



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EMPLEO DE LA ECUACIÓN CTS EN EL MODELADO
TERMODINÁMICO DE SISTEMAS RELEVANTES EN
LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

TESIS

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

PRESENTA

DANIEL OMAR TORRES ANAYA



MÉXICO, D. F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROFESOR: SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS
SECRETARIO: PROFESOR: IRMA SUSANA ROJAS TOME
VOCAL: PROFESOR: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA
1er SUPLENTE: PROFESOR: FERNANDO MORALES MORALES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DEPTO. DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM. EDIFICIO B, 1er PISO, CUBÍCULO B-106

ASESOR DEL TEMA:

Dr. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

SUSTENTANTE:

DANIEL OMAR TORRES ANAYA

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	I
OBJETIVOS	II
ACTIVIDADES	II
LISTA DE SÍMBOLOS	III
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Biodiésel.....	2
2. FUERZAS INTERMOLECULARES	11
3. EQUILIBRIO DE FASES	13
3.1 Equilibrio líquido - vapor (ELV).....	15
3.2 Cálculo de la fugacidad con ecuaciones explícitas en presión.....	17
4. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS	18
4.1 Reglas de mezclado.....	22
5. ECUACIÓN CÚBICA DE DOS ESTADOS (CUBIC TWO-STATE: CTS)	23
5.1 Sentido físico de los parámetros.....	28
5.2 Sustancias puras.....	29
5.3 Sistemas binarios y multicomponente.....	30
5.3.1 Equilibrio líquido - vapor.....	31
6. RESULTADOS DEL MODELADO TERMODINÁMICO DE SISTEMAS RELEVANTES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL	35
6.1 Parámetros de la Ecuación de Estado CTS. Componentes puros.....	35
6.1.1 Análisis de resultados.....	38
6.2 Mezclas. Parámetros de interacción binaria.....	47
6.2.1 Análisis de resultados: Mezclas Éster - Alcohol.....	49
6.2.1.1 Mezclas Éster - Metanol.....	50
6.2.1.2 Mezclas Etanol – Metil ésteres.....	52
6.2.1.3 Mezclas Etanol – Etil ésteres.....	54

6.2.2 Análisis de resultados: Mezclas Alcohol – Glicerol.....	58
6.2.3 Análisis de resultados: Mezclas Agua – Glicerol.....	62
6.3 Sistemas ternarios.....	64
6.3.1 Análisis de resultados. Mezcla Etanol - Agua - Glicerol.....	65
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	67
REFERENCIAS.....	68
APÉNDICE A.....	73
APÉNDICE B.....	75
APÉNDICE C.....	80
APÉNDICE D.....	96

INTRODUCCIÓN

Los recientes problemas ambientales, políticos y económicos, relacionados con el uso de combustibles fósiles, ha influido en el incremento de la investigación y desarrollo de nuevas fuentes de energía renovable. Las emisiones de dióxido de carbono contribuyen a acelerar el calentamiento global; la demanda energética de una gran cantidad de países depende de la importación de combustibles fósiles de regiones social, económica y políticamente inestables; y sumado a eso, está previsto que las reservas de crudo se agotarán en algunas décadas. Éste panorama es parte de lo que ha provocado el aumento en la atención que se le ha dado a los combustibles alternativos.

Si bien no se cuenta con una clara alternativa que pueda ocupar por completo el papel que desempeñan los combustibles fósiles, los combustibles alternativos en conjunto han ido ganando terreno hasta representar un porcentaje apreciable en cuanto a la generación de energía.

Más allá de la controversia que pueda provocar, el biodiésel es uno de los combustibles alternativos que actualmente se produce a gran escala. Es de fácil obtención, económicamente competitivo, con un poder calorífico cercano al del diesel convencional, y ambientalmente aceptable, pues contribuye a disminuir la emisión de gases nocivos. A pesar de los beneficios que puede traer, la cantidad producida está limitada por diferentes factores, como la necesidad de una gran cantidad de territorio para siembra, de donde se obtendrá la materia prima.

Para producir biodiésel a nivel industrial con los niveles de calidad requeridos por las regulaciones correspondientes, las unidades de separación y purificación resultan sumamente importantes en las plantas de producción. El conocimiento y la correcta descripción del equilibrio de fases de las diferentes mezclas formadas por los productos posteriores a la transesterificación resulta esencial para la correcta operación y optimización de los procesos de purificación. La ecuación de estado CTS fue aplicada en el presente trabajo, para modelar el equilibrio de fases de sistemas relevantes en la producción y purificación del biodiésel, los cuales son altamente no ideales por la formación de puentes de hidrógeno entre componentes como alcoholes, agua y ésteres.

OBJETIVOS

Representar cuantitativamente el equilibrio de fases de las mezclas no ideales presentes en el proceso de producción de biodiésel utilizando la ecuación de estado CTS (Cubic Two-State) para verificar la efectividad del modelo, aplicado a procesos de interés industrial, comparando los resultados con datos experimentales disponibles en la literatura especializada.

ACTIVIDADES

- Desarrollar las expresiones matemáticas de la ecuación de estado CTS para calcular propiedades termodinámicas involucradas en la descripción del equilibrio líquido-vapor de sustancias puras y sistemas multicomponente.
- Recopilar datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de las mezclas involucradas en la producción de biodiésel, y de propiedades de saturación de las sustancias puras.
- Calcular los parámetros requeridos por la ecuación.
- Representar el equilibrio líquido - vapor de los sistemas multicomponente.

NOTA: El presente trabajo se desarrolló de forma paralela a la *Tesis de Licenciatura* titulada “Modelado termodinámico de los sistemas presentes en la producción de biodiesel empleando la Ecuación de Estado CTS”⁽⁴⁹⁾. Ambos son trabajos complementarios, con objetivos en común, para abarcar de manera más amplia el estudio del equilibrio líquido vapor, haciendo uso de la ecuación CTS enfocada a un mismo proceso, que involucra una gran cantidad de sistemas en los que la ecuación puede ser aplicada.

LISTA DE SIMBOLOS

P	Presión		
P_c	Presión crítica	v_{ij}	Volumen de asociación
P^{as}	Presión de asociación	f_{ij}	Función de Mayer
V	Volumen	ρ_L	Densidad de líquido saturado
v	Volumen molar	P^{SAT}	Presión de saturación
x	Composición de la fase líquida	a_m, b_m	Parámetros de reglas de mezclado
y	Composición de la fase vapor	α, β, γ	Parámetros adimensionales
a	Energía no específica de la molécula	F	Función objetivo.
b	Volumen de la molécula	k_0	Parámetro de interacción binaria para la energía no específica
c_1	Forma de la molécula	k_1	Parámetro de interacción binaria para la energía de asociación
T	Temperatura		
T_c	Temperatura crítica		
T_r	Temperatura reducida	AAD	Desviación absoluta promedio
A	Energía libre de Helmholtz		
A^{as}	Energía de Helmholtz de asociación	SIGLAS	
μ_i	Potencial químico de la sustancia i	CTS	Cubic Two State
μ_i^o	Potencial químico del componente i en el estado de referencia.	SRK	Soave-Redlich-Kwong
$\mu_i^\#$	Potencial químico del componente i de una gas ideal.	PR	Peng Robinson
f_i	Fugacidad del componente i en la mezcla.	TSAM	Two-State Association Model
f_i^o	Fugacidad del componente i en el estado de referencia.	CPA	Cubic-Plus-Association
ϕ	Coefficiente de fugacidad de la sustancia i pura	DDB	Dortmund Data Bank
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de la sustancia i en una mezcla	ELV	Equilibrio líquido-vapor
z	Factor de compresibilidad	VLE	Equilibrio líquido-líquido-vapor
K_i	Razón de equilibrio.		
β	Constante de Boltzman		
E_{ij}	Energía de asociación		

Capítulo 1. ANTECEDENTES

La energía es un requisito básico para el desarrollo de cada nación. Cada sector de la economía como la industria, el comercio, el transporte, entre otros, requieren de energía. De acuerdo a lo reportado por la EIA (*Energy Information Administration*) el consumo de energía a nivel global fue de 406×10^{15} BTU en el año 2000. La tendencia de los años posteriores muestra un incremento con lo cual se puede estimar que la demanda de energía será de aproximadamente 769.8×10^{15} BTU en el año 2035 (Figura 1.1).¹

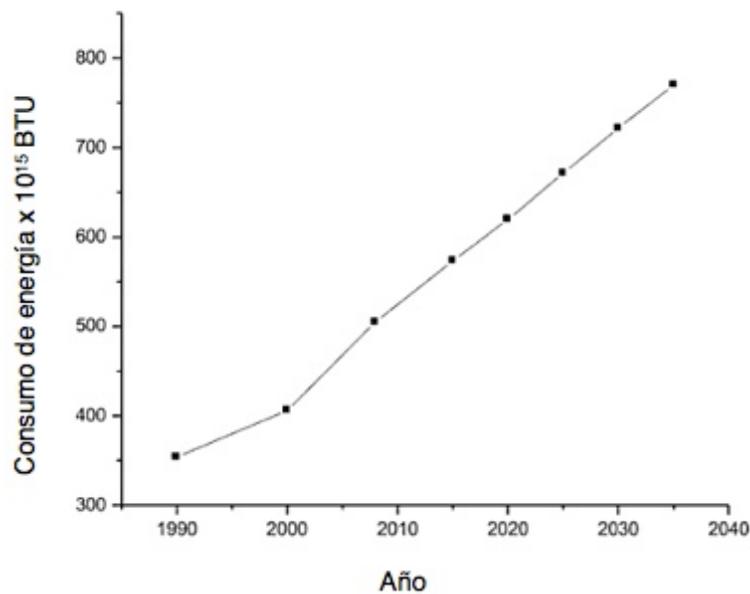


Figura 1.1 Consumo mundial de energía estimado(1995 - 2035)

Los combustibles fósiles representan la principal fuente de energía, de tal manera que el mundo actual no puede ser concebido sin su extendido uso. Sin embargo, los problemas ambientales, económicos y políticos relacionados con el uso de dichos combustibles alientan la necesidad de explorar el uso de fuentes de energía renovables como la energía eólica, la energía solar o los biocombustibles.

Los combustibles diesel desempeñan un rol importante en el desarrollo industrial, pues su consumo para el transporte se incrementa de manera proporcional. El biodiésel puede utilizarse como alternativa pues su precio puede ser cercano al de los combustibles fósiles, al igual que su poder calorífico. Otra ventaja es que para su uso no se requieren cambios en motores que utilizan diesel de petróleo.

1.1 Biodiésel

Definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como una mezcla de ésteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos, derivados de recursos renovables, como por ejemplo, aceites animales o grasas vegetales. Usualmente se produce a través de la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcoholes de cadena corta, como metanol o etanol, en presencia de un catalizador para aumentar la rapidez de reacción. Los productos de la reacción son ésteres metílicos o ésteres etílicos de ácidos grasos (FAME's Y FAEE's, respectivamente, por sus siglas en inglés) y glicerol.

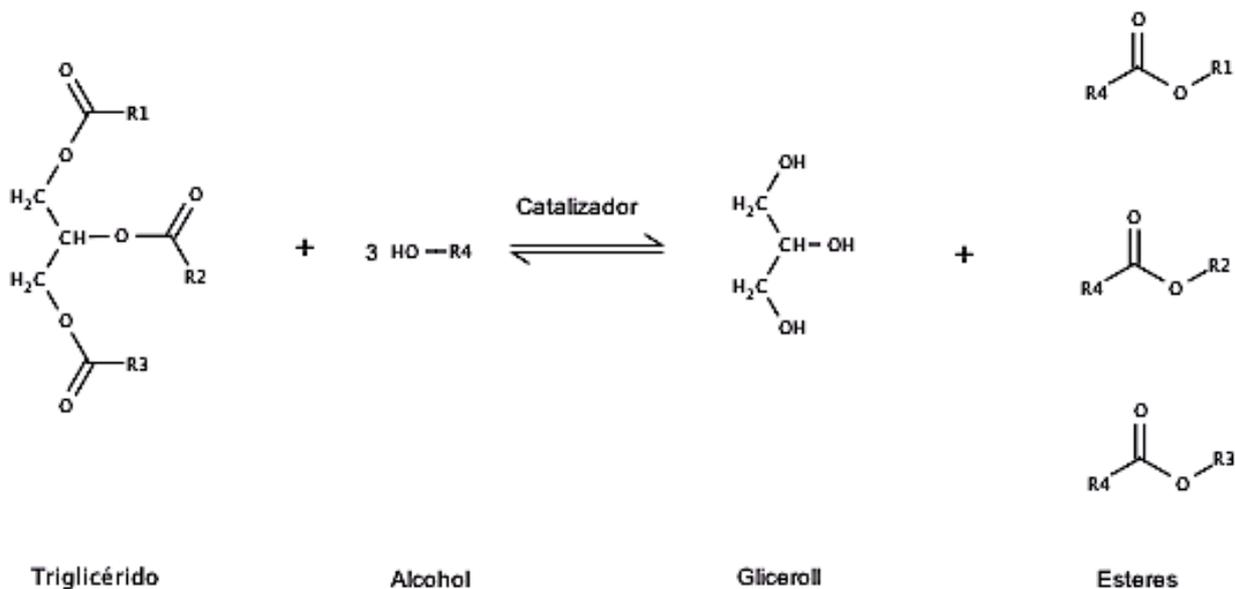


Figura 1.2 Reacción de transesterificación

La reacción se da en forma de tres reacciones consecutivas reversibles en las cuales los triglicéridos se convierten en diglicéridos, posteriormente los diglicéridos se transforman en monoglicéridos y, finalmente, estos últimos en glicerol. Por cada paso se forma también un éster, por lo tanto se producen tres ésteres por cada triglicérido.

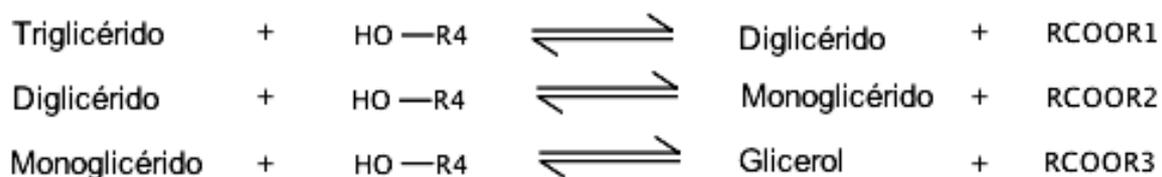


Figura 1.3 Pasos de la reacción de transesterificación

La figura 1.2 muestra la reacción de transesterificación de triglicéridos en presencia de alcohol. Debido a que la reacción es reversible se emplea un exceso de alcohol para

desplazar el equilibrio al lado de los productos. R1, R2, y R3 son hidrocarburos de cadena larga, normalmente designados como cadenas de ácidos grasos. Cuando un triglicérido es convertido paso a paso en un diglicérido, monoglicérido, y finalmente en glicerol, se libera un éster por cada paso (Figura 1.3). Se denomina B100 al biodiésel puro. Las mezclas de diesel y biodiésel se denominan como BXX, en donde XX se refiere a la proporción de biodiésel en la mezcla.

La reacción de transesterificación permite el empleo de diversos tipos de catalizadores, con sus respectivas ventajas y desventajas. A nivel industrial se emplea usualmente la catálisis básica homogénea, pues requiere de condiciones moderadas y la rapidez es alta, así como la conversión. Este tipo de procesos exige varias etapas de purificación, necesarias para cumplir con los requerimientos de calidad establecidos. La cantidad de agua y de ácidos grasos libres (FFA's por sus siglas en inglés) en la alimentación debe ser mínima, de no ser así se llevaría a cabo, de forma paralela a la transesterificación, la reacción de saponificación que consume parte del catalizador, y en la cual se producen jabones, por lo que la viscosidad aumenta, así como la dificultad en las etapas posteriores de separación y purificación. El catalizador empleado en este tipo de procesos no puede ser recuperado.

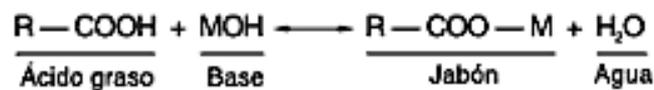


Figura 1.4 Neutralización de un ácido graso

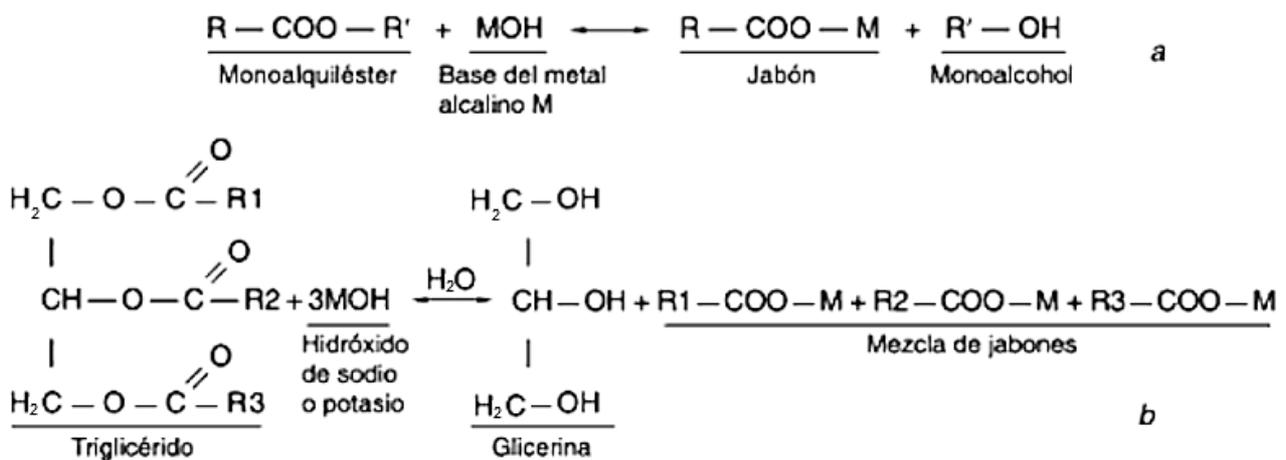


Figura 1.5 Hidrólisis alcalina o saponificación. a. En un monoalquiléster; b. en un triglicérido

El uso de catalizadores ácidos exige condiciones de presión y temperatura más altas, la rapidez de reacción es más lenta con respecto a la catálisis básica y se llegan a presentar problemas de corrosión en los equipos⁽⁵⁾. Algunas veces se emplea este tipo de catálisis, en los casos en los que los aceites y grasas utilizados como materia prima presenten un alto contenido de FFA's, para llevar a cabo la reacción de esterificación⁽⁶⁾.

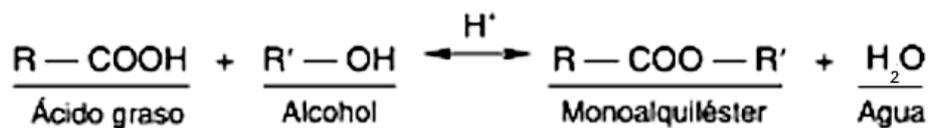


Figura 1.6 Esterificación de Fischer

Una alternativa más es la catálisis enzimática. En este tipo de procesos no se forman jabones, las condiciones de reacción son moderadas y las conversiones altas. Hoy en día este tipo de procesos, llevados a nivel industrial, no son viables debido al alto costo de las enzimas y a los tiempos de reacción prolongados⁽⁷⁾.

Además de los procesos ya mencionados, existe una amplia cantidad de investigaciones en nuevas tecnologías que permitan realizar la reacción de transesterificación en ausencia de cualquier tipo de catalizador. El proceso BIOX⁽⁸⁾, desarrollado en Canadá, permite llevar a cabo la reacción de transesterificación en una sola fase mediante el empleo del tetrahidrofurano (THF) o metil tert-butil éter (MTBE) como cosolvente, evitando así el problema de la baja rapidez de reacción originado por la baja solubilidad del alcohol en la fase rica en triglicéridos.

Otra alternativa, para permitir que la reacción de transesterificación se dé en una sola fase, sugiere el uso de metanol supercrítico como reactivo, favoreciendo la cinética de reacción y la transferencia de masa⁽⁹⁾.

La mezcla de esteres alquílicos obtenida debe ser analizada para verificar el cumplimiento de los requerimientos de calidad establecidos para poder comercializarse como biodiésel. Dichos requerimientos dependen de varios factores como la disponibilidad de las materias primas, las condiciones climáticas, el tipo de motores diesel predominantes en la región y la regulación de las emisiones de los mismos. Se pueden presentar notables diferencias entre regiones distintas. Las tablas 1.1 y 1.2 muestran las especificaciones requeridas en diferentes países, así como los métodos utilizados para su determinación.

Tabla 1.1 Especificaciones del biodiésel - valores límite⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

Características	Unidades	Europa	EE.UU.	Brasil	Argentina	Colombia
		EN 14214:2008	ASTM D-6751-08	ANP N°7/2011	Resolución SE 1283/06	NTC 5444
Contenido de éster	%m/m, mín.	96,5		96.5	96.5	96.5
Densidad a 15°C	g/cm3	0.860-0.900		(a 20°C) 0.850-0.900	0.875-0.900	0.860-0.900
Viscosidad a 40°C	cSt	3.5 - 5.0	1.9 - 6.0 (1)	3.0 - 6.0	3.5 - 5.0	1.9 - 6.0
Punto de inflamación	°C, min	101	93	100	100	120
Azufre	%m/m, máx.	0.001	0.0015 (2)	0.005	0.001	
Número de cetano	mín.	51	47	Informar	45	47
Contenido de agua	mg/Kg, máx	500		500		500
Agua y sedimentos	%v/v, máx.		0.05		0.05	
Corrosión en lámina de cobre	máx.	clase 1	No. 3	1	1	1
Metanol	%m/m, máx.	0.2	0.2	0.2(3)		0.02 (3)
Glicerina libre	%m/m, máx.	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Glicerina total	%m/m, máx.	0.25	0.24	0.25	0.24	0.25
Índice/N° de yodo	máx	120		Informar	135	120
Índice de acidez	mg KOH/g máx.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Cold soak filterability	s, máx.		360			
Metales alcalinos (Na+K)	mg/Kg, máx	5	5	5		5
Metales grupo II	mg/Kg, máx	5	5	5		5
Contaminación total	mg/Kg, máx	24		24		24
Residuo Carbonoso	%m/m, máx.	0.3 (s/10% dest.)	0.05	0.05		0.3
Cenizas Sulfatadas	%m/m, máx.	0.02	0.02	0.02		0.02
Estabilidad a la oxidación 110°C	horas, min	6	3	6	6	6
Éster metílico-ácido linoléico	%m/m, máx.	12				12
Cont. monoglicérido	%m/m, máx.	0.8		Informar		0.8
Cont. diglicérido	%m/m, máx.	0.2		Informar		0.2
Cont. triglicérido		0.2		Informar		0.2
Ester metílico polinsaturado (≥ 4 dobles enlaces)	%m/m, máx.	1				
Fósforo	mg/Kg, máx	10	10	10	10	10
Temperatura atmosférica equivalente (90%R)	°C, máx.		360			360
Punto de enturbiamiento	°C		Informar (4)			Informar
POFF (5)	Límites			Especificado por región		Informar
Grado A	°C, máx.	5		5		
Grado B	°C, máx.	0		0		
Grado C	°C, máx.	-5		-5		
Grado D	°C, máx.	-10		-10		
Grado E	°C, máx.	-15		-15		
Grado F	°C, máx.	-20		-20		

- (1) Límite superior al del diesel. Debe considerarse cuando se mezcla.
- (2) Para distintos límites del diesel que se comercializa.
- (3) Corresponde al metanol o etanol.
- (4) Límite generalmente superior al del diesel. Debe tenerse en cuenta cuando se mezcla.
- (5) Puntos de Obstrucción por Puntos Fríos.

Tabla 1.2 Especificaciones del biodiésel - métodos de ensayo⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

Características	Europa	EE.UU.	Brasil	Argentina	Colombia
		EN 14214/08	ASTM D-6751-12	ANP N°7/08	Resolución SE 1283/06
Contenido de ester	EN 14103		EN 14103	EN 14103	EN 14103
Densidad a 15°C	EN ISO 3675		ASTM D 4052	ASTM D-1298	ASTM D-4052
	EN ISO 12185		EN ISO 12185		ISO 3675
Viscosidad a 40°C	EN ISO 3104	ASTM D-445	ASTM D-445	IRAM IAP 6597	EN ISO 3104
			EN ISO 3104	ASTM D-445	ASTM D-445
Punto de inflamación	EN ISO 3679		ASTM D-93	ASTM D-93	ASTM D-93
			EN ISO 3679	IRAM IAP 6539	ISO 2719
Azufre	EN ISO 20846	ASTM D-5453	ASTM D-5453	ASTM D-4294	
	EN ISO 20884		EN ISO 20846/20884		
Número de cetano	EN ISO 5165	ASTM D-613	ASTM D-613/6890	ASTM D-613	ASTM D-613
			EN ISO 5165		ISO 5165
Contenido de agua	EN ISO 12937		ASTM D-6304		ASTM E-203
			EN ISO 12937		ISO 12937
Agua y sedimentos		ASTM D-2709		ASTM D-1796	
Corrosión en lámina de cobre	EN ISO 2160	ASTM D-130	ASTM D-130	ASTM D-130	ASTM D-130
			EN ISO 2160	IRAM IAP 6533	ISO 2160
Metanol	EN 14110		EN 14110		EN 14110
					ASTM D-6584
Glicerina libre	EN 14106	ASTM D-6584	ASTM D-6584	ASTM D-6584	EN 14105
	EN 14105		EN 14105 /14106 (1)	NFT 60-704	EN 14106
Glicerina total	EN 14105	ASTM D-6584	ASTM D-6584	ASTM D-6584	ASTM D-6584
			EN 14105 (1)	NFT 60-704	ISO 14105
Índice/N° de yodo	EN 14111		EN 14111	EN 14111	EN 14111
Índice de acidez	EN 14104	ASTM D-664	ASTM D-664	ASTM D-664	
			EN 14104 (1)		
Cold soak filterability		ASTM D 7501			
Metales alcalinos (Na+K)	EN 14108	EN 14538	EN 14108		EN 14108
	EN 14109		EN 14109		EN 14109
	EN 14538		EN 14538		ASTM D5864
Metales grupo II	EN 14538	EN 14538	EN 14538		EN 14108
Contaminación total	EN 12662		EN ISO 12662		EN 12662
Residuo Carbonoso	EN ISO 10370	ASTM D-4530	ASTM D-4530		ASTM D-4530
Cenizas Sulfatadas	ISO 3987	ASTM D-874	ISO 3987		ISO 3987
Estabilidad a la oxidación 110°C	EN 14112 (1)		EN 14112 (1)	EN 14112 (1)	EN 14112 (1)
Éster metílico-ácido linoléico	EN 14103				EN 14103
Contenido de monoglicérido	EN 14105		EN 14105		EN 14105
			ASTM D 6584 (1)		ASTM D 6584
Contenido de diglicérido	EN 14105		EN 14105		EN 14105
			ASTM D 6584 (1)		ASTM D 6585
Contenido de triglicérido	EN 14105		EN 14105		EN 14105
			ASTM D 6584 (1)		ASTM D 6586
Ester metílico polinsaturado (≥ 4 dobles enlaces)	En desarrollo				
Fósforo	EN 14107	ASTM D 4951	ASTM D 4951	ASTM D 4951	ASTM D 4951
			EN 14107	EN 14107	EN 14107
Temperatura atmosférica equivalente (90%R)		ASTM D 1160			ISO 3405
Punto de enturbiamiento		ASTM D 2500			ASTM D 2500
POFF	EN 116	ASTM D 6371	ASTM D 6371		ASTM D 6371
			EN 116		EN 116

(1) Deberá validarse para la materia no prevista en el método y ruta de producción etílica.

Algunas características de biodiésel dependen de la composición y las impurezas de las materias primas mientras que otras pueden ser modificadas en el proceso de fabricación.

Tabla 1.3 Afectaciones a la calidad del biodiésel

Características	Dependencia		Observaciones
	Materias primas	Proceso	
Contenido de éster		+++	
Densidad a 15°C	+++		
Viscosidad a 40°C	++	++	La presencia de pequeñas cantidades de contaminantes incrementa la viscosidad
Punto de inflamación	++	+	Residuos de metanol disminuyen este parámetro
Contenido de agua		+++	Promueve reacciones de hidrólisis y problemas de corrosión. Promueve el crecimiento de bacterias
Metanol		+++	Disminuye el punto de inflamación, viscosidad y densidad
Éster metílico polinsaturado (≥ 4 dobles enlaces)	+++		Disminuye la estabilidad a la oxidación. Incrementa el índice de yodo
Éster metílico-ácido linoléico	+++		
Índice/Nº de yodo	+++		Depende del grado de insaturación que contribuye a promover reacciones de polimerización e hidrólisis
Índice de acidez	+	++	Corrosión en el motor. Incrementa velocidad de degradación
Metales alcalinos (Na+K)		+++	Catalizan reacciones de polimerización
Metales grupo II		+++	
Glicerina total		+++	Reacción incompleta Se depositan en los inyectores Cristalización Incremento de la viscosidad
Glicerina libre		+++	
Cont. monoglicérido		+++	
Cont. diglicérido		+++	
Cont. triglicérido		+++	
Estabilidad a la oxidación 110°C	++	++	Afecta la estabilidad del biodiésel durante su almacenamiento y distribución
POFF	++	+	

La presencia del subproducto de la reacción de transesterificación, que es el glicerol, tiene un impacto negativo en las propiedades del combustible al presentarse en cantidades superiores a los límites establecidos en la respectiva región. Sin embargo es posible obtener beneficios al comercializarlo en el mercado correspondiente y así incrementar la competitividad del proceso. El glicerol es utilizado en industrias como la farmacéutica, alimenticia, de cosméticos y, más recientemente, se han desarrollado

nuevas aplicaciones en áreas relacionadas con la síntesis de polímeros, tensoactivos, e incluso como suministro de carbono en fermentaciones⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

La presencia de alcohol puede provocar problemas de corrosión en el sistema de combustible. También provoca la disminución de la densidad, viscosidad y del punto de inflamación.

El agua es otro componente que puede presentarse en el producto final al ser introducido en el proceso o durante el almacenamiento, debido al carácter más hidrofílico del biodiésel comparado con el diesel convencional. Su presencia es indeseable debido a que provoca un impacto negativo en el poder calorífico del producto y disminuye la vida útil al reducir su estabilidad a la oxidación.

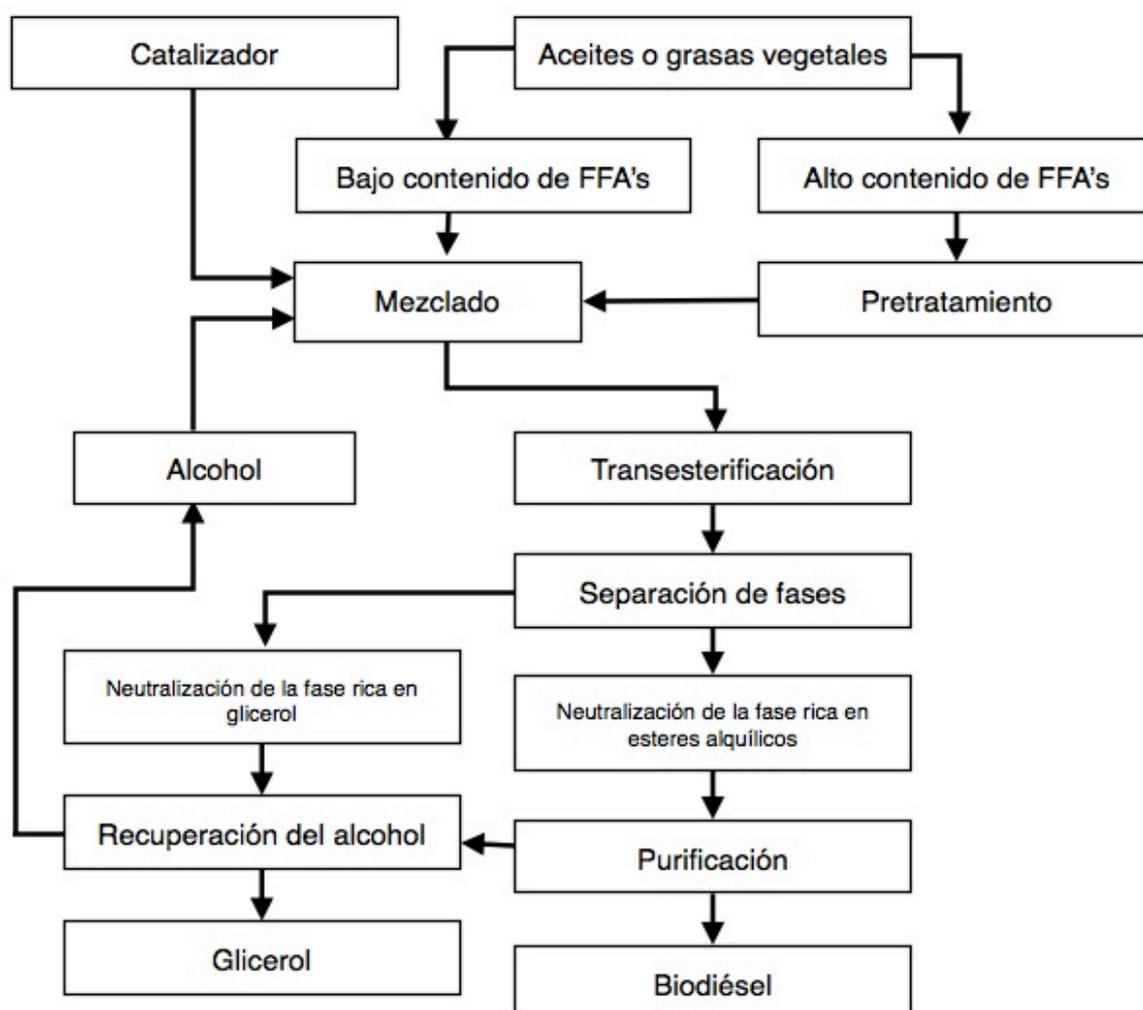


Figura 1.7 Diagrama simplificado de la fabricación de biodiésel

La figura 1.7 muestra las etapas del proceso de fabricación de biodiésel de forma simplificada, por medio de la transesterificación alcalina. La reacción se lleva a cabo en un reactor multifásico donde reaccionan los aceites vegetales con el alcohol, en presencia de catalizador para formar ésteres y glicerol. El glicerol formado se separa de la fase rica en ácidos grasos, formando dos fases líquidas que pueden ser separadas por decantación o centrifugación. El exceso de alcohol se distribuye en ambas fases.

La fase rica en glicerol también puede contener remanentes de catalizador básico y jabones formados en reacciones secundarias en el reactor de transesterificación. Se utilizan ácidos minerales para obtener FFA's y sales a partir de los jabones y del catalizador, con lo que se forman tres fases, dos líquidas y una sólida. La fase líquida liviana es rica en ácidos grasos libres, los cuales pueden ser tratados para formar triglicéridos con el fin de ser alimentados en el reactor de transesterificación. La fase líquida más pesada que es rica en metanol y glicerol debe someterse a tratamiento para dar valor agregado a este último y para permitir la reutilización del alcohol. El precipitado sólido se separa por filtración y está constituido por una sal cuya composición depende del catalizador utilizado en la transesterificación y del ácido empleado en la neutralización. Cuando se usa hidróxido de potasio y ácido fosfórico, la sal que se forma es fosfato de potasio, el cual puede ser comercializado como fertilizante. La corriente de glicerol es enviada a la sección de recuperación de alcohol. La separación se realiza por destilación. La corriente de alcohol que sale por el domo de la columna de destilación se recircula hacia el reactor. Finalmente se reduce el contenido de agua por evaporación.

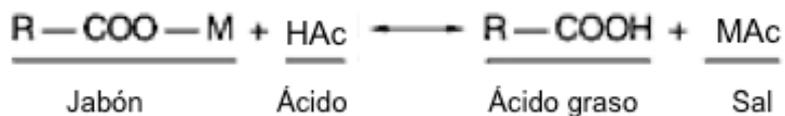


Figura 1.8 Formación de FFA's a partir de jabones

Los esteres alquílicos que salen del reactor pasan a la etapa de neutralización. Se adiciona agua acidulada para neutralizar el catalizador y para convertir los jabones (en caso de haberse formado) en FFA's que permanecerán en el producto final. Después, el metanol se recupera, por medio de un flash a presión de vacío o por destilación, antes de la etapa de lavado. El lavado se realiza con agua (inmiscible con el biodiésel) para remover los remanentes presentes en el biodiésel de catalizador, sales formadas en el proceso de neutralización, jabones, metanol y glicerol⁽¹⁷⁾. La etapa final es el proceso de

secado, de la cual se obtiene el biodiésel B100 al eliminar el agua, junto con los componentes polares y solubles en la fase acuosa.

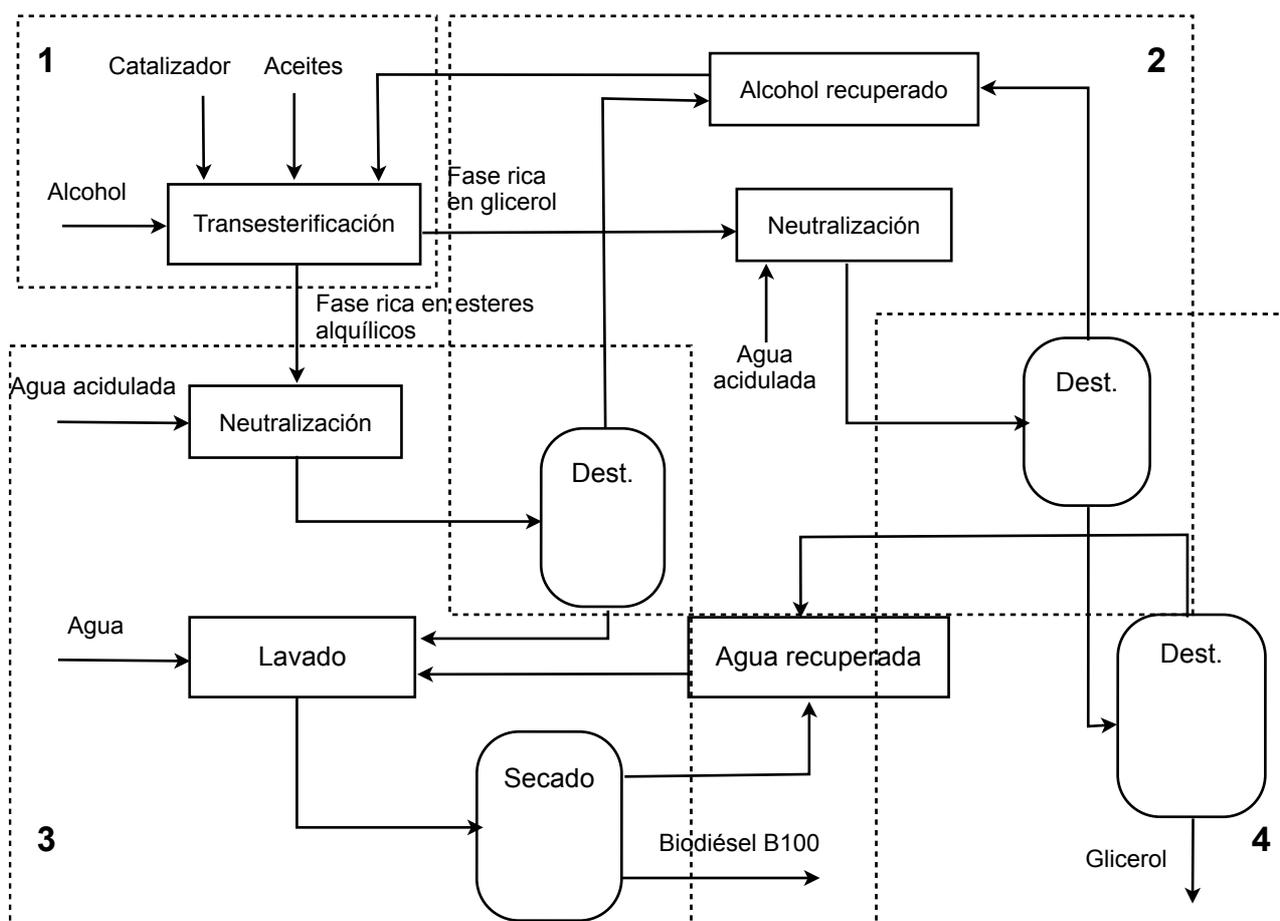


Figura 1.9 Diagrama de bloques de la fabricación y purificación del biodiésel

Los simuladores de proceso son herramientas útiles para facilitar la evaluación y optimización de las variables de operación, el arreglo de los equipos y el diseño de los mismos. Es indispensable el uso de un modelo termodinámico con una buena capacidad predictiva para realizar correctamente la simulación, considerando las características de los componentes puros y de los sistemas multicomponente.

La figura 1.9 muestra el proceso de fabricación de biodiésel dividido en cuatro etapas: reacción de transesterificación, recuperación del alcohol, purificación del biodiésel y purificación del glicerol, respectivamente. El equilibrio de fases de los sistemas binarios y multicomponente presentes en cada una de las etapas es difícil de representar debido a las interacciones polares y a la formación de puentes de hidrógeno, entre un mismo componente, o con otras especies. Para elegir correctamente el modelo termodinámico a utilizar, es indispensable entender a nivel molecular el sistema de interés, además de las virtudes y limitaciones inherentes al modelo.

Capítulo 2. FUERZAS INTERMOLECULARES

En un fluido real pueden coexistir diferentes fuerzas intermoleculares. Las interacciones *repulsivas* se deben a la proximidad de las nubes electrónicas; se dice que son de muy corto alcance. Conforme aumenta la distancia intermolecular, las interacciones *atractivas* cobran mayor importancia; se dice que son de largo alcance. Las principales interacciones atractivas son: *dispersivas*, *electrostáticas* y *específicas*.

- **Dispersivas:** se origina por las fluctuaciones instantáneas de carga electrónica (cuánticas) en las moléculas. Existen, por pequeñas que sean, a cualquier distancia y/u orientación intermolecular.
- **Electrostáticas:** surgen de la existencia de momentos multipolares permanentes en las moléculas (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, etc.). Al igual que las dispersivas, existen a cualquier distancia y/u orientación intermolecular.
- **Específicas:** Se producen bajo ciertas condiciones de orientación muy concreta entre las moléculas. Su existencia está íntimamente relacionada al fenómeno de asociación molecular. Son interacciones atractivas altamente direccionales. El puente de hidrógeno es una de las interacciones específicas más representativas. Existen otras de diversa índole como la correlación de orientaciones moleculares⁽¹⁸⁾ en moléculas de cadena larga como los n-alcanos, o el orden anti-paralelo de corto alcance⁽¹⁹⁾ en líquidos como el nitrobenzono. Estas dos interacciones son débiles en comparación con el puente de hidrógeno. A pesar de esto, deben ser consideradas para entender el comportamiento real del fluido.

Se considera que las moléculas de un fluido están asociadas cuando existen fuerzas intermoleculares de tal magnitud, que se forman agregados o colectivos moleculares que deben ser considerados como una especie nueva. Pueden ser detectados a través del cálculo de algunas propiedades del sistema, por espectroscopia o medio de la termodinámica⁽²⁰⁾.

En este trabajo, cuando se mencione la fuerza específica de asociación, será para hacer referencia particularmente al puente de hidrógeno. Durante el proceso de fabricación de biodiésel coexisten alcoholes, agua, glicerol y esterés, los cuales pueden autoasociarse (excepto los esterés) y formar asociaciones cruzadas.

Algunos modelos termodinámicos empleados para el cálculo del equilibrio de fases de sistemas que contienen componentes polares se basan en la teoría cuasi-química, como los modelos NRTL⁽²¹⁾, UNIQUAC⁽²²⁾, y UNIFAC⁽²³⁾. Pueden ser usados satisfactoriamente para el cálculo del equilibrio de fases de componentes no polares, polares y asociativos, pero solo en un rango limitado de presión y temperatura.

Las ecuaciones de estado cúbicas permiten describir sistemas en un amplio rango de condiciones de presión y temperatura, incluso cerca del punto crítico, y en algunos casos en condiciones supercríticas; sin embargo muestran un pobre desempeño cuando se trata de componentes polares o asociativos⁽²⁴⁾.

En años recientes se han desarrollado nuevos modelos que buscan describir cualitativa y cuantitativamente el fenómeno de asociación basados en la teoría química de asociación, en la teoría de *lattice* o en las teorías de perturbaciones. Un ejemplo representativo es la ecuación de estado CPA (Cubic Plus Association)⁽²⁵⁾, la cual combina la simplicidad de la ecuación de estado cúbica SRK (Soave-Redlich-Kwong) con un término debido al fenómeno de asociación proveniente de la teoría de Wertheim⁽²⁶⁾.

La ecuación de estado CPA ha sido utilizada satisfactoriamente para describir el equilibrio de fases de sistemas multicomponente relevantes en el proceso de fabricación de biodiésel⁽²⁷⁾. Son necesarios cinco parámetros, tres relacionados con las interacciones no específicas y dos más relacionados con las específicas. La resolución de este modelo se complica debido a la estructura matemática de la ecuación, haciendo lentos los cálculos, lo que tiene como consecuencia que esta ecuación de estado sea poco atractiva para la simulación de procesos.

En este trabajo se hará uso de la ecuación de estado CTS (Cubic-two-states)⁽²⁸⁾ para describir cuantitativamente el equilibrio de fases de los sistemas multicomponente no ideales presentes en las diferentes etapas de fabricación de biodiésel. Al igual que la CPA, hace uso de la ecuación de estado SRK para describir la contribución no específica, debido a las fuerzas intermoleculares de atracción y de repulsión. Un tercer término describe la contribución específica debida al fenómeno de asociación.

Capítulo 3. EQUILIBRIO DE FASES

El equilibrio en un sistema se identifica como una condición estática en el que no existen cambios en sus propiedades macroscópicas, y se cuantifica por la igualdad de la magnitud de los potenciales y propiedades, que pueden provocar un cambio, entre las fases que lo componen. Dichos potenciales y propiedades son la temperatura T , la presión p , y el potencial químico μ o fugacidad f .

Un sistema cerrado compuesto de N_c componentes y π fases, que se encuentran a una temperatura T_i y una presión p_i , se encuentra en equilibrio cuando se cumplen las tres siguientes condiciones:

- Equilibrio mecánico (presiones) $p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\pi$ (3.1)

- Equilibrio térmico (temperaturas) $T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$ (3.2)

- Equilibrio material (potenciales químicos) $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi$ (3.3)

Cada una de las π fases es un sistema abierto, pues es posible que haya intercambio de materia entre ellas. Es posible obtener la condición de equilibrio material por medio de la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas abiertos, aplicada en el caso más simple, que es un sistema de dos fases.

$$dG^\alpha = V^\alpha dP - S^\alpha dT + \sum_i^{N_c} (\mu_i^\alpha dN_i^\alpha) \quad (3.4)$$

$$dG^\beta = V^\beta dP - S^\beta dT + \sum_i^{N_c} (\mu_i^\beta dN_i^\beta) \quad (3.5)$$

El cambio en la energía de Gibbs del sistema es la suma del cambio que se da en cada fase, y consideramos que el proceso es isobárico e isotérmico.

$$dG = \sum_i^{N_c} (\mu_i^\alpha dN_i^\alpha) + \sum_i^{N_c} (\mu_i^\beta dN_i^\beta) \quad (3.6)$$

En el equilibrio $dG = 0$, y los cambios en la cantidad de materia quedan limitados por la conservación dentro del sistema cerrado. Las moles perdidas por una fase pasan a formar parte de la otra.

$$dN_i^\alpha = -dN_i^\beta \quad (3.7)$$

$$0 = \sum_i^{N_c} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i^\alpha \quad (3.8)$$

Para que la igualdad se cumpla, los valores de los potenciales químicos deben ser de igual magnitud. Esta misma idea se puede extender al considerar pares de fases sucesivas en un sistema multicomponente (Ecuación 3.3).

A diferencia de la presión y la temperatura, la magnitud del potencial químico de un componente carece de sentido físico, lo que resulta inconveniente para propósitos de ingeniería. Gilbert Newton Lewis⁽²⁹⁾ propuso que la fugacidad, una cantidad equivalente al potencial químico en cuanto a su propósito para indicar el equilibrio material, puede ser obtenida por una sencilla transformación:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (3.9)$$

Donde μ_i es el potencial químico del componente i , μ_i° es el potencial químico de i en un estado de referencia, f_i es la fugacidad del componente i , y f_i° es la fugacidad del mismo componente en un estado de referencia. Utilizando las ecuaciones (3.3) y (3.9) es posible describir el equilibrio material en términos de la fugacidad:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (3.10)$$

En una mezcla de gases ideales, cuando la presión tiende a cero, la fugacidad es igual a la presión parcial. En el caso de los gases no ideales, la desviación de la idealidad se expresa por medio del coeficiente de fugacidad.

$$f_i^\pi = \phi_i^\pi y_i p \quad (3.11)$$

El problema del equilibrio de fases se resume en la solución del sistema de ecuaciones (3.10). Siguiendo la “regla de las fases” es posible conocer los grados de libertad F , que representan el número de variables independientes necesarias para hallar una solución.

$$F = N_c + 2 - \pi \quad (3.12)$$

3.1 Equilibrio Líquido - Vapor (ELV)

Para representar cuantitativamente el equilibrio líquido-vapor de un sistema multicomponente, se deben fijar N_c variables independientes, pues solo coexisten dos fases. La ecuación (2.10) se reduce a:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.13)$$

Existen dos enfoques para resolver el ELV:

1. Enfoque $\gamma-\phi$: Consiste en calcular la fugacidad de la fase líquida partir de coeficientes de actividad, y la fugacidad de la fase vapor a partir de coeficientes de fugacidad.

$$\gamma_i x_i f_i^{oL} = \phi_i^V y_i P \quad (3.14)$$

2. Enfoque $\phi-\phi$: Consiste en calcular la fugacidad de la fase líquida y la fase vapor a partir de coeficientes de fugacidad

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad (3.15)$$

En las ecuaciones (3.14) y (3.15), y_i y x_i son las fracciones mol del componente i en la fase líquida y en la fase vapor, respectivamente, γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida. El enfoque $\phi-\phi$ requiere de un modelo termodinámico para calcular el coeficiente de fugacidad de ambas fases. Al aplicar el enfoque $\gamma-\phi$, son necesarios dos modelos termodinámicos, uno para calcular el coeficiente de actividad, y otro para el de fugacidad. Los modelos utilizados, como lo son las ecuaciones de Wilson, UNIFAC, UNIQUAC y NRTL pueden ser aplicados en sistemas no ideales, considerando las siguientes desventajas⁽³⁰⁾:

- No expresan dependencia con respecto a la presión, por lo que solo son usadas para bajas presiones
- No permiten el cálculo de todas las propiedades termodinámicas como densidad, entalpía o C_p . Su utilidad se restringe al cálculo del equilibrio de fases.
- Presentan problemas si uno de los componentes no es líquido en condiciones estándar.
- Necesitan por lo menos dos parámetros de interacción binaria.

Siguiendo la regla de las fases (2.12), para una mezcla de N_c componentes en ELV hay N_c incógnitas: presión o temperatura, y $N_c - 1$ fracciones mol, por lo que son necesarias N_c ecuaciones a resolver por métodos iterativos. Hay cuatro tipos de problemas conocidos como puntos de burbuja y puntos de rocío.

Tabla 3.1 Problemas que pueden ser resueltos en el ELV

Datos	Incógnita	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

Del enfoque $\phi-\phi$ (3.15) es posible definir la razón de equilibrio K_i

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (3.16)$$

La suma de fracciones mol de cada componente en ambas fases es igual a uno. Para resolver los problemas de punto de rocío y punto de burbuja, es necesario el cumplimiento de las siguientes condiciones:

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i = 1 \quad (3.17)$$

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (3.18)$$

Los métodos de iteración convergen más rápidamente al ser utilizados en funciones objetivo lineales. Se reporta que la función K_i varía de forma más lineal utilizando como variables $1/T$ y $1/p$ ⁽³¹⁾. A continuación se presentan nuevamente las funciones objetivo (3.17) y (3.18) en una forma más conveniente para su resolución por medio de métodos numéricos. Para solucionar problemas de temperatura de burbuja y de rocío, respectivamente:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i - 1 = 0 \quad (3.19) \quad G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_i \frac{y_i}{K_i}\right) - 1 = 0 \quad (3.20)$$

Para solucionar problemas de temperatura de burbuja y de rocío, respectivamente:

$$G\left(\frac{1}{p}\right) = \sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i - 1 = 0 \quad (3.21) \quad G(p) = \sum_i \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0 \quad (3.22)$$

3.2 Cálculo de la fugacidad con ecuaciones explícitas en presión

La ecuación fundamental de la termodinámica puede brindar información de la relación del coeficiente de fugacidad con la temperatura, presión y composición. Para ecuaciones explícitas en presión $p = p(T, V, N)$ es conveniente escribirla en términos de la energía libre de Helmholtz, pues este potencial termodinámico tiene como variables naturales T , V y N .

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i \quad (3.23)$$

A partir de esta forma de la ecuación fundamental es posible deducir una de las relaciones de Maxwell, para relacionar el potencial químico con una ecuación de estado:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T, p, N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \quad (3.24)$$

Fijando condiciones, la derivada parcial de (3.24) pasa a ser una derivada total.

$$d\mu_i = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} dV \quad (3.25)$$

De la relación entre potencial químico y fugacidad (3.9):

$$d\mu_i = RT(d \ln \phi + d \ln p) \quad (3.26)$$

La presión puede expresarse en términos de T , V y N por medio del factor de compresibilidad y su derivada, a T y N constantes

$$Z = \frac{pV}{NRT} \quad (3.27)$$

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

Se toman como límites las condiciones de gas ideal (∞) y el volumen del sistema real.

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

La ecuación (3.29) representa la relación buscada $\phi = \phi(T, V, N)$, y puede ser aplicada tanto a la fase líquida como a la fase vapor a partir de una ecuación de estado.

Capítulo 4. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Una ecuación de estado es una relación matemática entre las variables termodinámicas que caracterizan a un sistema, que son la presión (p), temperatura (T), volumen (V) y composición (x). El valor de cada variable va a depender de la condición presente del sistema, sin importar los procesos anteriores que lo originaron.

En la industria química es indispensable contar con información referente al estado de un sistema en determinadas condiciones al diseñar, simular o analizar procesos. La información disponible actualmente, conformada por datos experimentales, está lejos de contener todas las combinaciones posibles, de presión, temperatura, volumen y composición, para todos los sistemas de interés industrial. Debido a esto, las ecuaciones de estado tienen como finalidad el cálculo de variables y propiedades termodinámicas en un amplio rango de condiciones, de forma general, sencilla y precisa. Estas características necesarias han propiciado el desarrollo de una cantidad considerable de ecuaciones de estado, pues ninguna de ellas es capaz de representar cuantitativamente todos los sistemas posibles. Deben ser *generales* para brindar buenos resultados en cálculos de variables y propiedades de sustancias puras y sus mezclas, sin descuidar la *precisión* al ser aplicadas a la mayor diversidad de especies posibles. Para un uso masivo en problemas de Ingeniería, una ecuación de estado no debe presentar grandes dificultades numéricas para su solución, pues las estimaciones obtenidas de cálculos rápidos y sencillos son muy valoradas. Las ecuaciones de estado cúbicas ofrecen un buen balance entre generalidad, sencillez y precisión. Son las más utilizadas en el cálculo de propiedades termodinámicas y del comportamiento del equilibrio líquido-vapor. Una de las primeras fue propuesta en 1873 por Johannes van der Waals (4.1), como una modificación de la ecuación del gas ideal $pV = RT$.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.1)$$

R es la constante universal de los gases, v el volumen molar, T la temperatura, a y b son constantes características de cada compuesto. La ecuación de Van de Waals calcula la presión del sistema por medio de dos términos relacionados con las fuerzas intermoleculares.

$$p = p^{rep} + p^{atrac} \quad (4.2)$$

El primer término, p^{rep} , cuantifica el incremento de presión debido a las interacciones repulsivas entre las moléculas y la energía cinética de las mismas. Es directamente proporcional a la temperatura, y es inversamente proporcional a término $(v-b)$, conocido como volumen libre. El parámetro b está relacionado al volumen molecular. El espacio en el que las moléculas se pueden desplazar es el volumen libre. El segundo término, p^{atrac} , cuantifica la disminución de la presión debido a las interacciones moleculares atractivas no específicas, representadas por el parámetro a . Cuando a y b valen cero, la ecuación (4.1) recupera la forma de la ecuación del gas ideal.

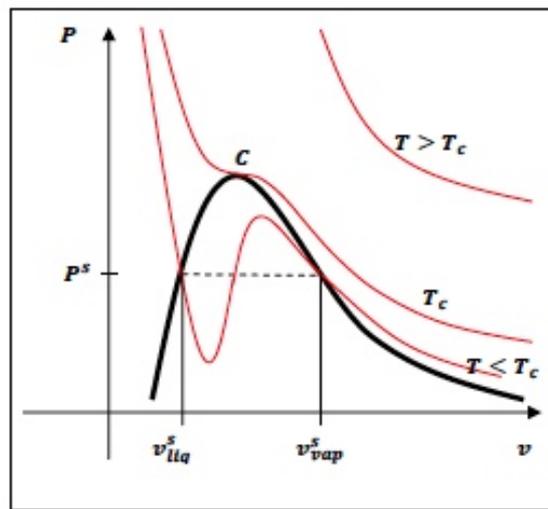


Figura 4.1 Isothermas obtenidas de la ecuación cúbica de Van der Waals

La figura 4.1 representa un diagrama p-v en el que se muestra la línea de líquido y vapor saturados para un determinado componente; y tres isothermas obtenidas con la ecuación (4.1), a temperatura crítica, por encima y por debajo de esta.

Para la isoterma $T > T_c$, la presión es inversamente proporcional al volumen molar. La isoterma crítica T_c muestra el mismo comportamiento, además del característico punto de inflexión horizontal en el punto crítico C. La isoterma $T < T_c$ comienza en la zona de líquido subenfriado mostrando un comportamiento decreciente, que continua al cruzar la línea de líquido saturado hasta llegar a un mínimo, para después elevarse hasta un máximo y decrecer nuevamente para cruzar la línea de vapor saturado. Dentro de la zona de líquido y vapor, la isoterma $T < T_c$ muestra un comportamiento anómalo. Las isothermas experimentales no exhiben ese comportamiento, en cambio contienen un segmento horizontal como el que se muestra en líneas punteadas, lo que significa que diferentes proporciones de líquido y vapor saturados coexisten a la presión de saturación.

La ecuación (4.1) es cúbica con respecto al volumen, por lo que posee tres raíces. Los valores de v deben ser siempre reales positivos y mayores que la constante b . En el caso de las isothermas $T > T_c$, dos raíces son complejas y una real. De igual forma sucede con la isoterma crítica T_c , excepto en el punto crítico C, donde las tres raíces son iguales, y su valor representa el volumen crítico v_c . Las isothermas $T < T_c$ pueden tener una o tres raíces reales, que corresponden respectivamente a la zona fuera y dentro de la zona de líquido y vapor. La raíz de menor valor representa al volumen del líquido saturado, y la de mayor valor al volumen de vapor saturado. La raíz de valor intermedio representa un equilibrio inestable.

Las constantes de la ecuación (4.1) pueden ser estimadas tomando como base las condiciones matemáticas a cumplir en el punto de inflexión que se presenta en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (4.3)$$

Las ecuaciones (4.1) y (4.3), resueltas en $p=p_c$ y $T=T_c$, permiten obtener las expresiones de las constantes a y b en función de datos experimentales:

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 p_c} \quad (4.4)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \quad (4.5)$$

La ecuación de estado de van der Waals tiene la capacidad de representar cualitativamente el comportamiento de las fases fluidas al modificar sus condiciones, como se ve en la figura (4.1). Sin embargo, no sucede lo mismo con la representación cuantitativa, debido principalmente a la simplicidad de sus parámetros. Los parámetros utilizados no toman en cuenta la forma de las moléculas. El parámetro a , utilizado para cuantificar de forma unificada todas las interacciones atractivas, es independiente de la temperatura, sin tomar en cuenta los cambios en la energía cinética. La mayoría de las ecuaciones de estado cúbicas desarrolladas hasta entonces, toman como base la ecuación de Van der Waals, modificando el término atractivo, el repulsivo, o ambos, y pueden representarse de forma general:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\varepsilon b)(v+\sigma b)} \quad (4.6)$$

La contribución repulsiva no se ve modificada. El parámetro energético a tiene dependencia con la temperatura y el factor acéntrico de Pitzer (ω). Los parámetros ε y σ son constantes que caracterizan el tipo de ecuación utilizada, de acuerdo a su forma funcional. Las más empleadas en la ingeniería química son las denominadas SRK (Soave-Redlich-Kwong)⁽³²⁾ y PR (Peng-Robinson)⁽³³⁾.

Tabla 4.1 Constantes ε y σ

Ecuación de estado	ε	σ
Van der Waals	0	0
SRK	0	1
PR	$1 - 2^{1/2}$	$1 + 2^{1/2}$

Para las ecuaciones de estado SRK y PR:

$$a(T) = a_o \alpha(T) \quad (4.7)$$

$$a_o = \Psi \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (4.8)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + f(\omega) \left(1 - \sqrt{T_r(T)} \right) \right]^2 \quad (4.9)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{p_c} \quad (4.10)$$

$$f(\omega) = c_0 + c_1 \omega + c_2 \omega^2 \quad (4.11)$$

$$T_r(T) = \frac{T}{T_c} \quad (4.12)$$

En donde T_r es la temperatura reducida. Los parámetros de (4.8) y (4.10) se obtienen a través del mismo procedimiento utilizado para la ecuación de van der Waals (4.3), con base en el punto de inflexión de la isoterma crítica. La función (4.9) propuesta por Soave tiene un valor unitario en el punto crítico.

Las ecuaciones de estado PR y SRK, satisfacen los requerimientos de sencillez, precisión, y generalidad, para el cálculo de propiedades termodinámicas de una amplia

gama de compuestos puros polares, o ligeramente polares, y sus mezclas. Los resultados obtenidos con ambas ecuaciones son muy similares, siendo la PR ligeramente mejor en la predicción de volúmenes en la fase líquida.

Tabla 4.2 Parámetros para las ecuaciones de estado PR y SRK

Ecuación de estado	Ψ	Ω	c_0	c_1	c_2
Van der Waals	27/64	1/8	-	-	-
SRK	0.42748	0.08664	0.480	1.574	-0.176
PR	0.45724	0.07780	0.37464	1,5422	-0.26992

4.1 Reglas de mezclado

Para aplicar la misma ecuación de estado cúbica en sustancias puras y sus mezclas, se emplea la Teoría de un Fluido, en la que se supone la existencia de un fluido hipotético con las mismas propiedades de la mezcla, y al que le corresponden los mismos parámetros $a(T)$ y b , de forma que la ecuación mantiene la misma estructura. Dichos parámetros no pueden ser obtenidos de forma directa pues el punto crítico es función de la composición, por lo que se utilizan las reglas de mezclado, que son estrategias que tienen como finalidad el estimar, de una manera físicamente fundamentada, los parámetros de la mezcla, a_m y b_m , a partir de los parámetros de cada componente que la forma. La regla de mezclado propuesta por van der Waals es cuadrática en composición:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (4.13)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4.14)$$

Los términos a_{ij} y b_{ij} propuestos originalmente, fueron modificados al incorporar parámetros de interacción binaria k_{ij} y h_{ij} , con el fin de mejorar la representación de datos experimentales.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.15)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - h_{ij}) \quad (4.16)$$

Si el fundamento de las reglas de mezclado se aproxima a la realidad, el valor de los parámetros k_{ij} y h_{ij} es cercano a cero, hecho que se observa en mezclas de sustancia no polares de tamaños similares.

Capítulo 5. ECUACIÓN CÚBICA DE DOS ESTADOS (CUBIC TWO-STATE: CTS)

Las ecuaciones de estado cúbicas, presentadas en el capítulo anterior, están formadas por dos términos relacionados con las interacciones repulsivas y atractivas no específicas. En su forma original, no son capaces de representar cuantitativamente sistemas en los que existen *interacciones específicas*. Algunas alternativas destinadas a ampliar su generalidad requieren de una serie de modificaciones, como las que se realizan para sustancias puras al parámetro energético $a(T)^{(34)}$, y para mezclas, a las reglas de mezclado⁽³⁵⁾.

El fenómeno de asociación se origina cuando existen interacciones específicas, de tal magnitud, que provocan la formación de agregados o colectivos moleculares a partir de monómeros. La intensidad de la asociación puede variar, desde la débil interacción entre alcanos lineales con cadenas largas (correlación de orientaciones moleculares), hasta la asociación fuerte, que se caracteriza por la formación de puentes de hidrógeno.

La presencia de puentes de hidrógeno modifica considerablemente las propiedades de un fluido, a nivel macroscópico y microscópico, pues las estructuras moleculares resultan afectadas, complicando el cálculo de propiedades termodinámicas, por lo que se recurre a modelos con fundamentos físico-teóricos, que permiten obtener expresiones matemáticas con la capacidad de cuantificar la contribución debida al fenómeno de asociación. Algunos ejemplos son las ecuaciones tipo SAFT (Statistical Associating Fluid Theory)⁽³⁶⁾, las ecuaciones de estado GCA (Group-Contribution with Association)⁽³⁷⁾, la CPA (Cubic-Plus-Association)⁽²⁵⁾, y la CTS (Cubic Two-States)⁽²⁸⁾.

La ecuación de estado CTS fue desarrollada tomando como base el modelo TSAM (Two-State-Association-Model)⁽³⁸⁾, cuya hipótesis principal nos dice que *en términos microscópicos, la asociación puede ser modelada considerando que las moléculas individuales pueden estar solamente en dos clases de estados: asociados o en forma de monómeros; con un nivel energético característico de cada estado, dependiendo si ellas son o no son parte de los agregados moleculares*. Inicialmente se propone la energía libre de Helmholtz de un fluido asociado como la suma de tres contribuciones: gas ideal, no específica y asociación.

$$A = A^{id} + A^{ns} + A^{as} \quad (5.1)$$

Además de la hipótesis del modelo TSAM, la contribución debida al fenómeno de asociación se obtuvo aplicando los conceptos apropiados de la termodinámica estadística. Haciendo uso de una función de partición Q para un sistema, obtenida con los fundamentos correctos, es posible deducir expresiones capaces de calcular funciones de estado. En el caso de la energía libre de Helmholtz se utiliza la siguiente expresión:

$$A = -k_B T \ln Q \quad (5.2)$$

La energía libre de Helmholtz resulta útil, pues se puede relacionar de forma sencilla con variables medibles, a partir de la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$A = -SdT - pdV + \sum \mu_i N_i \quad (5.3)$$

De donde se deduce la siguiente relación:

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (5.4)$$

Retomando la ecuación (5.1), se propuso la existencia de un “gas ideal asociado”, con el fin de ignorar la contribución no específica (que posteriormente se tomará en cuenta por medio de una ecuación de estado), lo que permite suponer que la única forma que tiene de interactuar a nivel molecular es a través de la fuerza de asociación. La función de partición utilizada es la siguiente:

$$Q(N,V,T) = \prod_i \frac{(q_i)^{N_i}}{N_i!} \quad (5.5)$$

- Q : Función de partición canónica NVT total para un fluido de gas ideal asociado.
- q : Función de partición canónica NVT de una partícula i de un fluido de gas ideal asociado
- N_i : número de partículas del tipo i .

Ahora el problema central es la obtención de la función de partición canónica NVT de una partícula i debida a la asociación $(q_i)^{as}$, haciendo uso de q_i . La función obtenida en la publicación original es la siguiente:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \quad (5.6)$$

En donde V es el volumen, v_{ij} es el volumen característico de asociación, E_{ij} la energía de asociación característica de la interacción $i - j$ por cada mol, $\beta = 1/k_B T$, $k_B T$ es la constante de Boltzmann y N_j es el número de partículas del tipo j , La partícula i puede asociarse con cualquiera del tipo j capaz de formar agregados, incluida ella misma. La ecuación (5.6) tiene variables N , V y T . Entonces la función de partición canónica de asociación Q_{as} es:

$$Q(N, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} = \prod_i \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \right]^{N_i} \quad (5.7)$$

Retomando la ecuación (5.2), la energía libre de Helmholtz de asociación estará dada por:

$$A^{as}(N, V, T) = -k_B T \sum_i N_i \ln \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij} \right] \quad (5.8)$$

En donde:

$$f_{ij} = e^{-\beta E_{ij}} - 1 \quad (5.9)$$

$$f_{ij} = e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} - 1 \quad (5.10)$$

La función f_{ij} aparece repetidamente en desarrollos de la mecánica estadística. Se le denomina Función de Mayer. Reescribiendo la ecuación (5.8) en términos de la energía libre de Helmholtz molar:

$$a^{as}(x, v, T) = -RT \sum_i x_i \ln \left[1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j v_{ij} f_{ij} \right] \quad (5.11)$$

En donde v es el volumen molar de la mezcla, y x_i y x_j son las fracciones mol de los componentes i y j en la mezcla. La presión debida al fenómeno de asociación se obtiene a través de la relación exacta (5.4).

$$p^{as}(x, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \quad (5.12)$$

La ecuación de estado CTS es el resultado de la suma de dos contribuciones: la física o no específica, que describe las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión; y la específica que describe la fuerza intermolecular de asociación.

$$p = p^{rep} + p^{atrac} + p^{as} \quad (5.13)$$

La ecuación de estado cúbica SRK es un buen modelo para representar la parte no específica de cualquier fluido. La ecuación de estado "Cúbica de Dos Estados" se obtiene al combinar la primera con la ecuación (5.12):

$$p(x, v, T) = \frac{RT}{v - b(x)} - \frac{a(x, T)}{v(v + b(x))} - RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij} \right]} \quad (5.14)$$

La ecuación (5.15) tiene la capacidad de describir de forma cuantitativa mezclas con la capacidad de asociarse, ya sean mezclas en donde solo exista un componente con dicha capacidad (auto-asociación), o mezclas con dos o más componentes con capacidad de asociarse con moléculas de otra especie (asociación cruzada).

Los parámetros a y b de la contribución no específica mantienen los significados físicos asignados para la ecuación cúbica original. Para los componentes que no tienen la capacidad de asociarse, mantendrán la misma forma que la propuesta en la ecuación de estado SRK. En el caso de que un componente presente la capacidad de asociarse, el parámetro b será un parámetro ajustable, y dos más (a_o y c) estarán contenidos en el parámetro energético $a(T)$:

$$a(T) = a_o \left[1 + c \left(1 - \sqrt{T_r(T)} \right) \right]^2 \quad (5.15)$$

La ecuación de estado CTS posee 5 parámetros que caracterizan a un componente que cuenta con la capacidad de auto-asociarse, tres que corresponden a la parte no específica (a_o , b y c) y los dos restantes a la parte de asociación (v_{ij} y E_{ij}).

Los parámetros se estiman a través del ajuste de datos experimentales de presión de saturación (p^s) y densidad molar del líquido saturado (ρ^s), minimizando la siguiente función objetivo:

$$F(a_o, b, c, v_{ii}, E_{ii}) = \sum_k \left(\frac{P_{CTS_k}^s - P_{exp_k}^s}{P_{exp_k}^s} \right)^2 + \sum_k \left(\frac{\rho_{CTS_k}^s - \rho_{exp_k}^s}{\rho_{exp_k}^s} \right)^2 \quad (5.16)$$

Es deseable que los parámetros obtenidos al minimizar permitan calcular otras propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica a presión constante. Para conseguir dicho fin es necesario utilizar una función objetivo que contenga las propiedades deseadas⁽³⁹⁾.

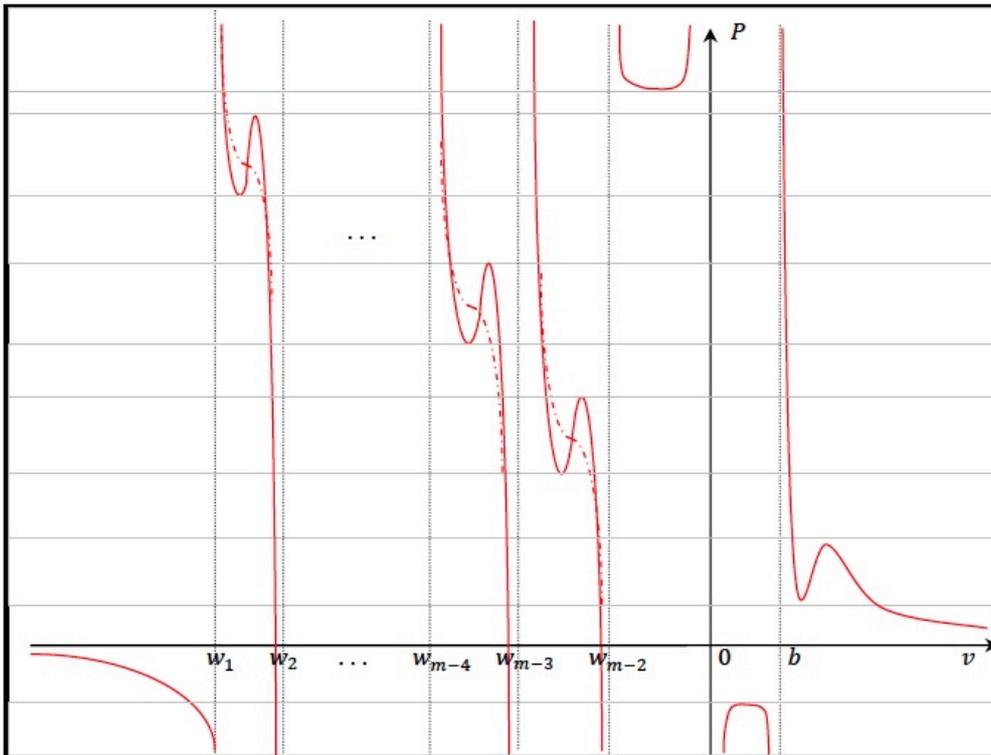


Figura 5.1 Isoterma subcrítica obtenida con la ecuación de estado CTS

La ecuación es polinomial con respecto al volumen, y el grado n dependerá de la cantidad de especies capaces de asociarse N_{as} presentes en el sistema, siendo $n = N_{as} + 3$. Las isothermas obtenidas con la ecuación CTS presentan tres raíces con el mismo sentido físico que las ecuaciones de estado cúbicas, el resto de las raíces son negativas y carecen de sentido físico. Es por eso que se le clasifica como una ecuación de estado quasi-cúbica.

En la figura 5.1 es posible apreciar la similitud que existe entre las isothermas de las ecuaciones cúbicas y la CTS. Cualitativamente se obtiene el mismo resultado en la zona donde $v > b$; w_i representan las asintotas de la función.

5.1 Sentido físico de los parámetros

La ecuación de estado CTS posee cinco parámetros, dos de ellos introducidos en el término debido a la asociación: E_{ij} y v_{ij} . Los tres restantes, a_0 , b y c , pertenecen a la parte no específica. Si $i \neq j$ los parámetros miden la asociación cruzada. En el caso $i = j$ miden la auto-asociación.

El parámetro E_{ij} está relacionado con la energía de la asociación de las especies i y j . Cuantifica la intensidad de la interacción entre las moléculas. $E_{ij} \leq 0$, y mientras menor sea el valor de este parámetro, mayor será la intensidad de la asociación, provocando que el valor de p^{as} disminuya. Si las especies no se asocian su valor es de 0.

El parámetro v_{ij} está relacionado con el volumen de asociación debido a la interacción de las especies $i - j$. Cuantifica la facilidad con la que se lleva a cabo la asociación entre las especies. Depende de dos factores:

1. El número de sitios de asociación con los que cuente la molécula (pares electrónicos o hidrógenos enlazados a átomos con alta electronegatividad).
2. El espacio alrededor de los sitios de asociación. Sitios impedidos implican menores valores de este parámetro. Valores pequeños indican una menor posibilidad de asociación.

Este parámetro surge, en la deducción original de la ecuación de estado CTS, a partir de la razón propuesta para cuantificar la fracción de orientaciones o conformaciones internas compatibles con la asociación de la partícula i con la j . Cuanto más grande sea esta razón mayor será la asociación. Es precisamente el parámetro el que proporciona la característica de direccionalidad de la asociación, cuantificando el volumen al rededor de los sitios de asociación de la interacción $i - j$.

La contribución de asociación a la presión total del sistema es negativa, como puede verse en la ecuación (5.12). Desde un punto de vista macroscópico se puede explicar que al formar agregados, las moléculas restringen su movilidad, lo que tiene como consecuencia una menor presión. De un análisis rápido de la ecuación (5.12) se puede deducir que:

- Al aumentar la temperatura en un proceso isocórico, la contribución del término debido a la asociación se verá disminuido. Las moléculas tendrán mayor movilidad,

lo que puede provocar la ruptura de los agregados moleculares. La función de Mayer (5.10) representa esta tendencia en el modelo, ya que es una función decreciente al aumentar la temperatura.

- Al aumentar el volumen molar en un proceso isotérmico, se provocará la disminución en el valor de la p^{as} . Al estar más alejadas, las moléculas se encontrarán impedidas para interactuar y formar agregados.

5.2 Sustancias puras

La ecuación de estado CTS es de cuarto grado con respecto al volumen para un componente auto-asociado. Su forma polinomial es la siguiente:

$$Z^4 + (C - 1)Z^3 + [A - B(B + 1)]Z^2 + \{C[A - B(B + 1)] - AB\}Z - BC(A + B) = 0 \quad (5.17)$$

En donde:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (5.18)$$

$$p(v, T) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} - RT \frac{v_{ii} f_{ii}(T)}{v[v + v_{ii} f_{ii}(T)]} \quad (5.19)$$

A, B y C son funciones adimensionales utilizadas para simplificar las expresiones:

$$A = \frac{pa(T)}{(RT)^2} \quad (5.20) \quad B = \frac{pb}{RT} \quad (5.21) \quad C = \frac{pv_{ii} f_{ii}}{RT} \quad (5.22)$$

Como se vio anteriormente, es posible obtener una o tres raíces positivas reales mayores al co-volumen, indicando la existencia de una o dos fases. El equilibrio queda determinado por la fugacidad.

La ecuación para calcular el coeficiente de fugacidad de las fases presentes en el sistema se obtiene a partir de la ecuación (3.29).

$$\ln \phi = \frac{A}{B} \ln \frac{Z}{Z + B} + \ln \frac{Z}{Z + C} - \ln(Z - B) + Z - 1 \quad (5.23)$$

En el equilibrio líquido-vapor, la temperatura es una variable fácil de controlar experimentalmente, por lo que es común que los resultados reportados sean presiones de

saturación a diferentes temperaturas. Esta propiedad se puede determinar teóricamente, siendo igual a la presión a la cual las fugacidades, determinadas con la ecuación (5.23), tienen el mismo valor para las fases líquido y vapor.

5.3 Sistemas binarios y multicomponente.

En el caso de los sistemas multicomponente en los que se presenten componentes con la capacidad de asociarse, se presentan dos fenómenos:

1. Auto-asociación: Cuando se lleva a cabo una asociación entre moléculas de la misma especie.
2. Asociación cruzada: La que involucra moléculas de especies distintas.

En el primer caso, no son necesarios parámetros adicionales a los determinados para las sustancias puras. En el segundo caso la contribución de la asociación tiene la forma de la ecuación (5.12). Los parámetros v_{ij} y E_{ij} se calculan a partir de los parámetros de las sustancias puras v_{ii} , v_{jj} , E_{ii} y E_{jj} , aplicando reglas de mezclado.

Para los sistemas multicomponente, se emplea la teoría de un fluido, como se explicó anteriormente en el caso de las ecuaciones cúbicas, lo que hace necesario conocer los parámetros del fluido hipotético (parámetros de la mezcla). Las reglas de mezclado utilizadas en la ecuación CTS para los parámetros a y b , son las propuestas por van der Waals, que tienen su origen en la regla exacta de la ecuación virial, y se muestran en las ecuaciones (4.13) y (4.14), con el parámetro de interacción $h_{ij} = 0$.

Las reglas de mezclado que han dado mejores resultados en trabajos anteriores⁽⁴⁰⁾ son:

$$v_{ij} = \min(v_{ii}, v_{jj}) \quad (5.24)$$

$$E_{ij} = \frac{E_{ii} + E_{jj}}{2} (1 - h_{ij}) \quad (5.25)$$

$$E_{ij} = \sqrt{E_{ii} E_{jj}} (1 - h_{ij}) \quad (5.26)$$

Para el volumen se utilizó la regla del mínimo debido a la naturaleza direccional del fenómeno de asociación, considerando que la especie con el menor volumen es quien controla el proceso.

En el caso de la energía, se propusieron dos reglas de mezclado. Ambas mostraron ser capaces de representar asociaciones cruzadas del tipo H---OH. Dependiendo del sistema, es posible que sea necesario un segundo parámetro de interacción binaria adicional h_{ij} , para corregir la energía de asociación de la mezcla.

5.3.1 Equilibrio líquido - vapor

El método de cálculo de propiedades inicia de la misma forma que se hace con los componentes puros, obteniendo la forma polinomial de la ecuación de estado CTS en términos de la compresibilidad. Como se mencionó anteriormente, el grado del polinomio dependerá del número de componentes con la capacidad de asociarse. El polinomio de un sistema binario, el en que las dos especies se asocian, es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 & Z^5 + (\gamma_1 + \gamma_2 - 1)Z^4 + [\alpha - \beta(\beta + 1) + \gamma_1\gamma_2 + (x_1 - 1)\gamma_1 + (x_2 - 1)\gamma_2]Z^3 \\
 & + \{[\gamma_1 + \gamma_2][\alpha - \beta(\beta + 1)] - \alpha\beta\}Z^2 \\
 & + \{[\gamma_1\gamma_2][\alpha - \beta(\beta + 1)] - \beta^2(x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2) - \alpha\beta(\gamma_1 + \gamma_2)\}Z \\
 & - \gamma_1\gamma_2[\beta(\alpha + \beta)] = 0
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

Nuevamente α , β y γ son funciones adimensionales utilizadas para simplificar las expresiones:

$$\alpha = \frac{pa_m(x, T)}{(RT)^2} \tag{5.28}$$

$$\beta = \frac{pb_m(x)}{RT} \tag{5.29}$$

$$\gamma = p \sum_{j=1}^{N_{as}} \frac{x_j v_{ij} f_{ij}}{RT} \tag{5.30}$$

Para mezclas que cuenten con un mayor número de componentes con la capacidad de asociarse, se utilizan polinomios de grado mayor. Debido a la similitud de las formas de los coeficientes, es posible generalizar la forma polinomial de la ecuación. A continuación se muestra el polinomio para mezclas con $N_{as} \leq 5$:

$$Z^7 + c_6 Z^6 + c_5 Z^5 + c_4 Z^4 + c_3 Z^3 + c_2 Z^2 + c_1 Z + c_0 = 0 \tag{5.31}$$

Los coeficientes del polinomio son los siguientes:

$$c_6 = \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i - 1 \quad (5.32)$$

$$c_5 = \sum_{i_2=1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} - \beta^2 - \beta + \alpha + \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i (x_i - 1) \quad (5.33)$$

$$c_4 = \sum_{i_3=1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} - \sum_{i_2=1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} + \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i (-\beta^2 - \beta + \alpha) - \alpha \beta + \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i x_i \sum_{j=1}^{Nc} \gamma_j (j \neq i) \quad (5.34)$$

$$c_3 = \sum_{i_4=1}^{Nc-3} \sum_{i_3=i_4+1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} \gamma_{i_4} - \sum_{i_3=1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} + \sum_{i_2=1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} (-\beta^2 - \beta + \alpha) - \alpha \beta \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i + \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i x_i \left[\sum_{j_2=1}^{Nc-1} \sum_{j_1=j_2+1}^{Nc} \gamma_{j_1} \gamma_{j_2} (j_1 \neq i)(j_2 \neq i) - \beta^2 \right] \quad (5.35)$$

$$c_2 = \sum_{i_3=1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} (-\beta^2 - \beta + \alpha) - \sum_{i_4=1}^{Nc-3} \sum_{i_3=i_4+1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} \gamma_{i_4} - \alpha \beta \sum_{i_2=1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} - \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i x_i \left[\sum_{j_3=1}^{Nc-2} \sum_{j_2=j_3+1}^{Nc-1} \sum_{j_1=j_2+1}^{Nc} \gamma_{j_1} \gamma_{j_2} \gamma_{j_3} (j_1 \neq i)(j_2 \neq i)(j_3 \neq i) - \beta \sum_{j_1=1}^{Nc} \gamma_{j_1} (j_1 \neq i) \right] \quad (5.36)$$

$$c_1 = \sum_{i_4=1}^{Nc-3} \sum_{i_3=i_4+1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} \gamma_{i_4} (-\beta^2 - \beta + \alpha) - \alpha \beta \sum_{i_3=1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} + \beta^2 \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i x_i \sum_{j_2=1}^{Nc-1} \sum_{j_1=j_2+1}^{Nc} \gamma_{j_1} \gamma_{j_2} (j_1 \neq i)(j_2 \neq i) \quad (5.37)$$

$$c_0 = -\alpha \beta \sum_{i_4=1}^{Nc-3} \sum_{i_3=i_4+1}^{Nc-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{Nc-1} \sum_{i_1=i_2+1}^{Nc} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \gamma_{i_3} \gamma_{i_4} + \beta^2 \sum_{i=1}^{Nc} \gamma_i x_i \sum_{j_4=1}^{Nc-3} \sum_{j_3=j_4+1}^{Nc-2} \sum_{j_2=j_3+1}^{Nc-1} \sum_{j_1=j_2+1}^{Nc} \gamma_{j_1} \gamma_{j_2} \gamma_{j_3} \gamma_{j_4} (j_1 \neq i)(j_2 \neq i)(j_3 \neq i)(j_4 \neq i) \quad (5.38)$$

Conociendo el factor de compresibilidad es posible realizar cálculos referentes al equilibrio de fases, aplicando la ecuación (3.29). Es recomendable calcular el coeficiente de fugacidad haciendo uso de la expresión reportada por Medeiros *et al.*⁽²⁸⁾ del potencial químico referente a la presión de asociación. De esta forma, el potencial químico de cada

fase se calcula, al igual que la presión, por medio de la suma de potencial debido a las interacciones específicas y no específicas. Posteriormente se relaciona el potencial químico con el coeficiente de fugacidad. ajuste.

$$\begin{aligned}\mu_i(T, v, x) &= \mu_i^{rep}(T, v, x) + \mu_i^{atrac}(T, v, x) + \mu_i^{as}(T, v, x) \\ \mu_i^{CTS}(T, v, x) &= \mu_i^{SRK}(T, v, x) + \mu_i^{as}(T, v, x)\end{aligned}\quad (5.39)$$

Las expresiones mostradas a continuación indican la forma de obtener la relación entre el potencial químico y el coeficiente de fugacidad, para ecuaciones explícitas en presión:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^\#(T, p, x) + RT \ln \phi_i(T, p, x) \quad (5.40)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}}$$

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

$$\mu_i^\#(T, p) - \mu_i^\#(T, p^{ref}) = RT \ln \frac{p}{p^{ref}}$$

$$\mu_i^\#(T, v) - \mu_i^\#(T, v^{ref}) = RT \ln \frac{v^{ref}}{v}$$

$$\mu_i^\#(T, v) - \mu_i^\#(T, v^{ref}) + RT \ln z = RT \ln \frac{v^{ref}}{v} + RT \ln z = RT \ln \frac{p}{p^{ref}}$$

$$\mu_i^\#(T, p) - \mu_i^\#(T, p^{ref}) = \mu_i^\#(T, v) - \mu_i^\#(T, v^{ref}) + RT \ln z$$

$$\mu_i^\#(T, p) = \mu_i^\#(T, v) + RT \ln z$$

$$\mu_i(T, v, x) = \mu_i^\#(T, v, x) + RT \ln z + RT \ln \phi_i(T, v, x)$$

$$\ln \phi_i(T, v, x) = \frac{\mu_i(T, v, x) - \mu_i^\#(T, v, x)}{RT} - \ln z$$

La ecuación (5.40) y las expresiones siguientes nos llevan a la relación requerida para simplificar los cálculos relacionados con el equilibrio de fases. El superíndice # indica que la propiedad describe a un gas ideal.

$$\ln \phi_i^{CTS}(T, v, x) = \frac{\mu_i^{SRK}(T, v, x) - \mu_i^\#(T, v, x)}{RT} - \ln z + \frac{\mu_i^{as}(T, v, x)}{RT} \quad (5.41)$$

La ecuación (5.41) simplifica la solución de la ecuación (3.29). La primera parte, referente a la ecuación SRK, es una expresión bien conocida y fácil de deducir. La segunda parte, como ya se mencionó, está reportada en la publicación original de la ecuación CTS.

$$\ln \phi_i^{SRK}(T, v, x) = \frac{\mu_i^{SRK} - \mu_i^\#}{RT} - \ln z = \frac{\beta_i'}{\beta}(z-1) - \ln(z-\beta) - \frac{\alpha}{\beta} \left[\frac{\beta_i'}{\beta} - \frac{\alpha_i'}{\alpha} \right] \ln \left[\frac{z}{z+\beta} \right] \quad (5.42)$$

La expresión reportada del potencial químico debido al fenómeno de asociación, en forma simplificada es la siguiente:

$$\frac{\mu_k^{as}}{RT} = \ln \frac{z}{z+\gamma_k} - \frac{\sum_k x_k \gamma_{ki}}{z+\gamma_k} \quad (5.43)$$

La ecuación utilizada para calcular el coeficiente de fugacidad de cada una de las fases de un sistema multicomponente que involucra sustancias capaces de asociarse es la siguiente:

$$\ln \phi_i^{CTS}(T, v, x) = \frac{\beta_i'}{\beta}(z-1) - \ln(z-\beta) - \frac{\alpha}{\beta} \left[\frac{\beta_i'}{\beta} - \frac{\alpha_i'}{\alpha} \right] \ln \left[\frac{z}{z+\beta} \right] + \ln \frac{z}{z+\gamma_i} - \frac{\sum_k x_k \gamma_{ki}}{z+\gamma_k} \quad (5.44)$$

Además de los parámetros adimensionales (5.28), (5.29) y (5.30), se definieron nuevos parámetros para simplificar la expresión. siguiente:

$$\alpha' = \left(\frac{\partial N a_{ij}}{\partial N_i} \right) \frac{P}{(RT)^2} = \left[2 \sum_j x_j a_{ij} - a_{ij}(x, T) \right] \frac{P}{(RT)^2} \quad (5.45)$$

$$\beta' = \left(\frac{\partial N b_{ij}}{\partial N_i} \right) \frac{P}{RT^2} = \left[2 \sum_j x_j b_{ij} - b_{ij}(x) \right] \frac{P}{(RT)^2} \quad (5.46)$$

$$\gamma_{ki} = \frac{pv_{ki} f_{ki}}{RT} \quad (5.47)$$

Por medio de las expresiones obtenidas en este capítulo es posible emplear el enfoque $\phi-\phi$ para resolver problemas de punto de burbuja y de rocío

Capítulo 6. RESULTADOS DEL MODELADO TERMODINÁMICO DE SISTEMAS RELEVANTES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

En las diferentes etapas involucradas en el proceso de fabricación del biodiésel, posteriores a la reacción de transesterificación, coexisten sustancias capaces de asociarse con moléculas de su misma especie o de forma cruzada, pues entran en contacto ésteres, alcoholes, agua y glicerol.

Para diseñar los diferentes procesos de separación es una necesidad básica representar cuantitativamente el equilibrio líquido-vapor de los sistemas multicomponente que puedan presentarse. La ecuación de estado empleada debe tener la capacidad, en primera instancia, de reproducir datos experimentales de los componentes puros involucrados y las mezclas binarias que puedan formar entre ellos. Los cálculos se realizan en tres etapas:

- Estimación de parámetros de los componentes puros.
- Estimación de los parámetros de interacción binaria.
- Predicción de propiedades de sistemas multicomponente.

6.1 Parámetros de la Ecuación de Estado CTS. Componentes puros

La ecuación CTS requiere de 5 parámetros, en el caso de sustancias que tengan la capacidad de auto asociarse, que deben estimarse de forma iterativa, calculando simultáneamente la presión de saturación y la densidad molar del líquido saturado, para comparar el resultado con datos experimentales y minimizar la diferencia.

La ecuación (5.16) representa el error debido a la diferencia entre el resultado obtenido por medio de la Ecuación de Estado CTS y los datos experimentales. Los parámetros se obtienen al minimizar el resultado "F", utilizando métodos numéricos

Los componentes involucrados en el proceso de fabricación de biodiésel, ya sea como productos o impurezas, son distintos monoalquil ésteres, glicerol, agua y alcohol. La composición del producto purificado dependerá del alcohol utilizado (generalmente metanol o etanol, según su disponibilidad) y de los ácidos grasos o aceites vegetales.

Los parámetros de sustancias como el agua y varios alcoholes⁽²⁸⁾, fueron reportados anteriormente. En este trabajo se corroboró su capacidad predictiva, comparando los resultados obtenidos con datos experimentales.

Para el resto de las sustancias involucradas, de las cuales no se habían reportado anteriormente sus parámetros, fue necesario estimarlos de la forma descrita anteriormente. A pesar de la gran cantidad de ésteres que derivan de la variedad de ácidos grasos empleados, la información experimental de estos componentes, reportada hasta el momento, es escasa. Los ésteres utilizados en el presente trabajo, se muestran en las tablas (6.1) y (6.2), no tienen la capacidad de auto asociarse, lo cual se puede concluir con tan solo analizar su estructura. Los parámetros E_{ij} y v_{ij} toman el valor de cero, pues la presión debida a la asociación es nula. La ecuación CTS se reduce, quedando como resultado los términos que conforman la Ecuación de Estado SRK. En el caso de los metil ésteres, se optó por ajustar los tres parámetros requeridos por la ecuación, minimizando la función error (5.16), haciendo uso de datos experimentales con el mismo algoritmo, pues los obtenidos por medio del principio de estados correspondientes (Ecuaciones 4.7 - 4.12) no mostraron una buena capacidad de representar la densidad del líquido saturado.

Tabla 6.1 Metil ésteres presentes en el biodiésel

Ester metílico	Estructura
Metil laureato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
Metil miristato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
Metil oleato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
Metil estearato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$

Tabla 6.2 Etil ésteres presentes en el biodiésel

Ester etílico	Estructura
Etil laureato	
Etil miristato	
Etil palmitato	
Etil estearato	

Los datos experimentales, de los metil ésteres, alcoholes, agua y glicerol, fueron tomados de la base de datos DIPPR⁽⁴¹⁾, en la que se incluyen ecuaciones empíricas ajustadas para calcular la presión de saturación y la densidad molar de líquido saturado.

$$p^{sat} = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \right] = [Pa] \quad (6.1)$$

$$\rho_{sat}^L = \frac{A}{B \left[1 + (1 - T/C)^D \right]} = \left[\frac{kmol}{m^3} \right] \quad (6.2)$$

A, B, C, D y E son constantes de cada componente y T es la temperatura en Kelvin.

Tabla 6.3 Propiedades, metil ésteres presentes en el biodiésel

Sustancia	Abreviación	Temperatura de ebullición (K)	Pc (bar)	Tc (K)	ω	PM
Metil laureato	C12:0	470	17.4	713	0.6899	214.34
Metil miristato	C14:0	435	16	766	1.0398	242.4
Metil oleato	C16:1	475	12.8	764	1.0494	296.49
Metil estearato	C18:0	488	13	810	1.070	298.5

Tabla 6.4 Propiedades, etil ésteres presentes en el biodiésel

Sustancia	Abreviación	Temperatura de ebullición (K)	Pc (bar)	Tc (K)	ω	PM
Etil laureato	C12:0	542	16.80	722.9	0.771	222.37
Etil miristato	C14:0	568	14.85	744.3	0.852	256.42
Etil palmitato	C16:0	576	12.43	766.41	0.935	284.48
Etil estearato*	C18:0	--	10.32	788.06	1.017	312.53

*Las propiedades críticas y el factor acéntrico del etil estearato se obtuvieron al extrapolar las propiedades de los otros etil ésteres

Tabla 6.5 Propiedades, alcoholes y agua

Sustancia	Temperatura de ebullición (°C)	Tc (K)	PM
Metanol	338	512.64	32
Etanol	351.5	514.64	46
1-Propanol	370	536.78	60
2-Propanol	356	508.3	60
1-Butanol	390	562.93	74
Glicerol	563	800	92
Agua	373	647.3	18

6.1.1 Análisis de resultados

La tabla (6.7) contiene los parámetros calculados por medio de ajuste de datos experimentales, de las sustancias a utilizar en cálculos posteriores. Los parámetros de los ésteres etílicos no fueron ajustados, pues no se encontró la información experimental necesaria, por lo cual se optó por calcular los parámetros de la ecuación SRK. La tabla (6.5) muestra los parámetros reportados anteriormente para diferentes alcoholes y agua.

Para analizar los resultados obtenidos en primera instancia, en el caso de los componentes puros, es conveniente trazar gráficas comparativas (p_{sat} vs T y ρ vs T) que muestran la tendencia de los cálculos obtenidos por la ecuación de estado y los datos experimentales. El cálculo del error %AAD nos da una idea cuantitativa de lo apropiado que resulta el modelo para la estimación de propiedades.

Tabla 6.6 Parámetros reportados de la ecuación CTS. Agua y alcoholes

Sustancia	Fórmula	$a_0,$ $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$	$b \times 10^5,$ m^3/mol	c	$-E_{11}/R, K$	$v_{11} \times 10^6,$ m^3/mol
Agua	H ₂ O	0.3027	1.470	0.5628	2062	1.422
Metanol	CH ₄ O	0.5105	3.178	0.5137	2405	0.6958
Etanol	C ₂ H ₆ O	0.8409	4.737	0.6332	2493	0.5030
1-propanol	C ₃ H ₈ O	1.257	6.319	0.7775	2396	0.5615
2-propanol	C ₃ H ₈ O	1.218	6.430	0.9106	2168	0.6672
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	1.745	7.977	0.8815	2333	0.5944

Tabla 6.7 Parámetros estimados de la ecuación CTS. Metil ésteres y glicerol

Sustancia	Fórmula	$a_0,$ $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$	$b \times 10^5,$ m^3/mol	c	$-E_{11}/R, K$	$v_{11} \times 10^6,$ m^3/mol
Metil laureato	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	6.931	21.43	1.2783	-	-
Metil miristato	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	10.188	29.63	1.6665	-	-
Metil oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	12.169	36.14	1.7576	-	-
Metil estearato	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	12.920	36.16	1.9601	-	-
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	1.371	6.704	2.1055	2600	7.006

Tabla 6.8 Parámetros calculados de la ecuación SRK. Etil ésteres

Sustancia	Fórmula	$a_0,$ $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$	$b \times 10^5,$ m^3/mol	c	$-E_{11}/R, K$	$v_{11} \times 10^6,$ m^3/mol
Etil laureato	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	9.3699	31.6	1.7982	-	-
Etil miristato	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	11.0231	36.1	1.9488	-	-
Etil palmitato	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	13.9633	44.4	2.1056	-	-
Etil estearato	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	17.7818	55.0	2.2622	-	-

La tabla (6.7) contiene los parámetros estimados para diferentes sustancias. El glicerol es capaz de auto asociarse, lo que hace necesarios los cinco parámetros. Los resultados obtenidos inicialmente, en este caso, arrojaron parámetros de magnitudes superiores a los reportados hasta el momento. Se optó por seguir el esquema 4P empleado en la publicación original⁽²⁸⁾, el cual consiste en asignar el mismo parámetro E_{11} a determinadas sustancias.

El esquema 4P fue probado satisfactoriamente para un número considerable de alcoholes, asumiendo que la energía del puente de hidrógeno formado es la misma. Al tener un valor constante de E_{11} , es necesario estimar solo 4 parámetros. El valor de ε_1 (ecuación 6.3) utilizado para el glicerol de 2600K es el mismo que se utilizó anteriormente como parámetro energético de la asociación alcohol-alcohol. Como se mencionó anteriormente, los ésteres alquílicos, a los que hace referencia este trabajo, no tienen la capacidad de auto asociarse. Su forma general es ROOR', donde R es un alquilo (metilo o etilo) y R' es una cadena lineal hidrocarbonada.

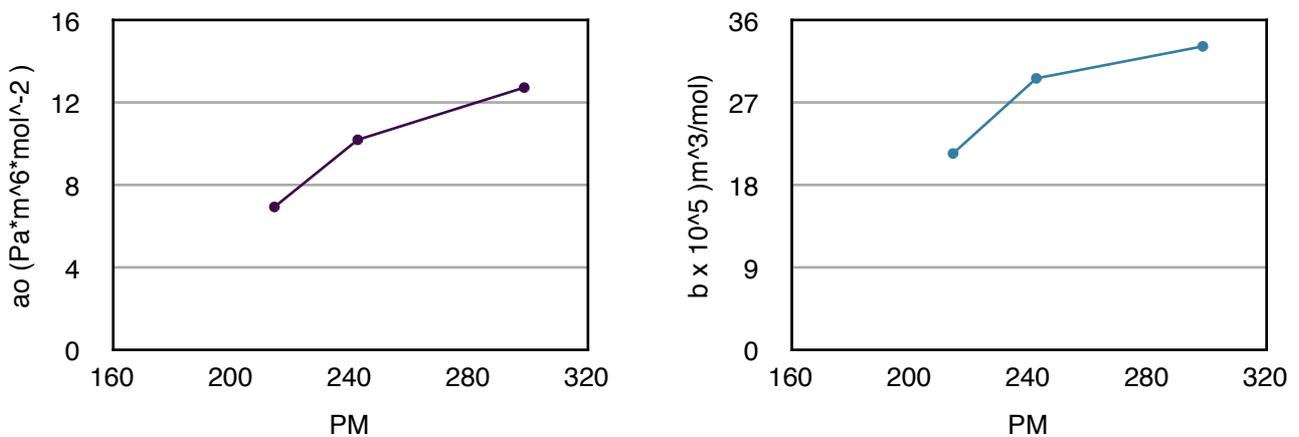


Figura 6.1 Variación de los parámetros a_0 y b con respecto a la masa molar. Metil ésteres

La figura (6.1) muestra la variación de los parámetros a_0 y b de la ecuación CTS, con respecto al peso molecular de tres metil ésteres de cadena lineal: metil laureato, metil miristato y metil estearato. El metil oleato no fue incluido por poseer una cadena R' insaturada (C16:1). Como se esperaba, los parámetros aumentan conforme se incrementa la cadena hidrocarbonada. El parámetro energético incrementa al aumentar el tamaño de las moléculas, pues esto produce a su vez un aumento en las interacciones intermoleculares. En cuanto al covolumen, la tendencia del parámetro b se entiende debido a la disminución del espacio que puede ocupar una molécula.

La figura (6.2) muestra también la variación de los parámetros a_0 y b , con respecto al peso molecular, calculados a partir de la presión crítica, la temperatura crítica y el factor acéntrico. El comportamiento ascendente se mantiene, en comparación con la tendencia de los metil ésteres. No se realizó comparación del parámetro c_1 . Depende de la forma de la molécula, y está relacionado con el factor acéntrico. La comparación solo tiene sentido entre isómeros.

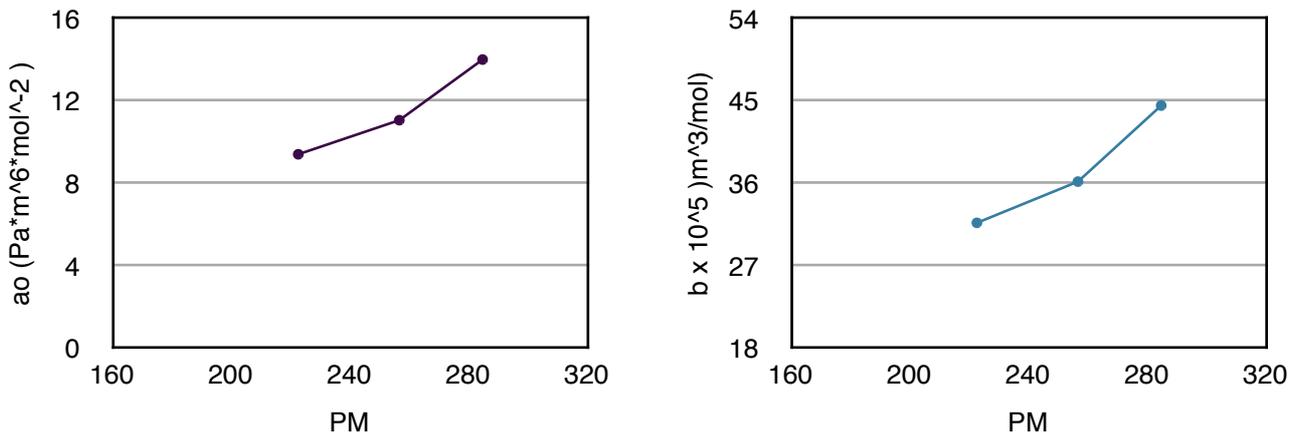
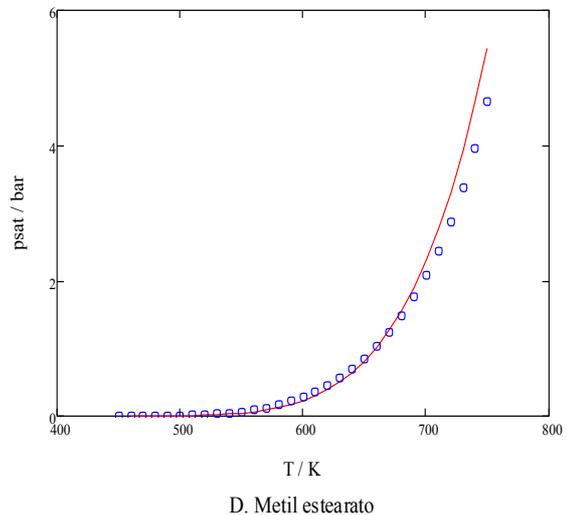
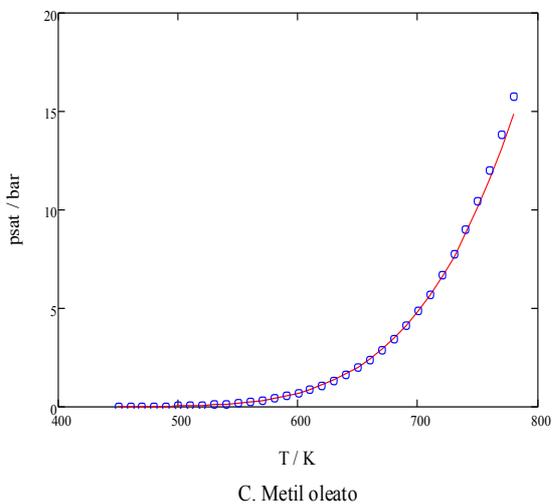
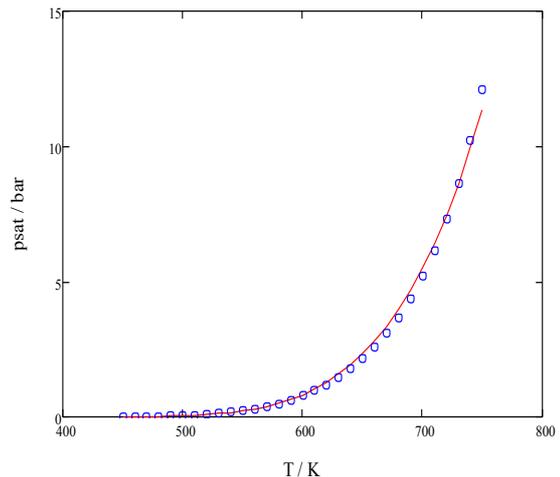
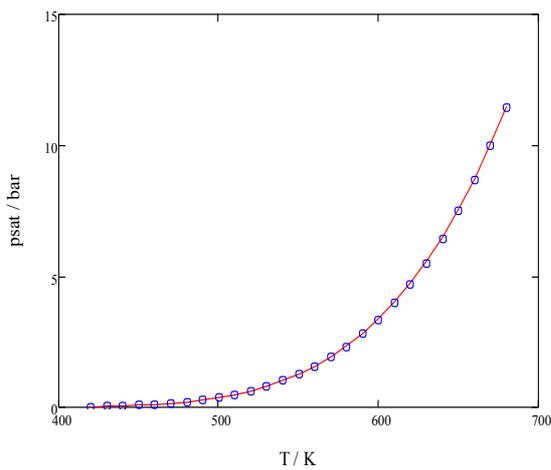


Figura 6.2 Variación de los parámetros a_0 y b con respecto a la masa molar. Etil ésteres

A continuación se presentan las gráficas comparativas entre los datos experimentales y los cálculos obtenidos con la ecuación de estado CTS, utilizando los parámetros estimados y los reportados anteriormente.



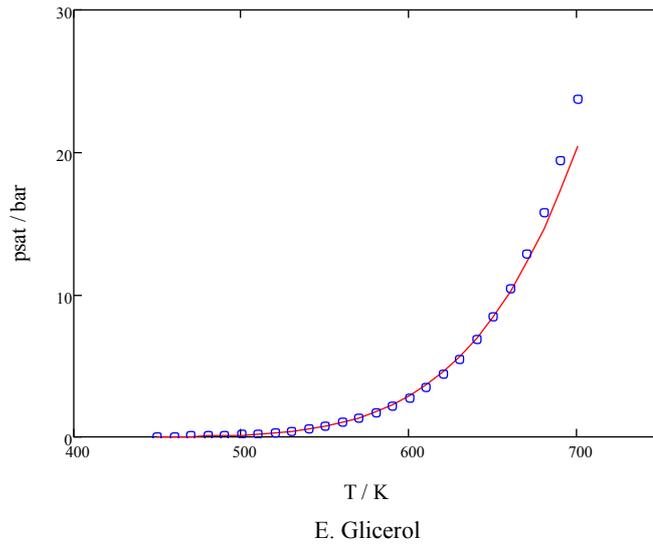
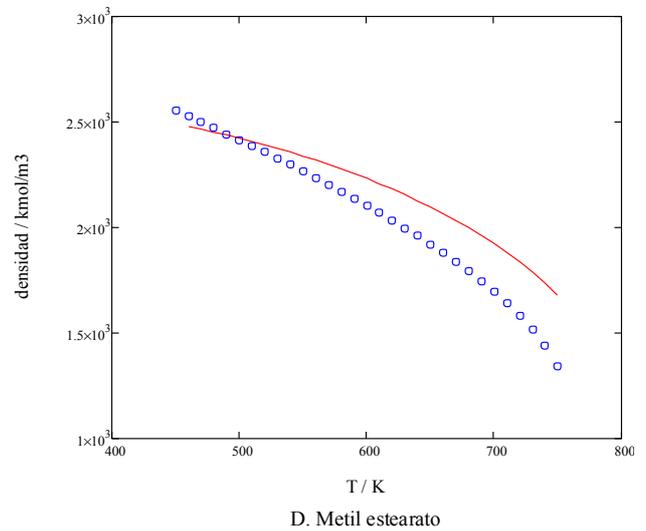
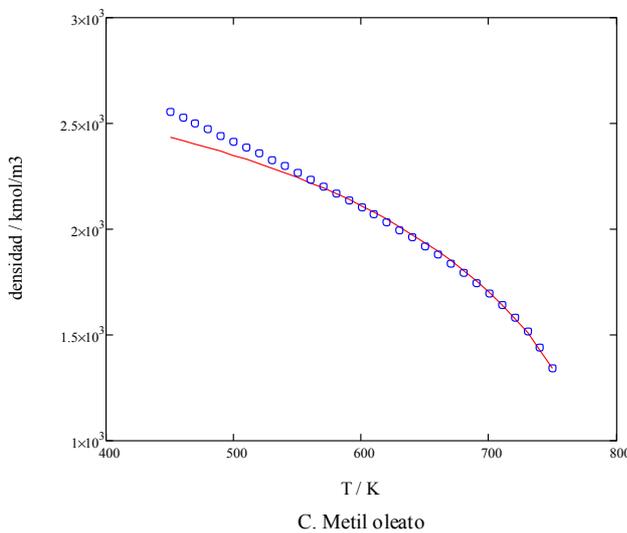
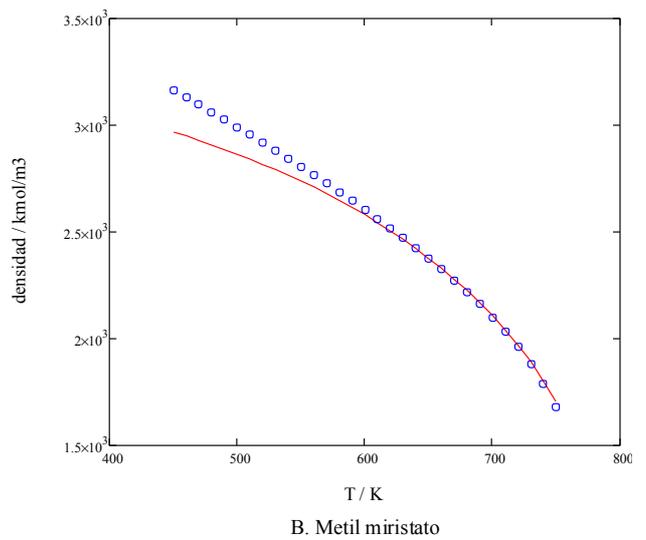
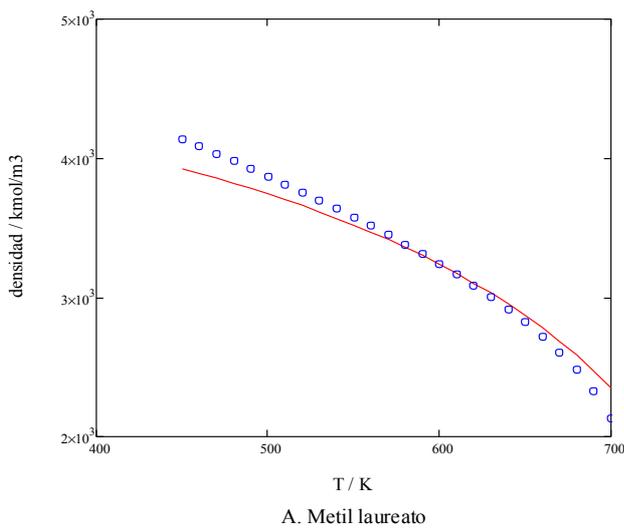


Figura 6.3 (A, B, C, D, E) Variación de la presión de saturación p_{sat} en función de la temperatura T . Puntos (\circ): datos experimentales. Línea continua (-): ecuación CTS



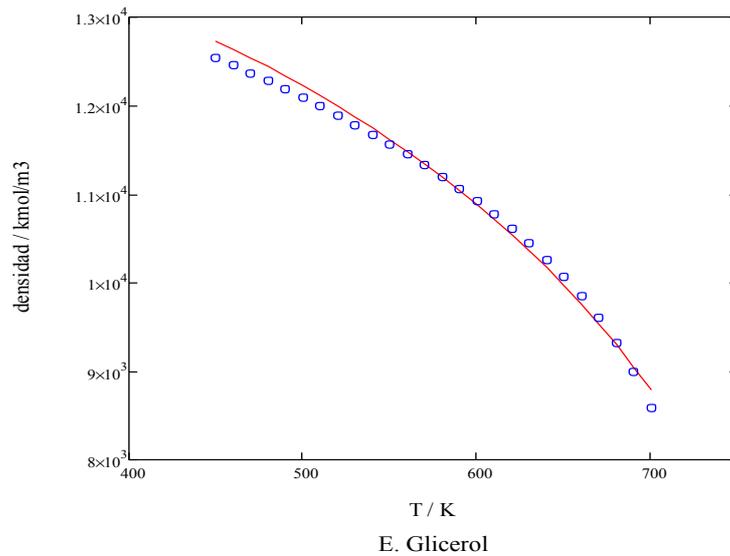


Figura 6.4 (A, B, C, D, E) Variación de la densidad de líquido saturado en función de la temperatura T. Puntos (◦): datos experimentales. Línea continua (-): ecuación CTS

Las figuras (6.3) y (6.4) nos dan una idea de la capacidad predictiva del modelo a utilizar posteriormente en sistemas multicomponente. La ecuación de estado CTS puede ser valorada por los las gráficas correspondientes al glicerol, y en la cual se observan resultados satisfactorios. La tabla (6.9) muestra el resultado de la función error después de ser minimizada, al estimar los parámetros reportados. Los valores son bajos, y en suma a las gráficas presentadas se concluye que los resultados son satisfactorios.

Tabla 6.9 Valor mínimo de la función objetivo

Sustancia	Error
Metil laureato	1.07×10^{-3}
Metil miristato	3.10×10^{-3}
Metil oleato	8.65×10^{-4}
Metil estearato	5.92×10^{-3}
Glicerol	3.00×10^{-3}

A continuación se muestran los resultados obtenidos al corroborar la correcta reproducción de datos experimentales, utilizando los parámetros reportados en trabajos anteriores.

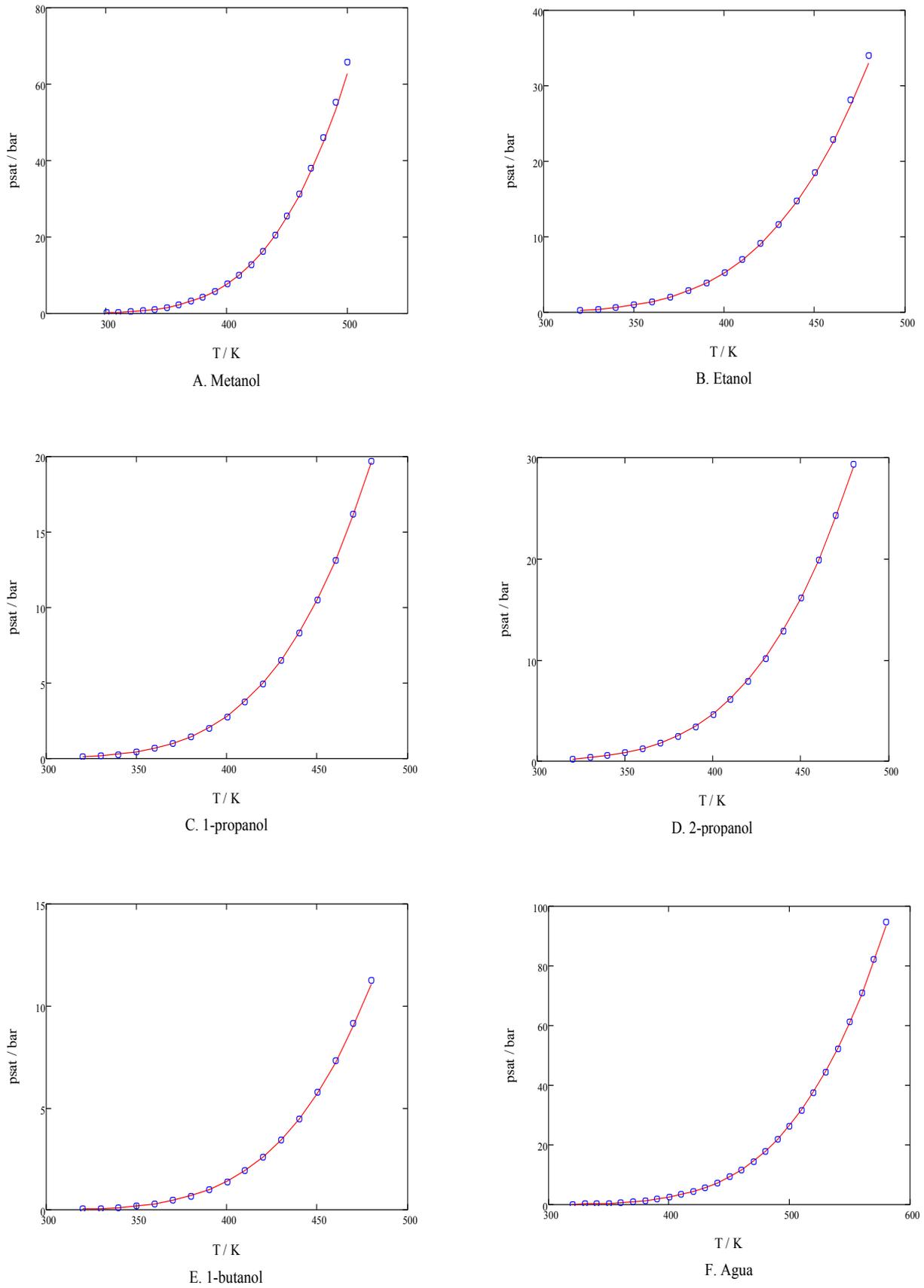


Figura 6.5 (A, B, C, D, E, F) Variación de la presión de saturación p_{sat} en función de la temperatura T . Puntos (\circ): datos experimentales. Línea continua (-): ecuación CTS

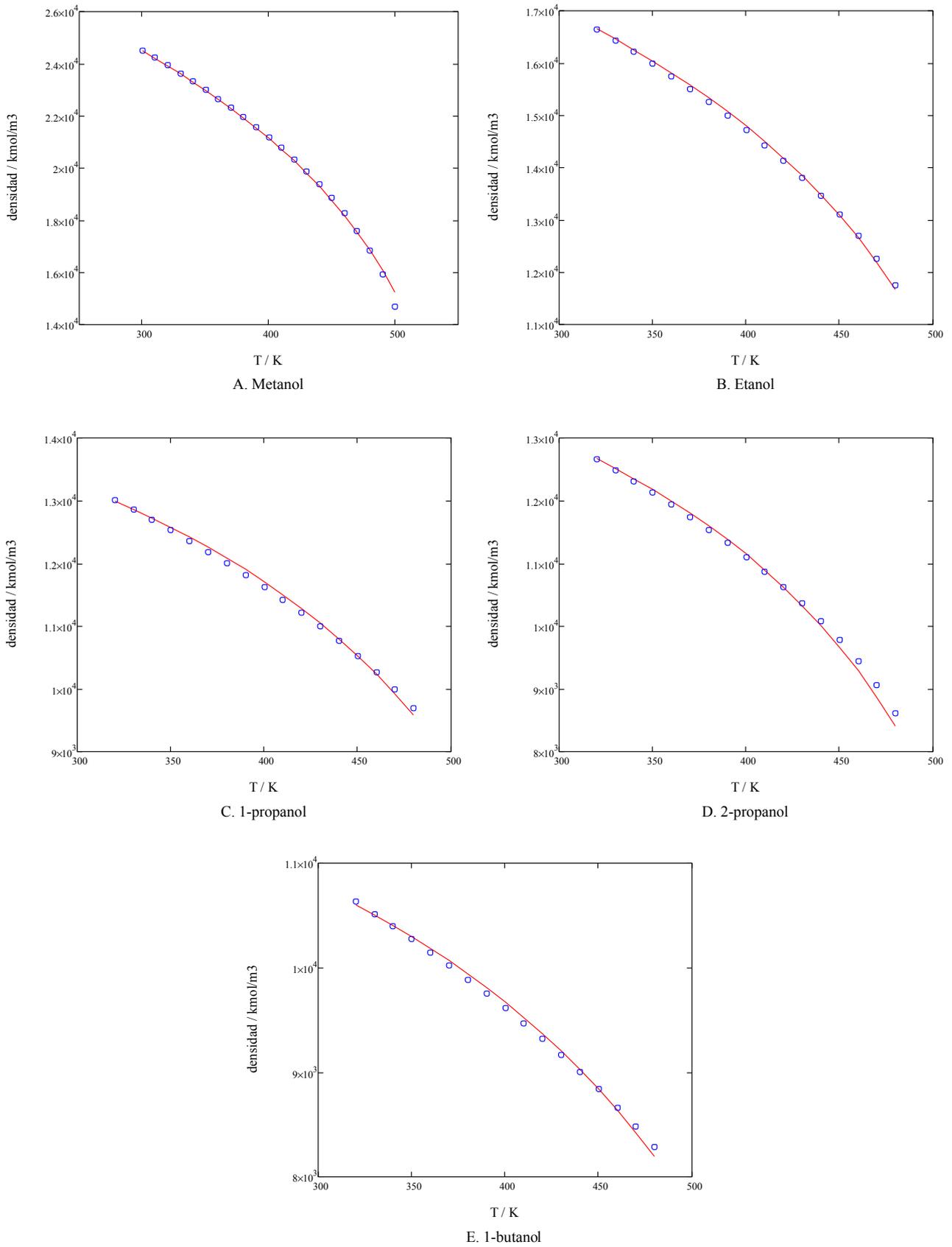


Figura 6.6 (A, B, C, D, E) Variación de la densidad de líquido saturado en función de la temperatura T. Puntos (\circ): datos experimentales. Línea continua (-): ecuación CTS

Los datos experimentales fueron reproducidos bajo el esquema 5P, lo que significa que se utilizaron cinco parámetros estimados para cada componente. La desviación absoluta promedio para los alcoholes y el agua, también reportadas, se presentan en la tabla 6.10.

Tabla 6.10 Desviaciones absolutas promedio reportadas⁽²⁸⁾

Sustancia	AAD p_{sat} , %	AAD ρ , %
Agua	0.24	0.52
Metanol	0.29	0.22
Etanol	0.22	0.11
1-propanol	0.08	0.13
2-propanol	0.05	0.18
1-butanol	0.08	0.25

Con el análisis presentado se ha demostrado la capacidad de la ecuación de estado CTS para reproducir adecuadamente la presión de saturación y la densidad molar de líquido saturado para diferentes componentes presentes en fabricación del biodiésel.

El apéndice B contiene como ejemplo una de las hojas de cálculo (PTC Mathcad 14) correspondiente a las sustancias puras

6.2 Mezclas. Parámetros de interacción binaria

Debido a las características estructurales de los componentes, es posible que se den tres diferentes tipos de combinaciones, de acuerdo a las interacciones en mezclas de dos componentes. El agua y los alcoholes pueden auto asociarse o asociarse de forma cruzada. Los ésteres no pueden auto asociarse, pero puede asociarse de forma cruzada en presencia de alcoholes o agua.

- Grupo 1: Las mezclas alcohol-alcohol y agua-alcohol presentan auto asociación y asociación cruzada. Se contemplaron los sistemas relacionados con el proceso de fabricación del biodiésel, que son los que involucran al glicerol y un segundo componente capaz de auto asociarse. Los sistemas metanol-agua y etanol-agua fueron analizados anteriormente, obteniendo resultados satisfactorios⁽⁴⁰⁾.
- Grupo 2: Un segundo tipo de mezcla es el formado por el sistema alcohol-éster. Se trabajó con mezclas alcohol - metil éster, y alcohol - etil éster. Las mezclas glicerol - éster no fueron consideradas debido a la falta de información experimental.
- Grupo 3: Las mezclas formadas por dos ésteres no fueron contempladas en el presente trabajo, pues no representan un sistema de interés al no necesitar términos para describir el fenómeno de asociación.

Para el cálculo del equilibrio líquido-vapor, se trabajó con los siguientes sistemas, incluidos en los dos últimos grupos de los tres señalados:

- Mezclas Glicerol - Agua
- Mezclas Alcohol - Glicerol:
 - Metanol - Glicerol
 - Etanol - Glicerol
 - 1-propanol - Glicerol
 - 2-propanol - Glicerol
 - 1-butanol - Glicerol

- Mezclas Alcohol - Alquil éster:
 - Metanol - Metil laureato
 - Metanol - Metil miristato
 - Metanol - Metil oleato
 - Etanol - Metil laureato
 - Etanol - Metil miristato
 - Etanol - Metil oleato
 - Etanol - Etil laureato
 - Etanol - Etil miristato
 - Etanol - Etil palmitato
 - Etanol - Etil estearato

En esta etapa, los cálculos se realizaron a partir de los parámetros de las sustancias puras, haciendo uso de reglas de mezclado. Los resultados se compararon con datos experimentales para minimizar la diferencia utilizando métodos numéricos, modificando solamente los parámetros de interacción binaria k_o y k_1 , incluidos en los parámetros a_{ij} (Ecuación 4.13) y E_{ij} (Ecuación 5.25), respectivamente. Las reglas de mezclado para b_{ij} (Ecuación 4.14) y v_{ij} (Ecuación 5.24) no se corrigen por medio de parámetros de interacción. La función objetivo a minimizar para obtener los parámetros de interacción binaria es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 error(k_o, k_1) = & \sum_k \sum_m \left[\frac{p_k^{CTS}(T_m) - p_k^{\text{exp}}(T_m)}{p_k^{\text{exp}}(T_m)} \right] \\
 & + \sum_k \sum_m \left[\frac{T_k^{CTS}(p_m) - T_k^{\text{exp}}(p_m)}{T_k^{\text{exp}}(p_m)} \right] + \sum_k \sum_m [y_k^{CTS}(T_m) - y_k^{\text{exp}}(T_m)] \quad (6.3)
 \end{aligned}$$

Donde p_k es la presión de burbuja o de rocío a una temperatura constante T_m , T_k es la temperatura de burbuja o rocío, a una presión constante p_m , y_k es la composición de burbuja a la temperatura T_m . El superíndice “CTS” indica que los datos se calculan por medio de la ecuación de estado, y el superíndice “exp” hace referencia a los datos experimentales.

El biodiésel como producto final, es una mezcla de ésteres alquílicos, con presencia mínima de impurezas, cuya concentración está limitada por la respectiva normatividad, como la indicada en las tablas 1.1 y 1.2. La tabla 1.3 contiene algunas características no

deseadas en el biodiésel, que pueden ser consecuencia de las propias características de la materia prima, otras pueden mejorarse, e incluso eliminarse, con el diseño del proceso y sus condiciones adecuadas de operación, como sucede con la presencia de impurezas como el glicerol, alcoholes y agua.

6.2.1 Análisis de resultados: Mezclas Éster - Alcohol

Los alcoholes tienen la capacidad de asociarse debido a los grupo OH. Los ésteres que conforman el biodiésel no pueden asociarse por causa de su estructura, con algunas excepciones como el metil ricinoleato, que también presenta un grupo OH. Al entrar en contacto ésteres y alcoholes, el fenómeno de asociación puede presentarse de forma cruzada por la interacción del grupo carboxilo con el grupo -OH. La ecuación de estado CTS debe contener los parámetros a_{ij} (considerando c_1 y c_2), b_{ij} , v_{ij} y E_{ij} referentes a la mezcla, al ser utilizada para describir estos sistemas. Las ecuaciones (5.24) y (5.25) no pueden ser utilizadas para determinar los parámetros de asociación de la mezcla, pues:

$$v_{11} = 0, E_{11} = 0 \quad (6.4a)$$

$$v_{22} \neq 0, E_{22} \neq 0 \quad (6.4b)$$

$$v_{12} \neq 0, E_{12} \neq 0 \quad (6.4c)$$

Tomando como base las ecuaciones (5.24) y (5.25), se propusieron modificaciones a las reglas de mezclado para este tipo de sistemas. En el caso del volumen, se consideró que el volumen de asociación de la mezcla es igual al único volumen de asociación conocido, el del componente capaz de auto asociarse. Esta aproximación evita la necesidad de nuevos parámetros de ajuste.

$$v_{12} = v_2 \quad (6.5)$$

El parámetro energético de la mezcla no puede obtenerse por medio del promedio aritmético. La opción considerada es una corrección de la energía del componente que puede auto asociarse, haciendo uso de un parámetro de interacción k_1 , referente a la diferencia de energía entre la asociación de los diferentes grupos.

$$E_{12} = (1 - k_1)E_2 \quad (6.6)$$

Las correcciones introducidas para este tipo de sistemas conservan la sencillez de las reglas de mezclado indicadas anteriormente.

Tabla 6.11 Reglas de mezclado para los sistemas Éster - Alcohol

Reglas de mezclado	Ecuación
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	4.15
$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j)$	4.16
$v_{12} = v_2$	6.5
$E_{12} = (1 - k_1)E_2$	6.6

Como se hizo anteriormente, en el caso de los componentes puros, los resultados obtenidos con la ecuación de estado CTS fueron comparados con datos experimentales. Debido al creciente interés en la alternativa que el biodiésel representa como combustible, la cantidad de datos experimentales disponible está experimentando un rápido aumento.

6.2.1.1 Mezclas Éster - Metanol

Los parámetros de interacción binaria para estos sistemas se muestran en la Tabla 6.12, como resultado de minimizar la ecuación (6.3).

Tabla 6.12 Parámetros de interacción binaria, Metanol - Metil ésteres

Sistema	k_0	k_1	Error
Metanol - Metil laureato	-0.042875	0.178980	0.000927511
Metanol - Metil miristato	-0.044754	0.109452	0.0014784665
Metanol - Metil oleato	-0.069972	0.088015	0.0006090699

Se tomaron datos experimentales de presión de burbuja y temperatura de burbuja reportados en la bibliografía⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾. El ajuste se realizó para temperaturas moderadas y para temperaturas cercanas e incluso superiores a la temperatura crítica del metanol. Varias series de datos a diferentes condiciones fueron consideradas en una misma función error, dependiendo de la cantidad de datos disponibles.

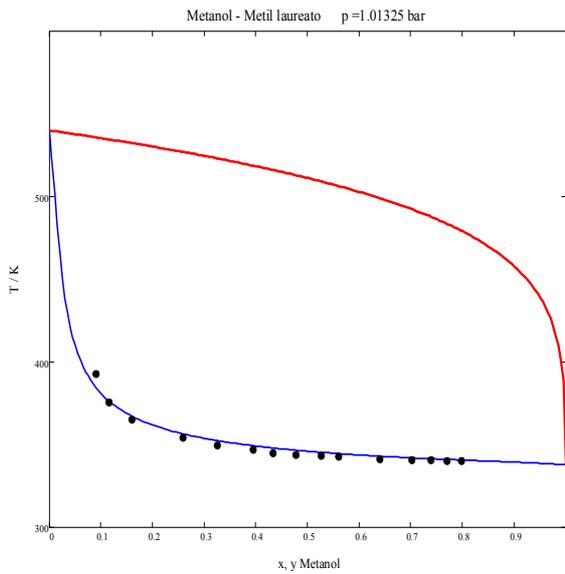


Figura 6.7 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Metanol - Metil laureato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

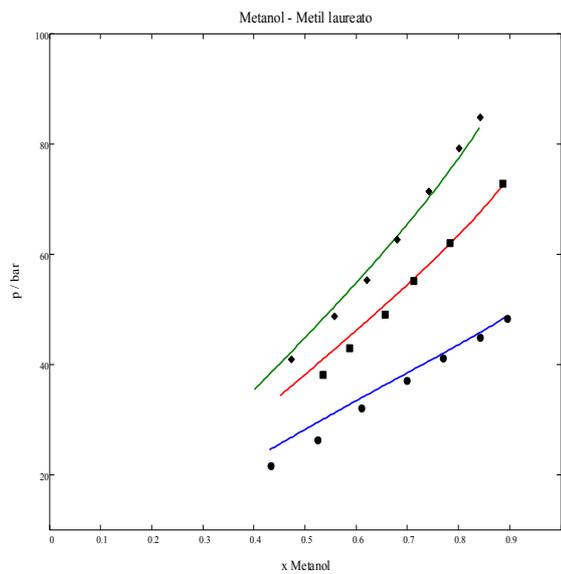


Figura 6.8 Presiones de burbuja @ 493K (—) 523K (—) y 543K (—). mezcla Metanol - Metil laureato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

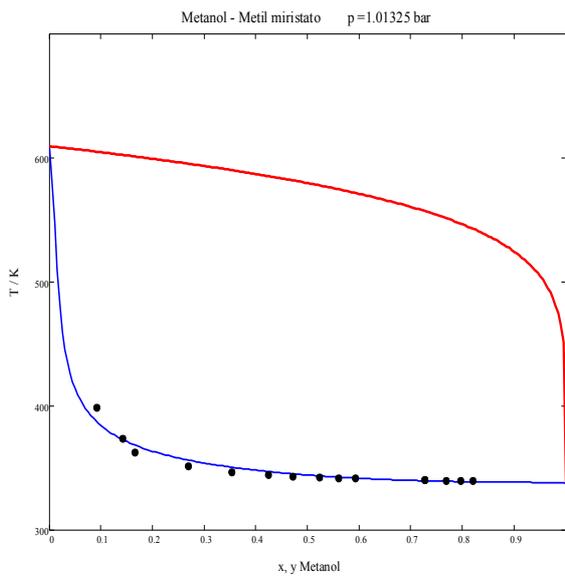


Figura 6.9 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Metanol - Metil miristato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

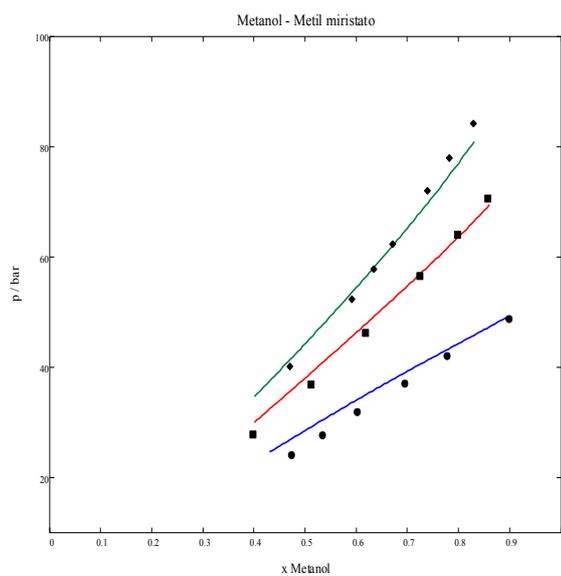


Figura 6.10 Presiones de burbuja @ 493K (—) 523K (—) y 543K (—). mezcla Metanol - Metil miristato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

En el caso de las mezclas con etil laureato y etil miristato, los parámetros de interacción fueron obtenidos al representar de forma simultánea los datos experimentales a temperaturas, tanto inferiores como superiores, a la temperatura crítica del metanol. La disponibilidad de datos experimentales para este tipo de sistemas a temperaturas elevadas se ve beneficiada por el creciente interés en el proceso de fabricación del biodiésel utilizando alcoholes supercríticos. Dicho proceso evita la necesidad del uso de

catalizadores y beneficia al proceso con respecto a las etapas de purificación de los productos.

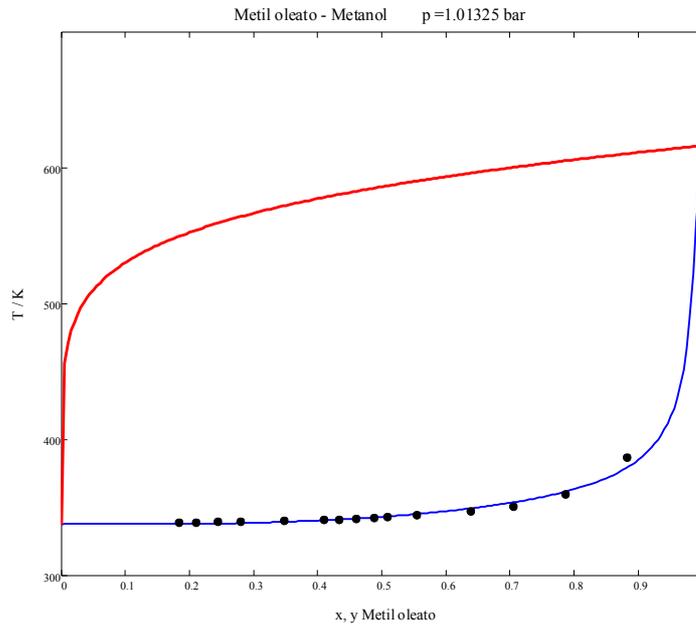


Figura 6.11 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Metil oleato - Metanol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

Las envolventes de fase y el error calculado demuestra la capacidad de la ecuación de estado CTS para representar correctamente los sistemas analizados, a pesar de la característica asociación que ocurre al coexistir ésteres con alcoholes. Las reglas de mezclado probaron dar buenos resultados, por lo que serán utilizadas posteriormente.

6.2.1.2 Mezclas Etanol – Metil ésteres

Al igual que en el caso de las mezclas con metanol, los cálculos se realizaron con parámetros estimados para ambos componentes de cada sistema binario, como sustancias puras. También se encontraron datos disponibles en la literatura para tres diferentes sistemas etanol - metil éster⁽⁴²⁾, a temperaturas inferiores a la temperatura crítica del etanol.

Como era esperado, por la similitud en las estructuras de los alcoholes, los resultados obtenidos al emplear la ecuación de estado CTS son similares a los obtenidos en los sistemas que incluyen al metanol.

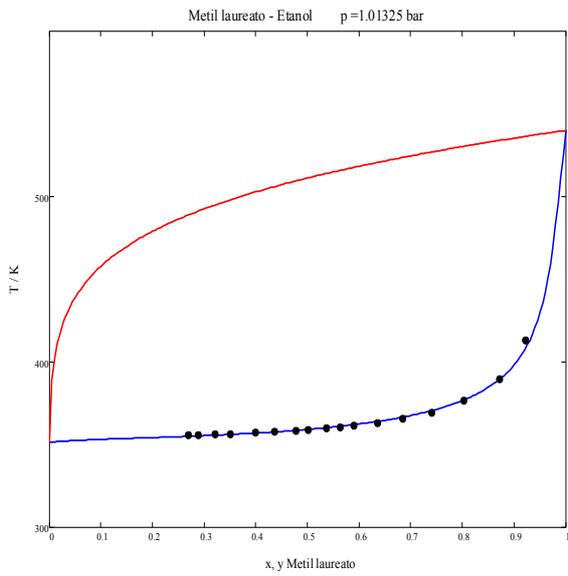


Figura 6.12 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Metil laureato - Etanol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

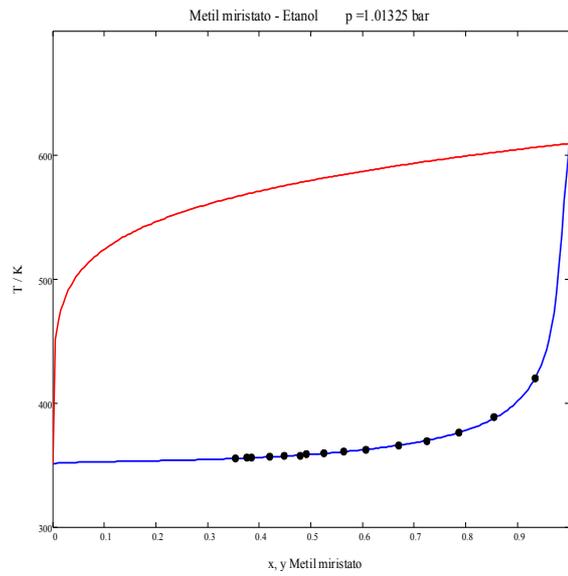


Figura 6.13 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Metil miristato - Etanol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

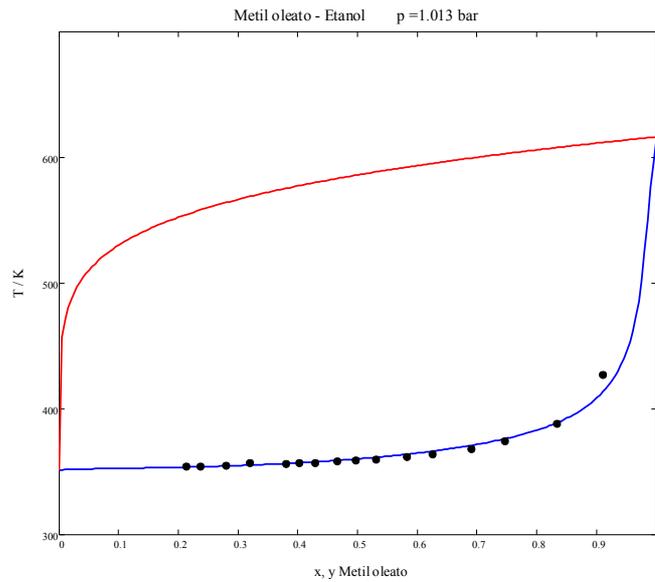


Figura 6.14 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Metil oleato - Etanol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

Tabla 6.13 Parámetros de interacción binaria, Etanol - Metil ésteres

Sistema	k_0	k_1	Error
Etanol - Metil laureato	0.010336	0.159700	0.0001662982
Etanol - Metil miristato	-0.007714	0.115429	0.0000167675
Etanol - Metil oleato	-0.031883	0.071993	0.0013445046

6.2.1.3 Mezclas Etanol – Etil ésteres

Este caso difiere de los anteriores en la procedencia de los tres parámetros de los ésteres puros, pues se calcularon aplicando el principio de estados correspondientes para la ecuación de estado SRK. La información reportada de temperatura crítica, presión crítica, y factor acéntrico se utilizó para calcular dichos parámetros del etil laureato (C14:0) y etil miristato (C16:0), en ausencia de información experimental referente a la presión de vapor y a la densidad del líquido saturado. Debido a la baja interacción entre los etil ésteres puros, y a su estructura, podemos asumir que la ecuación SRK en su forma original es capaz de predecir propiedades como la presión de saturación.

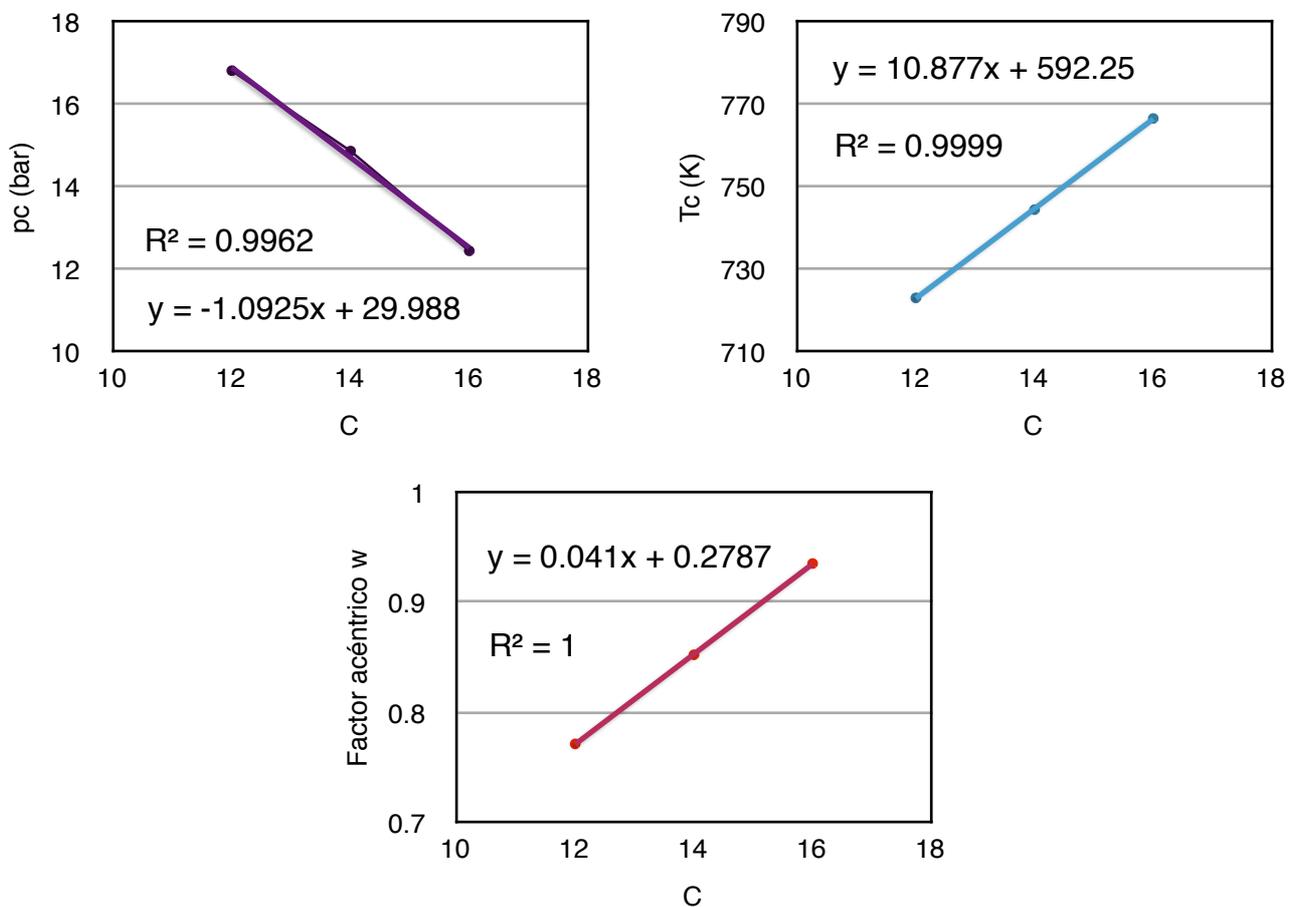


Figura 6.15 Tendencia de las propiedades de los etil ésteres de cadena lineal

Se encontraron datos del sistema etanol - etil estearato⁽⁴⁴⁾, sin embargo, no se tienen disponibles datos experimentales del éster, ni las propiedades críticas para aplicar el principio de estados correspondientes con la ecuación SRK. Para determinar los parámetros del etil estearato (C18:0) puro se tomó como base la tendencia lineal de la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico de los ésteres de cadena lineal C12:0, C14:0 y C16:0, datos reportados en la Tabla 6.4.

Las propiedades del etil estearato, también reportadas en la Tabla 6.4, se obtuvieron aplicando las ecuaciones de la línea de tendencia, presentes en cada gráfico.

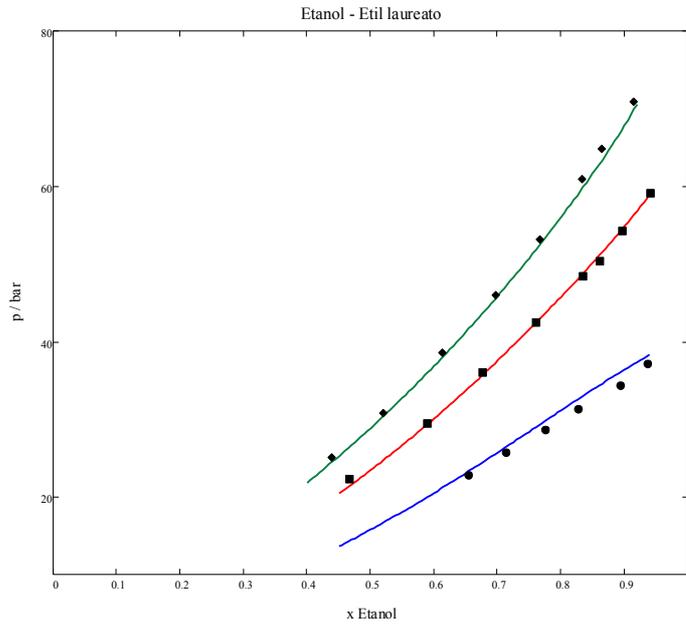


Figura 6.16 Presiones de burbuja @ 493K (—), 523K (—), 543K (—). Mezcla Etanol - Etil laureato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

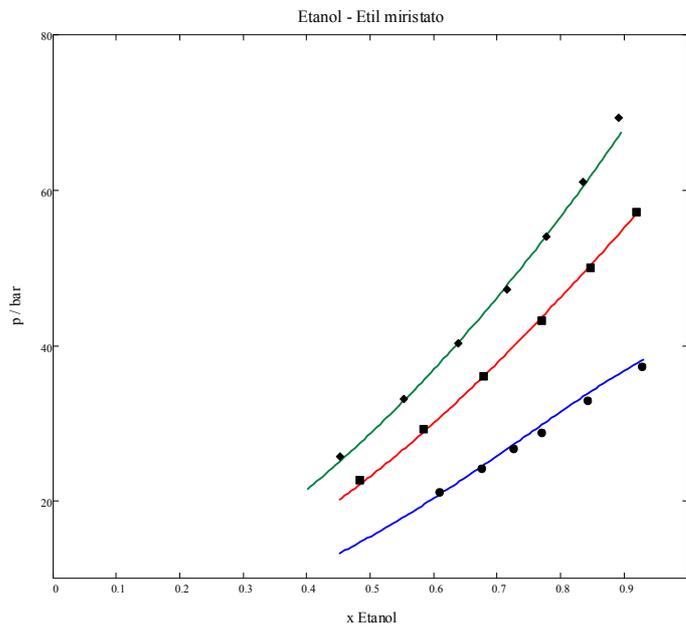


Figura 6.17 Presiones de burbuja @ 493K (—), 523K (—), 543K (—). Mezcla Etanol - Etil miristato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

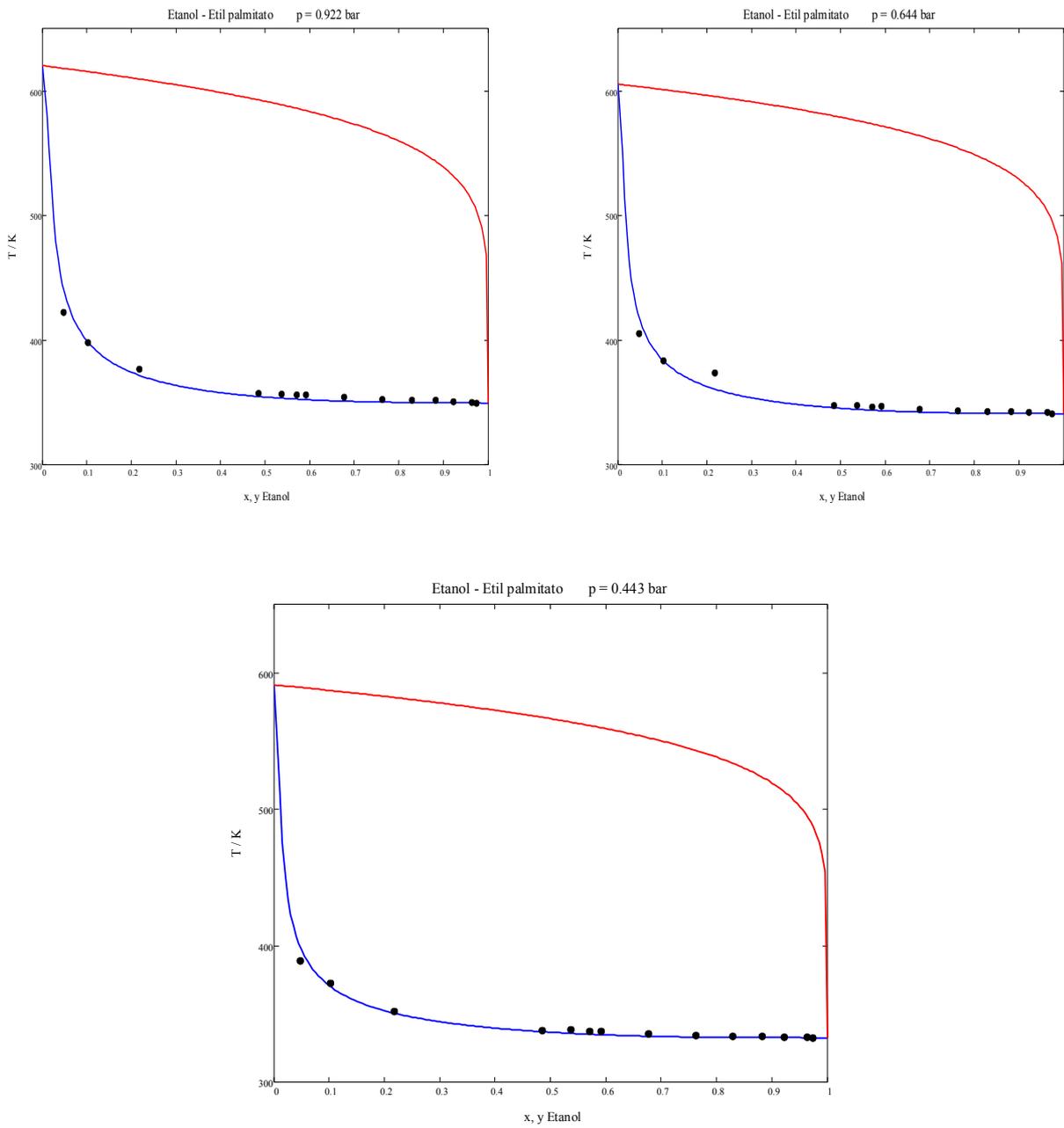


Figura 6.18 Presiones de burbuja @ 493K (—), 523K (—), 543K (—). Mezcla Etanol - Etil palmitato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

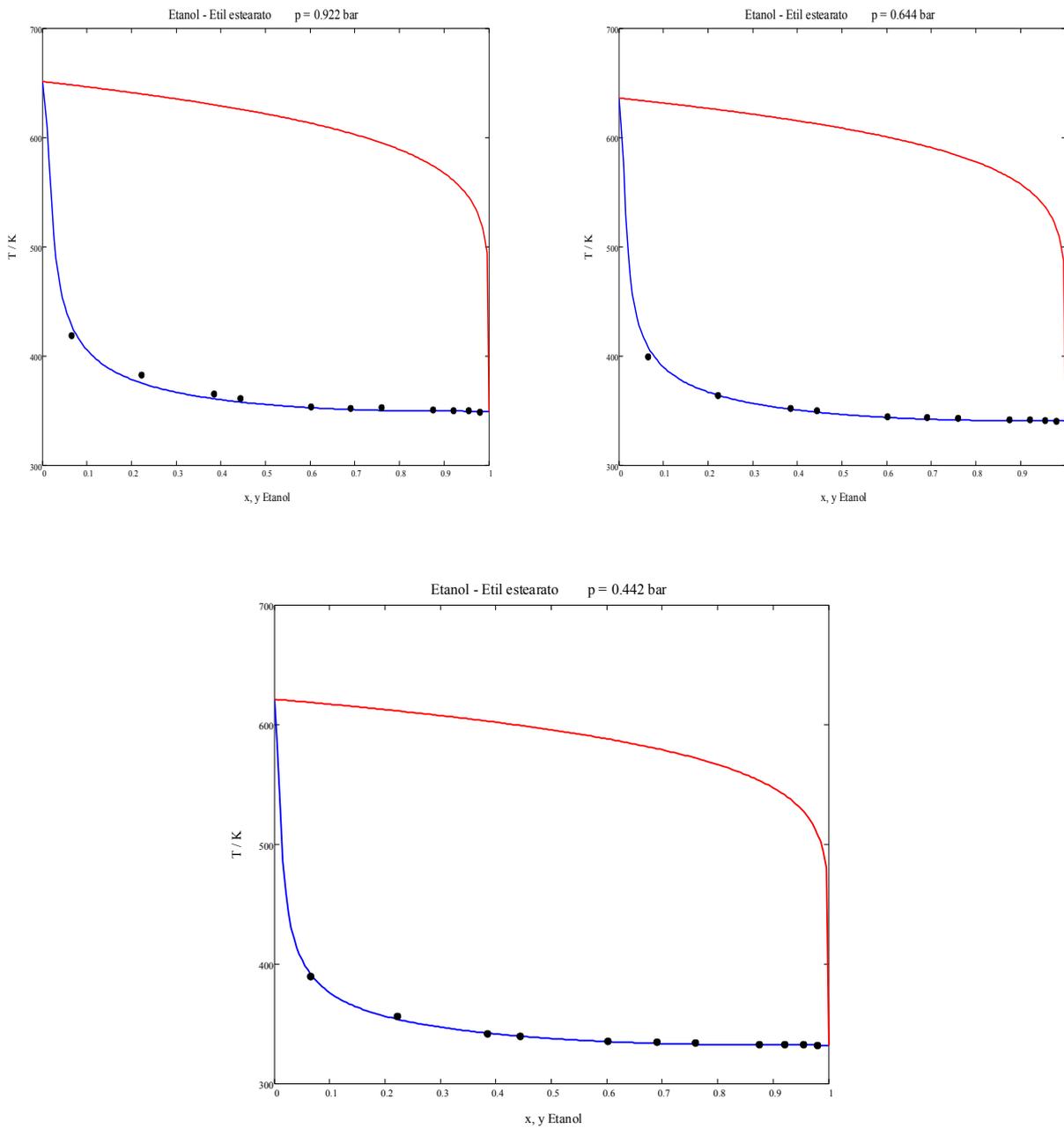


Figura 6.19 Presiones de burbuja @ 493K (—), 523K (—), 543K (—). Mezcla Etanol - Etil estearato. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

Tabla 6.14 Parámetros de interacción binaria, Etanol - Etil ésteres

Sistema	k_0	k_1	Error
Etanol - Etil laureato	0.103841	-0.2511675	0.0130886611
Etanol - Etil miristato	0.134822	-0.310349	0.0066512851
Etanol - Etil palmitato	-0.053756	0.104153	0.0061400205
Etanol - Etil estearato	-0.079392	0.058800	0.0016930188

Los resultados obtenidos son aceptables, con un porcentaje de error bajo. Queda en evidencia que es posible aplicar en conjunto las ecuaciones de estado SRK (para describir al componente de la mezcla que no tiene la capacidad de asociarse) y CTS cuando los datos experimentales sean escasos. Incluso para el par etanol - etil estearato se obtuvieron buenos resultados, con parámetros de interacción cercanos a cero. En los casos de los sistemas etanol - etil laureato y etanol - etil miristato, se representaron datos experimentales a temperaturas superiores a la crítica del etanol⁽⁴⁵⁾.

6.2.2 Análisis de resultados: Mezclas Alcohol – Glicerol

Después de llevarse a cabo la reacción de transesterificación en el proceso de fabricación del biodiésel, se obtienen como productos de interés los ésteres de metilo, y como subproducto el glicerol. El alcohol, suministrado inicialmente en exceso, se distribuye en las dos fases inmiscibles. Anteriormente se analizó el equilibrio líquido vapor en sistemas alcohol - éster, pues resulta indispensable al diseñar el proceso de purificación del producto principal de la reacción. Sin embargo, la purificación del glicerol es también de vital importancia para el proceso, pues adquiere también un valor agregado, y el alcohol recuperado se recircula para ser reutilizado en la reacción.

Ya se ha mencionado que el metanol es el alcohol más utilizado por su disponibilidad y bajo costo. En algunas regiones, es el etanol el alcohol que se ve beneficiado en estos aspectos, sin embargo pueden ser utilizados alcoholes superiores en peso como el 1-propanol o el 1-butanol.

Los sistemas binarios estudiados en esta sección están constituidos por un alcohol y un triol, ambos con la capacidad de asociarse como sustancias puras y de forma cruzada por la presencia de grupos OH. El equilibrio líquido - vapor fue descrito cuantitativamente empleando la ecuación de estado CTS con cinco parámetros para cada componente, incluidos en las tablas 6.6 y 6.7. Las reglas de mezclado utilizadas fueron tomadas de la bibliografía⁽⁴⁰⁾, pues fueron empleadas de forma satisfactoria en sistemas alcohol - alcohol, y en otros en los que se presenta la asociación cruzada. Para juzgar la capacidad de la ecuación de estado CTS, se tomaron todos los datos disponibles publicados hasta el momento referentes a los sistemas binarios alcohol - glicerol⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾, los cuales incluyen sistemas a temperaturas inferiores y superiores a la temperatura crítica, en los casos del metanol y etanol.

Tabla 6.15 Reglas de mezclado para sistemas Éster - Alcohol y Éster - Agua

Reglas de mezclado	Ecuación
$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_0)$	4.13
$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j)$	4.14
$v_{12} = \min(v_1, v_2)$	5.24
$E_{12} = \frac{E_1 + E_2}{2} (1 - k_1)$	5.25

Los parámetros de interacción binaria para estos sistemas se muestran en la Tabla 6.16, como resultado de minimizar la ecuación (6.3).

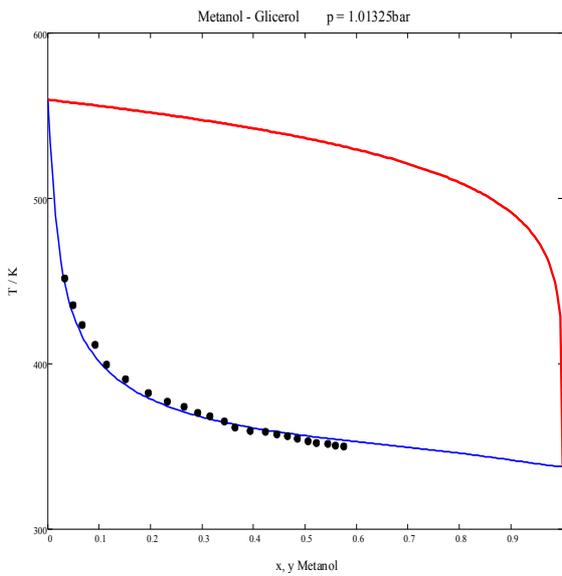


Figura 6.20 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Metanol - Glicerol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

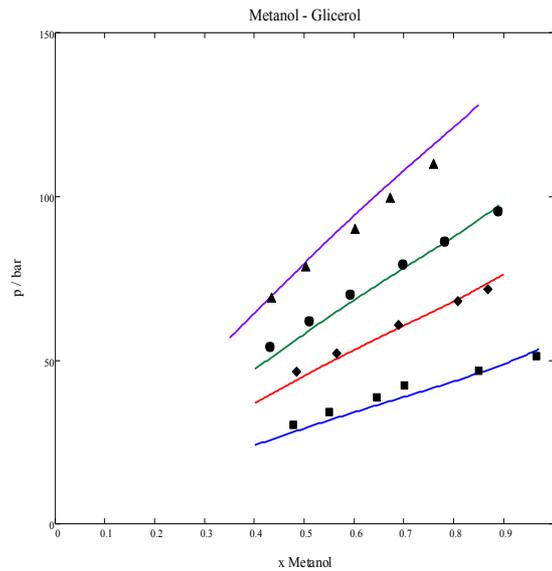


Figura 6.21 Presiones de burbuja @ 493K (—) 523K (—), 543K (—) y 573K (—). mezcla Metanol - Glicerol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

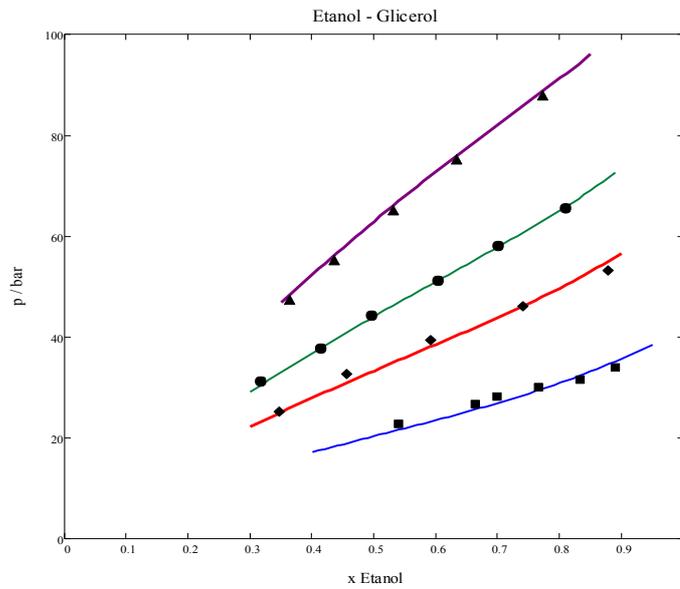


Figura 6.22 Presiones de burbuja @ 493K (—), 523K (—), 543K (—) y 573K (—). Mezcla Etanol - Glicerol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

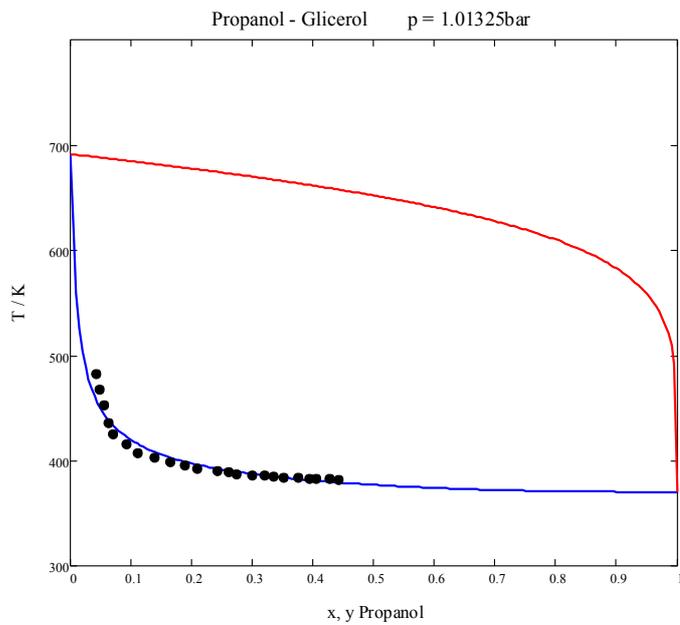


Figura 6.23 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Propanol - Glicerol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

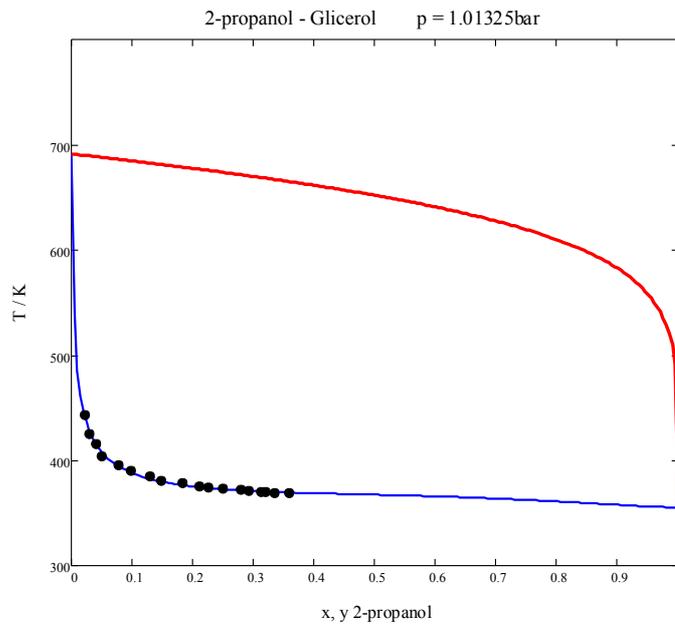


Figura 6.24 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla 2-propanol - Glicerol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

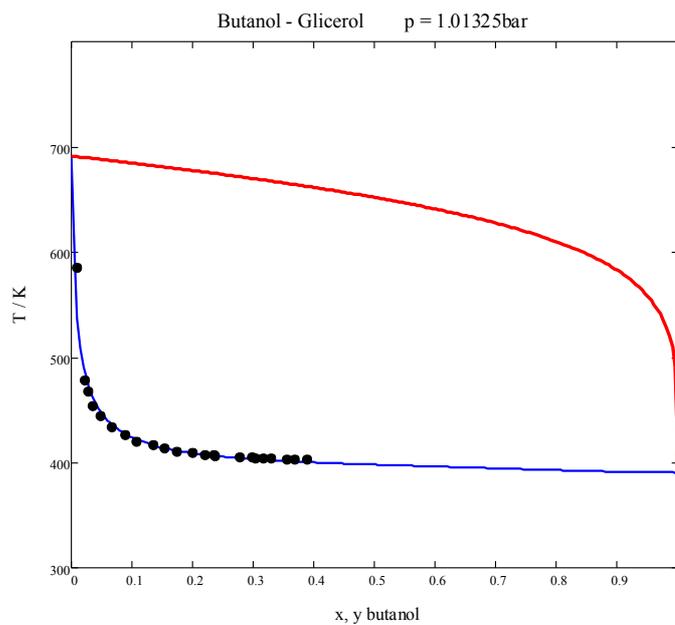


Figura 6.25 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Butanol - Glicerol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

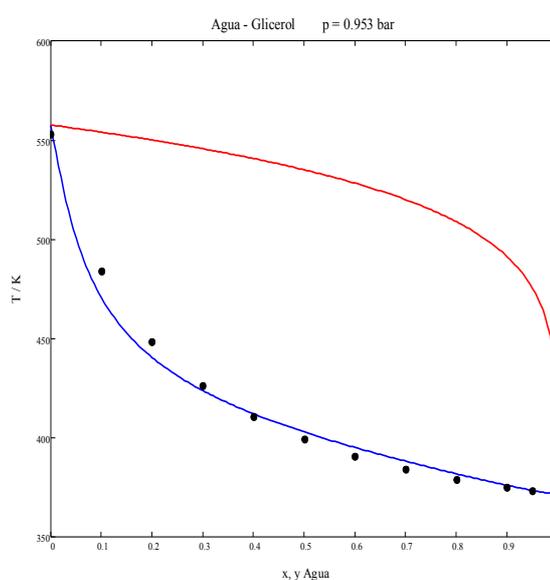
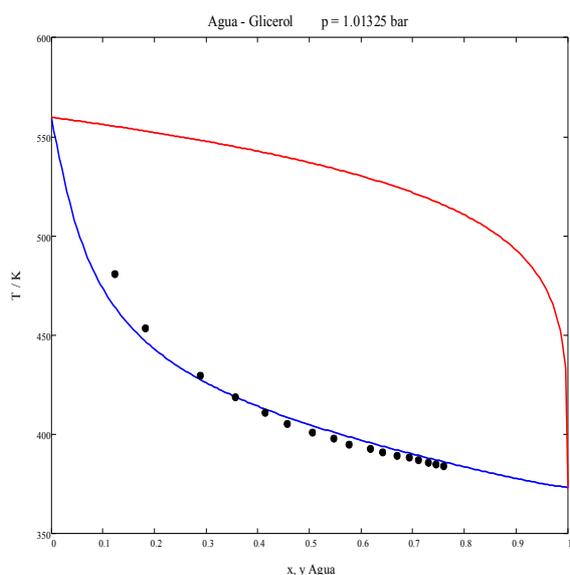
Las envolventes de fase y el error calculado demuestra la capacidad de la ecuación de estado CTS para representar correctamente los sistemas analizados, lo que era esperado pues ya se habían representado sistemas alcohol - alcohol, sin importar que el glicerol cuente con tres grupos -OH.

Tabla 6.16 Parámetros de interacción binaria, Alcohol - Glicerol

Sistema	k_0	k_1	Error
Metanol - Glicerol	0.083492	-0.213704	0.0446384
Etanol - Glicerol	0.093486	-0.299297	0.0156742
1-propanol - Glicerol	-0.149623	0.253405	0.0058370
2-propanol - Glicerol	0.045983	-0.210859	0.0002879
1-butanol - Glicerol	0.010364	-0.162599	0.0048290

6.2.3 Análisis de resultados: Mezclas Agua – Glicerol

En el proceso de producción del biodiésel, el agua es una impureza, presente en concentraciones muy bajas en las materias primas. El agua también se utiliza para introducir un ácido que neutralice el hidróxido de sodio remanente después de la reacción de transesterificación. Una parte muy pequeña de agua se disuelve en la fase orgánica, pues son inmiscibles. La mayor parte del volumen se disuelve en el glicerol, y representa una impureza que debe ser eliminada durante la purificación. Datos experimentales del equilibrio líquido vapor de éste sistema fueron reportados por Oliveira *et al.*⁽⁴⁴⁾ para ser representados por la ecuación de estado CPA. En las conclusiones reportan complicaciones en la estimación de los parámetros de interacción binaria, al obtener valores superiores a la unidad, lo que no sucedió al emplear la ecuación CTS.



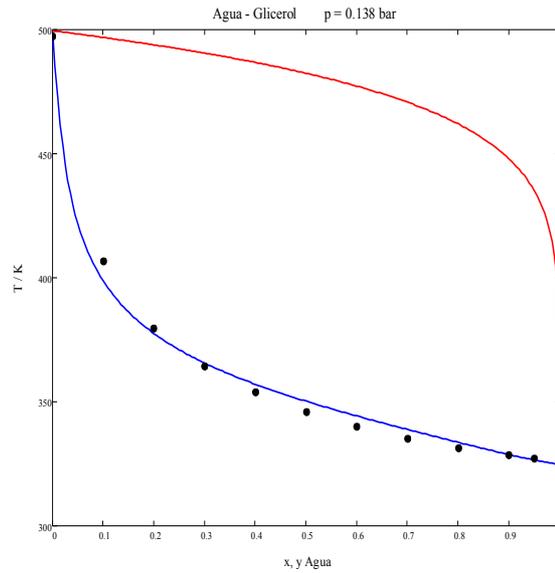


Figura 6.26 Temperaturas de burbuja (—) y rocío (—) de la mezcla Agua - Glicerol. Puntos (●): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

Tabla 6.16 Parámetros de interacción binaria, Agua - Glicerol

Sistema	k_0	k_1	Error
Agua - Glicerol	-0.055161	-0.029397	0.0047191658

El apéndice C contiene como ejemplo una de las hojas de cálculo (PTC Mathcad 14) correspondiente a las mezclas binarias.

6.3 Sistemas ternarios

Al realizar cálculos de sistemas de más de dos componentes los resultados son totalmente predictivos, sin realizar ajustes como en las etapas anteriores con uno o dos componentes. En estos casos, la ecuación de estado CTS toma como base los parámetros estimados para sustancias puras y los parámetros de interacción binaria estimados para las mezclas de dos componentes.

Los datos experimentales disponibles permitieron la estimación de datos referentes al equilibrio líquido vapor del sistema etanol - agua - glicerol, un sistema no ideal por la asociación que se da entre cada uno de sus componentes, al interactuar dos alcoholes y agua, que son los componentes que conforman, casi en su totalidad, la fase acuosa posterior a la reacción de transesterificación. Curiosamente, estos datos fueron obtenidos de estudios interesados en ese sistema por su posible aplicación en la etapa de destilación extractiva en el proceso de fabricación del bioetanol.

Pla-Franco *et al.*⁽⁴⁸⁾ reportaron datos de temperatura de burbuja para el sistema etanol - agua - glicerol, en los que se midió la composición del líquido y de la burbuja. Los cálculos referentes al ELV de sistemas multicomponente pueden ser realizados aplicando las ecuaciones (3.16) a (3.22).

Tabla 6.17 Matriz de parámetros de interacción binaria k_0

	Etanol	Agua	Glicerol
Etanol	0	-0.208	0.093486
Agua	-0.208	0	-0.055161
Glicerol	0.093486	-0.055161	0

Tabla 6.18 Matriz de parámetros de interacción binaria k_1

	Etanol	Agua	Glicerol
Etanol	0	0	-0.299297
Agua	0	0	-0.029397
Glicerol	-0.299297	-0.029397	0

6.3.1 Análisis de resultados. Mezcla Etanol - Agua - Glicerol

En esta fase el análisis también se realizó por medio de gráficos comparativos entre cálculos y datos experimentales, y de la desviación absoluta promedio.

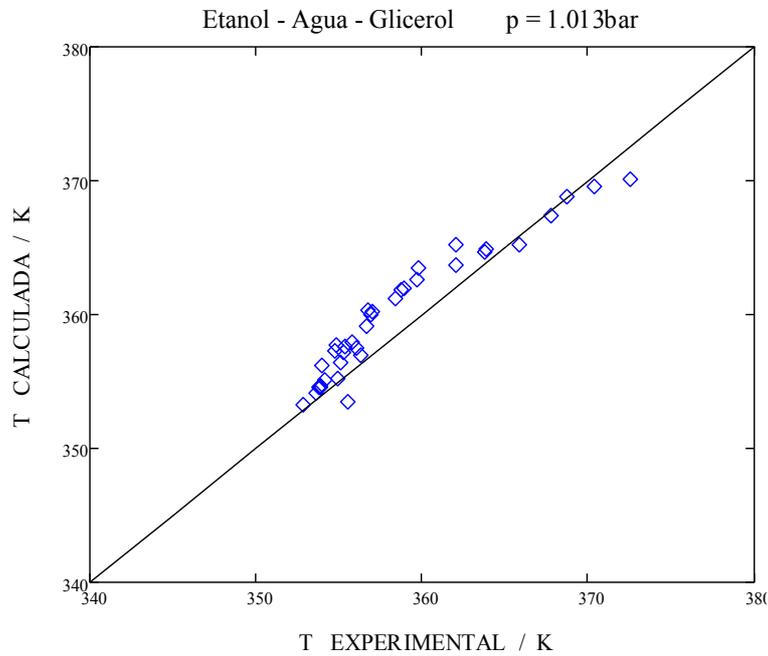


Figura 6.27 Temperaturas de burbuja experimental: $T_b \text{ exp.}$ vs temperatura de burbuja calculada con la ecuación de estado CTS $T_b \text{ calc.}$ (\diamond). Línea continua: línea hipotética $T_b \text{ exp.} = T_b \text{ calc.}$

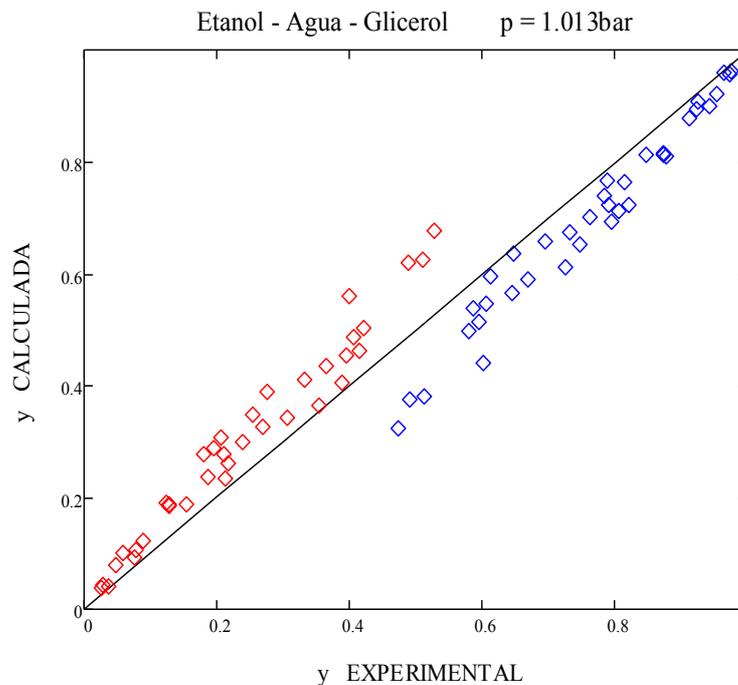


Figura 6.28 Composición de la burbuja experimental vs composición de la burbuja calculada y_1 (\diamond), y_2 (\diamond), de la mezcla Metanol - Glicerol. Puntos (\bullet): datos experimentales. Línea continua: ecuación CTS

Las figuras 6.25 y 6.26 muestran los gráficos comparativos entre datos experimentales y datos calculados por la ecuación CTS. Ambos incluyen una línea de referencia con pendiente $m = 1$ para dar una idea de la desviación de los cálculos con respecto al resultado esperado.

Tabla 6.9 Desviación absoluta promedio

Variable	AAD
Temperatura de burbuja (K)	1.92
Composición	0.062

La temperatura de burbuja calculada tiene en promedio una desviación baja, poco mayor a 1K. En el caso de la composición, en general, también se obtuvieron buenos resultados. El gráfico muestra que la desviación aumenta conforme aumenta también la composición de agua en la burbuja (la fracción de glicerol es nula, lo que es comprensible por la diferencia en la temperatura de ebullición como sustancias puras).

El apéndice D contiene como ejemplo la hoja de cálculo (PTC Mathcad 14) correspondiente a la mezcla de tres componentes representada.

Capítulo 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos en el capítulo 6 se puede concluir lo siguiente:

- La ecuación CTS es capaz de describir de forma cualitativa y cuantitativa las propiedades termodinámicas de las sustancias puras presentes en el proceso de producción del biodiésel: alcoholes, glicerol y agua. Los 5 parámetros de la ecuación fueron ajustados con resultados satisfactorios.
- La ecuación CTS es capaz de describir el ELV de las mezclas binarias presentes en el proceso de producción del biodiésel. Cuando los dos componentes tengan la capacidad de auto asociarse se deben emplear dos parámetros de interacción binaria en las reglas de mezclado del parámetro a y E . Si los dos componentes se asocian de forma cruzada, pero solo uno se auto asocia, las reglas de mezclado deben ser modificadas. En el presente trabajo se utilizó el parámetro v_{ij} sin modificaciones, corrigiendo el parámetro E_{ij} con un segundo parámetro de interacción binaria.
- Es posible usar en un mismo sistema parámetros estimados para la ecuación CTS y parámetros calculados de la ecuación SRK para un segundo componente.
- La ecuación CTS describe el VLE de forma acertada para las mezclas ternarias, las desviaciones calculadas no son significativas.

Para mejorar los resultados obtenidos en este trabajo, verificar la generalidad en cuanto a la aplicación de la ecuación CTS se recomienda:

- Profundizar en el estudio de los parámetros de sustancias puras. Se pueden incluir propiedades adicionales como capacidades caloríficas o entalpías de vaporización.
- Ampliar la cantidad de datos experimentales de ELV especialmente para los sistemas éster-glicerol, ya que fue poca o nula la disponibilidad de datos.
- Los resultados obtenidos pueden ser utilizados en trabajos posteriores para analizar el equilibrio líquido - líquido (ELL) y el equilibrio líquido - líquido - vapor (ELLV) que se da entre la fase rica en glicerol y la fase rica en metil ésteres.
- Los resultados obtenidos pueden ser utilizados en trabajos posteriores para analizar la solubilidad de los metil ésteres en agua.

REFERENCIAS

- [1] U. S. Energy Information Administration (EIA). Recuperado el 17 de mayo del 2012 en [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf).
- [2] Sarin, A. (2012). *Biodiesel, production and properties*. (1ra ed.). UK: RSC Publishing.
- [3] Biodiesel: America's Advanced Biofuel, Recuperado el 17 de mayo del 2012 en <http://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>
- [4] Benjumea, P. N., Agudelo, J. R., y Rios L. A. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. (1ra ed.). Medellín: Universidad de Antioquia y Grupo de Manejo Eficiente de la Energía.
- [5] Vicente G., Martínez M., Aracil J. *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. *Bioresource Technology*, 2004. 92 (3): p. 297-305.
- [6] Canakci, M., van Gerpen J. *Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids*. *Transactions of the ASAE*, 2001. 44(6), p. 1429-1436.
- [7] Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. 2010. *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. *Applied Energy*, 87(4), 1083-1095.
- [8] Boocock, D.G.B., S.K. Konar, V. Mao, and H. Sidi, *Fast One-Phase Oil-Rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters*, *Biomass Bioenergy* , 1996. 11, p. 43–50.
- [9] Saka, S.; Kusdiana, D., *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*. *Fuel*, 2001. 80 (2), p. 225-231.
- [10] European Standard EN 14214, 2008. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods. Recuperado el 19 de mayo del 2012 en: [http:// www.novaol.it/novaol/export/sites/default/allegati/EN14214.pdf](http://www.novaol.it/novaol/export/sites/default/allegati/EN14214.pdf)
- [11] American Standards of Testing and Materials D 6751, 2012. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. Recuperado el 19 de mayo del 2012 en: <http://www.integritybiofuels.com>

- [12] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução No. 7. Recuperado el 19 de mayo del 2012 en: http://www.ellopuma.com.br/pdf/resolucao_anp_n7_de_19.3.2008_dou20.3.2008.pdf
- [13] Secretaría de Energía. Resolución 1283/2006. Recuperado el 19 de mayo del 2012 en: <http://www.infoleg.gov.ar>
- [14] Norma Técnica Colombiana NTC 5444. Biodiesel para uso en motores diesel. Especificaciones. Recuperado el 19 de mayo del 2012 en: <http://www.minminas.gov.co/mme/>
- [15] Claude S., *Research of new outlets for glycerol recent developments in France*. Fett Wissenschaft Technologie/Fat Science Technology, 1999. 101(3): p. 101-104.
- [16] Da Silva G.P., Mack, M., Contiero, J., 2009, *Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology*, Biotechnology Advances, 27, 30–39.
- [17] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J., Eds. (2005). *The Biodiesel Handbook*. (1ra ed.) Illinois: AOCS Press, Champaign.
- [18] Kronberg, B., Patterson, D., *Molecular Structure and Orientational Order Effects in Enthalpies and Heat Capacities of Solute Transfer into n-C₁₆*, J Chem Soc. Faraday Trans. 1981. 77, p. 1223.
- [19] Losada-Pérez, P., Blesic, M., Pérez-Sánchez, G., Cerdeiriña, C. A., Troncoso, J., Romani, L., Szydłowski, J., Rebelo, L. P. N., *Solution thermodynamics near the liquid-liquid critical point I. First-order excess derivatives*. Fluid Phase Equilib., 2007, 258, 7.
- [20] Cerdeiriña, C. A.; González-Salgado, D.; Romani, L.; Delgado, M. C.; Torres, L. A.; Costas, M. *Towards an Understanding of the Heat Capacity of Liquids. A Simple Two-State Model for Molecular Association*. J. Chem. Phys. 2004, 120, p. 6648.
- [21] H. Renon, J.M. Prausnitz, *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. AIChE Journal, 1968. 14(1), p. 135-144.
- [22] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *Statistical Thermodynamics of Liquid-Mixtures - New Expression for Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. AIChE Journal, 1975. 21(1), p. 116-128.
- [23] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen. (1977). *Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC*. (1ra ed.). Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.

- [24] Valderrama J. O., *The state of the cubic equations of state*. Ind. Eng. Chem. Res., 2003. 42(8): p. 1603-1618.
- [25] Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. *An Equation of State for Associating Fluids*. Ind. Eng. Chem. Res. 1996. 35, p. 4310.
- [26] Müller, E. A.; Gubbins, K. E. *Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches*. Ind. Eng. Chem. Res. 2001. 40, p. 2193.
- [27] Mariana B. Oliveira, António J. Queimada, and Joao A.P. Coutinho. *Modeling of Biodiesel Multicomponent Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Res. 2010. 49, p. 1419–1427.
- [28] Medeiros, M., Téllez-Arredondo P., *A Cubic-Two-State equation of state for associating fluids*, Ind. Eng. Chem. Res., 2008. 47, p. 5723–5733.
- [29] Lewis, G. N., *The osmotic pressure of concentrated solutions, and the laws of the perfect solution*. *J. Am. Chem. Soc.* 1908. 30, p. 668-683.
- [30] Orbey, H., Sandler, S. I. *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equation of State and Their Mixing Rules*. Cambridge University Press, 1998, p. 1-18.
- [31] Prausnitz J., Anderson T., Grens E., Eckert C., Hsieh R., O'Connell J. (1980) *Computer Calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria* Prentice - Hill.
- [32] Soave, G. *Equilibrium constants from modified Redlich-Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci. 27, p. 1197-1203.
- [33] Peng, D. Y., Robinson, D. B. *A new two-constant Equation of state*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, p. 59-64.
- [34] Stryjek, R., Vera, J. H. *Vapor-liquid equilibrium of hydrochloric acid solutions with the PRSV equation of state*. Fluid Phase Equilibria. 25, p. 279-290.
- [35] Huron, M. J., Vidal, J. *New mixing rules in simple equation of state for representing vapor-liquid equilibrium of strongly non-ideal mixtures*. Fluid Phase Equilibria. 3, p. 255-271.
- [36] H.P. Gros, S. Bottini, E.A. Brignole, *A group contribution equation of state for associating mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 1996. 116 (1-2), p. 537-544.

- [37] E.A. Muller, K.E. Gubbins, *Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. 40(10). p. 2193-2211.
- [38] Cerdeiriña, C. A., Troncoso, J., García-Miaja, G., Medeiros, M., Costas, M. *Heat capacity of associated systems. Experimental data and application of a two-state model to pure liquids and mixtures*. The Journal of Physical Chemistry, 2007;. 111, p. 1119-1128.
- [39] Lafitte T., Bessieres D., Piñeiro M., Daridon J. L. *Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach*. J Chem. Phys. 2006. p 124.
- [40] Reynoso-López, R., Téllez-Arredondo, P., Medeiros, M. *The Cubic Two-State Equation of state: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes*. Fluid Phase Equilibria, 2010. 297, p. 98-106
- [41] Danner R. P., Daubert T. E. (1981). *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation*. Hemisphere Publishing Corporation.
- [42] Oliveira M. B., Miguel S. I., Queimada A. J., Coutunho, J. *Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Descriptions with the Cubic-Plus-Association Equation of State*. Ind. Eng. Chem. Res. 2010. 49, p. 3452-3458.
- [43] Shimoyama, Y., Iwai, Y., Seok-Jin, B. Arai, Y. *Measurement and correlation of vapor - liquid equilibria for methanol + methyl laureate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol*. Fluid Phase Equilibria, 2007. 257, p. 217-222
- [44] Cohelo, R., dos Santos, P. G., Mafra, M. R., Cardozo-Filho, M. L. *(Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures*. J. Chem. Thermodynamics, 2011. 43, p. 1870 - 1876.
- [45] Shimoyama, Y., Iwai, Y., Abeta, T. Arai, Y. *Measurement and correlation of vapor - liquid equilibria for ethanol + ethyl laureate and ethanol + ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol*. Fluid Phase Equilibria, 2008. 264, p. 228-234.
- [46] Oliveira M. B., Teles A. R., Queimada A. J., Coutunho, J. *Phase equilibria of glycerol containing systems and their descriptions with the Cubic-Plus-Association (CPS) Equation of State*. Fluid Phase Equilibria, 2008. 280, p. 22-29.

- [47] Shimoyama, Y., Iwai, Y., Abeta, T, Zhao, L. *Measurement and correlation of vapor - liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + ethyl glycerol systems at 493-573K*. Fluid Phase Equilibria, 2009. 284, p. 64-69.
- [48] Pla-Franco, J., Lladosa, E., Loras, S., Montón, J. B. *Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3kPa*. Fluid Phase Equilibria, 2013. 341, p. 54-60.
- [49] Blancas Giles, M. A. (2013) *Modelado termodinámico de los sistemas presentes en la producción de biodiesel empleando la Ecuación de Estado CTS*. Tesis de Licenciatura. México, D. F. Facultad de Química, UNAM

APÉNDICE A

Parámetros de las funciones empíricas, donde A, B, C y D son constantes reportadas en la base de datos DIPPR⁽⁴¹⁾ para el cálculo de la densidad molar de líquido saturado, haciendo uso de la ecuación (6.2)

Tabla A.1 Constantes para el cálculo de la densidad molar de líquido saturado

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

La ecuación (6.2) es válida para los siguientes rangos de temperatura:

Tabla A.2 Rangos de temperatura

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

Parámetros de las funciones empíricas, donde A, B, C, D y E son constantes reportadas en la base de datos DIPPR⁽⁴¹⁾ para el cálculo de la presión de saturación haciendo uso de la ecuación (6.1)

Tabla A.3 Constantes para el cálculo de la presión de saturación

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

La ecuación (6.1) es válida para los siguientes rangos de temperatura:

Tabla A.4 Rangos de temperatura

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

APÉNDICE B

Cálculo de la presión de saturación y de la densidad molar de líquido saturado usando la ecuación de estado CTS

Compuesto = Glicerol

0. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad \text{L} \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$$

1. Constantes, Propiedades Críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$T_{c1} \equiv 800\text{K}$$

1.1 Temperatura Reducida

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

2. Ecuación CTS

2.1 Parámetros

$$v_{11} \equiv 7.00610^{-6} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$E_{11} \equiv -260\text{K}$$

$$c_1 \equiv 2.105$$

$$a_0 \equiv 1.371\text{Pa m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b \equiv 6.70410^{-5} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\alpha_1(T) \equiv \left[1 + c_1 \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad a(T) \equiv a_0 \cdot \alpha_1(T) \quad f_{11}(T) \equiv e^{\frac{-E_{11}}{T}} - 1 \quad F(T) \equiv v_{11} \cdot f_{11}(T)$$

2.4 Parámetros Adimensionales

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

2.5 Ecuación para presión

$$pr(T, v) \equiv \frac{R \cdot T}{(v - b)} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)} - R \cdot T \cdot \frac{F(T)}{v \cdot (v + F(T))}$$

2.6 Ecuación para compresibilidad y volumen de gas y líquido

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

$$z_1(T, p) \equiv \text{polyroots}(Z(T, p))_1 \quad v_1(T, p) \equiv z_1(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(Z(T, p))_3 \quad v_v(T, p) \equiv z_v(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T, p) \equiv \frac{1}{v_1(T, p)} \quad \rho_v(T, p) \equiv \frac{1}{v_v(T, p)}$$

2.7 Fugacidades y presión de saturación

$$\Phi_1(T, p) \equiv e^{\left(\frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_1(T, p)}{z_1(T, p) + B(T, p)} \right) + \ln \left(\frac{z_1(T, p)}{z_1(T, p) + C(T, p)} \right) - \ln(z_1(T, p) - B(T, p)) + z_1(T, p) - 1 \right)}$$

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

$$f_1(T, p) \equiv p \cdot \Phi_1(T, p)$$

$$f_v(T, p) \equiv p \cdot \Phi_v(T, p)$$

$$p_{in} \equiv 0.001 \text{ bar} \quad \text{Estimado inicial} \quad p_{sat}(T) \equiv \text{root}(g(T, p_{in}), p_{in})$$

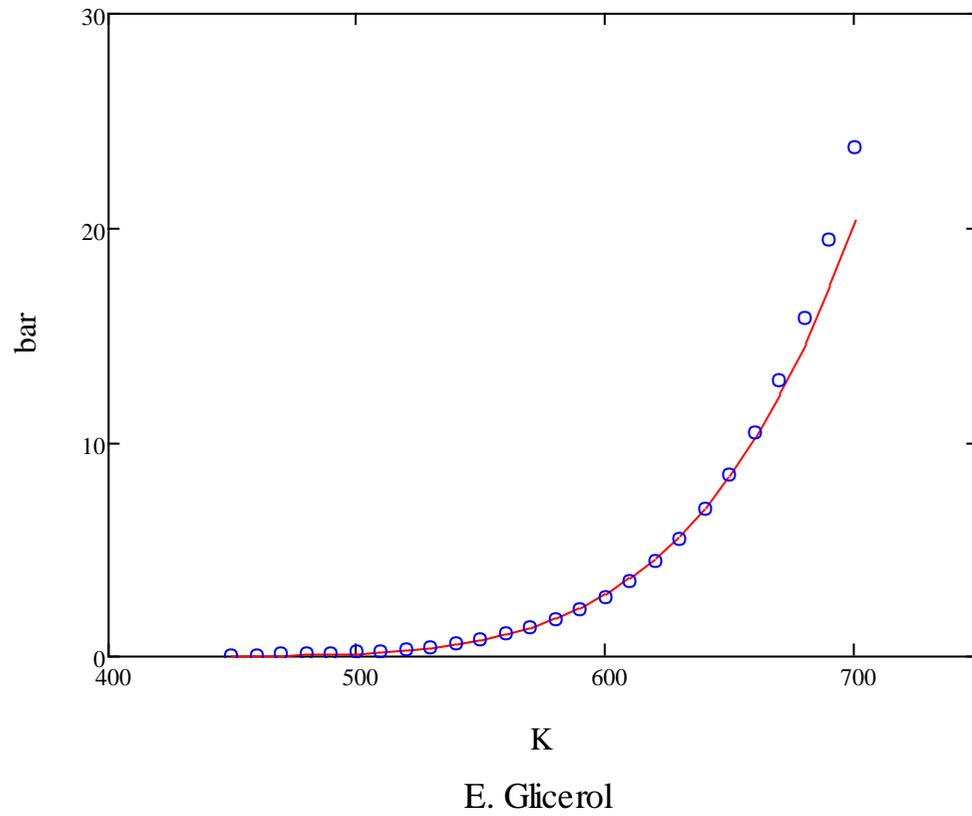
$$g(T, p_{in}) \equiv \frac{f_1(T, p_{in})}{f_v(T, p_{in})} - 1$$

$$\rho_{1sat}(T) \equiv \frac{1}{v_1(T, p_{sat}(T))}$$

Constantes para presión de saturación

$$A_{ps} \equiv 1.120510^2 \quad B_{ps} \equiv -1.437610^4$$

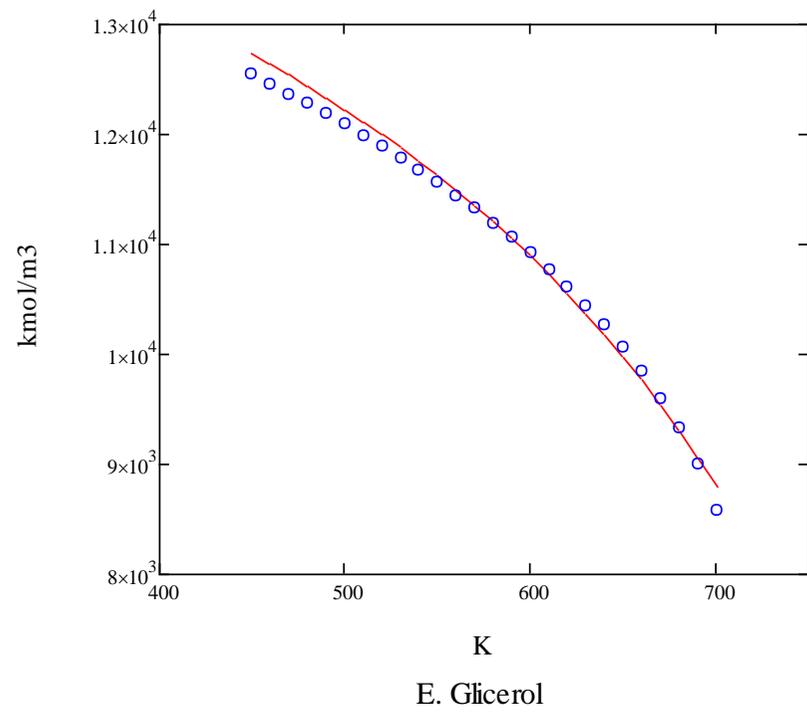
$$p_{exp}(h) \equiv \left(e^{A_{ps} + \frac{B_{ps}}{h} + C_{ps} \cdot \ln(h) + D_{ps} \cdot h^{E_{ps}}} \right) \cdot Pa \cdot \frac{1}{10^5 \cdot Pa}$$



Constantes para densidad de líquido

$$A_{\rho l} \equiv 9.439010^{-1} \quad B_{\rho l} \equiv 2.490210^{-1}$$

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



APÉNDICE C

Cálculo del equilibrio líquido - vapor de una mezcla binaria con asociación cruzada usando la ecuación de estado CTS

Compuesto = Metanol-Glicerol

0. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$$

1. Constantes, Propiedades Críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \quad T_{c1} \equiv 512.7\text{K} \quad T_{c2} \equiv 800.0\text{K}$$

1.1 Temperatura Reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

2. Ecuación CP2

2.1 Parámetros de asociación

$$a_{o1} \equiv 0.5105 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \quad b_1 \equiv 3.17810^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_{11} \equiv 0.513 \quad \varepsilon_1 \equiv 240\text{K} \quad v_1 \equiv 0.695810^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_{o2} \equiv 1.371 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \quad b_2 \equiv 6.704\text{E}-05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_{12} \equiv 2.105 \quad \varepsilon_2 \equiv 260\text{K} \quad v_2 \equiv 7.006\text{E}-06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

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

2.3 Reglas de Mezclado

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

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.4$$

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

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

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

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

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

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

$$\varepsilon_{12}(ke) \equiv (1 - ke) \cdot \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

$$v_{12} \equiv (v_1 \cdot v_2)^{0.5}$$

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

$$f_{1l}(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{2l}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

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

$$f_{2l}(T, ke) \equiv f_{12}(T, ke)$$

2.4 Parámetros Adimensionales

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

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

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

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

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

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

2.5 Ecuación para presión

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

2.6 Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c5 \equiv 1$$

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

$$c3(T, p, x_1, x_2, k, ke) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, ke) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, ke) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ -\left(x_2^2 \cdot g12 + x_1^2 \cdot g21 + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g11 \cdot g21 - x_1 \cdot g11 \cdot x_2 \cdot g22 - x_2 \cdot g12 \cdot x_1 \cdot g21 - x_2^2 \cdot g12 \cdot g22 + x_1 \cdot x_2 \cdot g22 + x_1 \cdot g11 \cdot x_2\right) \end{array} \right.$$

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

$$\begin{aligned}
c1(T, p, x_1, x_2, k, ke) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\
g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, ke) \\
g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, ke) \\
g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\
b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\
a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\
x1 \leftarrow x_1 \\
x2 \leftarrow x_2 \\
-\left(x1b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 + x2b^2 \cdot g12 + b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x2g12 \cdot x1 \cdot g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 \right) \\
+ b \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2g22 + b \cdot x2g12 \cdot x1 \cdot g21 + b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 - a \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 - a \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2g22 - a \cdot x2g12 \cdot x1 \cdot g21 - a \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g21 \\
+ a \cdot b \cdot x2g22 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g11 + a \cdot b \cdot x2g12 - x1^2 \cdot b^2 \cdot g21 - x1b^2 \cdot x2g22 - x2b^2 \cdot x1 \cdot g11 - x2^2 \cdot b^2 \cdot g12
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

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

$$z_1(T, p, y_1, k, ke) \equiv \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, ke))_2$$

$$v_1(T, p, y_1, k, ke) \equiv z_1(T, p, y_1, k, ke) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T, p, y_1, k, ke) \equiv \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k, ke)}$$

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

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

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

2.7 Fugacidades y presión de saturación

$$\mu_{srk1}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ am \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{1p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{1p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - \frac{am \cdot db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

$$\mu_{srk2}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ am \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{2p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{2p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - \frac{am \cdot db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

$$\mu_{as1}(T, v, x_1, ke) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f1k(T) + (1 - x_1) \cdot f1\lambda(T, ke)}\right] - \frac{x_1 \cdot f1k(T)}{v + x_1 \cdot f1k(T) + (1 - x_1) \cdot f1\lambda(T, ke)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f1\lambda(T, ke)}{v + x_1 \cdot f1\lambda(T, ke) + (1 - x_1) \cdot f2\lambda(T)}$$

$$\mu_{as2}(T, v, x_1, ke) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f2k(T, ke) + (1 - x_1) \cdot f2\lambda(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f2k(T, ke)}{v + x_1 \cdot f1k(T) + (1 - x_1) \cdot f1\lambda(T, ke)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f2\lambda(T)}{v + x_1 \cdot f1\lambda(T, ke) + (1 - x_1) \cdot f2\lambda(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_l(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk}_1(T, v, x_1, k) + \mu_{as}_1(T, v, x_1, ke) - \ln(z_l(T, p, x_1, k, ke))) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk}_1(T, v, x_1, k) + \mu_{as}_1(T, v, x_1, ke) - \ln(z_v(T, p, x_1, k, ke))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_l(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk}_2(T, v, x_1, k) + \mu_{as}_2(T, v, x_1, ke) - \ln(z_l(T, p, x_1, k, ke))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1, k, ke) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k, ke) \\ \exp(\mu_{srk}_2(T, v, x_1, k) + \mu_{as}_2(T, v, x_1, ke) - \ln(z_v(T, p, x_1, k, ke))) \end{cases}$$

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

$$F1(T, p) \equiv K_1(T, p, 1, 1, 0, 0) - 1 \quad F2(T, p) \equiv K_2(T, p, 0, 0, 0, 0) - 1$$

$$p0 \equiv 0. \text{ lbar}$$

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

$$\text{Fpb}(T, ip, x_1, y_1, k, ke) \equiv x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k, ke\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k, ke\right) - 1$$

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

$$\text{Pb}(T, x_1, k, ke) := \text{pbu}(T, x_1, k, ke)_0 \cdot \text{bar}$$

$$\text{ypb}(T, x_1, k, ke) := \text{pbu}(T, x_1, k, ke)_1$$

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

$$\text{Tbu}(p, x_1, k, ke) := \left| \begin{array}{l} T \leftarrow 320K \\ y_1 \leftarrow 1 \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[x_1 K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) + (1 - x_1) K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(\text{FTb}(iT, p, x_1, y_1, k, ke), iT) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right) \end{array} \right. \\ \left. \left(\begin{array}{c} \frac{1}{iT \cdot K} \\ y_1 \end{array} \right) \right. \end{array} \right.$$

$$\text{Tb}(p, x_1, k, ke) := \text{Tbu}(p, x_1, k, ke)_0 \cdot K$$

$$y\text{Tb}(p, x_1, k, ke) := \text{Tbu}(p, x_1, k, ke)_1$$

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

$$\text{pro}(T, y_1, k, \text{ke}) := \left(\begin{array}{l} p \leftarrow 0.1 \text{ bar} \\ x_1 \leftarrow 0 \\ \text{while } \left| \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} + \frac{1 - y_1}{K_2(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left(\begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(\text{Fpr}(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke}), p)) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k, \text{ke})} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{l} \frac{p}{\text{bar}} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

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

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

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

$$\text{Trd}(p, y_1, k, ke) := \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 370 \text{ K} \\ x_1 \leftarrow 0 \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left(\frac{y_1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} + \frac{1 - y_1}{K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} \right) \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FT(iT, p, x_1, y_1, k, ke), iT) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k, ke \right)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} \frac{1}{iT \cdot K} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

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

$$xT(p, y_1, k, ke) := \text{Trd}(p, y_1, k, ke)_1$$

DATOS EXPERIMENTALES

$$pe1 \equiv \begin{pmatrix} 30.3 \\ 34.1 \\ 38.6 \\ 42.3 \\ 46.7 \\ 51.2 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

$$xe1 \equiv \begin{pmatrix} 0.478 \\ 0.550 \\ 0.645 \\ 0.701 \\ 0.850 \\ 0.965 \end{pmatrix}$$

$$Te1 \equiv \begin{pmatrix} 493 \\ 493 \\ 493 \\ 493 \\ 493 \\ 493 \end{pmatrix}$$

$$pe2 \equiv \begin{pmatrix} 46.4 \\ 52.1 \\ 60.8 \\ 67.9 \\ 71.6 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

$$xe2 \equiv \begin{pmatrix} 0.484 \\ 0.565 \\ 0.689 \\ 0.807 \\ 0.868 \end{pmatrix}$$

$$Te2 \equiv \begin{pmatrix} 523 \\ 523 \\ 523 \\ 523 \\ 523 \end{pmatrix}$$

$$pe3 \equiv \begin{pmatrix} 54.1 \\ 61.8 \\ 69.9 \\ 79.1 \\ 86.1 \\ 95.5 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

$$xe3 \equiv \begin{pmatrix} 0.431 \\ 0.509 \\ 0.592 \\ 0.697 \\ 0.780 \\ 0.887 \end{pmatrix}$$

$$Te3 \equiv \begin{pmatrix} 543 \\ 543 \\ 543 \\ 543 \\ 543 \\ 543 \end{pmatrix}$$

$$pe4 \equiv \begin{pmatrix} 69.0 \\ 78.6 \\ 90.0 \\ 99.7 \\ 110.1 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

$$xe4 \equiv \begin{pmatrix} 0.433 \\ 0.502 \\ 0.602 \\ 0.671 \\ 0.758 \end{pmatrix}$$

$$Te4 \equiv \begin{pmatrix} 573 \\ 573 \\ 573 \\ 573 \\ 573 \end{pmatrix}$$

pebl =	1	0.0329	451.78
	1	0.0487	435.40
	1	0.0671	423.42
	1	0.0911	411.38
	1	0.1144	399.25
	1	0.1500	390.55
	1	0.1947	382.21
	1	0.2325	377.27
	1	0.2637	373.72
	1	0.2914	370.57
	1	0.3147	368.03
	1	0.3426	365.28 K
	1	0.3633	361.28
	1	0.3932	359.38
	1	0.4218	358.83
	1	0.4447	357.24
	1	0.4651	356.34
	1	0.4848	354.49
	1	0.5055	353.24
	1	0.5216	352.14
	1	0.5434	351.34
	1	0.5578	350.54
	1	0.5740	349.84

k0:=0.08349

k1:=-0.21370

$$\text{errT}(k) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe1})-1} \left(\frac{\text{pe1}_i - \text{Pb}(\text{Te1}_i \text{K}, \text{xe1}_i, k_0, k_1)}{100 \text{bar}} \right)^2 + \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe2})-1} \left(\frac{\text{pe2}_i - \text{Pb}(\text{Te2}_i \text{K}, \text{xe2}_i, k_0, k_1)}{100 \text{bar}} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe3})-1} \left(\frac{\text{pe3}_i - \text{Pb}(\text{Te3}_i \text{K}, \text{xe3}_i, k_0, k_1)}{100 \text{bar}} \right)^2 \right] \\ + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe4})-1} \left(\frac{\text{pe4}_i - \text{Pb}(\text{Te4}_i \text{K}, \text{xe4}_i, k_0, k_1)}{100 \text{bar}} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Teb1})-1} \left(\frac{\text{Teb1}_i - \text{Tb}(\text{peb1}_i, \text{xeb1}_i, k_0, k_1)}{\text{Teb1}_i} \right)^2$$

k0:=0.08349

k1:=-0.21370

$$\text{kk} := \begin{pmatrix} k_0 \\ k_1 \end{pmatrix}$$

kk:=Minimize(errT, kk)

errT(kk) = 0.017

k0:=kk₀

k1:=kk₁

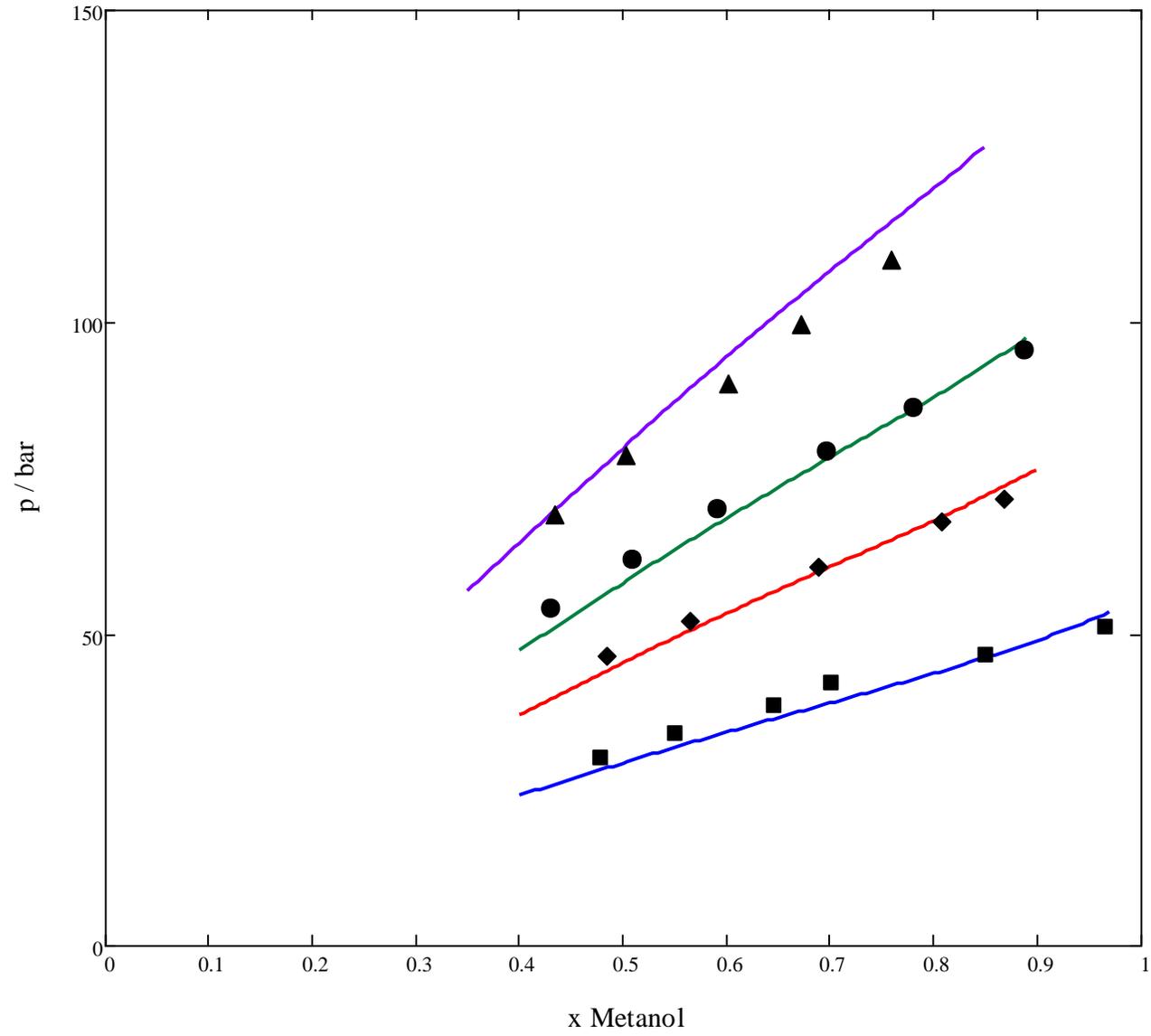
xx1:=0.4,0.405,0.9'

xx3:=0.4,0.405,0.8'

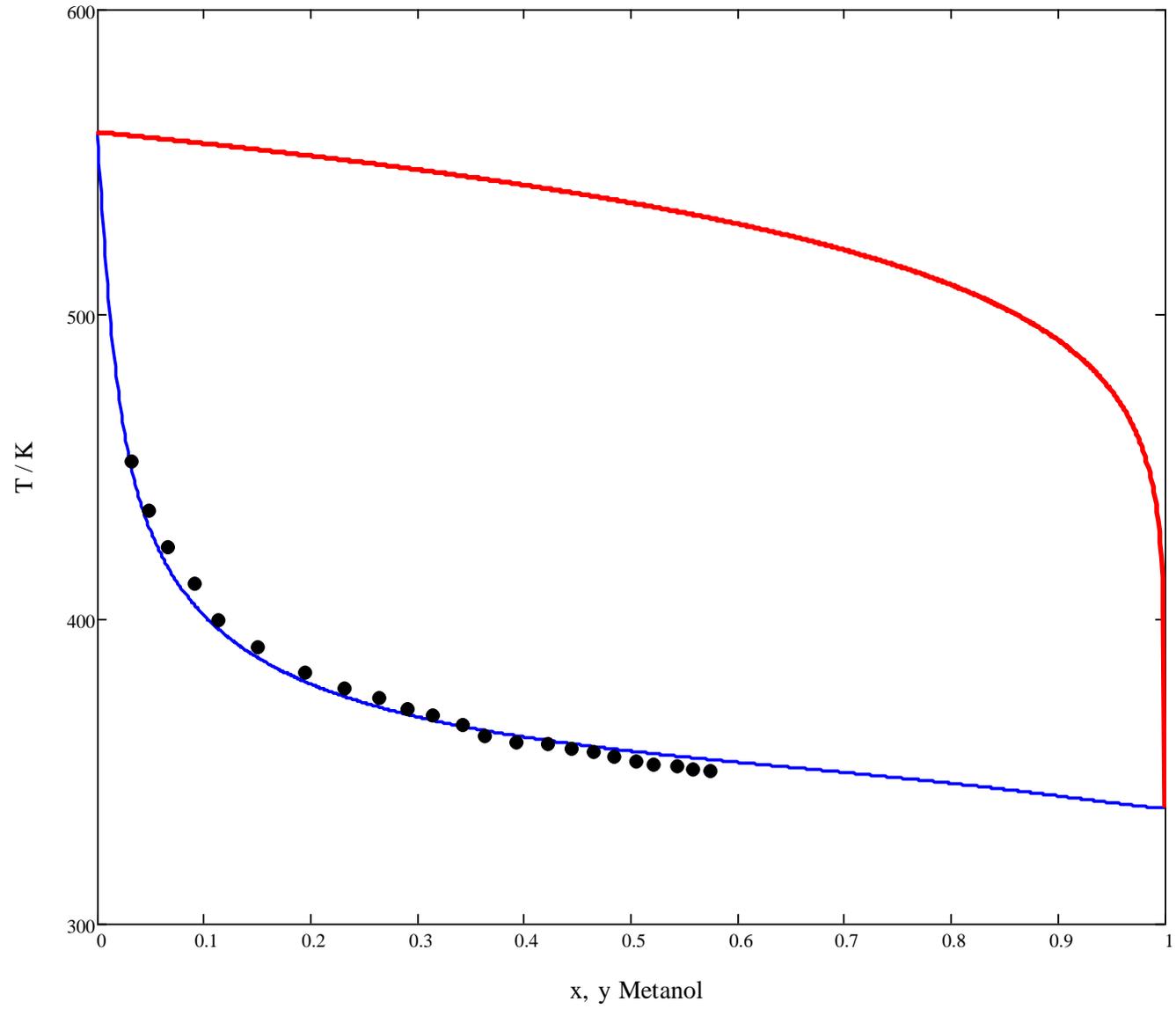
xx2:=0.4,0.405,0.9'

xx4:=0.35,0.355,0.8'

Metanol - Glicerol



Metanol - Glicerol $p = 1.01325\text{bar}$



APÉNDICE D

Cálculo del equilibrio líquido - vapor de una mezcla multicomponente con asociación cruzada usando la ecuación CTS

0. Unidades y Constantes

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

1. Numero de componentes

$$n_c \equiv 3$$

1. Propiedades de las sustancias puras

$$\text{nombres} \equiv \begin{pmatrix} \text{"Etanol"} \\ \text{"Agua"} \\ \text{"Glicerol"} \\ \text{""} \\ \text{""} \end{pmatrix}$$

$$T_c \equiv \begin{pmatrix} 514.64 \\ 647.30 \\ 800.00 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{K}$$

$$a_o \equiv \begin{pmatrix} 0.8409 \\ 0.3027 \\ 1.371 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_o \equiv \begin{pmatrix} 4.737 \times 10^{-5} \\ 1.470 \times 10^{-5} \\ 6.704 \times 10^{-5} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_1 \equiv \begin{pmatrix} 0.6332 \\ 0.5628 \\ 2.1055 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon \equiv \begin{pmatrix} 2493 \\ 2062 \\ 2600 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \text{K}$$

$$v_o \equiv \begin{pmatrix} \frac{1}{198807.157} \\ \frac{1}{703234.88} \\ \frac{1}{142734.80} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$k0 \equiv \begin{pmatrix} 0 & -0.208 & 0.083492 & 0 & 0 \\ -0.208 & 0 & -0.055161 & 0 & 0 \\ 0.083492 & -0.055161 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$k1 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & -0.213704 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.029397 & 0 & 0 \\ -0.213704 & -0.029397 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{cross} \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

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

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

$$a_0 \equiv \text{submatrix}(a_0, 1, n_c, 1, 1)$$

$$b_0 \equiv \text{submatrix}(b_0, 1, n_c, 1, 1)$$

$$c_1 \equiv \text{submatrix}(c_1, 1, n_c, 1, 1)$$

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

$$v_0 \equiv \text{submatrix}(v_0, 1, n_c, 1, 1)$$

$$k_0 \equiv \text{submatrix}(k_0, 1, n_c, 1, n_c)$$

$$k_1 \equiv \text{submatrix}(k_1, 1, n_c, 1, n_c)$$

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

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

2. Reglas de Mezclado

$$a_{ij}(T, i, j) \equiv \left(1 - k_{i,j}^0 \right) \cdot \left(a(T)_i \cdot a(T)_j \right)^{0.5}$$

$$b_{ij}(i, j) \equiv \left(b_{i,j}^0 + b_{j,i}^0 \right) \cdot 0.4$$

$$a_m(T, y) \equiv \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} (y_i y_j \cdot a_{ij}(T, i, j))$$

$$b_m(y) \equiv \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} (y_i y_j \cdot b_{ij}(i, j))$$

$$a_p(T, y, i) \equiv 2 \cdot \sum_{j=1}^{n_c} (y_j \cdot a_{ij}(T, i, j)) - a_m(T, y)$$

$$b_p(y, i) \equiv 2 \cdot \sum_{j=1}^{n_c} (y_j \cdot b_{ij}(i, j)) - b_m(y)$$

$$\varepsilon_{ij}(i, j) \equiv (1 - k_{i,j}) \cdot \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2}$$

$$vo_{ij}(i, j) \equiv \text{cross}_i \cdot \text{cross}_j \cdot \text{if}(vo_i = 0, vo_j, \text{if}(vo_j = 0, vo_i, \min(vo_i, vo_j)))$$

$$f_{ij}(T, i, j) \equiv vo_{ij}(i, j) \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}(i, j)}{T}\right) - 1 \right)$$

3 Parámetros Adimensionales

$$\alpha(T, p, y) \equiv \frac{p \cdot a_m(T, y)}{(R \cdot T)^2}$$

$$\beta(T, p, y) \equiv \frac{p \cdot b_m(y)}{R \cdot T}$$

$$\sigma_i(T, y, i) \equiv \sum_{j=1}^{n_c} (y_j \cdot f_{ij}(T, i, j))$$

$$\gamma_i(T, p, y, i) \equiv \begin{cases} 0 & \text{if } (i > n_c) \vee (i < 1) \\ \frac{p \cdot \sigma_i(T, y, i)}{R \cdot T} & \text{otherwise} \end{cases}$$

4 Ecuación para presión

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

5 Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido

$$\begin{aligned}
 \text{cf}(T, p, y) &\equiv \left[\begin{array}{l} j \leftarrow 1 \\ \text{for } i \in 1..5 \\ \quad \text{gii}(i, j) \leftarrow \gamma_i(T, p, y, i + 1) \\ \text{gi} \leftarrow \text{matrix}(5, 1, \text{gii}) \\ \\ \sum_{i1=1}^5 \text{gi}_{i1,1} \\ \sum_{i2=1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 (\text{gi}_{i1,1} \cdot \text{gi}_{i2,1}) \\ \sum_{i3=1}^3 \sum_{i2=i3+1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 (\text{gi}_{i1,1} \cdot \text{gi}_{i2,1} \cdot \text{gi}_{i3,1}) \\ \sum_{i4=1}^2 \sum_{i3=i4+1}^3 \sum_{i2=i3+1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 (\text{gi}_{i1,1} \cdot \text{gi}_{i2,1} \cdot \text{gi}_{i3,1} \cdot \text{gi}_{i4,1}) \\ \sum_{i5=1}^1 \sum_{i4=i5+1}^2 \sum_{i3=i4+1}^3 \sum_{i2=i3+1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 (\text{gi}_{i1,1} \cdot \text{gi}_{i2,1} \cdot \text{gi}_{i3,1} \cdot \text{gi}_{i4,1} \cdot \text{gi}_{i5,1}) \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

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

$$\text{ck}(T, p, y, k) \equiv \left[\begin{array}{l} 0 \text{ if } (k > n_c) \vee (k < 0) \\ 1 \text{ if } k = 0 \\ \text{cf}(T, p, y)_k \text{ otherwise} \end{array} \right]$$

$$\begin{aligned}
\text{cfi}(T, p, y, i) \equiv & \left[\begin{array}{l}
kk \leftarrow 1 \\
\text{for } j \in 1..5 \\
\quad g_{ii}(j, kk) \leftarrow \gamma_i(T, p, y, j + 1) \\
g_i \leftarrow \text{matrix}(5, 1, g_{ii}) \\
\left[\begin{array}{l}
\sum_{i1=1}^5 [g_{i1,1}^i \cdot (i1 \neq i)] \\
\sum_{i2=1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 [g_{i1,1}^i \cdot g_{i2,1}^i \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i)] \\
\sum_{i3=1}^3 \sum_{i2=i3+1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 [g_{i1,1}^i \cdot g_{i2,1}^i \cdot g_{i3,1}^i \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i) \cdot (i3 \neq i)] \\
\sum_{i4=1}^2 \sum_{i3=i4+1}^3 \sum_{i2=i3+1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 [g_{i1,1}^i \cdot g_{i2,1}^i \cdot g_{i3,1}^i \cdot g_{i4,1}^i \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i) \cdot (i3 \neq i) \cdot (i4 \neq i)] \\
\sum_{i5=1}^1 \sum_{i4=i5+1}^2 \sum_{i3=i4+1}^3 \sum_{i2=i3+1}^4 \sum_{i1=i2+1}^5 [g_{i1,1}^i \cdot g_{i2,1}^i \cdot g_{i3,1}^i \cdot g_{i4,1}^i \cdot g_{i5,1}^i \cdot (i1 \neq i) \cdot (i2 \neq i) \cdot (i3 \neq i) \cdot (i4 \neq i) \cdot (i5 \neq i)]
\end{array} \right]
\end{array} \right]
\end{aligned}$$

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

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

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

$$\begin{aligned}
\text{cz}(T,p,y) \equiv & \text{for } j \in 1..12 \\
& \left| \begin{array}{l} k \leftarrow 1 \\ \text{ckoo}(j,k) \leftarrow \text{ck0}(T,p,y,j+n_c-9+1) \end{array} \right. \\
& \text{cko} \leftarrow \text{matri}(12,1,\text{ckoo}) \\
& \text{for } j \in 1..11 \\
& \quad \text{for } k \in 1..5 \\
& \quad \quad \text{ckl}(j,k) \leftarrow \text{ck1}(T,p,y,j+n_c-10+1,k+1) \\
& \text{ckl} \leftarrow \text{matri}(11,6,\text{ckl}) \\
& \text{for } j \in 1..5 \\
& \quad \left| \begin{array}{l} k \leftarrow 1 \\ \text{gii}(j,k) \leftarrow \gamma_i(T,p,y,j+1) \end{array} \right. \\
& \text{gi} \leftarrow \text{matri}(5,1,\text{gii}) \\
& A \leftarrow \alpha(T,p,y) \\
& B \leftarrow \beta(T,p,y) \\
& \left[\begin{array}{l} \text{cko}_{12,1} - \text{cko}_{11,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{10,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{9,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{11,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{9,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{11,1} - \text{cko}_{10,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{9,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{8,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{10,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{8,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{10,1} - \text{cko}_{9,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{8,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{7,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{9,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{7,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{9,1} - \text{cko}_{8,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{7,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{6,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{8,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{6,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{8,1} - \text{cko}_{7,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{6,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{5,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{7,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{5,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{7,1} - \text{cko}_{6,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{5,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{4,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{6,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{4,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{6,1} - \text{cko}_{5,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{4,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{3,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{5,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{3,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{5,1} - \text{cko}_{4,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{3,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{2,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{4,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{2,i} \right) \right] \\ \text{cko}_{4,1} - \text{cko}_{3,1} - [B \cdot (B + 1) - A] \cdot \text{cko}_{2,1} - A \cdot B \cdot \text{cko}_{1,1} + \sum_{i=1}^{n_c} \left[y_i \cdot \text{gi}_{i,1} \cdot \left(\text{ckl}_{3,i} - B^2 \cdot \text{ckl}_{1,i} \right) \right] \end{array} \right]
\end{aligned}$$

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

$$z_1(T, p, y) \equiv \text{polyroots}(cz(T, p, y))_{n_c+1} \quad v_1(T, p, y) \equiv z_1(T, p, y) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$z_v(T, p, y) \equiv \text{polyroots}(cz(T, p, y))_{n_c+3} \quad v_v(T, p, y) \equiv z_v(T, p, y) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

6 Fugacidades y presión de saturación

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

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

$$\Phi_L(T, p, y, i) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, y) \\ z \leftarrow \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \\ \frac{\exp(\mu_{srk}(T, v, y, i) + \mu_{as}(T, v, y, i))}{z} \end{cases}$$

$$Ki(T, p, x, y, i) \equiv \frac{\Phi_L(T, p, x, i)}{\Phi_V(T, p, y, i)}$$

$$fpuro(i, j) \equiv 0$$

$$yp(i) \equiv \begin{cases} y \leftarrow \text{matrix}(n_c, 1, fpuro) \\ y_i \leftarrow 1 \end{cases}$$

$$Fsat(T, p, i) \equiv Ki(T, p, yp(i), yp(i), i) - 1$$

$$p0 \equiv 1 \text{ bar}$$

$$p_s(T, i) \equiv \text{root}(Fsat(T, p0, i), p0)$$

7. Presiones de Burbuja y Rocío

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

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

7.1 Temperaturas de Burbuja

$$FTb(iT, p, x, y) \equiv \ln \left[\sum_{i=1}^{n_c} \left(x_i \cdot Ki \left(\frac{1}{iT}, p, x, y, i \right) \right) \right]$$

$$Tb(p, x, y) \equiv \left| \begin{array}{l} T \leftarrow 450 \text{ K} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } |FTb(iT, p, x, y)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{Re}(\text{root}(FTb(iT, p, x, y), iT)) \\ \text{for } i \in 1..n_c \\ \quad ya_i \leftarrow x_i \cdot Ki \left(\frac{1}{iT}, p, x, y, i \right) \\ \quad y \leftarrow ya \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} \frac{1}{iT \cdot \text{K}} \\ y \end{array} \right) \end{array} \right.$$

Datos experimentales $p_{r_{exp}} := 1.013 \text{ bar}$

$T_{exp} :=$	(370.37	(0.065	(0.676
	359.77	0.092	0.842
	362.00	0.097	0.747
	368.70	0.100	0.553
	380.87	0.107	0.305
	372.52	0.175	0.242
	356.67	0.190	0.756
	367.73	0.197	0.296
	363.85	0.198	0.424
	356.89	0.209	0.681
	356.05	0.245	0.710
	356.35	0.258	0.706
	355.77	0.286	0.626
	358.40	0.302	0.420
	359.67	0.307	0.325
	363.75	0.308	0.196
	354.95	0.344	0.632
	365.87	0.365	0.076
	362.00	0.411	0.101
	358.75	0.416	0.205
	353.84	0.430	0.533
	353.93	0.465	0.425
	353.92	0.470	0.478
	356.72	0.491	0.201
	355.07	0.497	0.375
	354.79	0.504	0.333
	358.90	0.570	0.043
	354.82	0.538	0.272
	354.11	0.584	0.315
	356.99	0.608	0.092
	352.84	0.671	0.276
	355.23	0.700	0.122
	353.80	0.700	0.204
	355.32	0.777	0.036
	353.61	0.811	0.102
	(355.53	(0.898	(0.037

$y^1_{\text{exp}} :=$	(0.473)	$y^2_{\text{exp}} :=$	(0.527)
	0.491		0.509
	0.511		0.489
	0.600		0.400
	0.668		0.332
	0.820		0.180
	0.580		0.420
	0.793		0.207
	0.725		0.275
	0.594		0.406
	0.586		0.414
	0.605		0.395
	0.644		0.365
	0.746		0.254
	0.804		0.196
	0.876		0.124
	0.612		0.388
	0.953		0.047
	0.942		0.058
	0.872		0.128
	0.647		0.353
	0.730		0.270
	0.694		0.306
	0.872		0.128
	0.761		0.239
	0.790		0.210
	0.972		0.028
	0.814		0.186
	0.783		0.217
	0.923		0.077
	0.787		0.213
	0.910		0.089
	0.846		0.154
	0.975		0.025
	0.921		0.079
	(0.963)		(0.037)

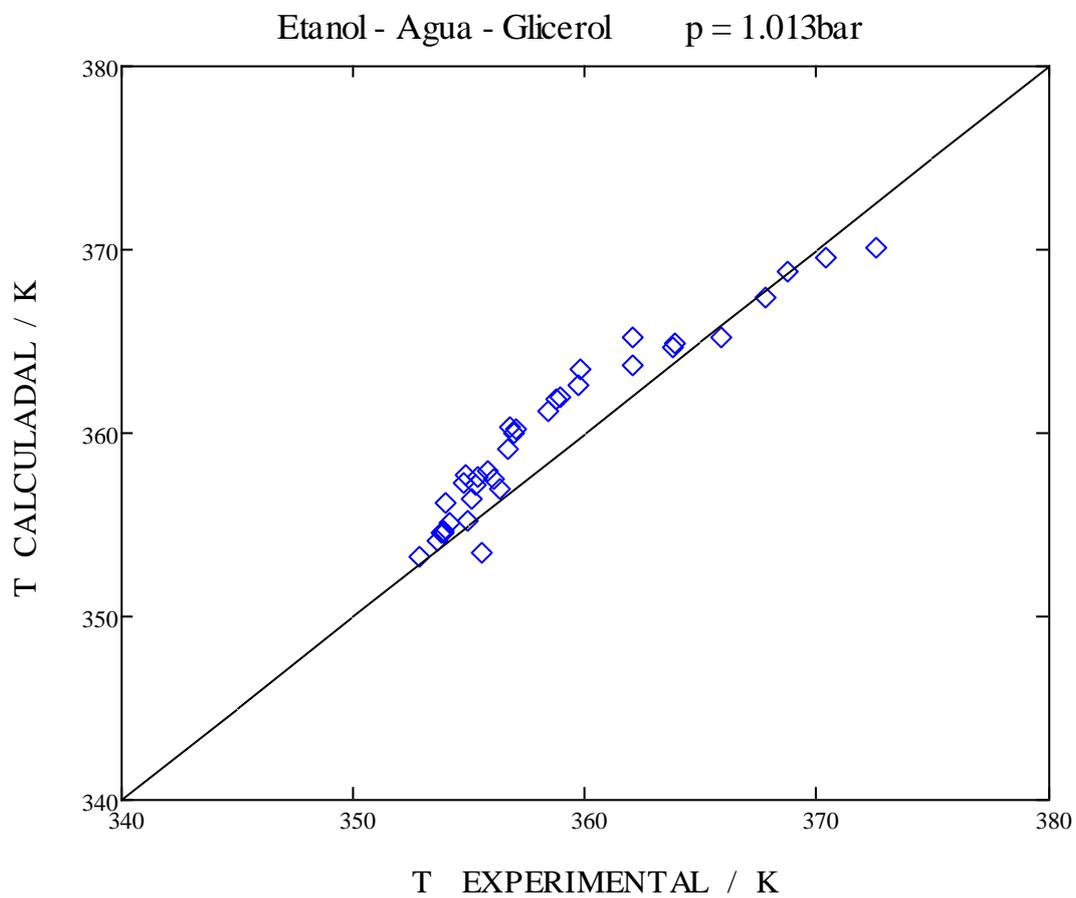
$$T_{yc_i} := Tb(\text{pr}_{\text{exp}}, xx_i, yy_i)$$

$$T_{c_i} := (T_{yc_i})_1 \cdot K$$

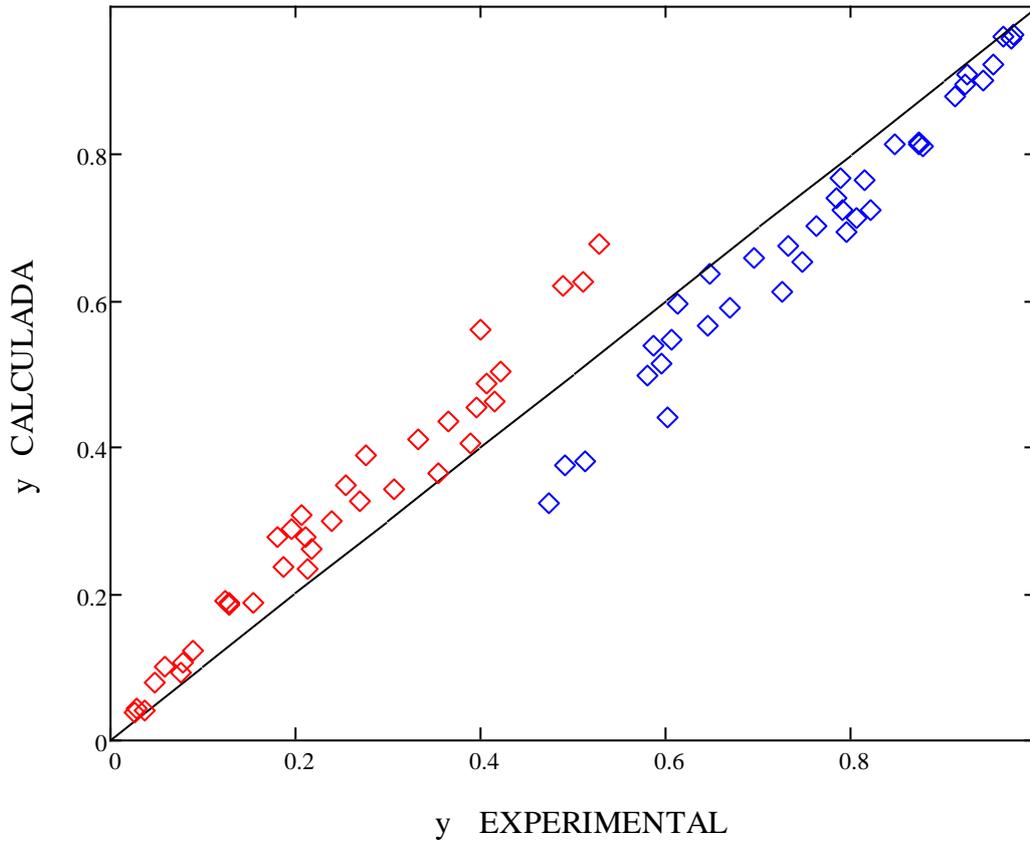
$$yc_i := (T_{yc_i})_2$$

$$yc1_i := (yc_i)_1 \quad yc2_i := (yc_i)_2$$

xx:= 0.4, 0.45, 0.8:



Etanol - Agua - Glicerol p = 1.013bar



$$AADT2 := \frac{1}{\text{rows}(T_{\text{exp}})} \cdot \sum_{i=1}^{\text{rows}(T_{\text{exp}})} |T_{c_i} - T_{\text{exp}_i}|$$

$$AADy2 := \frac{1}{2 \cdot \text{rows}(T_{\text{exp}})} \cdot \left(\sum_{i=1}^{\text{rows}(T_{\text{exp}})} |y_{c1_i} - y_{1\text{exp}_i}| + \sum_{i=1}^{\text{rows}(T_{\text{exp}})} |y_{c2_i} - y_{2\text{exp}_i}| \right)$$

AADT2 = 1.921K

AADy2 = 0.062