Termodinámicas para sustancias puras con la ecuación CTS se presenta a continuación:

- i. Datos y constantes (presión y temperatura crítica y parámetros ajustados de la ecuación CTS).
- ii. Cálculo de presión y temperatura reducida, cálculo de la función de Mayer (ecuación 4.7), cálculo de la función de Soave (ecuación 4.12).
- iii. Cálculo de las variables adimensionales A , B y C derivadas de dejar a la ecuación CTS en términos de compresibilidades (ecuaciones 4.14 a, 4.14b y 4.14.c).
- iv. Cálculo de las raíces del polinomio de 4° grado con la herramienta de Mathcad *polyroots*, solo nos interesa la primera y la tercera raíz, la ecuación CTS independientemente del grado que tenga se le aplica el mismo análisis que a las ecuaciones de estado cúbicas (esto se explicó en la sección 4.3), la raíz de mayor valor corresponde a la compresibilidad de la fase vapor, la raíz de menor valor a la de la fase líquida y las otras raíces no tienen significado físico.
- v. Cálculo de volumen molar (ecuación 4.15) y densidad molar de líquido saturado (ecuación 4.16) con la ecuación CTS.
- vi. Cálculo de coeficientes de fugacidad para la fase líquida y la fase vapor (ecuación 4.17), posteriormente cálculo de fugacidades (ecuación 3.20).
- vii. Cálculo de presión de saturación (ecuación 4.19).
- viii. Realizar gráficas de P^{SAT} vs T y ρ^L vs T para comparar datos experimentales (ecuaciones 5.3 y 5.4) con los calculados con la ecuación CTS.

A continuación se muestran los cálculos realizados con el programa Mathcad 14 para sustancias puras con la ecuación CTS. Comenzando por la hoja de cálculo para el metanol, posteriormente se presentarán las hojas para el glicerol y los ésteres, para evitar repeticiones solo se mostrarán las diferencias de cada compuesto entre cada hoja de Mathcad.

METANOL

Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad T_c \equiv 512.64 \cdot \text{K} \quad P_c \equiv 80.959 \cdot \text{bar} \quad \omega \equiv 0.5656$$

$$T_0 \equiv 298.15 \cdot \text{K} \quad R_b \equiv 83.14 \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Parámetros de la ecuación CTS

$$a_0 \equiv 0.5105 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b \equiv 3.178 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv 0.5137 \quad v_{11} \equiv 6.958 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad E_{11} \equiv -2405 \text{K}$$

T y P reducida.

$$T_r(T) \equiv \frac{T}{T_c} \quad P_r(p) \equiv \frac{p}{P_c}$$

$$f_{11}(T) \equiv e^{\frac{-E_{11}}{T}} - 1 \quad F(T) \equiv v_{11} \cdot f_{11}(T)$$

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

$$A(T, p) \equiv \frac{a(T) \cdot p}{(R \cdot T)^2} \quad B(T, p) \equiv \frac{b \cdot p}{R \cdot T} \quad C(T, p) \equiv \frac{p \cdot F(T)}{R \cdot T}$$

Calculo del factor de compresibilidad

$$Z(T, p) \equiv \left[\begin{array}{c} -\left(B(T, p)^2 \cdot C(T, p) + A(T, p) \cdot B(T, p) \cdot C(T, p)\right) \\ A(T, p) \cdot C(T, p) - B(T, p)^2 \cdot C(T, p) - B(T, p) \cdot C(T, p) - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p)^2 - B(T, p) \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{array} \right]$$

$$z_{cts}(T, p) \equiv \text{polyroots}(Z(T, p))$$

$$z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(Z(T, p))_3 \quad z_l(T, p) \equiv \text{polyroots}(Z(T, p))_1$$

$$v_v(T, p) \equiv z_v(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad v_l(T, p) \equiv z_l(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad \rho_l(T, p) \equiv \frac{1}{v_l(T, p)}$$

Cálculo de coeficientes de fugacidad y fugacidades

$$\phi_l(T, p) \equiv e^{\left(\frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln\left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) + \ln\left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + C(T, p)} \right) - \ln(z_l(T, p) - B(T, p)) + z_l(T, p) - 1 \right)} \quad f_l(T, p) \equiv p \cdot \phi_l(T, p)$$

$$\phi_v(T, p) \equiv e^{\left(\frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln\left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) + \ln\left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + C(T, p)} \right) - \ln(z_v(T, p) - B(T, p)) + z_v(T, p) - 1 \right)} \quad f_v(T, p) \equiv p \cdot \phi_v(T, p)$$

Cálculo de presión de saturación

$$p_{in} \equiv 0.001 \cdot \text{bar} \quad g(T, p_{in}) \equiv \frac{f_l(T, p_{in})}{f_v(T, p_{in})} - 1 \quad P_{sat}(T) \equiv \text{root}(g(T, p_{in}), p_{in})$$

Constantes para presión de saturación (Figura C-1)

$$A_{ps} \equiv 1.0993 \cdot 10^2 \quad B_{ps} \equiv -7.4713 \cdot 10^3 \quad C_{ps} \equiv -1.3988 \cdot 10^1$$

$$D_{ps} \equiv 1.5281 \cdot 10^{-2} \quad E_{ps} \equiv 1 \cdot 10^0$$

$$Y(h) \equiv \left(e^{A_{ps} + \frac{B_{ps}}{h} + C_{ps} \cdot \ln(h) + D_{ps} \cdot h + E_{ps}} \right) \cdot \text{Pa}$$

$$T := 330\text{K}, 340\text{K}.. 500\text{K} \quad h := 330, 340.. 500$$

Constantes para densidad de líquido (Figura C-2)

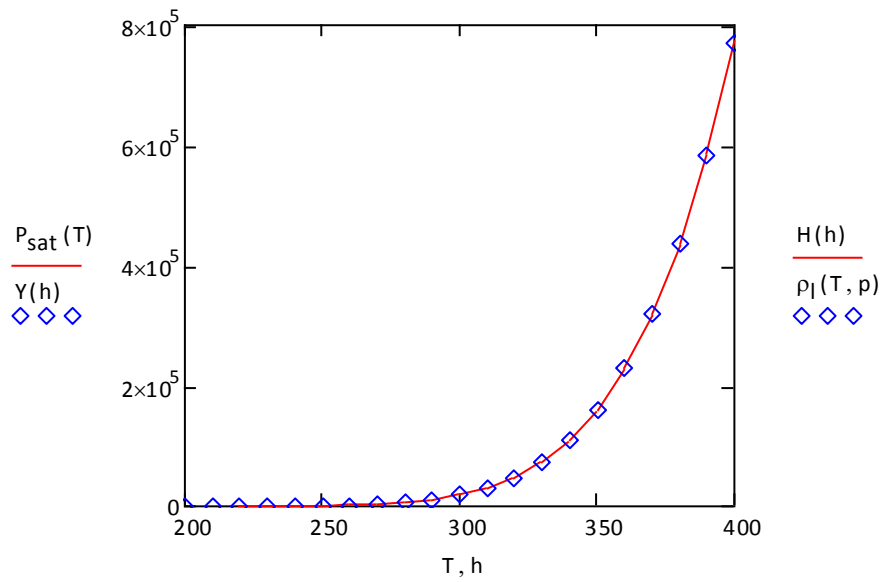
$$A_{\rho l} \equiv 2.3080 \cdot 10^0 \quad B_{\rho l} \equiv 2.7192 \cdot 10^{-1} \quad C_{\rho l} \equiv 5.1258 \cdot 10^2$$

$$C_{\rho l} \equiv 5.1258 \cdot 10^2 \quad D_{\rho l} \equiv 2.3310 \cdot 10^{-1}$$

$$H(h) \equiv \left[\frac{A_{\rho l}}{B_{\rho l} \left[1 + \left(1 - \frac{h}{C_{\rho l}} \right)^{D_{\rho l}} \right]} \right] \cdot 1000 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

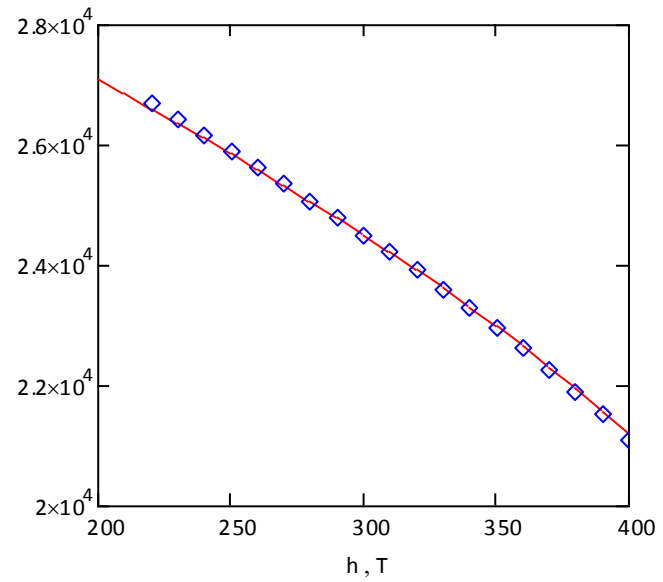
$$T := 200\text{K}, 210\text{K}.. 400\text{K} \quad h := 200, 210.. 400$$

$$p := 1.013\text{bar}$$



C-1

Figura C-1. Presión de saturación como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.



C-2

Figura C-2. Densidad Molar de Líquido saturado como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.

GLICEROL

Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad T_c \equiv 800 \cdot \text{K} \quad P_c \equiv 40 \cdot \text{bar} \quad \omega \equiv 1.3196 \quad R_b \equiv 83.14 \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Parámetros de la ecuación CTS

$$a_0 \equiv 1.371 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b \equiv 6.704 \times 10^{-5} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv 2.1055 \quad v_{11} \equiv 7.006 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad E_{11} \equiv -2600\text{K}$$

Constantes para presión de saturación (Figura C-3)

$$A_{ps} \equiv 1.1205 \cdot 10^2 \quad B_{ps} \equiv -1.4376 \cdot 10^4 \quad C_{ps} \equiv -1.1871 \cdot 10^1$$

$$D_{ps} \equiv 7.9537 \cdot 10^{-18} \quad E_{ps} \equiv 6 \cdot 10^0$$

$$Y(h) \equiv \left(e^{A_{ps} + \frac{B_{ps}}{h} + C_{ps} \cdot \ln(h) + D_{ps} \cdot h^{E_{ps}}} \right) \cdot \text{Pa}$$

$$h_{\text{min}} := 500, 510 \dots 680 \quad T_{\text{min}} := 500\text{K}, 510\text{K} \dots 680\text{K}$$

Constantes para densidad de líquido (Figura C-4)

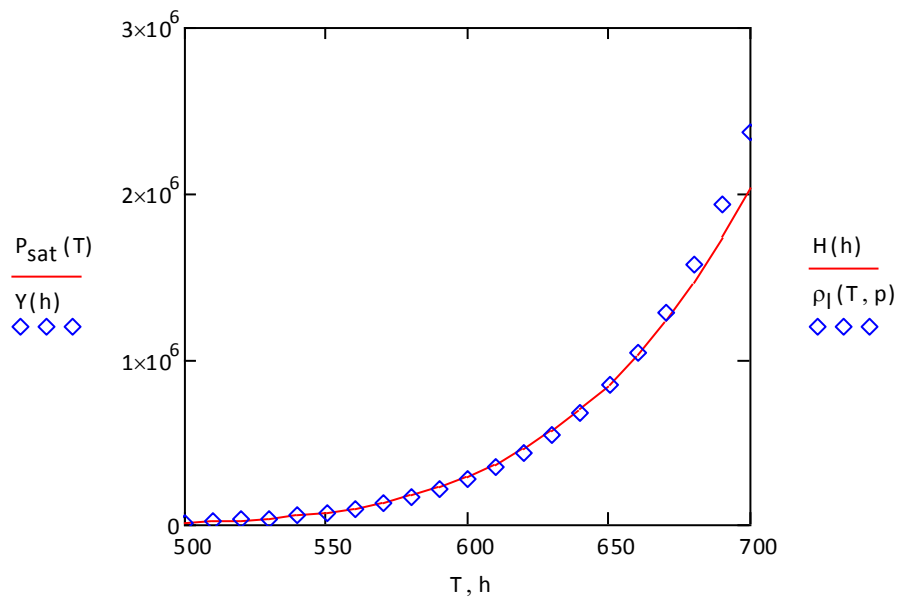
$$A_{pl} \equiv 9.4390 \cdot 10^{-1} \quad B_{pl} \equiv 2.4902 \cdot 10^{-1} \quad C_{pl} \equiv 7.2300 \cdot 10^2$$

$$D_{pl} \equiv 1.5410 \cdot 10^{-1}$$

$$H(h) \equiv \left[\frac{A_{pl}}{B_{pl} \left[1 + \left(1 - \frac{h}{C_{pl}} \right)^{D_{pl}} \right]} \right] \cdot 1000 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

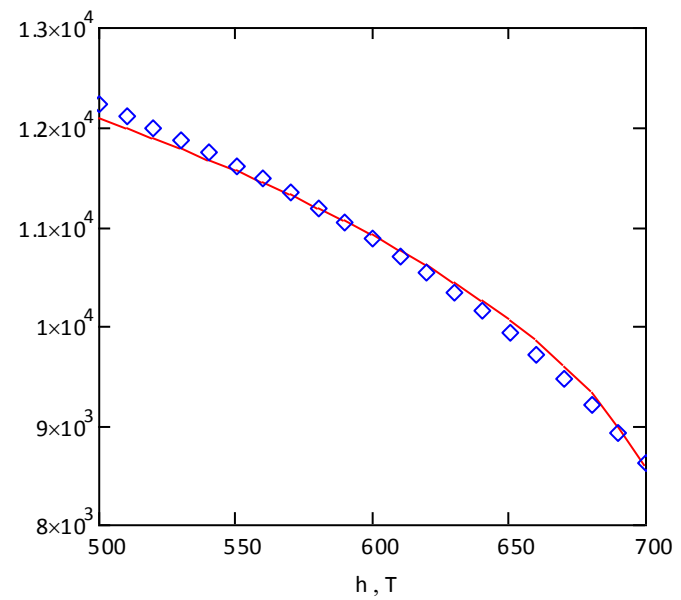
$$T := 500\text{K}, 510\text{K} \dots 700\text{K} \quad h := 500, 510 \dots 700$$

$$p := 1.013\text{bar}$$



C-3

Figura C-3. Presión de saturación como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS



C-4

Figura C-4. Densidad Molar de Líquido saturado como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.

METIL OLEATO

Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad T_c \equiv 764 \cdot \text{K} \quad P_c \equiv 12.8 \cdot \text{bar} \quad \omega \equiv 1.0494 \quad R_b \equiv 83.14 \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Parámetros de la ecuación CTS

$$a_0 \equiv 12.169 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b \equiv 3.614 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv 1.7556 \quad v_{11} \equiv 0 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad E_{11} \equiv -0\text{K}$$

Constantes para presión de saturación (Figura C-5)

$$A_{ps} \equiv 1.8749 \cdot 10^2 \quad B_{ps} \equiv -1.9153 \cdot 10^4 \quad C_{ps} \equiv -2.2989 \cdot 10^1$$

$$D_{ps} \equiv 7.2769 \cdot 10^{-6} \quad E_{ps} \equiv 2 \cdot 10^0$$

$$Y(h) \equiv \left(e^{A_{ps} + \frac{B_{ps}}{h} + C_{ps} \cdot \ln(h) + D_{ps} \cdot h + E_{ps}} \right) \cdot \text{Pa}$$

$$T := 500\text{K}, 510\text{K}.. 770\text{K} \quad h := 500, 510.. 770$$

Constantes para densidad de líquido (Figura C-6)

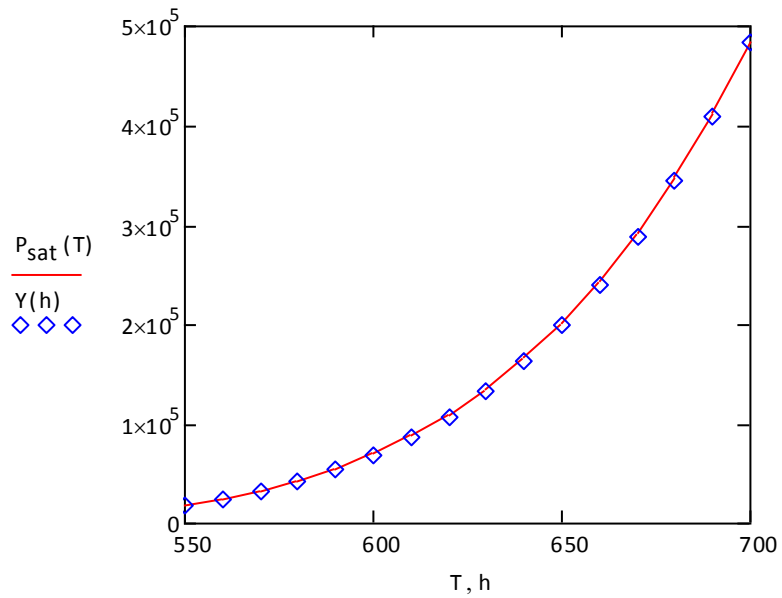
$$A_{\rho l} \equiv 2.4755 \cdot 10^{-1} \quad B_{\rho l} \equiv 2.6240 \cdot 10^{-1} \quad C_{\rho l} \equiv 7.6400 \cdot 10^2$$

$$D_{\rho l} \equiv 3.3247 \cdot 10^{-1}$$

$$H(h) \equiv \left[\frac{A_{\rho l}}{B_{\rho l} \left[1 + \left(1 - \frac{h}{C_{\rho l}} \right)^{D_{\rho l}} \right]} \right] \cdot 1000 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

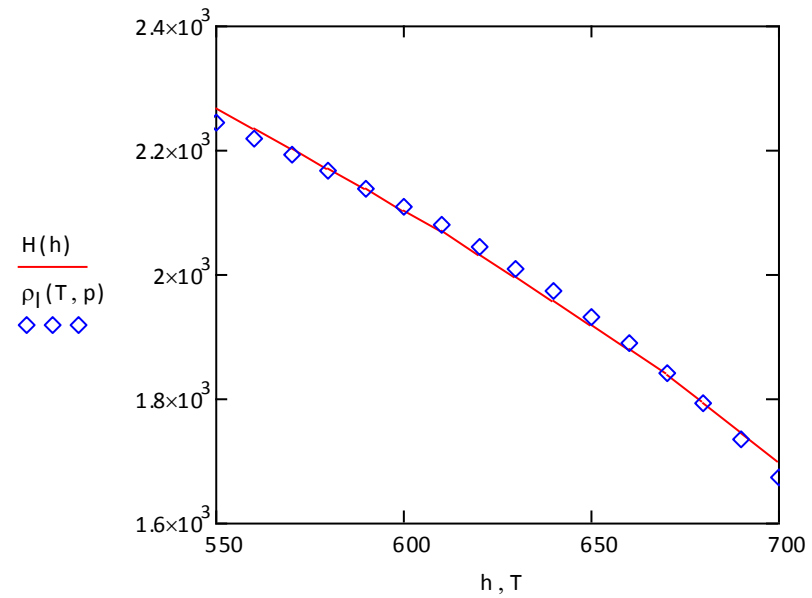
$$T := 550\text{K}, 560\text{K}.. 700\text{K} \quad h := 550, 560.. 700$$

$$p := 1.013\text{bar}$$



C-5

Figura C-5. Presión de saturación como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.



C-6

Figura C-6. Densidad Molar de Líquido saturado como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.

METIL MIRISTATO

Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad T_c \equiv 766 \cdot \text{K} \quad P_c \equiv 16 \cdot \text{bar} \quad \omega \equiv 1.0398 \quad R_b \equiv 83.14 \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Parámetros de la ecuación CTS

$$a_0 \equiv 10.188 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b \equiv 2.963 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv 1.6665 \quad E_{11} \equiv -0\text{K} \quad v_{11} \equiv 0 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Constantes para presión de saturación (Figura C-7)

$$A_{ps} \equiv 5.6996 \cdot 10^2 \quad B_{ps} \equiv -4.1114 \cdot 10^4 \quad C_{ps} \equiv -7.8444 \cdot 10^1$$

$$D_{ps} \equiv 3.2302 \cdot 10^{-5} \quad E_{ps} \equiv 2 \cdot 10^0$$

$$Y(h) \equiv \left(e^{A_{ps} + \frac{B_{ps}}{h} + C_{ps} \cdot \ln(h) + D_{ps} \cdot h + E_{ps}} \right) \cdot \text{Pa}$$

$$T := 450\text{K}, 460\text{K}..760\text{K} \quad h := 450, 460..750$$

Constantes para densidad de líquido (Figura C-8)

$$A_{pl} \equiv 2.9945 \cdot 10^{-1} \quad B_{pl} \equiv 2.5872 \cdot 10^{-1} \quad C_{pl} \equiv 7.6600 \cdot 10^2$$

$$D_{pl} \equiv 3.3432 \cdot 10^{-1}$$

$$H(h) \equiv \left[\frac{A_{pl}}{B_{pl} \left[1 + \left(1 - \frac{h}{C_{pl}} \right)^{D_{pl}} \right]} \right] \cdot 1000 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$T := 600\text{K}, 610\text{K}..700\text{K} \quad h := 600, 610..700 \quad p := 1.013\text{bar}$$

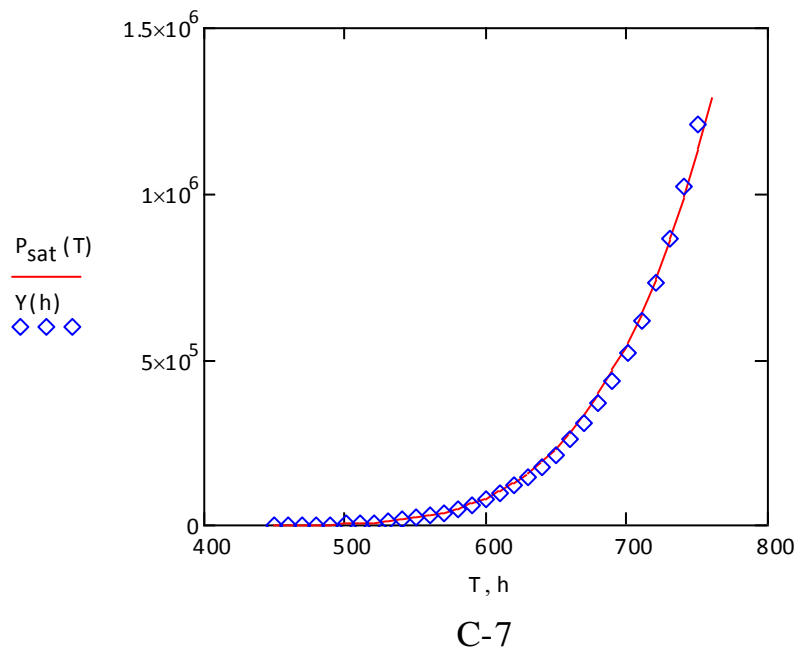


Figura C-7. Presión de saturación como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: -Ecuación CTS.

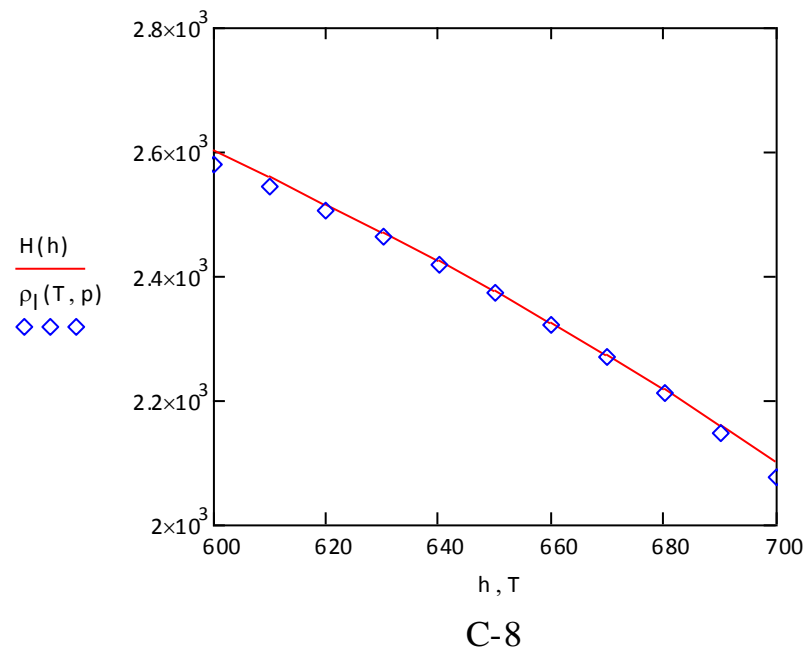


Figura C-8. Densidad Molar de Líquido saturado como función de la temperatura. Rombos: \diamond datos experimentales. Líneas continuas: -Ecuación CTS.

METIL LAUREATO

Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad T_c \equiv 713 \cdot \text{K} \quad P_c \equiv 17.4 \cdot \text{bar} \quad \omega \equiv 0.6899 \quad R_b \equiv 83.14 \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Parámetros de la ecuación CTS

$$a_0 \equiv 6.931 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b \equiv 2.143 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv 1.2783 \quad E_{11} \equiv -0\text{K} \quad v_{11} \equiv 0 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Constantes para presión de saturación (Figura C-9)

$$A_{ps} \equiv 1.6262 \cdot 10^2 \quad B_{ps} \equiv -1.4907 \cdot 10^4 \quad C_{ps} \equiv -1.9996 \cdot 10^1$$

$$D_{ps} \equiv 7.9351 \cdot 10^{-6} \quad E_{ps} \equiv 2 \cdot 10^0$$

$$Y(h) \equiv \left(e^{A_{ps} + \frac{B_{ps}}{h} + C_{ps} \cdot \ln(h) + D_{ps} \cdot h + E_{ps}} \right) \cdot \text{Pa}$$

$$T_s := 450\text{K}, 460\text{K}.. 720\text{K} \quad h_s := 450, 460.. 720$$

Constantes para densidad de líquido (Figura C-10)

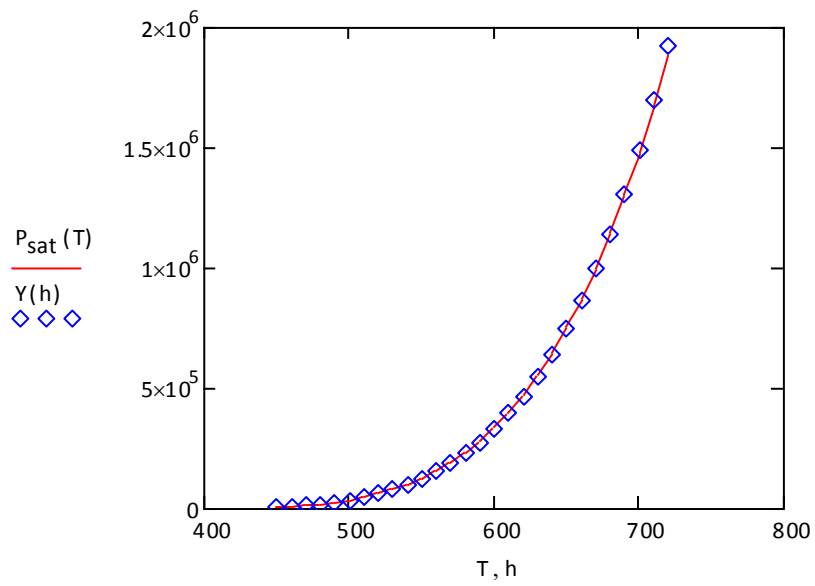
$$A_{pl} \equiv 2.9393 \cdot 10^{-1} \quad B_{pl} \equiv 2.2100 \cdot 10^{-1} \quad C_{pl} \equiv 7.1200 \cdot 10^2$$

$$D_{pl} \equiv 2.8571 \cdot 10^{-1}$$

$$H(h) \equiv \left[\frac{A_{pl}}{B_{pl} \left[1 + \left(1 - \frac{h}{C_{pl}} \right)^{D_{pl}} \right]} \right] \cdot 1000 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

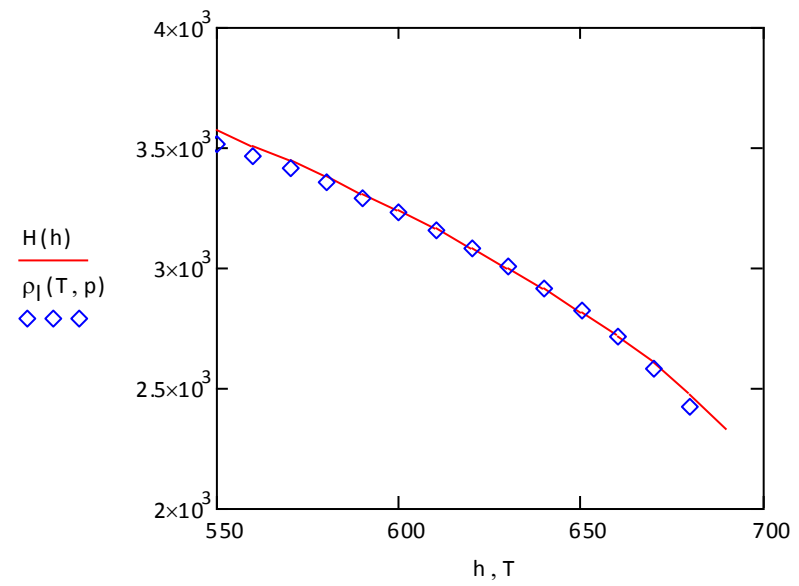
$$T := 550\text{K}, 560\text{K}.. 680\text{K} \quad h := 550, 560.. 690$$

$$p := 1.013\text{bar}$$



C-9

Figura C-9. Presión de saturación como función de la temperatura. Rombos: ◆ datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.



C-10

Figura C-10. Densidad Molar de Líquido saturado como función de la temperatura. Rombos: ◆ datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.

METIL ESTEARATO

Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad T_c \equiv 810 \cdot \text{K} \quad P_c \equiv 13 \cdot \text{bar} \quad \omega \equiv 1.070 \quad R_b \equiv 83.14 \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Parámetros de la ecuación CTS

$$a_0 \equiv 12.721 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b \equiv 3.312 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv 1.5993 \quad E_{11} \equiv -0\text{K} \quad v_{11} \equiv 0 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Constantes para presión de saturación (Figura C-11)

$$A_{ps} \equiv 3.4739 \cdot 10^2 \quad B_{ps} \equiv -3.3799 \cdot 10^4 \quad C_{ps} \equiv -4.3974 \cdot 10^1 \\ D_{ps} \equiv 1.0314 \cdot 10^{-17} \quad E_{ps} \equiv 6 \cdot 10^0$$

$$Y(h) \equiv \left(e^{A_{ps} + \frac{B_{ps}}{h} + C_{ps} \cdot \ln(h) + D_{ps} \cdot h^{E_{ps}}} \right) \cdot \text{Pa}$$

$$T := 500\text{K}, 510\text{K}.. 800\text{K} \quad h := 500, 510.. 800$$

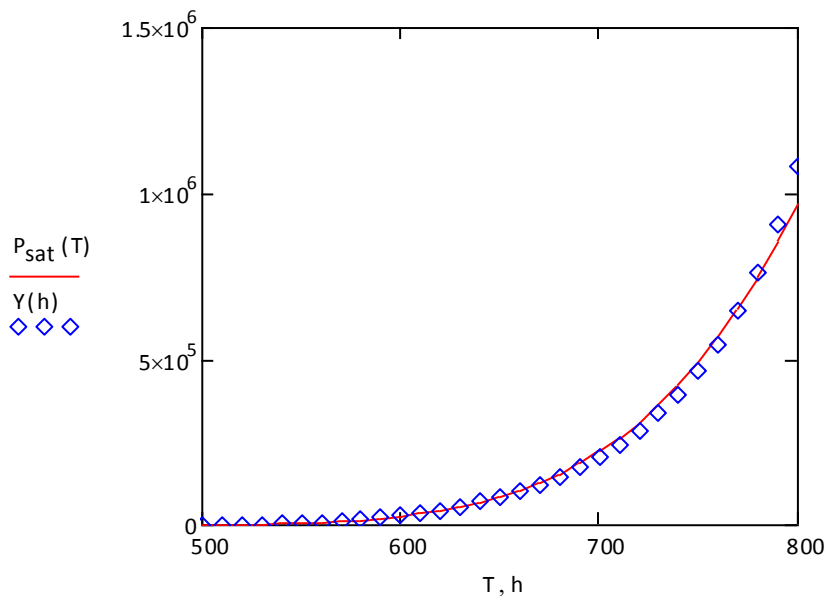
Constantes para densidad de líquido (Figura C-12)

$$A_{pl} \equiv 2.6128 \cdot 10^{-1} \quad B_{pl} \equiv 2.8218 \cdot 10^{-1} \quad C_{pl} \equiv 8.1000 \cdot 10^2 \\ D_{pl} \equiv 1.9990 \cdot 10^{-1}$$

$$H(h) \equiv \left[\frac{A_{pl}}{B_{pl} \left[1 + \left(1 - \frac{h}{C_{pl}} \right)^{D_{pl}} \right]} \right] \cdot 1000 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

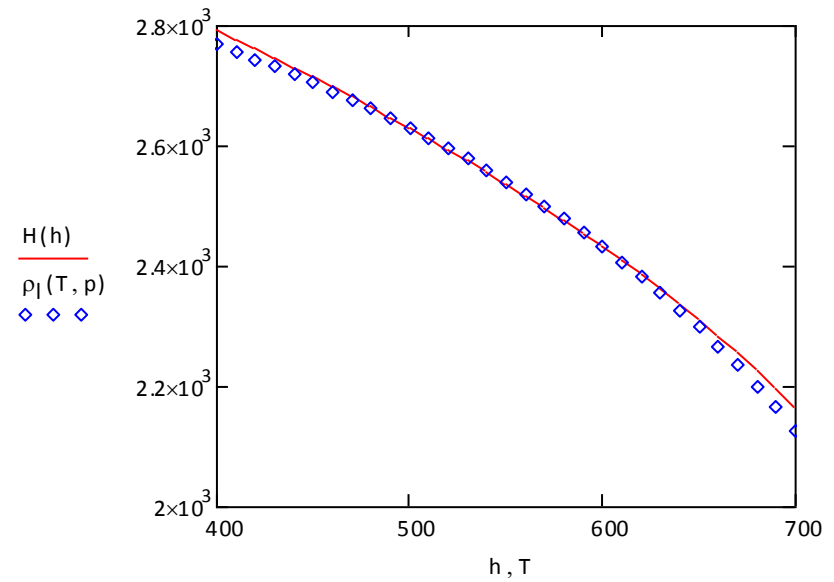
$$T := 400\text{K}, 410\text{K}.. 700\text{K} \quad h := 400, 410.. 700$$

$$p := 1.013\text{bar}$$



C-11

Figura C-11. Presión de saturación como función de la temperatura. Rombos: ◊ datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.



C-12

Figura C-12. Densidad Molar de Líquido saturado como función de la temperatura. Rombos: ◊ datos experimentales. Líneas continuas: - Ecuación CTS.

APENDICE D.

Hoja de cálculo de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias con la ecuación CTS.

Los cálculos del equilibrio líquido-vapor fueron realizados a mezclas presentes en la producción de biodiesel, para algunos sistemas como:

- metanol–glicerol
- 1-propanol –glicerol
- 1- butanol- glicerol
- metil oleato -metanol
- metil miristato – metanol
- metil laureato–metanol

Como se explicó en el capítulo 5 de este trabajo para las mezclas alcohol – glicerol se da el fenómeno de asociación cruzada, por lo que las reglas de combinación que se utilizan son las que se presentaron en el capítulo 4, en cambio para las mezclas éster – alcohol hay una variación de estas reglas (esto se explicó en la sección 5.2.3.)

El algoritmo para el cálculo de Equilibrio de fases para mezclas binarias se explica a continuación:

- i. Constantes y unidades. Parámetros ajustados de componentes puros de la ecuación de estado CTS ($a_0, b, c_1, v_{as\ ij}$ y $\varepsilon_{as\ ij}$)
- ii. Definición del parámetro energético a_i (ecuación 4.12).
- iii. Cálculo de las reglas de combinación de la contribución no específica $a_{ij} b_{ij}$ (ecuaciones 4.20b, 4.21a).
- iv. Cálculo de las reglas de mezclado de van der Waals $a_m b_m$ (ecuaciones 4.20, 4.21).
- v. Cálculo de las reglas de combinación para la contribución de asociación $v_{ij} \varepsilon_{ij}$ (ecuaciones 4.22, 4.23, 4.24). Cálculo de la función de Mayer (ecuación 4.7).
- vi. Cálculo de los parámetros adimensionales a partir de dejar la ecuación CTS para mezclas en términos de compresibilidades (ecuaciones 4.26, 4.27, 4.28).
- vii. Desarrollo de las ecuaciones para las compresibilidades a partir del polinomio de 5° grado (ecuación 4.25).
- viii. Cálculo de las raíces del vector de compresibilidades para la compresibilidad de la fase líquida como para la fase vapor.
- ix. Cálculo de volúmenes y densidades para la fase líquida y la fase vapor (ecuaciones 4.15, 4.16).

- x. Cálculo del potencial químico SRK para la sustancia 1 y 2 a partir de la ecuación 4.31
- xi. Cálculo del potencial químico para las sustancias 1 y 2. Contribución de la asociación (ecuación 4.32).
- xii. Cálculo de los coeficientes de fugacidad para la sustancia 1 y 2 para la fase líquida y la fase vapor (ecuación 4.30).
- xiii. Cálculo de la Razón de equilibrio (ecuación 4.18).
- xiv. Introducir datos experimentales de ELV isobárico.
- xv. Cálculo de ELV a presión constante:
 - Identificar el problema a resolver.
 - Una vez identificado uno de los 4 problemas a resolver para mezclas multicomponente, definir la función objetivo. En este trabajo se calcularon temperaturas de burbuja de modo que la función objetivo a resolver es la ecuación 4.33 α .
 - Se programo la hoja de Mathcad de modo que se faciliten los cálculos partiendo de un estimado inicial de temperatura.
 - Dar un estimado para los parámetros de interacción binaria, por ejemplo: $k_0 = 0$
 $k_1 = 0.1$
 - Calcular la función error que posteriormente será minimizada (ecuación 5.4).
 - Realizar el envolvente de fases donde se graficarán los datos experimentales con los calculados por la ecuación CTS de modo que se puedan comparar.
 - Si hay problemas de convergencia regresar a dar nuevos estimados de temperatura y para los parámetros de interacción binaria.
 - Después de realizar estos cálculos y al no haber problemas con los estimados iniciales. Se procede a minimizar la función error de modo que al ser minimizada dará como resultado los parámetros de interacción binaria óptimos que son los que describen de manera satisfactoria el ELV.

A continuación se muestran los cálculos realizados con el programa Mathcad 14 para mezclas binarias con la ecuación CTS. Comenzando por la hoja de cálculo para la mezcla metanol-glicerol, posteriormente se presentarán las hojas de cálculo para las mezclas éster-alcohol, para evitar repeticiones solo se mostrarán las diferencias de cada sistema.

Mezcla = Metanol-Glicerol

0. Constantes y Unidades

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

1. Parámetros de los componentes puros

1.1 Parámetros CTS

Metanol

$$a_{o1} \equiv 0.5105 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 31.78 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.5137$$

$$v_1 \equiv 0.6958 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\varepsilon_1 \equiv 2405\text{K}$$

Glicerol

$$a_{o2} \equiv 1.371 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 6.704\text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 2.1055$$

$$v_2 \equiv 7.006\text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\varepsilon_2 \equiv 2600\text{K}$$

1.2 Parámetro energético $a_i(T)$

$$T_{c1} \equiv 512.64 \cdot \text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 800 \cdot \text{K}$$

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2 \quad a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

2. Reglas de Mezclado

2.1 contribución no específica

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, y_2, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot y_2 \cdot a_{12}(T, k) + y_2^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(y_1, y_2) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + y_2^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot y_2 \cdot b_{12}$$

$$a_{1p}(T, y_1, k) \equiv 2 \cdot y_1 \cdot a_1(T) + 2 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, y_1, 1 - y_1, k)$$

$$b_{2p}(y_1) \equiv 2 \cdot (1 - y_1) \cdot b_2 + 2 \cdot y_1 \cdot b_{12} - b_m(y_1, 1 - y_1)$$

$$b_{1p}(y_1) \equiv 2 \cdot y_1 \cdot b_1 + 2 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12} - b_m(y_1, 1 - y_1)$$

$$a_{2p}(T, y_1, k) \equiv 2 \cdot (1 - y_1) \cdot a_2(T) + 2 \cdot y_1 \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, y_1, 1 - y_1, k)$$

2.2 contribución de asociación

$$\varepsilon_{12}(ke) \equiv (1 - ke) \cdot \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$$

$$v_{12} \equiv \min(v_1, v_2)$$

$$f_{11}(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{12}(T, ke) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(ke)}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{21}(T, ke) \equiv f_{12}(T, ke)$$

Energía de asociación

Volumen de asociación

Función de Mayer

3. Parámetros Adimensionales

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

$$\beta(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1, 1 - y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{11}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{12}(T, p, ke) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T, ke)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{21}(T, p, ke) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T, ke)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{22}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T}$$

4. Ecuación para presión

$$pr(T, v, y_1, k, ke) \equiv \frac{b_m(y_1, 1 - y_1) \cdot R \cdot T}{v \cdot (v - b_m(y_1, 1 - y_1))} - \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1, 1 - y_1))} + \frac{y_1 \cdot R \cdot T}{v + y_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{12}(T, ke)} + \frac{(1 - y_1) \cdot R \cdot T}{v + y_1 \cdot f_{21}(T, ke) + (1 - y_1) \cdot f_{22}(T)}$$

5. Ecuación para compresibilidades

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T, p, x_1, x_2, ke) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p, ke)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p, ke)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k, ke) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p, ke) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p, ke) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ -\{x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2\} \end{array} \right.$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k, ke) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, ke) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, ke) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ -\left(-x2 \cdot b^2 - x1 \cdot b^2 + a \cdot b + b^2 + x1 \cdot b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 + x2 \cdot b^2 \cdot g12 + b \cdot x1 \cdot g21 + b \cdot x2 \cdot g22 + b \cdot x1 \cdot g11 + b \cdot x2 \cdot g12 - a \cdot x1 \cdot g21 - a \cdot x2 \cdot g22 - a \cdot x1 \cdot g11 - a \cdot x2 \cdot g12 \right) \end{array} \right.$$

$$c1(T, p, x_1, x_2, k, ke) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, ke) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, ke) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ -\left(-x1 \cdot b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 + x2 \cdot b^2 \cdot g12 + b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + b \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 - a \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 - a \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 - a \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 - a \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x2 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g11 + a \cdot b \cdot x2 \cdot g12 - a^2 \cdot b^2 \cdot g21 - x1 \cdot b^2 \cdot x2 \cdot g22 - x2 \cdot b^2 \cdot x1 \cdot g11 - x2^2 \cdot b^2 \cdot g12 \right) \end{array} \right.$$

$$c0(T, p, x_1, x_2, k, ke) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, ke) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, ke) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ -\left(b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 \right) \end{array} \right.$$

$$z(T, p, x_1, k, ke) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, x_1, 1 - x_1, k, ke) \\ c1(T, p, x_1, 1 - x_1, k, ke) \\ c2(T, p, x_1, 1 - x_1, k, ke) \\ c3(T, p, x_1, 1 - x_1, k, ke) \\ c4(T, p, x_1, 1 - x_1, ke) \\ c5 \end{pmatrix}$$

Vector de compresibilidades

$$z_l(T, p, y_1, k, ke) \equiv \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, ke))_2$$

Compresibilidad de la fase líquida

$$z_v(T, p, y_1, k, ke) \equiv \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, ke))_4$$

Compresibilidad de la fase vapor

6. volúmenes y densidades de vapor y líquido

$$v_l(T, p, y_1, k, ke) \equiv z_l(T, p, y_1, k, ke) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_l(T, p, y_1, k, ke) \equiv \frac{1}{v_l(T, p, y_1, k, ke)}$$

$$v_v(T, p, y_1, k, ke) \equiv z_v(T, p, y_1, k, ke) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(T, p, y_1, k, ke) \equiv \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k, ke)}$$

7. Coeficientes de Fugacidad

Potencial químico SRK sustancia 1

$$\mu_{srk_1}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ am \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{1p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{1p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - \frac{am \cdot db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

Potencial químico SRK sustancia 2

$$\mu_{srk_2}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ am \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{2p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{2p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - \frac{am \cdot db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

Potenciales químicos de las sustancias 1 y 2. Contribución de la asociación.

$$\mu_{as_1}(T, v, x_1, ke) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T, ke)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{11}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T, ke)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{12}(T, ke)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T, ke) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

$$\mu_{as_2}(T, v, x_1, ke) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{21}(T, ke) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{21}(T, ke)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T, ke)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T, ke) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

Coeficiente de fugacidad de la fase líquida y vapor de la sustancia 1 y 2.

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_l(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk_1}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_1}(T, v, x_1, ke) - \ln(z_l(T, p, x_1, k, ke))) \end{array} \right.$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk_1}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_1}(T, v, x_1, ke) - \ln(z_v(T, p, x_1, k, ke))) \end{array} \right.$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_l(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk_2}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_2}(T, v, x_1, ke) - \ln(z_l(T, p, x_1, k, ke))) \end{array} \right.$$

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk_2}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_2}(T, v, x_1, ke) - \ln(z_v(T, p, x_1, k, ke))) \end{array} \right.$$

8. Razón de Equilibrio

$$K_1(T, p, x_1, y_1, k, ke) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, k, ke)}{\Phi_{1V}(T, p, y_1, k, ke)} \quad K_2(T, p, x_1, y_1, k, ke) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, k, ke)}{\Phi_{2V}(T, p, y_1, k, ke)}$$

9. Cálculos de puntos de rocío y puntos de burbuja

9.0. Presión de saturación

$$F1(T, p) \equiv K_1(T, p, 1, 1, 0, 0) - 1 \quad F2(T, p) \equiv K_2(T, p, 0, 0, 0, 0) - 1 \quad p0 \equiv 0.001\text{bar}$$

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(F1(T, p0), p0) \quad p_{s2}(T) \equiv \text{root}(F2(T, p0), p0)$$

9.1. Presión de burbuja

Función objetivo

$$\begin{array}{l}
 \text{pbu}(T, x_1, k, ke) := \left\{ \begin{array}{l}
 p \leftarrow 10\text{bar} \\
 ip \leftarrow \frac{1}{p} \\
 y_1 \leftarrow 1 \\
 \text{while } \left| x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k, ke\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k, ke\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\
 \quad \left| \begin{array}{l}
 ip \leftarrow \text{Re}\left(\text{root}\left(\text{Fpb}\left(T, ip, x_1, y_1, k, ke\right), ip\right)\right) \\
 y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k, ke\right)
 \end{array} \right. \\
 \left(\begin{array}{c}
 \frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \\
 y_1
 \end{array} \right)
 \end{array} \right.
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{Fpb}(T, ip, x_1, y_1, k, ke) \equiv x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k, ke\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k, ke\right) - 1 \\
 \\
 \text{Pb}(T, x_1, k, ke) := \text{pbu}(T, x_1, k, ke)_0 \cdot \text{bar} \\
 \text{ypb}(T, x_1, k, ke) := \text{pbu}(T, x_1, k, ke)_1
 \end{array}$$

9.2. Presión de rocío

$$\text{pro}(T, y_1, k, \text{ke}) := \left(\begin{array}{l} p \leftarrow 10\text{bar} \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{p_{s1}(T)} \\ \text{while } \left| \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} + \frac{(1-y_1)}{K_2(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(\text{Fpr}(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke}), p)) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} p \\ \text{bar} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

Función objetivo

$$\text{Fpr}(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke}) \equiv \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} + \frac{(1-y_1)}{K_2(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} - 1$$

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

$$\text{xpr}(T, y_1, k, \text{ke}) := \text{pro}(T, y_1, k, \text{ke})_1$$

9.3. Temperatura de burbuja

Función objetivo

$$\begin{aligned}
 \text{Tbu}(p, x_1, k, ke) := & \left[\begin{array}{l} T \leftarrow 450\text{K} \\ y_1 \leftarrow 1 \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[x_1 K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) + (1 - x_1) K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(\text{FTb}(iT, p, x_1, y_1, k, ke), iT) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) \end{array} \right. \\ \left. \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot K} \\ y_1 \end{array} \right) \right. \end{array} \right. \\
 \text{FTb}(iT, p, x_1, y_1, k, ke) \equiv & \ln \left[x_1 K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) + (1 - x_1) K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) \right] \\
 \text{Tb}(p, x_1, k, ke) := & \text{Tbu}(p, x_1, k, ke)_0 \cdot K \\
 y\text{Tb}(p, x_1, k, ke) := & \text{Tbu}(p, x_1, k, ke)_1
 \end{aligned}$$

9.4. Temperatura de rocío

$$\text{Tro}(p, y_1, k, ke) := \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 450\text{K} \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{P_{s1}(T)} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[\frac{y_1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} + \frac{(1-y_1)}{K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(\text{FTr}(iT, p, x_1, y_1, k, ke), iT) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} \end{array} \right. \\ \left. \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot K} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$\text{FTr}(iT, p, x_1, y_1, k, ke) \equiv \ln \left[\frac{y_1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} + \frac{(1-y_1)}{K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} \right]$$

Función objetivo

$$\text{Tr}(p, y_1, k, ke) := \text{Tro}(p, y_1, k, ke)_0 \cdot K$$

$$y\text{Tr}(p, y_1, k, ke) := \text{Tro}(p, y_1, k, ke)_1$$

10. Datos experimentales

$$\begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 521.8 \\ 356.95 \\ 340.25 \\ 331.9 \\ 326.6 \\ 322.8 \\ 319.8 \\ 317.35 \\ 315.15 \\ 313.05 \\ 311 \end{array} \right) \cdot K \\
 \text{Te1} \equiv
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{array} \right) \\
 \text{xe1} \equiv
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 0 \\ 0.999882 \\ 0.999981 \\ 0.999994 \\ 0.999997 \\ 0.999998 \\ 0.999999 \\ 0.999999 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right) \\
 \text{ye1} \equiv
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \\ 32.02 \end{array} \right) 10^3 \text{ Pa} \\
 \text{pe1} \equiv
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 533.4 \\ 370.35 \\ 351.85 \\ 342.45 \\ 336.4 \\ 332 \\ 328.5 \\ 325.65 \\ 323.1 \\ 320.75 \\ 318.5 \end{array} \right) \cdot K \\
 \text{Te2} \equiv
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{array} \right) \\
 \text{xe2} \equiv
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 0 \\ 0.999722 \\ 0.999955 \\ 0.999985 \\ 0.999993 \\ 0.999997 \\ 0.999998 \\ 0.999999 \\ 0.999999 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right) \\
 \text{ye2} \equiv
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \\ 45.3 \end{array} \right) 10^3 \text{ Pa} \\
 \text{pe2} \equiv
 \end{array}$$

$Te3 \equiv$	451.78 435.4 423.42 411.38 399.25 390.55 382.21 377.27 373.72 370.57 368.03 365.28 361.28 359.38 358.83 357.24 356.34 354.49 353.24 352.14 351.34 350.54 349.84	K	$xe3 \equiv$	0.0329 0.0487 0.0671 0.0911 0.1144 0.159 0.1947 0.2325 0.2637 0.2914 0.3147 0.3426 0.3633 0.3932 0.4218 0.4447 0.4651 0.4848 0.5055 0.5216 0.5434 0.5578 0.574	bar	$pe3 \equiv$	1.013 1.013	$k0 := 0.000625$	$k1 := -0.1322925472$
--------------	---	---	--------------	--	-----	--------------	---	------------------	-----------------------

$$errT(k) := \left[\sum_{i=0}^{rows(pe1)-1} \left(\frac{Te1_i - Tb(pe1_i, xe1_i, 0, k_1)}{Te1_i} \right)^2 \right] + \sum_{i=0}^{rows(pe2)-1} \left(\frac{Te2_i - Tb(pe2_i, xe2_i, 0, k_1)}{Te2_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{rows(pe3)-1} \left(\frac{Te3_i - Tb(pe3_i, xe3_i, 0, k_1)}{Te3_i} \right)^2$$

$kk := \text{Minimize}(errT, kk)$ $errT(kk) = 0.0019754012$

Mezcla = 1-Propanol - Glicerol

0. Constantes y Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

$$\text{L} \equiv 10^{-3} \text{m}^3$$

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

1. Parámetros de los componentes puros

1.1 Parámetros CTS

1-Propanol

$$a_{01} \equiv 1.257 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 6.319 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_1 \equiv 0.7775$$

$$v_1 \equiv 0.5615 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$e_1 \equiv 2396 \text{ K}$$

Glicerol

$$a_{02} \equiv 1.371 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 6.704 \text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_2 \equiv 2.1055$$

$$v_2 \equiv 7.006 \text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$e_2 \equiv 2800 \text{ K}$$

1.2 Parámetro energético $a_i(T)$

$$T_{c1} \equiv 536.78 \text{ K}$$

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{01} \left[1 + c1_1 \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$T_{c2} \equiv 800 \text{ K}$$

$$T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$a_2(T) \equiv a_{02} \left[1 + c1_2 \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

10. Datos experimentales

Te1 ≡	· K	xe1 ≡	pe1 ≡	10 ³ Pa	k0 := -0.1450610815 k1 := 0.2461083832			
						481.69	0.0418	101.325
						467.41	0.0474	101.325
						452.42	0.0559	101.325
						435.93	0.0629	101.325
						425.04	0.0698	101.325
						415.69	0.0920	101.325
						407.05	0.1111	101.325
						402.35	0.1380	101.325
						398.25	0.1646	101.325
						395.05	0.1881	101.325
						392.21	0.2088	101.325
						390.31	0.2418	101.325
						388.51	0.2606	101.325
						387.26	0.2730	101.325
						386.16	0.3001	101.325
						385.36	0.3207	101.325
						384.71	0.3339	101.325
						383.96	0.3518	101.325
						383.41	0.3753	101.325
383.01	0.3928	101.325						
382.56	0.4044	101.325						
382.56	0.4273	101.325						
381.96	0.4410	101.325						

$$\text{errT}(k) := \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe1})-1} \left(\frac{\text{Te1}_i - \text{Tb}(\text{pe1}_i, \text{xe1}_i, k_0, k_1)}{\text{Te1}_i} \right)^2 \right] \quad \text{kk} := \begin{pmatrix} k_0 \\ k_1 \end{pmatrix} \quad \text{kk} := \text{Minimize}(\text{errT}, \text{kk})$$

$$\text{errT}(\text{kk}) = 0.0057883009$$

Mezcla = 1-Butanol -Glicerol

0. Constantes y Unidades

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

1. Parámetros de los componentes puros

1.1 Parámetros CTS

1-Butanol

$$a_{o1} \equiv 1.745 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 7.977 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_1 \equiv 0.8815$$

$$v_1 \equiv 0.5944 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_1 \equiv 2333\text{K}$$

Glicerol

$$a_{o2} \equiv 1.371 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 6.704\text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_2 \equiv 2.1055$$

$$v_2 \equiv 7.006\text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_2 \equiv 2600\text{K}$$

1.2 Parámetro energético $a_j(T)$

$$T_{c1} \equiv 563.05 \cdot \text{K}$$

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$T_{c2} \equiv 800 \cdot \text{K}$$

$$T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c1_1 \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c1_2 \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

10. Datos experimentales

$Te1 \equiv \begin{pmatrix} 485.36 \\ 477.97 \\ 467.63 \\ 453.44 \\ 444.2 \\ 433.81 \\ 425.91 \\ 420.02 \\ 416.12 \\ 413.02 \\ 410.62 \\ 408.82 \\ 407.13 \\ 406.63 \\ 406.01 \\ 405.38 \\ 404.63 \\ 404.23 \\ 403.93 \\ 403.33 \\ 403.19 \\ 402.93 \\ 402.53 \end{pmatrix}$	$\cdot K$	$xe1 \equiv \begin{pmatrix} 0.0086 \\ 0.0219 \\ 0.0286 \\ 0.0353 \\ 0.0486 \\ 0.0671 \\ 0.0883 \\ 0.1068 \\ 0.1344 \\ 0.154 \\ 0.1737 \\ 0.1997 \\ 0.2193 \\ 0.2349 \\ 0.2375 \\ 0.2764 \\ 0.2971 \\ 0.3036 \\ 0.3165 \\ 0.3294 \\ 0.3553 \\ 0.3682 \\ 0.3876 \end{pmatrix}$	$pe1 \equiv \begin{pmatrix} 101.325 \\ 101.325 \end{pmatrix}$	10^3 Pa	$k0 := 0.0596910341 \quad k1 := -0.2049559296$
--	-----------	--	--	-------------------	--

$$errT(k) := \left[\sum_{i=0}^{rows(pe1)-1} \left(\frac{Te1_i - Tb(pe1_i, xe1_i, k_0, k_1)}{Te1_i} \right)^2 \right]$$

$kk := \text{Minimize}(errT, kk) \quad errT(kk) = 0.0055298938$

Mezcla = Metil Miristato -Metanol

0. Constantes y Unidades

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

1. Parámetros de los componentes puros

1.1 Parámetros CTS

Metil Miristato

$$a_{o1} \equiv 10.188 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 2.963 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_1 \equiv 1.6665$$

$$v_1 \equiv 0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_1 \equiv 0\text{K}$$

Metanol

$$a_{o2} \equiv 0.5105 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 3.178 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_2 \equiv 0.5137$$

$$v_2 \equiv 6.958 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_2 \equiv 2405\text{K}$$

1.2 Parámetro energético $a_i(T)$

$$T_{c1} \equiv 766 \cdot \text{K}$$

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$T_{c2} \equiv 512.64 \cdot \text{K}$$

$$T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c1_1 \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c1_2 \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

2. Reglas de Mezclado

2.1 contribución no específica

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, \gamma_1, \gamma_2, k) \equiv \gamma_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot a_{12}(T, k) + \gamma_2^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(\gamma_1, \gamma_2) \equiv \gamma_1^2 \cdot b_1 + \gamma_2^2 \cdot b_2 + 2\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot b_{12}$$

$$a_{1p}(T, \gamma_1, k) \equiv 2 \cdot \gamma_1 \cdot a_1(T) + 2 \cdot (1 - \gamma_1) \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, \gamma_1, 1 - \gamma_1, k)$$

$$b_{2p}(\gamma_1) \equiv 2 \cdot (1 - \gamma_1) \cdot b_2 + 2 \cdot \gamma_1 \cdot b_{12} - b_m(\gamma_1, 1 - \gamma_1)$$

$$b_{1p}(\gamma_1) \equiv 2 \cdot \gamma_1 \cdot b_1 + 2 \cdot (1 - \gamma_1) \cdot b_{12} - b_m(\gamma_1, 1 - \gamma_1)$$

$$a_{2p}(T, \gamma_1, k) \equiv 2 \cdot (1 - \gamma_1) \cdot a_2(T) + 2 \cdot \gamma_1 \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, \gamma_1, 1 - \gamma_1, k)$$

2.2 contribución de asociación

$$\epsilon_{12}(ke) \equiv (1 - ke) \cdot \epsilon_2$$

Energía de asociación

$$v_{12} \equiv v_2$$

Volumen de asociación

$$f_{11}(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_1}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

Función de Mayer

$$f_{12}(T, ke) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_{12}(ke)}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{21}(T, ke) \equiv f_{12}(T, ke)$$

10. Datos experimentales

$$\begin{array}{l}
 \left(\begin{array}{c} 398.42 \\ 373.70 \\ 362.81 \\ 351.34 \\ 346.78 \\ 344.58 \\ 343.31 \\ 342.49 \\ 341.87 \\ 341.35 \\ 340.51 \\ 340.08 \\ 339.82 \\ 339.61 \\ 339.49 \end{array} \right) \cdot K \quad
 \begin{array}{l}
 \left(\begin{array}{c} 0.9085 \\ 0.8578 \\ 0.8342 \\ 0.7307 \\ 0.6465 \\ 0.5767 \\ 0.5289 \\ 0.4771 \\ 0.4408 \\ 0.4084 \\ 0.2731 \\ 0.2731 \\ 0.2321 \\ 0.2043 \\ 0.1801 \end{array} \right) \\
 \text{xe1} \equiv
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \left(\begin{array}{c} 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \end{array} \right) \cdot 10^3 \text{ Pa} \\
 \text{pe1} \equiv
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 k_0 := -0.0376215049 \quad k_1 := 0.1066889593
 \end{array}
 \end{array}$$

11. Función error.

$$\text{errT}(k) := \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe1})-1} \left(\frac{\text{Te1}_i - \text{Tb}(\text{pe1}_i, \text{xe1}_i, k_0, k_1)}{\text{Te1}_i} \right)^2 \right]$$

$$\text{kk} := \begin{pmatrix} k_0 \\ k_1 \end{pmatrix} \quad \text{kk} := \text{Minimize}(\text{errT}, \text{kk}) \quad \text{errT}(\text{kk}) = 0.0014289887$$

Mezcla = Metil Oleato -Metanol

0. Constantes y Unidades

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

1. Parámetros de los componentes puros

1.1 Parámetros CTS

Metil Oleato

$$a_{o1} \equiv 12.169 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 36.14 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_1 \equiv 1.7556$$

$$v_1 \equiv 0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_1 \equiv 0\text{K}$$

Metanol

$$a_{o2} \equiv 0.5105 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 3.178 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_2 \equiv 0.5137$$

$$v_2 \equiv 6.958 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_2 \equiv 2405\text{K}$$

1.2 Parámetro energético $a_i(T)$

$$T_{c1} \equiv 764 \cdot \text{K}$$

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$T_{c2} \equiv 512.64 \cdot \text{K}$$

$$T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c1_1 \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c1_2 \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

10. Datos experimentales

$$\begin{array}{l}
 \left(\begin{array}{c} 387.11 \\ 359.94 \\ 350.63 \\ 346.91 \\ 344.13 \\ 342.85 \\ 342.18 \\ 341.62 \\ 341.18 \\ 340.77 \\ 339.94 \\ 339.61 \\ 339.34 \\ 339.15 \\ 339.02 \end{array} \right) \cdot \text{K} \quad
 \begin{array}{l}
 \left(\begin{array}{c} 0.8822 \\ 0.7851 \\ 0.7049 \\ 0.6375 \\ 0.5546 \\ 0.5085 \\ 0.4877 \\ 0.4589 \\ 0.4327 \\ 0.4086 \\ 0.3473 \\ 0.2797 \\ 0.2430 \\ 0.2092 \\ 0.1835 \end{array} \right) \\
 \text{xe1} \equiv
 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \left(\begin{array}{c} 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \end{array} \right) \cdot 10^3 \text{ Pa} \\
 \text{pe1} \equiv
 \end{array}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 k_0 := -0.070102316 \quad k_1 := 0.0880812207
 \end{array}$$

11. Función error.

$$\text{errT}(k) := \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe1})-1} \left(\frac{\text{Te1}_i - \text{Tb}(\text{pe1}_i, \text{xe1}_i, k_0, k_1)}{\text{Te1}_i} \right)^2 \right]$$

$$\text{kk} := \begin{pmatrix} k_0 \\ k_1 \end{pmatrix} \quad \text{kk} := \text{Minimize}(\text{errT}, \text{kk}) \quad \text{errT}(\text{kk}) = 0.000608818$$

Mezcla = Metil Laureato -Metanol

0. Constantes y Unidades

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

1. Parámetros de los componentes puros

1.1 Parámetros CTS

Metil Laureato

$$a_{o1} \equiv 6.931 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 21.43 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_1 \equiv 1.2783$$

$$v_1 \equiv 0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\varepsilon_1 \equiv 0\text{K}$$

Metanol

$$a_{o2} \equiv 0.5105 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 3.178 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c1_2 \equiv 0.5137$$

$$v_2 \equiv 6.958 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\varepsilon_2 \equiv 2405\text{K}$$

1.2 Parámetro energético $a_i(T)$

$$T_{c1} \equiv 713 \cdot \text{K}$$

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$T_{c2} \equiv 512.64 \cdot \text{K}$$

$$T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c1_1 \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c1_2 \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

10. Datos experimentales

$$\begin{array}{l}
 \begin{pmatrix} 392.58 \\ 375.67 \\ 365.15 \\ 354.12 \\ 349.55 \\ 347.00 \\ 345.05 \\ 343.86 \\ 343.01 \\ 342.51 \\ 341.36 \\ 340.83 \\ 340.43 \\ 340.15 \\ 339.96 \end{pmatrix} \cdot \text{K} \quad
 \begin{pmatrix} 0.9096 \\ 0.8855 \\ 0.8402 \\ 0.7419 \\ 0.6757 \\ 0.6051 \\ 0.5679 \\ 0.5234 \\ 0.4745 \\ 0.4399 \\ 0.3608 \\ 0.2991 \\ 0.2621 \\ 0.2302 \\ 0.2024 \end{pmatrix} \quad
 \begin{pmatrix} 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \\ 101.325 \end{pmatrix} \cdot 10^3 \text{ Pa} \\
 \text{Te1} \equiv \quad \text{xe1} \equiv \quad \text{pe1} \equiv
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 k_0 = -0.0081238757 \quad k_1 = 0.1429928171
 \end{array}$$

11. Función error.

$$\text{errT}(k) := \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe1})-1} \left(\frac{\text{Te1}_i - \text{Tb}(\text{pe1}_i, \text{xe1}_i, k_0, k_1)}{\text{Te1}_i} \right)^2 \right]$$

$$\text{kk} := \begin{pmatrix} k_0 \\ k_1 \end{pmatrix} \quad \text{kk} := \text{Minimize}(\text{errT}, \text{kk}) \quad \text{errT}(\text{kk}) = 0.000590747$$

APENDICE E.

Hoja de cálculo de equilibrio líquido-vapor de mezclas ternarias con la ecuación CTS.

METIL OLEATO –METANOL-GLICEROL.

0. Unidades y Constantes

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

1. Número de componentes

$$n_c \equiv 3$$

1. Propiedades de las sustancias puras

$$\text{nombres} \equiv \begin{pmatrix} \text{"MOleato"} \\ \text{"Metanol"} \\ \text{"Glycerol"} \\ \text{" " } \\ \text{" " } \end{pmatrix} \quad T_c \equiv \begin{pmatrix} 764 \\ 512.64 \\ 800 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ K}$$

$$a_0 \equiv \begin{pmatrix} 12.169 \\ 0.5105 \\ 1.371 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \quad b_0 \equiv \begin{pmatrix} 36.14 \times 10^{-5} \\ 31.78 \times 10^{-6} \\ 6.704 \times 10^{-5} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv \begin{pmatrix} 1.7556 \\ 0.5137 \\ 2.1055 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \varepsilon \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 2405 \\ 2600 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \text{K} \quad v_0 \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0.6958 \cdot 10^{-6} \\ 7.006 \cdot 10^{-6} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\mathbf{k0} \equiv \begin{pmatrix} 0 & -0.070102316 & 0 & 0 & 0 \\ -0.070102316 & 0 & 0.0095684297 & 0 & 0 \\ 0 & -0.00927521 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{k1} \equiv \begin{pmatrix} 0 & -0.823837558 & 0 & 0 & 0 \\ -0.823837558 & 0 & -0.12179080 & 0 & 0 \\ 0 & -0.1217908 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{cross} \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{nombre} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{nombre}, 1, n_c, 1, 1)$$

$$\mathbf{T}_c \equiv \text{submatrix}(\mathbf{T}_c, 1, n_c, 1, 1)$$

$$\mathbf{ao} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{ao}, 1, n_c, 1, 1)$$

$$\mathbf{bo} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{bo}, 1, n_c, 1, 1)$$

$$\mathbf{cl} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{cl}, 1, n_c, 1, 1)$$

$$\mathbf{\epsilon} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{\epsilon}, 1, n_c, 1, 1)$$

$$\mathbf{vo} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{vo}, 1, n_c, 1, 1)$$

$$\mathbf{k0} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{k0}, 1, n_c, 1, n_c)$$

$$\mathbf{k1} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{k1}, 1, n_c, 1, n_c)$$

$$\mathbf{cross} \equiv \text{submatrix}(\mathbf{cross}, 1, n_c, 1, 1)$$

$$T_f(T) \equiv \frac{T}{T_c} \quad a(T) \equiv \overline{\left[\mathbf{ao} \left[1 + \mathbf{cl} \cdot \left(1 - T_f(T)^{0.5} \right) \right]^2 \right]}$$

2. Reglas de Mezclado

$$\begin{aligned}
 a_{ij}(T, i, j) &\equiv (1 - k0_{i,j}) \cdot (a(T)_i \cdot a(T)_j)^{0.5} & \varepsilon_{ij}(i, j) &\equiv (1 - k1_{i,j}) \cdot \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \\
 b_{ij}(i, j) &\equiv (b0_i + b0_j) \cdot 0.5 & vo_{ij}(i, j) &\equiv \text{cross}_i \cdot \text{cross}_j \cdot \text{if}\{vo_i = 0, vo_j, \text{if}\{vo_j = 0, vo_i, \min\{vo_i, vo_j\}\}\} \\
 a_m(T, y) &\equiv \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} (y_i y_j \cdot a_{ij}(T, i, j)) & f_{ij}(T, i, j) &\equiv vo_{ij}(i, j) \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}(i, j)}{T}\right) - 1 \right) \\
 b_m(y) &\equiv \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} (y_i y_j \cdot b_{ij}(i, j)) \\
 a_p(T, y, \vartheta) &\equiv 2 \cdot \sum_{j=1}^{n_c} (y_j \cdot a_{ij}(T, i, j)) - a_m(T, y) \\
 b_p(y, \vartheta) &\equiv 2 \cdot \sum_{j=1}^{n_c} (y_j \cdot b_{ij}(i, j)) - b_m(y)
 \end{aligned}$$

3 Parámetros Adimensionales

$$\alpha(T, p, y) \equiv \frac{p \cdot a_m(T, y)}{(R \cdot T)^2} \quad \beta(T, p, y) \equiv \frac{p \cdot b_m(y)}{R \cdot T} \quad \sigma_i(T, y, \vartheta) \equiv \sum_{j=1}^{n_c} (y_j \cdot f_{ij}(T, i, j)) \quad \gamma_i(T, p, y, \vartheta) \equiv \begin{cases} 0 & \text{if } (i > n_c) \vee (i < 1) \\ \frac{p \cdot \sigma_i(T, y, \vartheta)}{R \cdot T} & \text{otherwise} \end{cases}$$

4 Ecuación para presión

$$pr(T, v, y) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y)} - \frac{a_m(T, y)}{v \cdot (v + b_m(y))} - \frac{R \cdot T}{v} \cdot \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{y_i \cdot \sigma_i(T, y, \vartheta)}{v + \sigma_i(T, y, \vartheta)} \right)$$

5 Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido

$$\text{cf}(T, p, y) \equiv \left[\begin{array}{c} \sum_{i1=1}^{n_c} \gamma_i(T, p, y, i1) \\ \sum_{i2=1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} (\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2)) \\ \sum_{i3=1}^{n_c-2} \sum_{i2=i3+1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} (\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2) \cdot \gamma_i(T, p, y, i3)) \\ \sum_{i4=1}^{n_c-3} \sum_{i3=i4+1}^{n_c-2} \sum_{i2=i3+1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} (\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2) \cdot \gamma_i(T, p, y, i3) \cdot \gamma_i(T, p, y, i4)) \\ \sum_{i5=1}^{n_c-4} \sum_{i4=i5+1}^{n_c-3} \sum_{i3=i4+1}^{n_c-2} \sum_{i2=i3+1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} (\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2) \cdot \gamma_i(T, p, y, i3) \cdot \gamma_i(T, p, y, i4) \cdot \gamma_i(T, p, y, i5)) \end{array} \right]$$

$$\text{ck0}(T, p, y, k) \equiv \begin{cases} 0 & \text{if } (k > n_c) \vee (k < 0) \\ 1 & \text{if } k = 0 \\ \text{cf}(T, p, y)_k & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\text{cf}(T, p, y) \equiv \text{submatrix}(\text{cf}(T, p, y), 1, n_c, 1, 1)$$

$$\text{cfi}(T, p, y, i) \equiv \left[\begin{array}{l} \sum_{i1=1}^{n_c} [\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot (i1 \neq i)] \\ \sum_{i2=1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} [\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2) \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i)] \\ \sum_{i3=1}^{n_c-2} \sum_{i2=i3+1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} [\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2) \cdot \gamma_i(T, p, y, i3) \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i) \cdot (i3 \neq i)] \\ \sum_{i4=1}^{n_c-3} \sum_{i3=i4+1}^{n_c-2} \sum_{i2=i3+1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} [\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2) \cdot \gamma_i(T, p, y, i3) \cdot \gamma_i(T, p, y, i4) \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i) \cdot (i3 \neq i) \cdot (i4 \neq i)] \\ \sum_{i5=1}^{n_c-4} \sum_{i4=i5+1}^{n_c-3} \sum_{i3=i4+1}^{n_c-2} \sum_{i2=i3+1}^{n_c-1} \sum_{i1=i2+1}^{n_c} [\gamma_i(T, p, y, i1) \cdot \gamma_i(T, p, y, i2) \cdot \gamma_i(T, p, y, i3) \cdot \gamma_i(T, p, y, i4) \cdot \gamma_i(T, p, y, i5) \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i) \cdot (i3 \neq i) \cdot (i4 \neq i) \cdot (i5 \neq i)] \end{array} \right]$$

$$\text{cfi}(T, p, y, i) \equiv \text{submatrix}(\text{cfi}(T, p, y, i), 1, n_c, 1, 1)$$

$$\text{ck2}(T, p, y, k, i) \equiv \begin{cases} 0 & \text{if } (k > n_c - 1) \vee (k < 0) \vee (i > n_c) \vee (i < 1) \\ 1 & \text{if } k = 0 \\ (\text{ck0}(T, p, y, k) - \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \text{ck2}(T, p, y, k - 1, i)) & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\text{ck1}(T, p, y, k, i) \equiv \begin{cases} 0 & \text{if } (k > n_c - 1) \vee (k < 0) \vee (i > n_c) \vee (i < 1) \\ 1 & \text{if } k = 0 \\ \text{cfi}(T, p, y, i)_k & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$j := 0, 1 .. n_c + 3$$

$$\begin{aligned}
& \text{ck0}(T, p, y, n_c + 3) - \text{ck0}(T, p, y, n_c + 2) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c + 1) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c + 1, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 1, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c + 2) - \text{ck0}(T, p, y, n_c + 1) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 1) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 2, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c + 1) - \text{ck0}(T, p, y, n_c) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 1) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 2) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c - 1, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 3, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c) - \text{ck0}(T, p, y, n_c - 1) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 2) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 3) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c - 2, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 4, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c - 1) - \text{ck0}(T, p, y, n_c - 2) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 3) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 4) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c - 3, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 5, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c - 2) - \text{ck0}(T, p, y, n_c - 3) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 4) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 5) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c - 4, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 6, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c - 3) - \text{ck0}(T, p, y, n_c - 4) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 5) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 6) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c - 5, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 7, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c - 4) - \text{ck0}(T, p, y, n_c - 5) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 6) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 7) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c - 6, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 8, i) \right) \right] \\
& \text{ck0}(T, p, y, n_c - 5) - \text{ck0}(T, p, y, n_c - 6) - [\beta(T, p, y) \cdot (\beta(T, p, y) + 1) - \alpha(T, p, y)] \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 7) - \alpha(T, p, y) \cdot \beta(T, p, y) \cdot \text{ck0}(T, p, y, n_c - 8) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \gamma_i(T, p, y, i) \cdot \left(\text{ckl}(T, p, y, n_c - 7, i) - \beta(T, p, y)^2 \cdot \text{ckl}(T, p, y, n_c - 9, i) \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\text{cz}(T, p, y) \equiv \text{submatrix}(\text{cz}(T, p, y), 1, n_c + 4, 1, 1)$$

$$\mathbf{z}_1(T, p, y) \equiv \text{polyroots}(\text{cz}(T, p, y))_{n_c+1} \quad \mathbf{z}_\sqrt{}(T, p, y) \equiv \text{polyroots}(\text{cz}(T, p, y))_{n_c+3}$$

$$\mathbf{v}_1(T, p, y) \equiv \mathbf{z}_1(T, p, y) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad \mathbf{v}_\sqrt{}(T, p, y) \equiv \mathbf{z}_\sqrt{}(T, p, y) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

6 Fugacidades y presión de saturación

$$\mu_{\text{srk}}(T, v, y, i) \equiv \begin{cases} \text{bm} \leftarrow b_m(y) \\ \text{am} \leftarrow a_m(T, y) \\ \text{db} \leftarrow b_p(y, i) \\ \text{da} \leftarrow a_p(T, y, i) \\ \frac{\text{db}}{v - \text{bm}} + \ln\left(\frac{v}{v - \text{bm}}\right) + \frac{1}{\text{bm} \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + \text{bm}}\right) \cdot \left(\text{am} + \text{da} - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm}}\right) - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm} \cdot R \cdot T \cdot (v + \text{bm})} \end{cases}$$

$$\mu_{\text{as}}(T, v, y, i) \equiv \ln\left(\frac{v}{v + \sigma_i(T, y, i)}\right) - \sum_{k=1}^{n_c} \left(\frac{y_k \cdot f_{ij}(T, k, i)}{v + \sigma_i(T, y, k)}\right)$$

$$\Phi_L(T, p, y, i) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_L(T, p, y) \\ z \leftarrow \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \\ \frac{\exp(\mu_{\text{srk}}(T, v, y, i) + \mu_{\text{as}}(T, v, y, i))}{z} \end{cases} \quad \Phi_V(T, p, y, i) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_V(T, p, y) \\ z \leftarrow \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \\ \frac{\exp(\mu_{\text{srk}}(T, v, y, i) + \mu_{\text{as}}(T, v, y, i))}{z} \end{cases}$$

$$K_i(T, p, x, y, i) \equiv \frac{\Phi_L(T, p, x, i)}{\Phi_V(T, p, y, i)} \quad \text{fpuro}(i, j) \equiv 0 \quad \text{yp}(i) \equiv \begin{cases} y \leftarrow \text{matrix}(n_c, 1, \text{fpuro}) \\ y_i \leftarrow 1 \end{cases}$$

$$F_{\text{sat}}(T, p, i) \equiv K_i(T, p, \text{yp}(i), \text{yp}(i), i) - 1$$

$$p_0 \equiv 0.03 \text{ bar}$$

$$p_g(T, i) \equiv \text{root}(F_{\text{sat}}(T, p_0, i), p_0)$$

7. Presiones de Burbuja y Rocío

$$\text{pb}(T, x, y) \equiv \left| \begin{array}{l} p \leftarrow 1 \text{ bar} \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ \text{while } |F_{\text{pb}}(T, ip, x, y)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} ip \leftarrow \text{Re}(\text{root}(F_{\text{pb}}(T, ip, x, y), ip)) \\ \text{for } i \in 1..n_c \\ \quad ya_i \leftarrow x_i \cdot Ki\left(T, \frac{1}{ip}, x, y, i\right) \\ \quad y \leftarrow ya \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} 1 \\ ip \cdot \text{bar} \\ y \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$F_{\text{pb}}(T, ip, x, y) \equiv \sum_{i=1}^{n_c} \left(x_i \cdot Ki\left(T, \frac{1}{ip}, x, y, i\right) \right) - 1$$

$$\text{pr}(T, x, y) \equiv \left| \begin{array}{l} p \leftarrow 1 \text{ bar} \\ \text{while } |F_{\text{pr}}(T, p, x, y)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(F_{\text{pr}}(T, p, x, y), p)) \\ \text{for } i \in 1..n_c \\ \quad xa_i \leftarrow \frac{y_i}{Ki(T, p, x, y, i)} \\ \quad x \leftarrow xa \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} p \\ \text{bar} \\ x \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$F_{\text{pr}}(T, p, x, y) \equiv \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{y_i}{Ki(T, p, x, y, i)} \right) - 1$$

8. Datos experimentales (Fase Rica en Glicerol)

T_a := 353K

$$\begin{array}{l}
 x1a := \begin{pmatrix} 0.007 \\ 0.009 \\ 0.013 \\ 0.012 \\ 0.011 \\ 0.012 \\ 0.012 \end{pmatrix} \quad x2a := \begin{pmatrix} 0.556 \\ 0.582 \\ 0.669 \\ 0.762 \\ 0.813 \\ 0.814 \\ 0.846 \end{pmatrix} \quad x3a := 1 - x1a - x2a \\
 pra := \begin{pmatrix} 1.31 \\ 1.33 \\ 1.38 \\ 1.44 \\ 1.47 \\ 1.47 \\ 1.5 \end{pmatrix} \text{ bar} \quad y1a := \begin{pmatrix} 0.007 \\ 0.009 \\ 0.013 \\ 0.012 \\ 0.011 \\ 0.012 \\ 0.012 \end{pmatrix} \quad y2a := \begin{pmatrix} 0.556 \\ 0.582 \\ 0.669 \\ 0.762 \\ 0.813 \\ 0.814 \\ 0.846 \end{pmatrix} \quad y3a := 1 - y1a - y2a
 \end{array}$$

T_b := 373K

$$\begin{array}{l}
 x1b := \begin{pmatrix} 0.004 \\ 0.004 \\ 0.004 \\ 0.004 \\ 0.005 \\ 0.005 \\ 0.005 \\ 0.008 \\ 0.01 \end{pmatrix} \quad x2b := \begin{pmatrix} 0.379 \\ 0.4 \\ 0.437 \\ 0.463 \\ 0.518 \\ 0.529 \\ 0.616 \\ 0.645 \\ 0.655 \end{pmatrix} \quad x3b := 1 - x1b - x2b \\
 prb := \begin{pmatrix} 1.57 \\ 1.68 \\ 1.82 \\ 1.95 \\ 2.18 \\ 2.22 \\ 2.49 \\ 2.57 \\ 2.59 \end{pmatrix} \text{ bar} \quad y1b := \begin{pmatrix} 0.004 \\ 0.004 \\ 0.004 \\ 0.004 \\ 0.005 \\ 0.005 \\ 0.005 \\ 0.008 \\ 0.01 \end{pmatrix} \quad y2b := \begin{pmatrix} 0.379 \\ 0.4 \\ 0.437 \\ 0.463 \\ 0.518 \\ 0.529 \\ 0.616 \\ 0.645 \\ 0.655 \end{pmatrix} \quad y3b := 1 - y1b - y2b
 \end{array}$$

$T_c := 393K$

$$\begin{array}{l} x1c := \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.003 \\ 0.006 \\ 0.003 \\ 0.002 \\ 0.01 \\ 0.002 \\ 0.002 \\ 0.006 \\ 0.002 \\ 0.008 \end{pmatrix} \\ x2c := \begin{pmatrix} 0.237 \\ 0.295 \\ 0.386 \\ 0.409 \\ 0.443 \\ 0.443 \\ 0.507 \\ 0.544 \\ 0.629 \\ 0.644 \\ 0.733 \end{pmatrix} \\ x3c := 1 - x1c - x2c \end{array} \quad \begin{array}{l} prc := \begin{pmatrix} 1.77 \\ 2.17 \\ 3.05 \\ 3.19 \\ 3.5 \\ 3.5 \\ 3.92 \\ 4.05 \\ 4.65 \\ 4.7 \\ 5.12 \end{pmatrix} \text{ bar} \\ y1c := \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.003 \\ 0.006 \\ 0.003 \\ 0.002 \\ 0.01 \\ 0.002 \\ 0.002 \\ 0.006 \\ 0.002 \\ 0.008 \end{pmatrix} \\ y2c := \begin{pmatrix} 0.237 \\ 0.295 \\ 0.386 \\ 0.409 \\ 0.443 \\ 0.443 \\ 0.507 \\ 0.544 \\ 0.629 \\ 0.644 \\ 0.733 \end{pmatrix} \\ y3c := 1 - y1c - y2c \end{array}$$

Datos experimentales (Fase rica en Metil ésteres)

$T_a := 353K$

$$\begin{array}{l} x1a := \begin{pmatrix} 0.684 \\ 0.658 \\ 0.582 \\ 0.459 \\ 0.404 \\ 0.393 \\ 0.292 \end{pmatrix} \\ x2a := \begin{pmatrix} 0.31 \\ 0.336 \\ 0.411 \\ 0.521 \\ 0.575 \\ 0.585 \\ 0.665 \end{pmatrix} \\ x3a := 1 - x1a - x2a \end{array} \quad \begin{array}{l} pra := \begin{pmatrix} 1.31 \\ 1.33 \\ 1.38 \\ 1.44 \\ 1.47 \\ 1.47 \\ 1.5 \end{pmatrix} \text{ bar} \\ y1a := \begin{pmatrix} 0.007 \\ 0.009 \\ 0.013 \\ 0.012 \\ 0.011 \\ 0.012 \\ 0.012 \end{pmatrix} \\ y2a := \begin{pmatrix} 0.556 \\ 0.582 \\ 0.669 \\ 0.762 \\ 0.813 \\ 0.814 \\ 0.846 \end{pmatrix} \\ y3a := 1 - x1a - x2a \end{array}$$

T_b := 373K

$$\begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.804 \\ 0.778 \\ 0.745 \\ 0.717 \\ 0.652 \\ 0.64 \\ 0.547 \\ 0.495 \\ 0.484 \end{pmatrix} \\ x1b := \end{array} \quad \begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.192 \\ 0.217 \\ 0.248 \\ 0.28 \\ 0.34 \\ 0.351 \\ 0.44 \\ 0.481 \\ 0.49 \end{pmatrix} \\ x2b := \end{array} \quad \begin{array}{l} x3b := 1 - x1b - x2b \\ \text{prb} := \begin{pmatrix} 1.57 \\ 1.68 \\ 1.82 \\ 1.95 \\ 2.18 \\ 2.22 \\ 2.49 \\ 2.57 \\ 2.59 \end{pmatrix} \text{ bar} \end{array} \quad \begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.004 \\ 0.004 \\ 0.004 \\ 0.004 \\ 0.005 \\ 0.005 \\ 0.005 \\ 0.008 \\ 0.01 \end{pmatrix} \\ y1b := \end{array} \quad \begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.379 \\ 0.4 \\ 0.437 \\ 0.463 \\ 0.518 \\ 0.529 \\ 0.616 \\ 0.645 \\ 0.655 \end{pmatrix} \\ y2b := \end{array} \quad \begin{array}{l} y3b := 1 - y1b - y2b \end{array}$$

T_c := 393K

$$\begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.874 \\ 0.826 \\ 0.72 \\ 0.7 \\ 0.656 \\ 0.659 \\ 0.594 \\ 0.574 \\ 0.436 \\ 0.43 \\ 0.296 \end{pmatrix} \\ x1c := \end{array} \quad \begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.121 \\ 0.164 \\ 0.267 \\ 0.285 \\ 0.326 \\ 0.327 \\ 0.389 \\ 0.409 \\ 0.517 \\ 0.525 \\ 0.624 \end{pmatrix} \\ x2c := \end{array} \quad \begin{array}{l} x3c := 1 - x1c - x2c \\ \text{prc} := \begin{pmatrix} 1.77 \\ 2.17 \\ 3.05 \\ 3.19 \\ 3.5 \\ 3.5 \\ 3.92 \\ 4.05 \\ 4.65 \\ 4.7 \\ 5.12 \end{pmatrix} \text{ bar} \end{array} \quad \begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.003 \\ 0.006 \\ 0.003 \\ 0.002 \\ 0.01 \\ 0.002 \\ 0.002 \\ 0.002 \\ 0.006 \\ 0.002 \\ 0.008 \end{pmatrix} \\ y1c := \end{array} \quad \begin{array}{l} \begin{pmatrix} 0.237 \\ 0.295 \\ 0.386 \\ 0.409 \\ 0.443 \\ 0.443 \\ 0.507 \\ 0.544 \\ 0.629 \\ 0.644 \\ 0.733 \end{pmatrix} \\ y2c := \end{array} \quad \begin{array}{l} y3c := 1 - y1c - y2c \end{array}$$

$$x_{ea}(i) := \begin{pmatrix} x1a_i \\ x2a_i \\ x3a_i \end{pmatrix} \quad y_{ea}(i) := \begin{pmatrix} y1a_i \\ y2a_i \\ y3a_i \end{pmatrix}$$

$$x_{eb}(i) := \begin{pmatrix} x1b_i \\ x2b_i \\ x3b_i \end{pmatrix} \quad y_{eb}(i) := \begin{pmatrix} y1b_i \\ y2b_i \\ y3b_i \end{pmatrix}$$

$$x_{ec}(i) := \begin{pmatrix} x1c_i \\ x2c_i \\ x3c_i \end{pmatrix} \quad y_{ec}(i) := \begin{pmatrix} y1c_i \\ y2c_i \\ y3c_i \end{pmatrix}$$

$i := 1..rows(x1a)$

$j := 1..rows(x1b)$

$k := 1..rows(x1c)$

$$y_{pbcalca}_i := pb(Ta, x_{ea}(i), y_{ea}(i))$$

$$y_{pbcalcb}_j := pb(Tb, x_{eb}(j), y_{eb}(j))$$

$$y_{pbcalcc}_k := pb(Tc, x_{ec}(k), y_{ec}(k))$$

$$p_{bcalca}_i := \left(y_{pbcalca}_i \right)_1 \cdot \text{bar}$$

$$p_{bcalcb}_j := \left(y_{pbcalcb}_j \right)_1 \cdot \text{bar}$$

$$p_{bcalcc}_k := \left(y_{pbcalcc}_k \right)_1 \cdot \text{bar}$$

$$y1calca_i := \left[\left(y_{pbcalca}_i \right)_2 \right]_1$$

$$y2calca_i := \left[\left(y_{pbcalca}_i \right)_2 \right]_2$$

$$y3calca_i := \left[\left(y_{pbcalca}_i \right)_2 \right]_3$$

$$y1calcb_j := \left[\left(y_{pbcalcb}_j \right)_2 \right]_1$$

$$y2calcb_j := \left[\left(y_{pbcalcb}_j \right)_2 \right]_2$$

$$y3calcb_j := \left[\left(y_{pbcalcb}_j \right)_2 \right]_3$$

$$y1calcc_k := \left[\left(y_{pbcalcc}_k \right)_2 \right]_1$$

$$y2calcc_k := \left[\left(y_{pbcalcc}_k \right)_2 \right]_2$$

$$y3calcc_k := \left[\left(y_{pbcalcc}_k \right)_2 \right]_3$$

DATOS REPRODUCIDOS PARA LA FASE GLICEROL.

$$\text{pbcalca} = \begin{pmatrix} 1.157 \\ 1.185 \\ 1.296 \\ 1.436 \\ 1.512 \\ 1.51 \\ 1.555 \end{pmatrix} \cdot \text{bar}$$

$$\text{pbcalcb} = \begin{pmatrix} 1.719 \\ 1.794 \\ 1.925 \\ 2.016 \\ 2.189 \\ 2.225 \\ 2.498 \\ 2.546 \\ 2.553 \end{pmatrix} \cdot \text{bar}$$

	1
1	2.134
2	2.566
3	3.139
4	3.336
5	3.576
6	3.428
7	3.986
8	4.211
9	4.601
10	4.772
11	5.086

$$\text{pbcalcc} = \begin{matrix} \text{pbcalcc} = \\ \text{pbcalcc} = \end{matrix} \begin{matrix} \begin{pmatrix} 2.134 \\ 2.566 \\ 3.139 \\ 3.336 \\ 3.576 \\ 3.428 \\ 3.986 \\ 4.211 \\ 4.601 \\ 4.772 \\ 5.086 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 2.134 \\ 2.566 \\ 3.139 \\ 3.336 \\ 3.576 \\ 3.428 \\ 3.986 \\ 4.211 \\ 4.601 \\ 4.772 \\ 5.086 \end{pmatrix} \end{matrix} \cdot \text{bar}$$

9. Desviación absoluta promedio.

$$\text{erro} := \frac{100}{\text{rows}(x1a) + \text{rows}(x1b) + \text{rows}(x1c)} \cdot \left[\left(\sum_{i=1}^{\text{rows}(x1a)} \left| \frac{\text{pbcalca} - \text{pra}}{\text{pra}} \right| \right) + \left(\sum_{i=1}^{\text{rows}(x1b)} \left| \frac{\text{pbcalcb} - \text{prb}}{\text{prb}} \right| \right) + \left(\sum_{i=1}^{\text{rows}(x1c)} \left| \frac{\text{pbcalcc} - \text{prc}}{\text{prc}} \right| \right) \right]$$

erro = 20.814

DATOS REPRODUCIDOS PARA LA FASE OLEOSA.

$$pbcalca = \begin{pmatrix} 1.002 \\ 1.071 \\ 1.249 \\ 1.427 \\ 1.509 \\ 1.52 \\ 1.554 \end{pmatrix} \cdot \text{bar}$$

$$pbcalcb = \begin{pmatrix} 1.304 \\ 1.451 \\ 1.623 \\ 1.819 \\ 2.105 \\ 2.154 \\ 2.526 \\ 2.623 \\ 2.645 \end{pmatrix} \cdot \text{bar}$$

	1
1	1.449
2	1.91
3	2.952
4	3.111
5	3.465
6	3.501
7	4.002
8	4.159
9	4.665
10	4.726
11	4.967

$$\text{erro} := \frac{100}{\text{rows}(x1a) + \text{rows}(x1b) + \text{rows}(x1c)} \cdot \left[\left(\sum_{i=1}^{\text{rows}(x1a)} \left| \frac{pbcalca - pra}{pra} \right| \right) + \left(\sum_{i=1}^{\text{rows}(x1b)} \left| \frac{pbcalcb - prb}{prb} \right| \right) + \left(\sum_{i=1}^{\text{rows}(x1c)} \left| \frac{pbcalcc - prc}{prc} \right| \right) \right]$$

$$\text{erro} = 26.24$$