



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“MODELADO TERMODINÁMICO DEL EQUILIBRIO
LÍQUIDO-VAPOR PARA SISTEMAS ALCOHOL-
ALCOHOL Y ALCOHOL-AGUA MEDIANTE LA
ECUACIÓN DE ESTADO CTS-PR”**

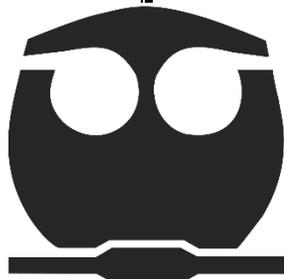
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ DE JESÚS PARRA FRAGOSO



MÉXICO, D.F. 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: ENRIQUE RODOLFO BAZUA RUEDA
VOCAL: YURI HUEDA TANABE
SECRETARIO: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA
1er. SUPLENTE: GERARDO OMAR HERNANDEZ SEGURA
2° SUPLENTE: CAROLINA BERMUDEZ SALGUERO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA,
EDIFICIO F, CUBÍCULO F-311**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA _____

SUSTENTANTE:

JOSÉ DE JESÚS PARRA FRAGOSO _____

ÍNDICE:

OBJETIVOS:	1
INTRODUCCIÓN	1
I PUENTES DE HIDRÓGENO (ASOCIACIÓN)	3
II ECUACIONES DE ESTADO	4
II.1 ECUACIÓN DE VAN DER WAALS	5
II.2 PRINCIPALES ECUACIONES DE ESTADO	7
II.3 REGLAS DE MEZCLADO	9
III MODELO TSAM	10
IV LA ECUACIÓN CTS-PR	12
IV.1 PARÁMETROS Y REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACIÓN CTS-PR.....	13
IV.2 CÁLCULO DE LA COMPRESIBILIDAD:	13
V EQUILIBRIO DE FASES	16
V.1 COEFICIENTE DE FUGACIDAD	18
V.2 REGLAS DE FASE DE GIBBS	19
V.3 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	20
V.4 CÁLCULO DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD PARA LA ECUACIÓN CTS-PR	21
VI CÁLCULO DE PARÁMETROS AJUSTABLES	27
VI.1 PRESIÓN DE SATURACIÓN	27
VI.2 DENSIDAD DEL LÍQUIDO SATURADO	27
VI.3 PARÁMETRO DE INTERACCIÓN BINARIA.....	28
VII ANÁLISIS Y RESULTADOS	28
VII.1 DIAGRAMA P-V PARA MEZCLA DE ALCOHOLES CON LA ECUACIÓN CTS-PR.....	28
VII.2 PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS-PR.....	29
VII.3 EQUILIBRIO L-V PARA MEZCLA BINARIAS	31
VIII CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS	53
IX LISTA DE SÍMBOLOS	55

X REFERENCIAS	58
XI APÉNDICE A.....	60
XII APÉNDICE B.....	71
(1) METANOL-(2) AGUA	71
(1) ETANOL-(2) AGUA.....	80
(1) 1-PROPANOL-(2) AGUA	93
(1) 1-BUTANOL – (2) AGUA	97
(1) 1-PENTANOL – (2) AGUA	103
(1) 1-HEXANOL-(2) AGUA	104
(1) METANOL – (2) ETANOL	106
(1) METANOL-(2) 1-PROPANOL	112
(1) METANOL-(2) 1-BUTANOL.....	114
(1) METANOL-(2) 1-PENTANOL.....	115
(1) METANOL-(2) 1-HEXANOL	116
(1) ETANOL-(2) 1-PROPANOL.....	117
(1) ETANOL-(2) 1-BUTANOL	118
(1) ETANOL-(2) 1-PENTANOL	120
(1) ETANOL-(2) 1-HEXANOL.....	121
(1) 1-PROPANOL-(2) 1-BUTANOL	122
(1) 1-PROPANOL-(2) 1-PENTANOL	124
(1) 1-PROPANOL-(2) 1-HEXANOL	125
(1) 1-BUTANOL-(2) 1-PENTANOL.....	126
(1) 1-BUTANOL-(2) 1-HEXANOL.....	127
(1) 1-PENTANOL-(2) 1-HEXANOL.....	128
XIII APÉNDICE C.....	129

Objetivos:

- Modelar cuantitativamente el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios compuestos por alcohol-alcohol y alcohol-agua, mediante el acoplamiento de la ecuación Peng-Robinson y el modelo TSAM dando origen a la ecuación CTS-PR.
- Comparar los diagramas de equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias por la ecuación CTS-PR con datos experimentales.

Introducción

La descripción del equilibrio de fases y propiedades termodinámicas en sistemas puros y multicomponentes es de vital importancia para la ingeniería química. Mediante su conocimiento se puede diseñar, simular, desarrollar y optimizar los procesos en la industria. Por tal motivo, es necesario un modelo que pueda predecir satisfactoriamente el equilibrio de fases y propiedades termodinámicas. Dicho modelo debe cumplir con ciertas características: debe ser lo más general posible, es decir, que describa una gran cantidad de sistemas, que funcione en grandes intervalos de temperatura, presión y composición, con una estructura matemática simple y precisa. Para sistemas compuestos por moléculas no polares, todas estas características pueden ser cubiertas por una ecuación de estado cúbica en el volumen.

Las ecuaciones cúbicas en el volumen son utilizadas en ingeniería química debido a la sencillez en su estructura matemática, tanto en el cálculo del equilibrio líquido-vapor y propiedades termodinámicas, aplicado a sustancias puras y sus mezclas, además de que tienen una alta generalidad. Las ecuaciones más utilizadas son las de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [1] y Peng-Robinson (PR) [2].

Para la predicción de fluidos simples, concretamente hidrocarburos, las ecuaciones SRK y PR son adecuadas para el cálculo del equilibrio de fases y propiedades termodinámicas. Para fluidos más complejos como polares o que forman

asociaciones (forman puentes de hidrógeno) las predicciones de ambas ecuaciones no son satisfactorias. Se han realizado modificaciones para mejorar sus resultados, como es el cambio en el factor de interacciones moleculares que depende de la temperatura y para los sistemas multicomponentes se han propuesto cambios en las reglas de mezclado. Muchas de ellas no tienen significado físico, sino sólo son ajustes numéricos para la obtención de un buen resultado. Las ecuaciones SRK y PR en su forma original no representan satisfactoriamente los sistemas asociados, por lo cual, han surgido modelos para una buena predicción de los mismos. Uno de ellos es el Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, TSAM), pero su uso en ingeniería se ve impedido por su estructura desarrollada solamente para cálculos de capacidades caloríficas.

Un modelo utilizado para la predicción de propiedades de sistemas multicomponentes complejos, es la ecuación cúbica más dos estados (Cubic Two-States, CTS) [3]. Este modelo consiste en una ecuación de estado cúbica más la contribución de asociación descrita por el modelo TSAM. Una de las ventajas de implementar el modelo de asociación es que contempla una contribución física específica, es decir, la provocada por interacciones del tipo puentes de hidrógeno. Es importante destacar que ya se ha implementado la CTS utilizando la ecuación de SRK con contribución dispersiva, con buenos resultados [3,4]. La ecuación PR solamente se ha utilizado para sistemas puros que se auto-asocian [5]. En esta tesis se implementará la ecuación CTS en conjunto con PR (CTS-PR) para predecir el equilibrio líquido-vapor para sistemas multicomponentes con asociación cruzada, tales como agua-alcohol y alcohol-alcohol.

I Puentes de hidrógeno (asociación)

Un puente de hidrógeno es un tipo de interacción atractiva entre moléculas con orientación específica. Es un enlace que se forma cuando dos átomos de diferentes moléculas suficientemente electronegativos X (iguales o diferentes) están unidos a un hidrógeno como se muestra en la figura 1.

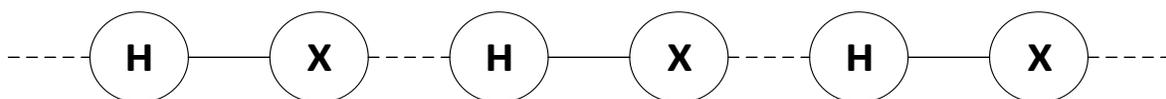


Figura 1. La línea continua representa el enlace “normal” y la línea punteada representa el puente de hidrógeno.

Las moléculas que contienen átomos de hidrógeno unidos a átomos altamente electronegativos, como los alcoholes y el agua por ejemplo, muestran una gran tendencia a asociarse entre sí. A las asociaciones de un gran número de moléculas se le conoce como agregados moleculares.

La diferencia entre un puente de hidrógeno y un enlace covalente es la fuerza del enlace. Los puentes de hidrógeno son energéticamente hasta 10 veces más débiles y por tanto a temperaturas moderadas pueden romperse. La energía asociada a este tipo de interacciones es relativamente alta, del orden de 20,000 J/mol para alcoholes y agua. Este tipo de asociaciones provocan grandes desviaciones del comportamiento de fluidos simples, lo que dificulta el cálculo de propiedades termodinámicas. En la Figura 2 se muestra un diagrama de un agregado molecular formado por puentes de hidrógeno en la molécula de metanol.

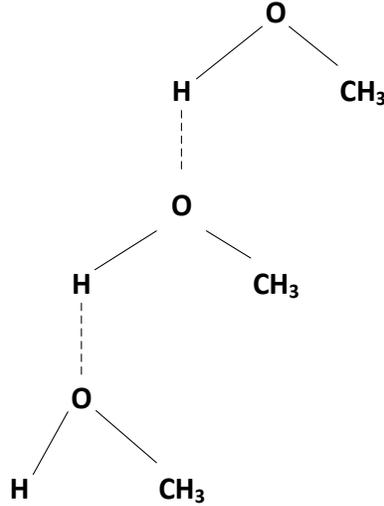


Figura 2. Puentes de hidrógeno en el metanol, donde la línea continua representa el enlace “normal” y la línea punteada representa el puente de hidrógeno.

II Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una relación matemática que describe el comportamiento PVTx de un sistema. Debido a que existe una gran cantidad de compuestos químicos y forman una gran cantidad de mezclas, es imposible que una sola ecuación de estado prediga satisfactoriamente todos estos sistemas. Una ecuación de estado debe tener un alto grado genérico para poder predecir la mayor cantidad de combinaciones posibles, una estructura sencilla para no presentar grandes dificultades analíticas en su aplicación y ser precisa en cálculos de propiedades termodinámicas y equilibrios de fase.

Las ecuaciones de estado son utilizadas en la simulación, análisis, diseño, optimización y desarrollo de procesos en la industria química, ya que permiten el cálculo de las propiedades termodinámicas de las diversas corrientes presentes en un proceso. Con la aplicación de principios termodinámicos se pueden calcular propiedades como entalpía, entropía, energía de Gibbs, capacidad calorífica a

presión constante y, la más importante para este trabajo, la descripción del equilibrio líquido-vapor, entre otras.

Estas propiedades se aplican en el cálculo de numerosos equipos en la industria química tales como: intercambiadores de calor, válvulas, bombas, columnas de destilación, compresores, expansores, entre otros.

II.1 Ecuación de van der Waals

Como ya se mencionó, existen muchos tipos de ecuaciones de estado. Las más utilizadas en ingeniería química son las cúbicas en el volumen. La primera ecuación de este tipo fue propuesta por van der Waals en 1873. Esta ecuación sólo es capaz de predecir las propiedades PVTx de sistemas reales cualitativamente. Sin embargo la representación cuantitativa deja mucho que desear.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

El modelo desarrollado por van der Waals queda representado en la ecuación 1. El primer término representa el aumento de presión debido a la repulsión molecular. El segundo término representa la disminución de la presión por la atracción entre las moléculas; v es el volumen molar, las constantes a y b son particulares para cada sustancia y son siempre positivas. Cuando éstas valen cero se recupera la ecuación del gas ideal. R es la constante universal de los gases y T es la temperatura a la cual se encuentra el sistema. La constante a cuantifica todas las interacciones de atracción en el sistema, mientras que la constante b está relacionada al volumen molecular y es llamada co-volumen de van der Waals.

Una vez conocidos los valores de a y b se puede calcular P a varias temperaturas en función del volumen. Una forma de estimar los valores de a y b fue propuesta por van der Waals y es la determinación a partir de la condición del punto crítico.

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

Resolviendo las ecuaciones a la condición de $T = T_c$:

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} \quad (3)$$

$$b = \frac{1 RT_c}{8 P_c} \quad (4)$$

$$V_c = \frac{3 RT_c}{8 P_c} \quad (5)$$

En un diagrama P vs V se pueden observar 3 tipos de isothermas, como lo muestra la Figura 3. El caso donde $T > T_c$ la presión disminuye al aumentar el volumen de una manera monótona. El caso donde $T = T_c$ se trata de la isoterma crítica en donde se tiene una inflexión conocida como el punto crítico. Para la isoterma $T < T_c$ se tiene una región donde la presión decrece conforme aumenta el volumen con una pendiente muy pronunciada, cruza la envolvente por la región de líquido saturado, llega a un mínimo, posteriormente se eleva y llega a un máximo, decrece y cruza la envolvente por el área de vapor saturado y sigue disminuyendo hacia la región de vapor.

Esta ecuación de estado tiene dos regiones metaestables (decrecimiento de la presión) y una región no estable (creciente) ya que la presión no puede aumentar conforme el volumen molar va aumentando. Sin embargo, las isothermas experimentales muestran que éste comportamiento más bien tiene un segmento horizontal, donde coexisten la fase líquido y la fase vapor de manera estable en diferentes proporciones. Esta presión se le conoce como presión de saturación o de vapor.

Las ecuaciones de estado cúbicas tienen 3 raíces:

- Cuando $T > T_c$ existen 2 raíces complejas y la restante es una raíz real positiva
- Cuando $T = T_c$ y $P = P_c$ las tres raíces son iguales y corresponden al punto crítico
- Cuando $T < T_c$ las tres raíces son diferentes, positivas y siempre son mayores al co-volumen a determinadas condiciones de P . En estos casos, la raíz con

menor valor numérico se puede relacionar con el volumen de un líquido, la raíz con mayor valor numérico se relaciona con el volumen de un vapor, mientras que la raíz intermedia no tiene significado físico porque viola la condición de estabilidad termodinámica.

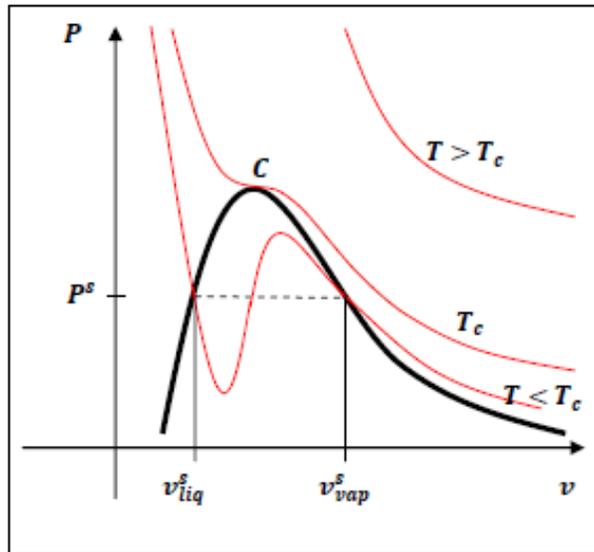


Figura 3. Diagrama P vs V por una ecuación de estado cúbica.

II.2 Principales ecuaciones de estado

Debido a que la ecuación de van der Waals presenta desviaciones significativas en la predicción del comportamiento PVT de sistemas reales, Soave en 1972 (SRK) [1] y Peng-Robinson (PR) en 1976 [2] realizaron ciertas modificaciones a la ecuación original. Estas modificaciones se dan principalmente en la parte atractiva de la ecuación, haciendo que la constante a tenga una dependencia con la temperatura, pero siempre respetando la forma cúbica en el volumen.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (6)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (7)$$

donde:

$$a(T) = a_0 \alpha(T) \quad (8)$$

$$a_0 = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (9)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r(T)}) \right]^2 \quad (10)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (11)$$

La tabla 1 muestra los valores de las constantes para cada ecuación y agrega un nuevo parámetro que es el factor acéntrico de Pitzer, el cual es característico para cada sustancia y corrige la desviación debida a la no esfericidad de las moléculas.

Modelo	Ω_a	Ω_b	m
Van Der Waals	27/64	1/8	No aplica
SRK	0.42748	0.8664	$0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613 \omega^2$
PR	0.45724	0.07779	$0.378893 + 1.4897153 \omega - 0.17131848 \omega^2 + 0.0196554 \omega^3$

Tabla 1. Diferentes constantes para ecuaciones de estado

Las ecuaciones SRK y PR pueden predecir de manera satisfactoria el equilibrio líquido-vapor para compuestos no polares y sus mezclas. No se observa una diferencia significativa entre ambas ecuaciones y su campo de aplicabilidad es bastante amplio. Existen muchos compuestos cuyo comportamiento no puede ser representado adecuadamente con estas ecuaciones, como los que presentan asociación. Se han hecho modificaciones importantes para poder representar tales sistemas, principalmente en el parámetro $\alpha(T)$. Ninguna de estas modificaciones tiene un significado físico tangible, más bien, son ajustes matemáticos que se realizan a la ecuación para que la predicción sea aceptable. Se espera que la ecuación CTS-PR cumpla con las características de una ecuación de estado antes mencionadas, así como con un significado físico claro.

II.3 Reglas de mezclado

Si se quiere utilizar una ecuación de estado para predecir el comportamiento de sistemas multicomponentes, se requiere tratar al sistema como un fluido hipotético puro que tenga su propio comportamiento PVT. A esto se conoce como la teoría de un fluido. Se necesitan reglas de combinación y mezclado de los parámetros de los componentes puros para la determinación de los parámetros a y b del fluido hipotético puro. Las expresiones más simples, que se pueden derivar a partir de las reglas de la ecuación virial, son una relación lineal para el parámetro b y una relación cuadrática para el parámetro a , originalmente propuestas por van der Waals.

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (12)$$

$$a_m = \sum_i x_i x_j a_{ij} \quad (13)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (14)$$

donde b_m y a_m son los parámetros característicos de la mezcla, y $a_{ij} = a_{ji}$. Este parámetro de interacción se evalúa a partir de la combinación de los parámetros

puros, a través de la media geométrica entre ambos. El parámetro k_{ij} es empírico y tiene como función mejorar la correlación de los datos experimentales obtenidos para las mezclas, y se ajusta mediante datos medidos de equilibrio líquido-vapor. Es un parámetro de interacción binaria que cuantifica la desviación de la regla del promedio geométrico.

III Modelo TSAM

El Two State Association Model (TSAM) considera que existen dos tipos de estado para las moléculas en el sistema: asociadas o no asociadas y cada uno de estos arreglos tiene un nivel energético. Se entiende por especies asociadas cuando dos o más especies monoméricas que forman agregados moleculares. Pueden existir asociaciones con baja intensidad como son las cadenas de alcanos lineales y los de alta intensidad como pueden ser los sistemas que forman puentes de hidrógeno.

El primer esfuerzo para cuantificar el aporte de las fuerzas de asociación en la presión a través de este modelo de dos estados, se debe a Tellez Arredondo [3]. El término resultante, posteriormente se acopló con la ecuación de estado SRK para dar lugar a una nueva ecuación que pudiera predecir de manera satisfactoria las propiedades de los compuestos que se asocian (presión de saturación y densidades de líquidos saturados).

El desarrollo completo de la ecuación de estado se puede ver en [4]. Aquí sólo se presentan las ecuaciones principales necesarias para la comprensión de este trabajo.

La base del modelo es la partición de la energía de Helmholtz de un fluido asociado en tres contribuciones, a saber: la del gas ideal (A^{id}), la no específica o física (A^{ns}) y la de asociación (A^{as}).

$$A = A^{id} + A^{ns} + A^{as} \quad (15)$$

Para aislar la contribución debida a la asociación se desarrolló una función de Helmholtz de un sistema en donde la única contribución atractiva es la asociación.

$$A^{as}(N, V, T) = -K_b T \ln Q^{as}(N, V, T) \quad (16)$$

Escribiendo la ecuación 16 en términos molares y definiendo la función de Mayer como:

$$f_{ij}(T) = e^{-\beta E_{ij}} - 1 = e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} - 1 \quad (17)$$

se obtiene la función de Helmholtz molar debida a la asociación:

$$a^{as} = (x, v, T) = -RT \sum_j x_i \ln \left[1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \right] \quad (18)$$

donde:

x_j : Fracción molar de las especies presentes ya sea en forma vapor o líquida

v : es el volumen molar

Mediante la ecuación 18 es posible obtener la expresión de contribución de la asociación para cualquier propiedad termodinámica. Utilizando esta ecuación se obtiene la presión debida a la asociación.

$$P^{as}(x, v, T) = - \left(\frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right) \quad (19)$$

$$P^{as}(x, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{as_{ij}} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{as_{ij}} f_{ij}(T) \right]} \quad (20)$$

La ecuación 20 cuantifica la presión debida a la asociación en sistemas multicomponentes. Es importante destacar que las interacciones cruzadas de dos moléculas que se asocian son contempladas en esta ecuación. Los términos de interacción i-j son iguales a los de interacción j-i. Las mezclas donde una sola

sustancia tiene la capacidad de autoasociarse los términos del componente no asociativo y los términos cruzados son nulos.

IV La Ecuación CTS-PR

La nueva Ecuación CTS-PR contiene dos términos, una parte no específica o física (PR) y una parte asociativa (TSAM). Se escogió la ecuación PR como parte física de la ecuación debido a sus buenos resultados en la predicción de las propiedades de sistemas con compuestos no asociativos y sus mezclas. Así, con la nueva ecuación CTS-PR (Cubic Two State-Peng Robinson) se espera que se prediga de buena manera el comportamiento de sistemas con compuestos que presenten asociaciones.

$$P(x, T, v) = P^{PR} + P^{as} \quad (21)$$

$$P_{CTS-PR} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+2bv-b^2} - RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{as_{ij}} f_{ij}}{v[\sum_j x_j v_{as_{ij}} f_{ij}]} \quad (22)$$

Se quiere representar sistemas binarios con asociación cruzada alcohol-alcohol y alcohol-agua por lo cual la ecuación 22 se escribe como:

$$P_{CTS-PR} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2+2bv-b^2} - \frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v + x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}} + x_2 \frac{x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}}{v + x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (23)$$

Los sistemas de un componente con autoasociación y mezclas binarias donde solo un componente se asocia fueron estudiados con anterioridad por Carlos Galicia [5].

IV.1 Parámetros y reglas de mezclado de la ecuación CTS-PR

Los parámetros a y b de la ecuación 23 se calcularon con las reglas de combinación y mezclado de van der Waals y con un parámetro de interacción binaria (k_{ij}). Los parámetros a_0 , b y c_1 de las sustancias puras, al igual que v_i y E_i , fueron ajustados a partir de valores experimentales de presión de saturación y densidades de líquidos saturados. Estos 5 parámetros son particulares para cada sustancia.

Para sustancias puras:

$$a(T) = a_0 \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{T_r(T)} \right) \right]^2 \quad (24)$$

La contribución debida a la asociación no requiere reglas de mezclado, ya que las composiciones se presentan explícitamente en la ecuación de estado. Las reglas de combinación son necesarias para definir la energía y volumen de asociación cruzados. Reynoso y colaboradores [4] propusieron, para CTS-SRK:

$$E_{12} = E_{21} = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (25)$$

$$v_{12} = v_{21} = \min(v_1, v_2) \quad (26)$$

IV.2 Cálculo de la compresibilidad:

Al igual que las ecuaciones de estado convencionales, la ecuación CTS-PR también puede tomar una forma polinomial con respecto a la compresibilidad Z . Su transformación permite la obtención de los coeficientes de fugacidad.

Para una mezcla binaria la ecuación CTS-PR se escribe como la ecuación 23.

definiendo Z como:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (27)$$

Si se multiplica el primer término de la ecuación 23 por P/RT en el numerador y denominador, esta ecuación se transforma en:

$$P = \frac{P}{z-B} - \frac{a}{v^2+2bv-b^2} - \frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v+x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}} + x_2 \frac{x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}}{v+x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (28)$$

$$\text{donde } B = \frac{Pb}{RT}$$

Ahora, si se multiplica el segundo término por $\frac{P^2}{(RT)^2}$ en el numerador y denominador y definiendo una nueva variable adimensional $A = \frac{Pa}{(RT)^2}$

$$P = \frac{P}{z-B} - \frac{PA}{z^2+2Bz-B^2} - \frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v+x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}} + x_2 \frac{x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}}{v+x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (29)$$

Si se repite esta operación en el último término con $C_{ij} = \frac{P}{RT} v_{ij} f_{ij}$; donde $C_1 = C_{11}$ y $C_2 = C_{22}$ y $C_{12} = C_{21}$

$$P = \frac{P}{z-B} - \frac{PA}{z^2+2Bz-B^2} - \frac{P}{z} \left(x_1 \frac{x_1 C_1 + x_2 C_{12}}{z+x_1 C_1 + x_2 C_{12}} + x_2 \frac{x_1 C_{21} + x_2 C_2}{z+x_1 C_{21} + x_2 C_2} \right) \quad (30)$$

Se observa que se trata de una ecuación de sexto grado para Z. Reordenando:

$$Z^6 + \lambda_5 Z^5 + \lambda_4 Z^4 + \lambda_3 Z^3 + \lambda_2 Z^2 + \lambda_1 Z + \lambda = 0 \quad (31)$$

Donde los valores de los coeficientes λ_i son:

$$\lambda_5 = B + C_1 x_1 + C_2 x_2 + C_{12} x_1 + C_{12} x_2 - 1$$

$$\begin{aligned} \lambda_4 = & 2C_{12}x_1x_2 - C_{12}x_2 - C_{12}x_1 + C_1x_1^2 - C_1x_1 + C_2x_2^2 - C_2x_2 + A - 2B + BC_{12}x_1 \\ & - 3B^2 + BC_{12}x_2 + C_1Bx_1 + C_2Bx_2 + C_{12}^2x_1x_2 + C_1C_{12}x_1^2 + C_2C_{12}x_2^2 \\ & + C_1C_2x_1x_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_3 = & AC_{12}x_1 + AC_{12}x_2 - 2BC_{12}x_1 - 2BC_{12}x_2 - C_1C_{12}x_1^2 + C_1C_{12}x_1^3 - C_2C_{12}x_2^2 \\
& + C_2C_{12}x_2^3 + C_1C_{12}x_1^2x_2 + C_2C_{12}x_1x_2^2 + 2BC_{12}x_1x_2 + B^2 + C_1Bx_1^2 \\
& - 2C_1Bx_1 + C_2Bx_2^2 - 2C_2Bx_2 - AB + C_{12}^2x_1^2x_2 + C_{12}^2x_1x_2^2 \\
& - C_{12}^2x_1x_2 + C_1C_2x_1^2x_2 + C_1C_2x_1x_2^2 - C_1C_2x_1x_2 + AC_1x_1 + AC_2x_2 \\
& + B^3 - 3B^2C_{12}x_1 - 3B^2C_{12}x_2 - 3C_1B^2x_1 - 3C_2B^2x_2 + BC_{12}^2x_1x_2 \\
& + C_1BC_{12}x_1^2 + C_2BC_{12}x_2^2 + C_1C_2Bx_1x_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_2 = & C_{12}B^2x_1 - 6C_{12}B^2x_1x_2 + C_{12}B^2x_2 + C_1C_{12}Bx_1^3 + C_1C_{12}Bx_1^2x_2 \\
& - 2C_1C_{12}Bx_1^2 + C_2C_{12}Bx_1x_2^2 - AC_{12}Bx_1 + C_2C_{12}Bx_2^3 - 2C_2C_{12}Bx_2^2 \\
& - AC_{12}Bx_2 + AC_1C_{12}x_1^2 + AC_2C_{12}x_2^2 + C_1B^2x_1 - 3C_1B^2x_1^2 \\
& - 3C_2B^2x_2^2 + C_2B^2x_2 + BC_{12}^2x_1^2x_2 + BC_{12}^2x_1x_2^2 - 2BC_{12}^2x_1x_2 \\
& - AC_1Bx_1 - AC_2Bx_2 + AC_{12}^2x_1x_2 + B^3C_{12}x_1 + B^3C_{12}x_2 + C_1B^3x_1 \\
& + C_2B^3x_2 - 3B^2C_{12}^2x_1x_2 - 3C_1B^2C_{12}x_1^2 - 3C_2B^2C_{12}x_2^2 \\
& - 3C_1C_2B^2x_1x_2 + C_1C_2Bx_1^2x_2 + C_1C_2Bx_1x_2^2 - 2C_1C_2Bx_1x_2 \\
& + AC_1C_2x_1x_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_1 = & 2C_{12}B^3x_1x_2 - 3C_1C_{12}B^2x_1^3 - 3C_1C_{12}B^2x_1^2x_2 + C_1C_{12}B^2x_1^2 - 3C_2C_{12}B^2x_1x_2^2 \\
& - 3C_2C_{12}B^2x_2^3 + C_2C_{12}B^2x_2^2 - AC_1C_{12}Bx_1^2 - AC_2C_{12}Bx_2^2 \\
& + C_1B^3x_1^2 + C_2B^3x_2^2 - 3B^2C_{12}^2x_1^2x_2 - 3B^2C_{12}^2x_1x_2^2 + B^2C_{12}^2x_1x_2 \\
& - ABC_{12}^2x_1x_2 + B^3C_{12}^2x_1x_2 + C_1B^3C_{12}x_1^2 + C_2B^3C_{12}x_2^2 \\
& + C_1C_2B^3x_1x_2 - 3C_1C_2B^2x_1^2x_2 - 3C_1C_2B^2x_1x_2^2 + C_1C_2B^2x_1x_2 \\
& - AC_1C_2Bx_1x_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda = & C_1C_{12}B^3x_1^3 + C_1C_{12}B^3x_1^2x_2 + C_2C_{12}B^3x_1x_2^2 + C_2C_{12}B^3x_2^3 + B^3C_{12}^2x_1^2x_2 \\
& + B^3C_{12}^2x_1x_2^2 + C_1C_2B^3x_1^2x_2 + C_1C_2B^3x_1x_2^2
\end{aligned}$$

V Equilibrio de fases

Se considera que un sistema está en equilibrio cuando las propiedades del sistema permanecen constantes, es decir, no cambian con el tiempo y posición en cada fase del sistema. El proceso por el cual el sistema llega al equilibrio es irreversible, una vez que se encuentra en equilibrio éste permanece en él y no cambia a menos que exista algo que lo fuerce a desplazarlo. Por tanto, los potenciales del sistema que son los responsables de ocasionar un cambio deben permanecer constantes:

- Equilibrio Térmico:

$$T_i^\alpha = T_i^\beta \dots T_i^\pi \quad i = 1,2,3..N_c \quad (32)$$

Se alcanza cuando la temperatura es la misma en todas las fases y para cada uno de los componentes.

- Equilibrio Mecánico:

$$P_i^\alpha = P_i^\beta \dots P_i^\pi \quad i = 1,2,3..N_c \quad (33)$$

Se alcanza cuando la presión es la misma en todas las fases y para cada uno de los componentes.

- Equilibrio Físico, másico o material:

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta \dots \hat{\mu}_i^\pi \quad i = 1,2,3..N_c \quad (34)$$

Se alcanza cuando el potencial químico es el mismo en todas las fases para cada uno de los componentes.

Para el uso ingenieril el potencial químico es inconveniente debido a su concepto abstracto y siempre relativo a un estado de referencia. Lewis introdujo el concepto

de fugacidad, el cual tiene unidades de presión. La relación con el potencial químico se muestra a continuación:

$$\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \right) \quad (35)$$

donde:

$\hat{\mu}_i$ = Potencial químico del componente i en la mezcla

$\hat{\mu}_i^0$ y \hat{f}_i^0 = Propiedades del componente i en la mezcla de referencia a la misma temperatura del sistema

\hat{f}_i = Fugacidad del componente i en la mezcla.

Se puede demostrar que la condición de equilibrio material se transforma en:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_c \quad (36)$$

La ecuación 36 indica que un sistema está en equilibrio material cuando la fugacidad es la misma en todas las fases y para cada uno de sus componentes. La fugacidad hace un traslado de variables termodinámicas a variables físicas, es una especie de “presión corregida” [7]. Para un componente de una mezcla que se comporta como gas ideal la fugacidad es igual a la presión parcial del componente, mientras tanto, en una mezcla gaseosa no ideal es corregido mediante el coeficiente de fugacidad, definido como:

$$\hat{\phi}^\pi = \frac{\hat{f}_i^\pi}{y_i P} \quad (37)$$

V.1 Coeficiente de fugacidad

Para la determinación de la expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad explícito en volumen se parte de la definición de coeficiente de fugacidad:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (38)$$

Aplicando el logaritmo natural a la ecuación anterior:

$$d \ln(\hat{f}_i) = d \ln(\hat{\phi}_i) + d \ln(P) \quad (39)$$

diferenciando la ecuación 35:

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln(\hat{f}_i) \quad (40)$$

sustituyendo la ecuación 39 en la ecuación 40:

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln(\hat{\phi}_i) + RT d \ln(P) \quad (41)$$

en donde:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (42)$$

A T y N constantes:

$$d \ln(P) = d \ln(Z) - d \ln(V) \quad (43)$$

Sustituyendo la ecuación 43 en la ecuación 41:

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln(\hat{\phi}_i) + RT d \ln(Z) - RT d \ln(V) \quad (44)$$

A partir de la ecuación fundamental para la energía de Helmholtz se puede determinar la variación del potencial químico provocada por cambios de volumen a través de una relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial V}\right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (45)$$

Combinando la ecuación 44 con la ecuación 45 e integrando, se obtiene la expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln z \quad (46)$$

V.2 Reglas de fase de Gibbs

La regla de fases es aquella que fija el número de variables independientes que deben especificarse para que las demás queden determinadas en un sistema en equilibrio, es decir, su temperatura, presión y composiciones en todas las fases. Dichas variables son intensivas lo que significa, son independientes de la extensión del sistema. El número de variables independientes a fijar está dado por la diferencia entre el número total de variables del sistema y el número de ecuaciones independientes del sistema.

Para un sistema cerrado con N_c especies químicas y π fases en equilibrio las variables son: T , P y $N_c - 1$ fracciones mol por cada fase. El número de fases son: $2 + (N_c - 1)\pi$. Tomando en cuenta que cada fase puede interactuar con las demás fases a T y P constantes, se cumple la ecuación 36. Se puede escribir una ecuación en equilibrio de fase por cada componente en el sistema. De este modo, el número de ecuaciones es $(\pi - 1)N_c$.

La diferencia de número de variables y número de ecuaciones queda como:

$$F = 2 + (N_c - 1)\pi - (\pi - 1)N_c \quad (47)$$

Reordenando:

$$F = N_c - \pi + 2 \quad (48)$$

V.3 Equilibrio Líquido-Vapor

En el equilibrio líquido-vapor la fase líquida se encuentra en coexistencia con el vapor, por lo que las fugacidades de los componentes son iguales:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (49)$$

Existen dos enfoques para poder resolver este equilibrio: el primero consiste en calcular la fugacidad de la fase líquida a partir de coeficientes de actividad y la fugacidad del vapor mediante coeficientes de fugacidad; el segundo método consiste en calcular ambas fugacidades vía coeficientes de fugacidad. En este trabajo se utilizará el segundo enfoque debido a que ambos coeficientes pueden ser calculados mediante una ecuación de estado. De este modo:

$$\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i \quad (50)$$

La razón de vaporización está definida como:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^{vap}}{\hat{\phi}_i^{liq}} = \frac{y_i}{x_i} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (51)$$

Para una mezcla con N_c componentes en el equilibrio líquido-vapor los problemas que son resueltos generalmente son los puntos de burbuja y rocío, donde en cada uno hay N_c incógnitas (P o T y $N_c - 1$ fracciones mol) con N_c ecuaciones, éstas son resueltas con métodos iterativos.

La suma de composiciones en la fase líquida y vapor debe ser igual a 1, por lo cual:

$$\sum_i^n K_i x_i = 1 \quad (52)$$

$$\sum_i^n \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (53)$$

Son 4 los posibles problemas dependiendo de los datos que se tengan disponibles y lo que se puede calcular con ellos. También dependiendo del problema se deben plantear diferentes funciones objetivo para que los métodos de iteración converjan más rápidamente. Prausnitz y colaboradores [5] han reportado que K_i se comporta linealmente con $1/P$ y $\exp(1/T)$. Esta información se encuentra resumida en la Tabla 2.

Nombre del problema	Dado	Encuentra	Función Objetivo
Temperatura de Burbuja	x_i y P	Y_i y T	$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left[\sum_i^n K_i x_i\right] = 0$
Temperatura de Rocío	y_i y P	X_i y T	$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left[\sum_i^n \frac{y_i}{K_i}\right] = 0$
Presión de Burbuja	x_i y T	Y_i y P	$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_i^n K_i x_i - 1 = 0$
Presión de Rocío	y_i y T	X_i y P	$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_i^n \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0$

Tabla 2. Tabla de problemas de Equilibrio Líquido-Vapor

V.4 Cálculo de coeficientes de fugacidad para la Ecuación CTS-PR

Para obtener una expresión para el cálculo de coeficiente de fugacidad con la ecuación CTS-PR aplicada a mezclas binarias, se debe partir de los conceptos ya descritos previamente:

$$P = P^{PR} + P^{as} \quad (54)$$

La contribución física, la ecuación de Peng-Robinson está dada por:

$$P^{PR} = \frac{NRT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2NbV - (Nb)^2} \quad (55)$$

Por otro lado, la contribución de asociación, para mezclas binarias con asociaciones cruzadas tiene la siguiente forma:

$$P^{as} = -\frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v + x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}} + x_2 \frac{x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}}{v + x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (56)$$

Si se toma el potencial químico de forma general:

$$\hat{\mu}_i(T, P, x) = \hat{\mu}_i^\#(T, P, x) + RT \ln \hat{\phi}_1(T, v, x) \quad (57)$$

Además, el potencial químico para un gas de referencia (ideal) se escribe como:

$$\hat{\mu}_i^\#(T, P, x) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, x) + RT \ln Z \quad (58)$$

Combinando las ecuaciones 57 y 58:

$$\hat{\mu}_i(T, v, x) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, x) + RT \ln Z + RT \ln \hat{\phi}_1(T, v, x) \quad (59)$$

Despejando el coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_1(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, x)}{RT} - \ln Z \quad (60)$$

Retomando la ecuación 46 y transformándola en términos del volumen molar:

$$RT \ln \hat{\phi}_i^{PR} = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_{j \neq i}} \right] dv - RT \ln z \quad (61)$$

Sustituyendo la ecuación 60 en 61 se obtiene:

$$\hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^{\#} = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,v,N_{j \neq i}} \right] dv \quad (62)$$

para la Ecuación PR:

$$\left(\frac{\partial P^{PR}}{\partial N_i} \right)_{T,v,N_{j \neq i}} = \frac{RT}{v-Nb} + \frac{NRTb'_i}{(v-Nb)^2} - \frac{Na'_i}{(v+\epsilon Nb)(v+\sigma Nb)} + \frac{N^2 a(2Vb'_i - 2Nbb'_i)}{(v+\epsilon Nb)^2(v+\sigma Nb)^2} \quad (63)$$

donde:

$$\epsilon = 1 + \sqrt{2} \quad (64)$$

$$\sigma = 1 - \sqrt{2} \quad (65)$$

$$b'_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} Nb \right)_{N_j} \quad (66)$$

$$a'_i = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} N^2 a \right)_{T,N_j} \quad (67)$$

Transformado la ecuación 63 en términos del volumen molar:

$$N \left(\frac{\partial P^{PR}}{\partial N_i} \right)_{T,v,N_{j \neq i}} = \frac{RT}{v-b} + \frac{RTb'_i}{(v-b)^2} - \frac{a'_i}{(v+\epsilon Nb)(v+\sigma b)} + \frac{2ab'_i(v-b)}{(v+\epsilon b)^2(v+\sigma b)^2} \quad (68)$$

Sustituyendo la ecuación 68 en la 62:

$$\hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^\# = RT \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} \right) dv - RT b_i' \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v-b)^2} + a_i' \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} - 2ab_i' \int_{\infty}^v \frac{v-b}{(v+\epsilon b)^2(v+\sigma b)^2} \quad (69)$$

Resolviendo las integrales:

$$\hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^\# = RT \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + RT \frac{b_i'}{v-b} + \frac{a_i'}{b(\sigma-\epsilon)} \ln \left(\frac{v+\epsilon b}{v+\sigma b} \right) - 2ab_i' \left[\frac{v/2b}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} + \frac{4}{b^2(\sigma-\epsilon)^3} \ln \left(\frac{v+\epsilon b}{v+\sigma b} \right) \right] \quad (70)$$

Sustituyendo las ecuaciones 64 y 65 en la ecuacion 70:

$$\hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^\# = RT \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + RT \frac{b_i'}{v-b} + \frac{\sqrt{2} a}{4 b} \left(\frac{b_i'}{b} - \frac{a_i'}{a} \right) \ln \left[\frac{v+(1+\sqrt{2})b}{v+(1-\sqrt{2})b} \right] - \frac{ab_i'}{b} \frac{v}{v^2+2bv-b^2} \quad (71)$$

Entonces:

$$\ln \hat{\phi}_i^{PR}(T, v, x) = \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + \frac{b_i'}{v-b} + \frac{\sqrt{2} a}{4 b} \left(\frac{b_i'}{b} - \frac{a_i'}{a} \right) \ln \left[\frac{v+(1+\sqrt{2})b}{v+(1-\sqrt{2})b} \right] - \frac{ab_i'}{b} \frac{v}{v^2+2bv-b^2} - \ln z \quad (72)$$

Transformando para Z:

$$\ln \hat{\phi}_i^{PR}(T, z, x) = \ln \left(\frac{z}{z-B} \right) + \frac{B_i'}{z-B} + \frac{\sqrt{2} A}{4 B} \left(\frac{B_i'}{B} - \frac{A_i'}{A} \right) \ln \left[\frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} \right] - \frac{AB_i'}{B} \frac{z}{B^2+2Bz-B^2} - \ln z \quad (73)$$

Donde:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad (74)$$

$$B = \frac{pb}{RT} \quad (75)$$

$$A'_i = \frac{pa_i}{(RT)^2} \quad (76)$$

$$B'_i = \frac{pb_i}{RT} \quad (77)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (78)$$

Para encontrar el coeficiente de fugacidad para la ecuación CTS se parte de la relación que tiene el coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_i^{CTS-PR}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{CTS-PR}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, x)}{RT} - \ln Z \quad (79)$$

Resolviendo:

$$\ln \hat{\phi}_i^{CTS-PR}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{PR}(T, v, x) + \hat{\mu}_i^{AsO}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#(T, P, x)}{RT} - \ln Z \quad (80)$$

Reordenando:

$$\ln \hat{\phi}_i^{CTS-PR}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{PR}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^\#(T, P, x)}{RT} + \frac{\hat{\mu}_i^{AsO}(T, v, x)}{RT} - \ln Z \quad (81)$$

Utilizando las ecuaciones ya conocidas:

$$\ln \phi_i^{CTS-PR} = \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + \frac{b'_i}{v-b} + \frac{\sqrt{2} a}{4 b} \left(\frac{b'_i}{b} - \frac{a'_i}{a} \right) \ln \left[\frac{v+(1+\sqrt{2})b}{v+(1-\sqrt{2})b} \right] - \frac{ab'_i}{b} \frac{v}{v^2+2bv-b^2} +$$

$$\ln \frac{v}{v+x_1v_{i1}f_{i1}+x_2v_{i2}f_{i2}} - \frac{x_1v_{i1}f_{i1}}{v+x_1v_{i1}f_{i1}+x_2v_{i2}f_{i2}} - \frac{x_2v_{i2}f_{i2}}{v+x_1v_{i2}f_{i2}+x_2v_{i2}f_{i2}} - \ln Z \quad (82)$$

Transformando para Z:

$$\ln \phi_i^{CTS-PR} = \ln \frac{z}{z-B} + \frac{B'_i}{v-B} + \frac{\sqrt{2} A}{4 B} \left(\frac{B'_i}{B} - \frac{A'_i}{A} \right) \ln \frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} - \frac{AB'_i}{B} \frac{z}{z^2+2Bz-B^2} +$$

$$\ln \frac{z}{z+x_1C_{21}+x_2C_{22}} - \frac{x_1C_{21}}{z+x_1C_{11}+x_2C_{12}} - \frac{x_2C_{22}}{z+x_1C_{12}+x_2C_{22}} - \ln Z \quad (83)$$

donde:

$$f_{ij} = \exp\left(\frac{E_{ij}}{RT}\right) - 1 \quad (84)$$

$$C_{kj} = \frac{p}{RT} v_{kj} f_{kj} \quad (85)$$

De las definiciones de a y b se pueden evaluar las derivadas:

$$a = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 a_{12} \rightarrow N^2 a = N_1^2 a_1 + N_2^2 a_2 + 2N_1 N_2 a_{12} \quad (86)$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \rightarrow Nb = N_1 b_1 + N_2 b_2 \quad (87)$$

Entonces:

$$a'_1 = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_1} N^2 a \right)_{T, N_j} = 2(x_1 a_1 + x_2 a_1) \quad (88)$$

$$a'_2 = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_2} N^2 a \right)_{T, N_j} = 2(x_2 a_2 + x_1 a_1) \quad (89)$$

$$b'_1 = \left(\frac{\partial}{\partial N_1} Nb \right)_{N_j} = b_1 \quad (90)$$

$$b'_2 = \left(\frac{\partial}{\partial N_2} Nb \right)_{N_j} = b_2 \quad (91)$$

VI Cálculo de parámetros ajustables

Una vez que se tienen los valores de los coeficientes de fugacidad se pueden calcular dos variables importantes.

VI.1 Presión de saturación

La presión de saturación es la presión a la cual un sistema cambia de fase y es dependiente de la temperatura. Al ser un cambio de fase, las fugacidades de ambas fases del componente puro son iguales.

$$\hat{f}_i^{liq} = \hat{f}_i^{vap} \quad (92)$$

Además:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^{vap}}{\hat{\phi}_i^{liq}} \quad (93)$$

De lo cual se tiene la siguiente relación:

$$\frac{\hat{\phi}_i^{vap}}{\hat{\phi}_i^{liq}} - 1 = K_i - 1 = 0 \quad (94)$$

VI.2 Densidad del líquido saturado

La densidad del líquido saturado se puede obtener para cada presión de saturación, a partir de la raíz de Z correspondiente al líquido (la más pequeña ,4), calculada a partir del polinomio de la ecuación CTS-PR.

Una vez que se tiene los valores de presión de saturación, densidad de líquido saturado se ajustan los 5 parámetros previamente descritos mediante la minimización de la siguiente función objetivo:

$$F(a_0, b, c_1, v_{as}, E_1) = \sum_i \left(\frac{P_{cal,i}^{sat} - P_{exp,i}^{sat}}{P_{exp,i}^{sat}} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{\rho_{cal,i}^{sat} - \rho_{exp,i}^{sat}}{\rho_{exp,i}^{sat}} \right)^2 \quad (95)$$

VI.3 Parámetro de interacción Binaria

La ecuación CTS tiene el parámetro ajustable k_{ij} . El parámetro de interacción binaria entre las moléculas es característico de las ecuaciones de estado cúbicas. Se espera que este parámetro sea pequeño debido a que la ecuación CTS-PR ya considera las fuerzas intermoleculares fuertes del sistema. Es importante ajustar este parámetro para una buena predicción. Para ajustar este parámetro se utilizó la siguiente función objetivo:

$$FE = \sum_k \left(\frac{P_{bur,i}^{CTS-PR} - P_{bur,i}^{exp}}{P_{exp,i}^S} \right)^2 \quad (96)$$

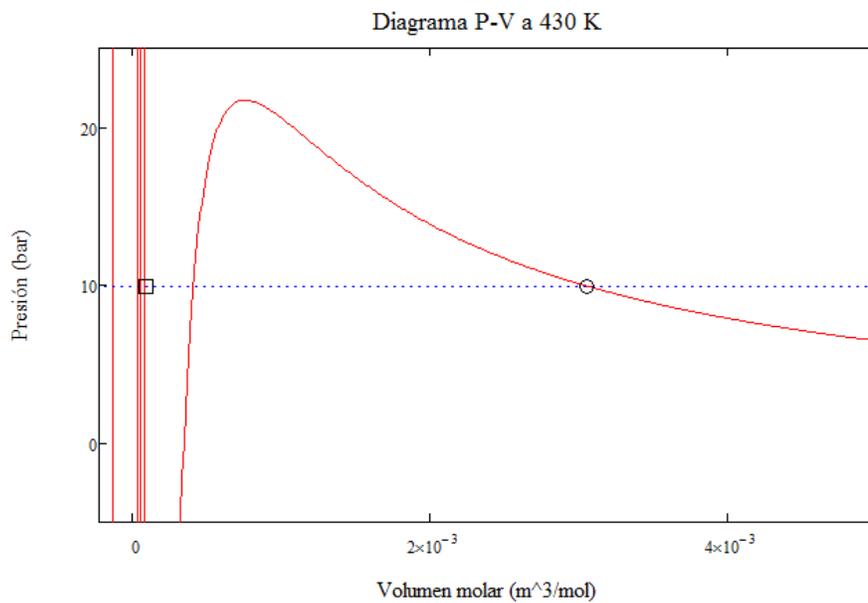
VII Análisis y Resultados

VII.1 Diagrama P-V para mezcla de alcoholes con la ecuación CTS-PR

Se utilizó el programa MathCad 14 para encontrar las 6 raíces del polinomio, dados T, P y x. La ecuación CTS-PR guarda la esencia de las ecuaciones cúbicas en el volumen aunque se tengan 6 raíces. La solución arroja dos valores reales con sentido físico. Las raíces reales con significado físico son la 4 y la 6, la mayor es la que representa a la fase vapor y la menor al estado líquido.

Las raíces con significado físico se encuentran en la región de volúmenes más grandes que el co-volumen. Esto se puede observar en la

para la mezcla metanol-1-nButanol a 50 % de composición, a una temperatura de 430 K. A la presión de burbuja para este caso el co-volumen es de $5.59 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ y se obtiene una raíz para el volumen del líquido de $9.078 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ y para el vapor de $3.047 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Las cuatro raíces sin significado físico son: -1.459×10^{-4} , -1.405×10^{-4} , 6.469×10^{-6} y $4.023 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$.



Gráfica 1. Diagrama P-V Metanol-1-nButanol a 50% de composición, $T=430 \text{ K}$. P es la presión calculada con la ecuación CTS-PR (Línea continua). Presión de burbuja a $T=430 \text{ K}$ (línea discontinua), volumen del líquido saturado (cuadrado) y el volumen del vapor saturado (Círculo).

VII.2 Parámetros de la ecuación CTS-PR

La ecuación CTS-PR tiene 5 parámetros específicos (a_{0i} , b_i , c_i , v_i , E_i), los cuales se calcularon para los componentes puros de los primeros seis alcoholes de cadena

lineal y para el agua anexados en la Tabla 3 El cálculo de estos parámetros fue descrito con anterioridad en la sección VI.2.

Los parámetros a_{0i} , b_i y c_i aumentan al incrementar la cadena del alcohol, estos parámetros contribuyen a la parte no específica del sistema y tienen un significado físico concreto. En el caso de a_{0i} y c_i cuantifican la magnitud de fuerzas atractivas del sistema. El co-volumen b_i se relaciona con el volumen molecular, éste aumenta debido a que entre más grande sea la cadena del alcohol el volumen que ocupa también incrementará.

Los parámetros E_i y v_i , representan la parte específica o de asociación en la presión total del sistema. En el caso de v_i se relaciona con el volumen de asociación, éste disminuye conforme la cadena lineal del alcohol aumenta. Al aumentar la cadena existe un impedimento estérico para poder formar puentes de hidrógeno. Por tal motivo, entre más grande sea la cadena, el impedimento estérico crece y el volumen de asociación disminuye.

El parámetro E_i cuantifica la energía de asociación. Es de esperarse que el orden de magnitud de dicho parámetro se mantenga constante para un mismo grupo funcional como los alcoholes.

Compuesto	a_{0i}	b_i	c_i	E_i/RT	v_i	T_c
Metanol	0.6182	3.20E-05	0.3638	2522.63	4.669E-07	512.64
Etanol	1.0056	4.76E-05	0.4537	2690.73	2.884E-07	513.92
1-Propanol	1.4793	6.33E-05	0.5730	2693.32	2.811E-07	536.78
1-Butanol	2.0239	7.98E-05	0.6846	2661.05	3.153E-07	563.05
1-Pentanol	2.6300	9.67E-05	0.6803	2822.42	2.680E-07	588.10
1-hexanol	3.2709	1.13E-04	0.7789	2762.73	2.938E-07	610.30
Agua	0.4055	1.53E-05	0.4769	1955.64	1.064E-06	647.25

Tabla 3. Tabla de los 5 parámetros de la ecuación PR-CTS para los 7 compuestos estudiados

VII.3 Equilibrio L-V para mezcla Binarias

Se modeló el equilibrio líquido-vapor para dos tipos de sistemas, alcohol-alcohol y alcohol-agua. El procedimiento de cálculo para ambos sistemas fue el mismo. Para los sistemas de alcohol-agua (a excepción del sistema metanol-agua) se requirió usar un segundo parámetro ajustable v_{12} , para mejorar la predicción ya que con uno sólo (k_{ij}) no fue suficiente para la representación de los datos experimentales. En estos casos, se empleó la regla de combinación representada por la ecuación 26 propuesta por Reynoso et. al [4]

Para calcular el equilibrio se resolvió la ecuación 51 con la ayuda de la ecuación 83 para cada componente y fase del sistema. Posteriormente, se procedió a calcular los puntos de burbuja y rocío como se describió en la sección V.3.

Los parámetros utilizados para cada componente se reportan en la tabla 3. Se utilizaron las reglas de mezclado descritas en la sección II.3 para la parte física y las reglas de combinación descritas en la sección IV.1 para la parte asociativa.

Para el caso del cálculo de a , se ajustó el k_{ij} . El parámetro de interacción binaria se calculó para cada sistema minimizando la función objetivo (ecuación 96). Para los sistemas alcohol-agua se necesitó ajustar el volumen de asociación de la mezcla, para mejorar su predicción mediante la ecuación 96. Para esto se utilizaron datos experimentales del equilibrio L-V para cada uno de los sistemas reportados en las referencias de este trabajo.

Se modelaron 21 mezclas binarias, 15 mezclas alcohol-alcohol y 6 alcohol-agua. Estos y más sistemas fueron modelados por Tellez Arredondo [1] usando la ecuación SRK para la parte física. Para una mejor representación de los resultados se construyeron los diagramas con los envolventes de las fases predichas con la ecuación CTS-PR comparándolos con datos experimentales. Para el sistema Metanol-Etanol, el algoritmo de cálculo se encuentra en el Apéndice A y los diagramas de los 21 sistemas modelados se encuentran en el Apéndice B.

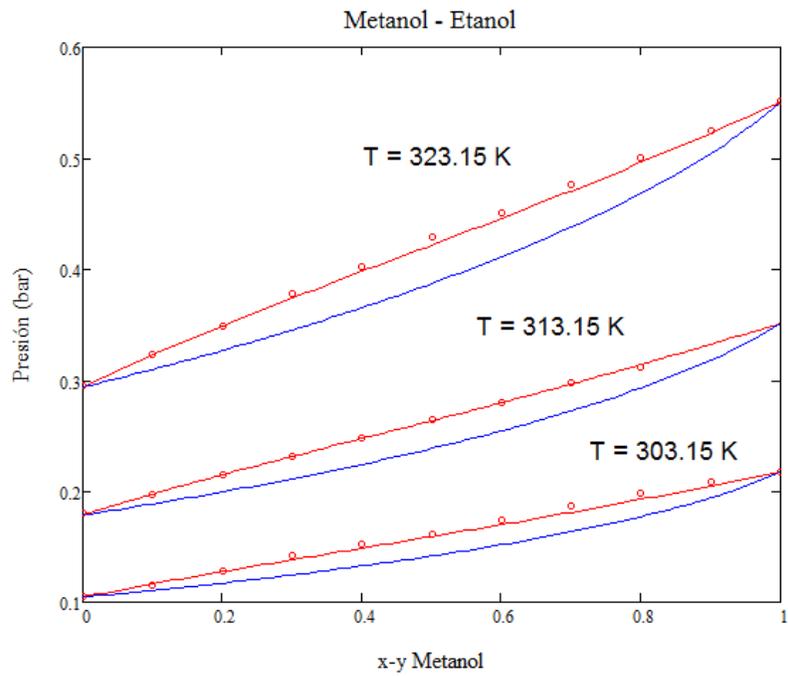


Diagrama 1. Envoltura de fase del sistema Metanol-Etanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), en comparación con datos experimentales (círculos).

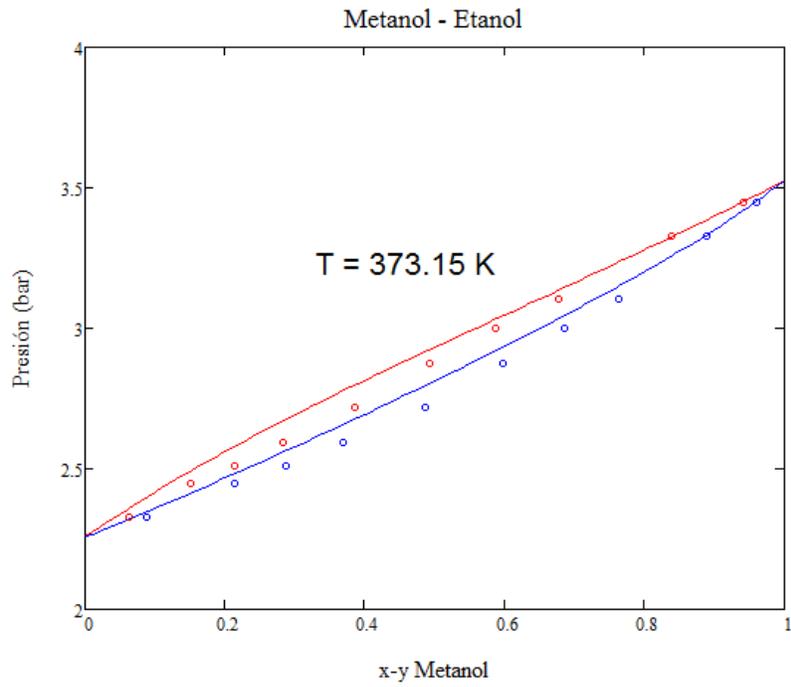


Diagrama 2. Envoltente de fase del sistema Metanol-Etanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), en comparación con datos experimentales (círculos).

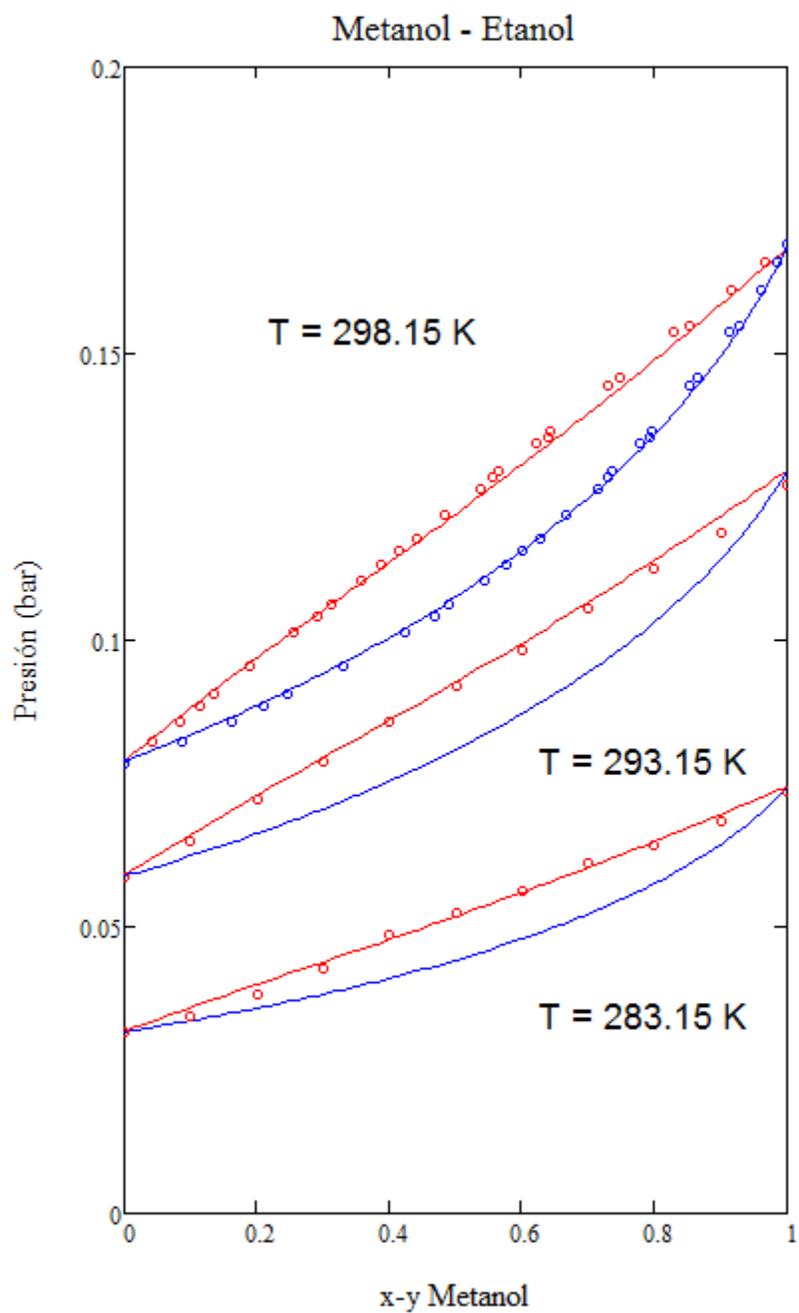


Diagrama 3. Envoltura de fase del sistema Metanol-Etanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), en comparación con datos experimentales (círculos).

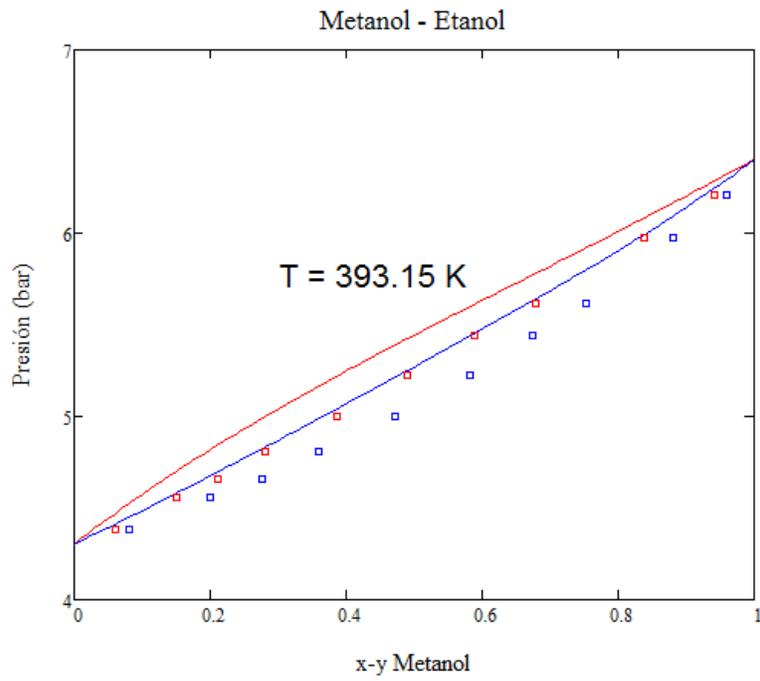


Diagrama 4. Envoltura de fase del sistema Metanol-Etanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), en comparación con datos experimentales (círculos).

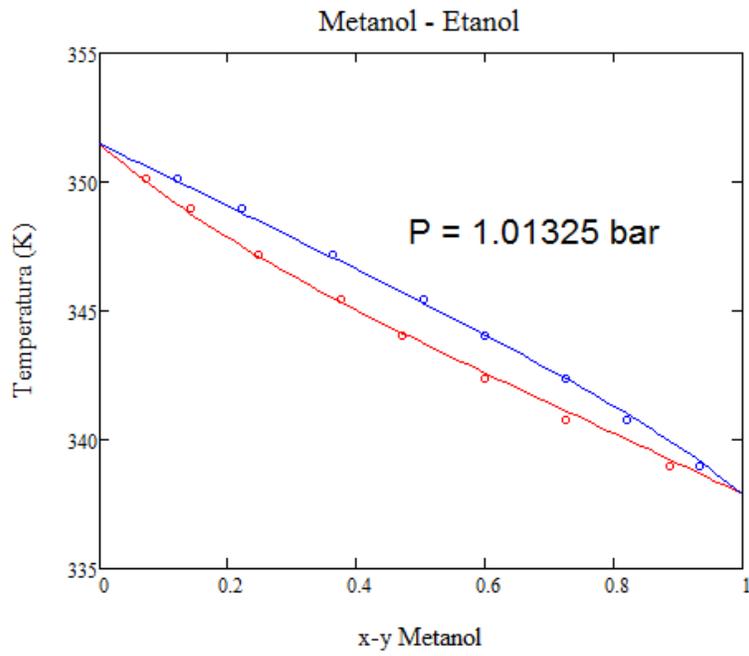


Diagrama 5. Envoltura de fase del sistema Metanol-Etanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), en comparación con datos experimentales (círculos).

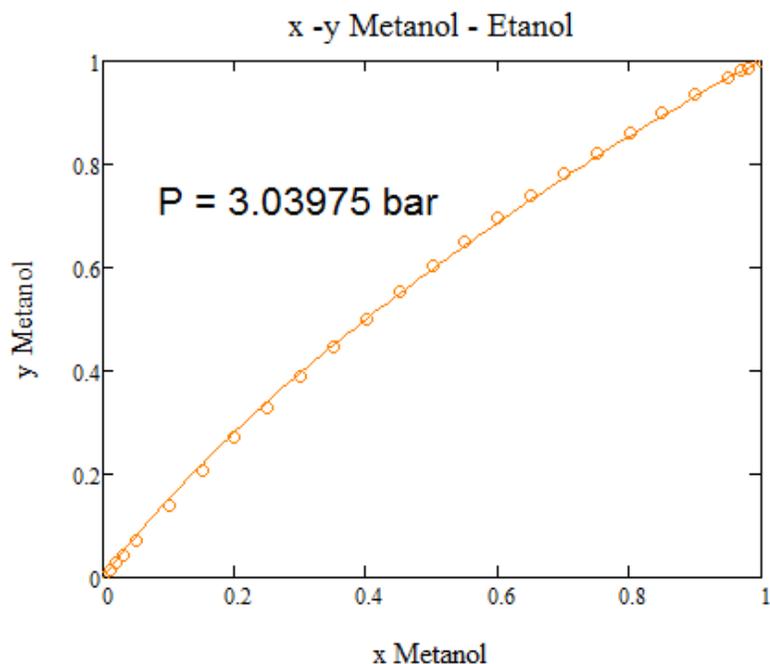


Diagrama 6. Diagrama de fase x_1 - y_1 para el sistema Metanol-Etanol. Predicción con la ecuación CTS-PR (líneas continuas), datos experimentales (círculos).

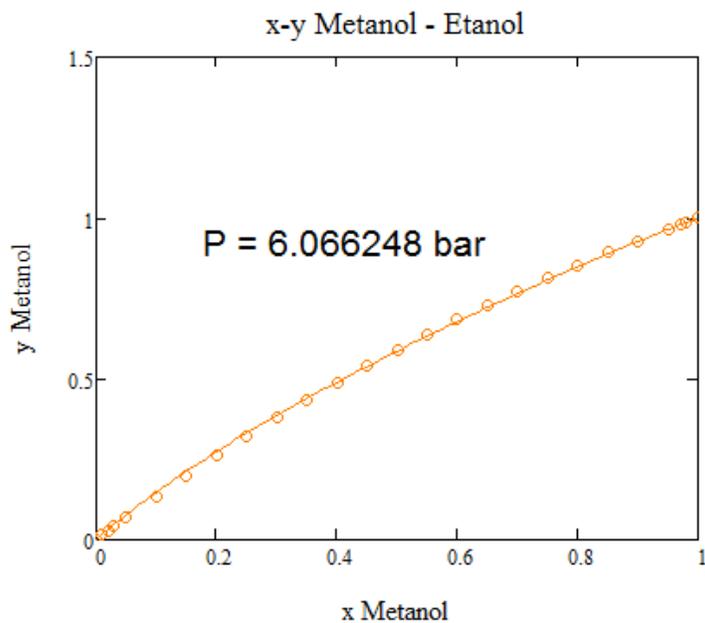


Diagrama 7. Diagrama de fase x_1 - y_1 para el sistema Metanol-Etanol. Predicción con la ecuación CTS-PR (líneas continuas), datos experimentales (círculos).

En la tabla 4 se encuentran los 21 sistemas calculados así como el k_{ij} y v_{12} (alcohol-agua) para cada sistema. Además se incluyen las desviaciones de % ADD para la presión y temperatura, así como % Δy a presión y temperatura constante de acuerdo con los datos experimentales. Los errores son calculados sobre todo con datos experimentales de presiones y temperaturas de burbuja así como fracciones mol en fase vapor. Las ecuaciones para evaluar las desviaciones se presentan a continuación:

Cálculo del error para la presión:

$$\%AADP = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{bur,i}^{exp} - P_{bur,i}^{CTS-PR}}{P_{bur,i}^{exp}} \right| \quad (97)$$

Cálculo de la diferencia de composiciones del vapor a temperatura constante:

$$\% \Delta y_1 T = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n |y_{bur,i}^{exp} - y_{bur,i}^{CTS-PR}| \quad (98)$$

Cálculo del error para la temperatura (99)

$$\%AADT = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{T_{bur,i}^{exp} - T_{bur,i}^{CTS-PR}}{T_{bur,i}^{exp}} \right| \quad (100)$$

Cálculo de la diferencia de composiciones del vapor a presión constante

$$\% \Delta y_1 P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n |y_{bur,i}^{exp} - y_{bur,i}^{CTS-PR}| \quad (101)$$

Sistema	k_{12}	v_{12} , (m ³ /mol)	%ADDP	% ΔY_1 T=cte.	%ADDT	% ΔY_1 P=cte.
Metanol-Agua	-0.18979	--	2.000	0.367	0.286	1.595
Etanol-Agua	-0.282784	2.084E-07	2.094	1.485	0.258	1.620
1-nPropanol-Agua	-0.28347	1.897E-07	1.415	1.139	0.257	1.781
1-nButanol-Agua	-0.28	2.410E-07	3.673	1.805	0.333	3.343
1-nPentanol-Agua	-0.419	-2.242E-08	--	--	0.189	1.331
1-nHexanol-Agua	-0.338	1.535E-07	4.085	1.221	1.176	3.973
Metanol-Etanol	-0.05536	--	1.559	0.636	0.113	0.553
Metanol-1-nPropanol	-0.06369		2.246	0.635	0.128	0.839
Metanol-1-nButanol	-0.05379		2.646	0.363	0.297	--
Metanol-1-nPentanol	-0.07532		3.366	--	0.681	3.111
Metanol-1-nHexanol	-0.07454		--	--	0.252	--
Etanol-1-nPropanol	0.01925		1.976	1.057	--	--
Etanol-1-nButanol	-0.00621		0.624	0.439	0.074	0.450
Etanol-1-nPentanol	-0.00323		3.310	--	--	--
Etanol-1-nHexanol	-0.01529		--	--	0.060	--
1-nPropanol-1-nButanol	-0.00572		--	--	0.058	0.265
1-nPropanol-1-nPentanol	-0.00288		0.499	--	0.046	--
1-nPropanol-1-nHexanol	-0.01455		--	--	0.049	--
1-nButanol-1-nPentanol	-0.00491		0.779	--	--	--
1-nButanol-1-nHexanol	-0.00504		--	--	0.069	--
1-nPentanol-1nHexanol	-0.01738		--	--	0.187	1.898
Promedios				2.162	0.915	0.251

Tabla 4. Sistemas binarios de alcohol-agua y alcohol-alcohol donde se muestra el parámetro de interacción binario (k_{ij}) %ADDP, %ADDT, % ΔY_P y % Δy_T para cada sistema

Como se mencionó, fue necesario ajustar el parámetro v_{12} para los sistemas alcohol-agua (excepto metanol-agua). Esto se debe a que al aumentar la cadena lineal del alcohol, el volumen de asociación disminuye por impedimento estérico. Sin embargo, el parámetro v_{ij} , tiene un límite, ya que para las reglas de combinación se toma el valor de v_i más pequeño. Para obtener una buena predicción del sistema son necesarios valores v_{ij} de menor magnitud que los parámetros de los componentes puros, lo cual implica realizar un ajuste. Para estos sistemas el volumen de asociación es muy pequeño, esto indica una baja capacidad de asociarse y no se observa ninguna tendencia en sus valores.

Para el sistema 1-pentanol - agua se obtiene un valor negativo para el v_{ij} , lo cual no tiene significado físico. Esto pudo deberse a que el ajuste fue realizado con temperaturas y no con presiones de burbuja.

Los valores promedio de todos los sistemas para %ADDP, %ADDT y % Δy_1P (2.161, 0.251 y 1.730 respectivamente) son ligeramente mayores a los reportados por Tellez Arredondo [1], (2.003, 0.201 y 1.384 respectivamente). Sin embargo el promedio del % Δy_1P es ligeramente menor para el modelo CTS-PR (0.915 vs 0.964) para los mismos sistemas. Esto no indica ninguna diferencia significativa entre los dos modelos. Se pueden observar las diferencias entre ambos modelos en los siguientes diagramas. El modelo CTS-PR (línea continua), CTS-SRK (puntos) y datos experimentales (círculos). La tabla donde se muestran los sistemas estudiados por Tellez Arredondo se muestran en el Apéndice C.

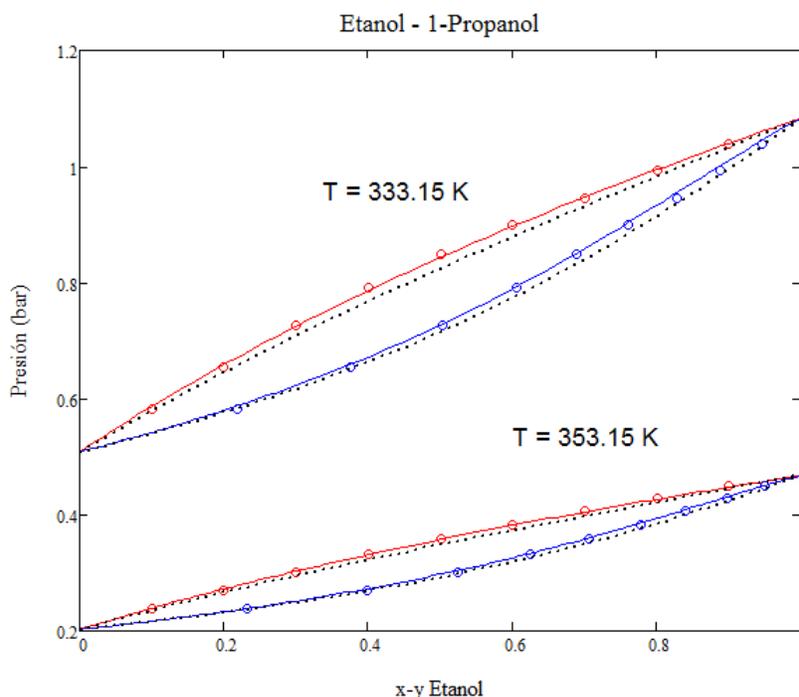


Diagrama 8. Envoltura de fase del sistema Etanol – 1-Propanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos).

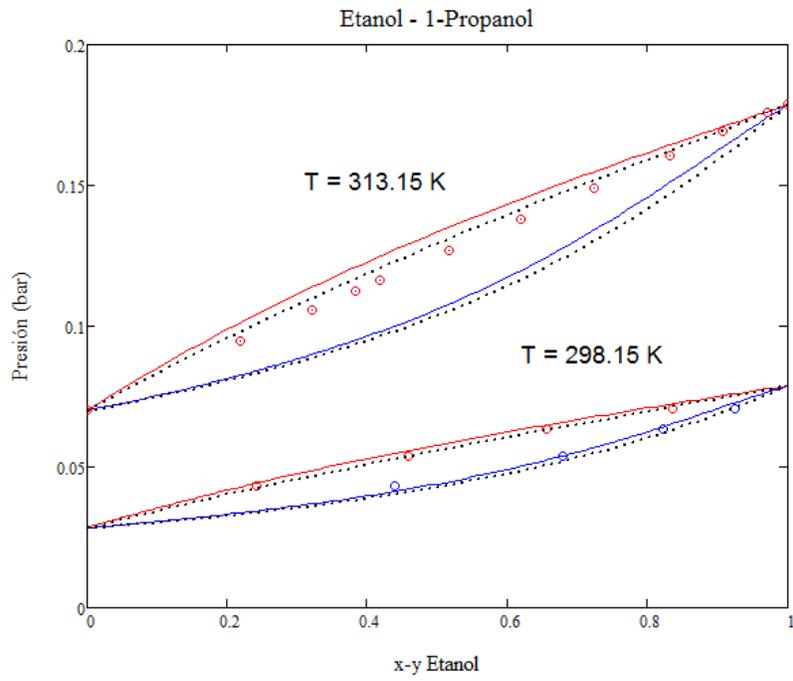


Diagrama 9. Envoltura de fase del sistema Etanol – 1-Propanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

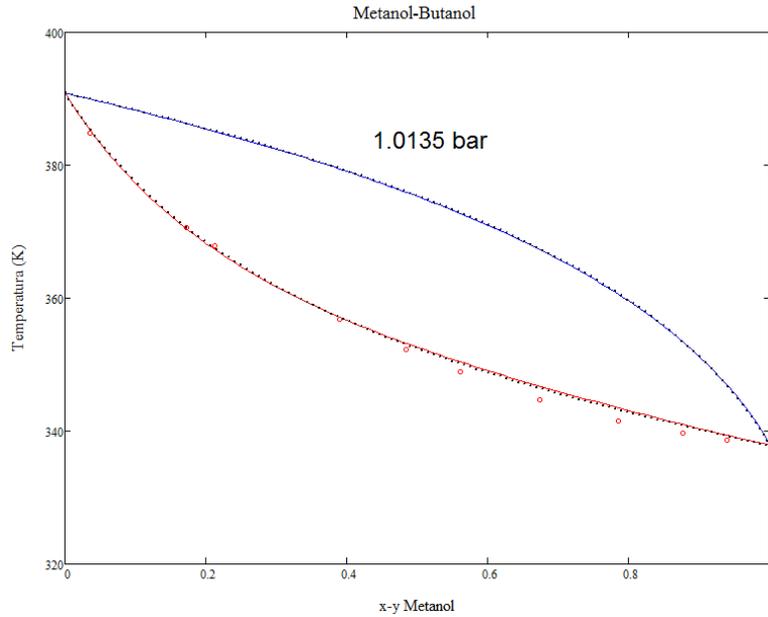


Diagrama 10. Envoltura de fase del sistema Metanol – 1-Butanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

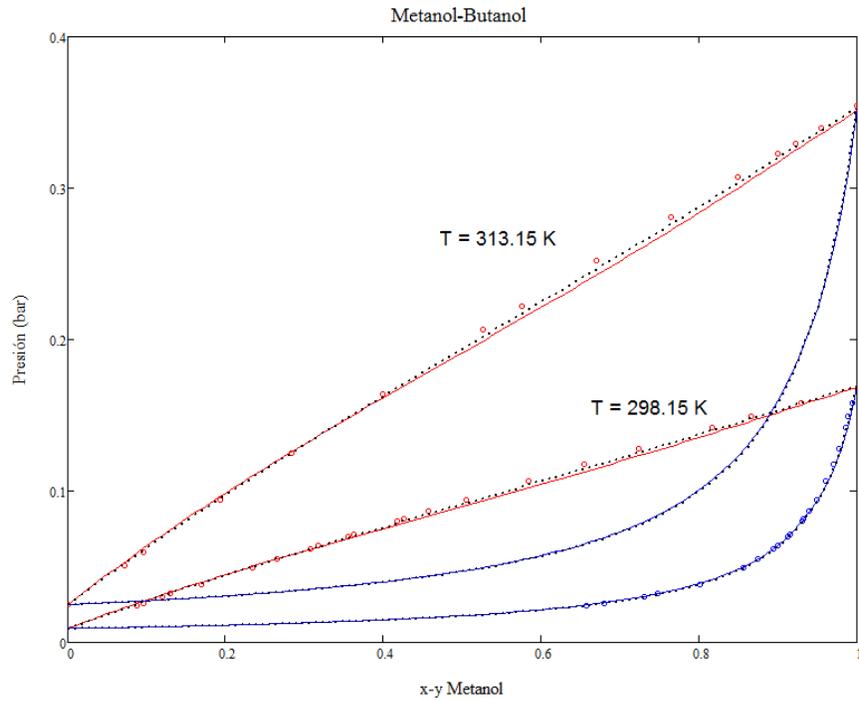


Diagrama 11. Envoltura de fase del sistema Metanol – 1-Butanol. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

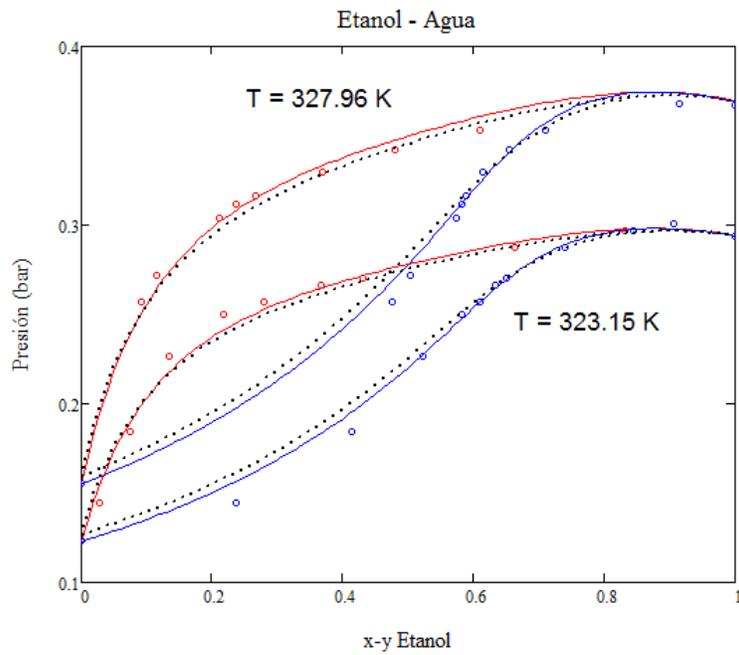


Diagrama 12. Envoltura de fase del sistema Etanol - Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

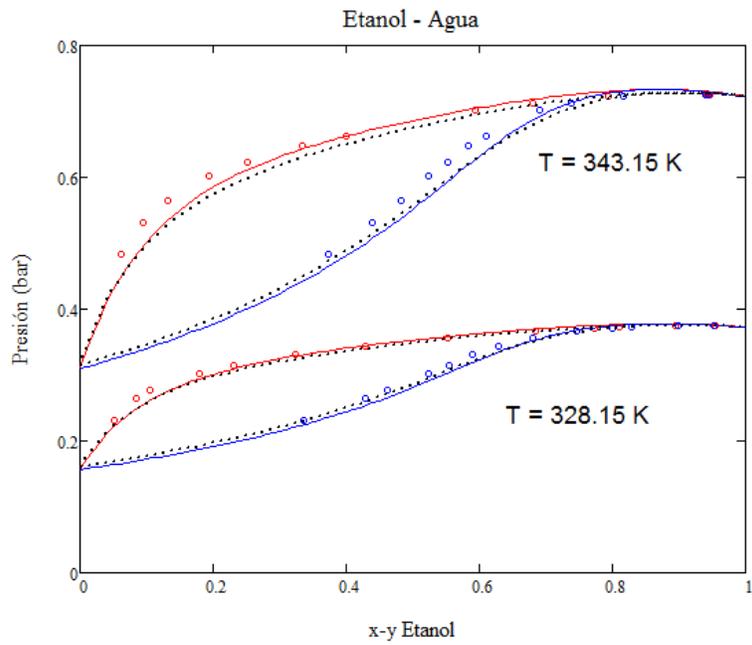


Diagrama 13. Envolvente de fase del sistema Etanol - Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

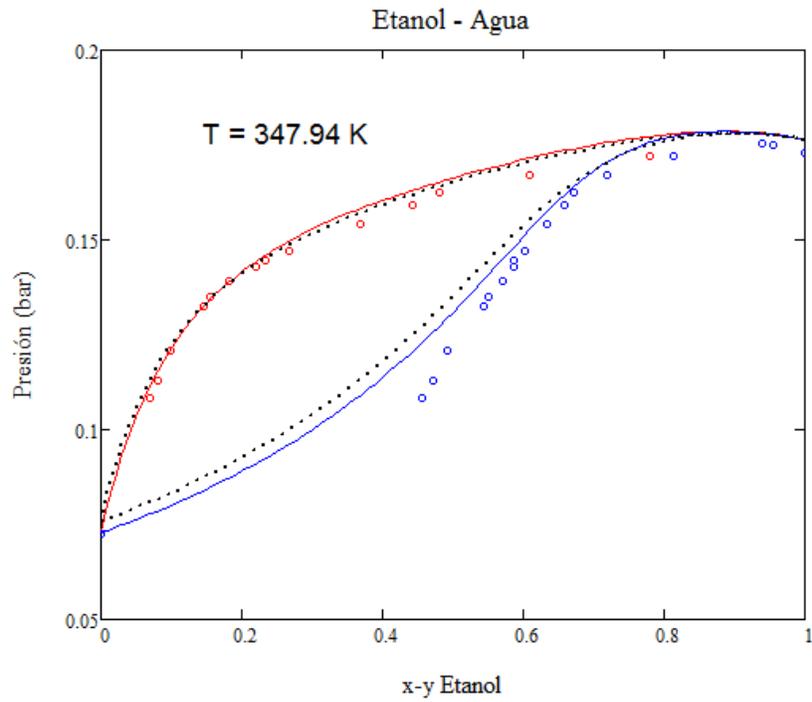


Diagrama 14. Envolvente de fase del sistema Etanol – Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

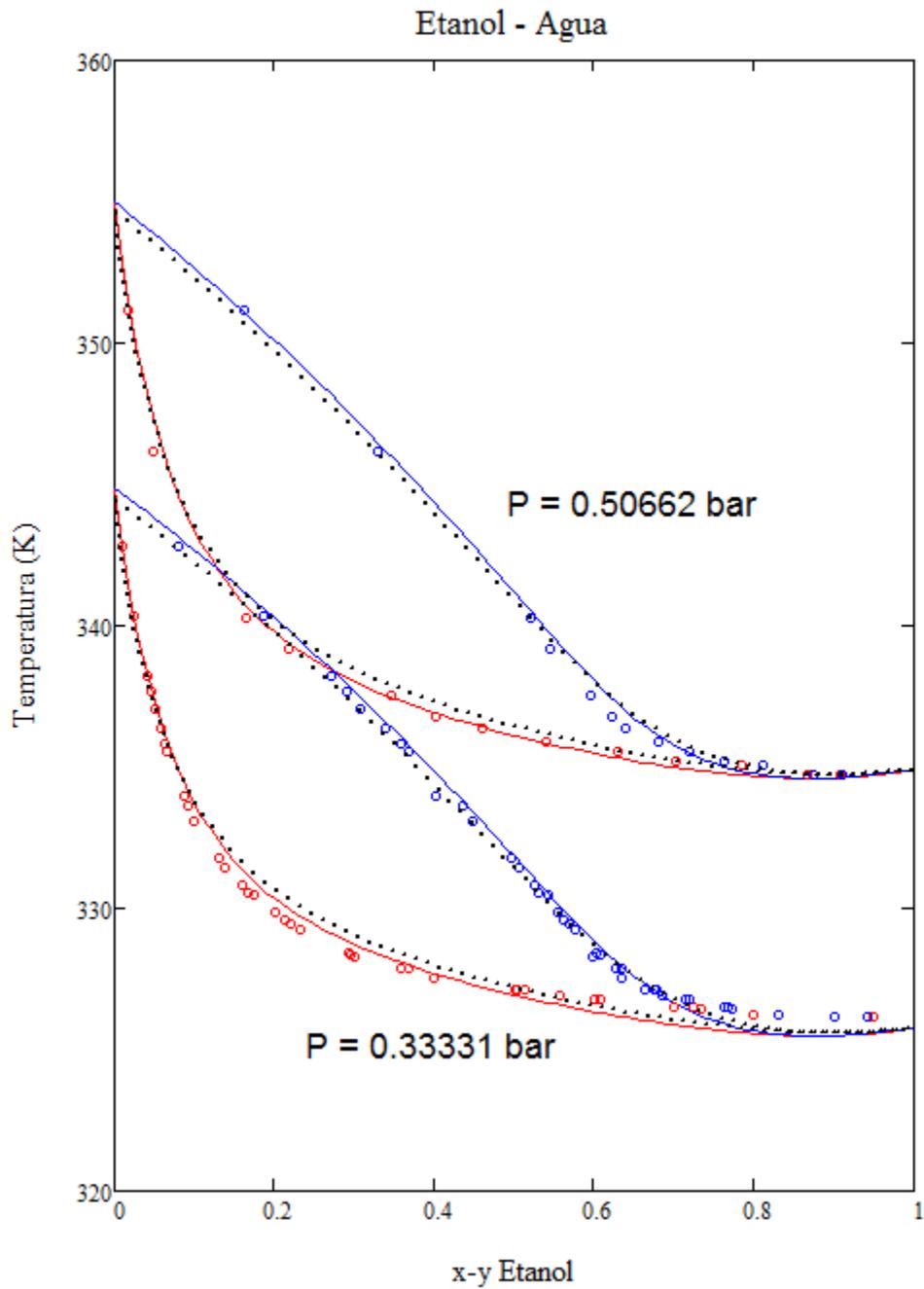


Diagrama 15. Envoltura de fase del sistema Etanol — Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

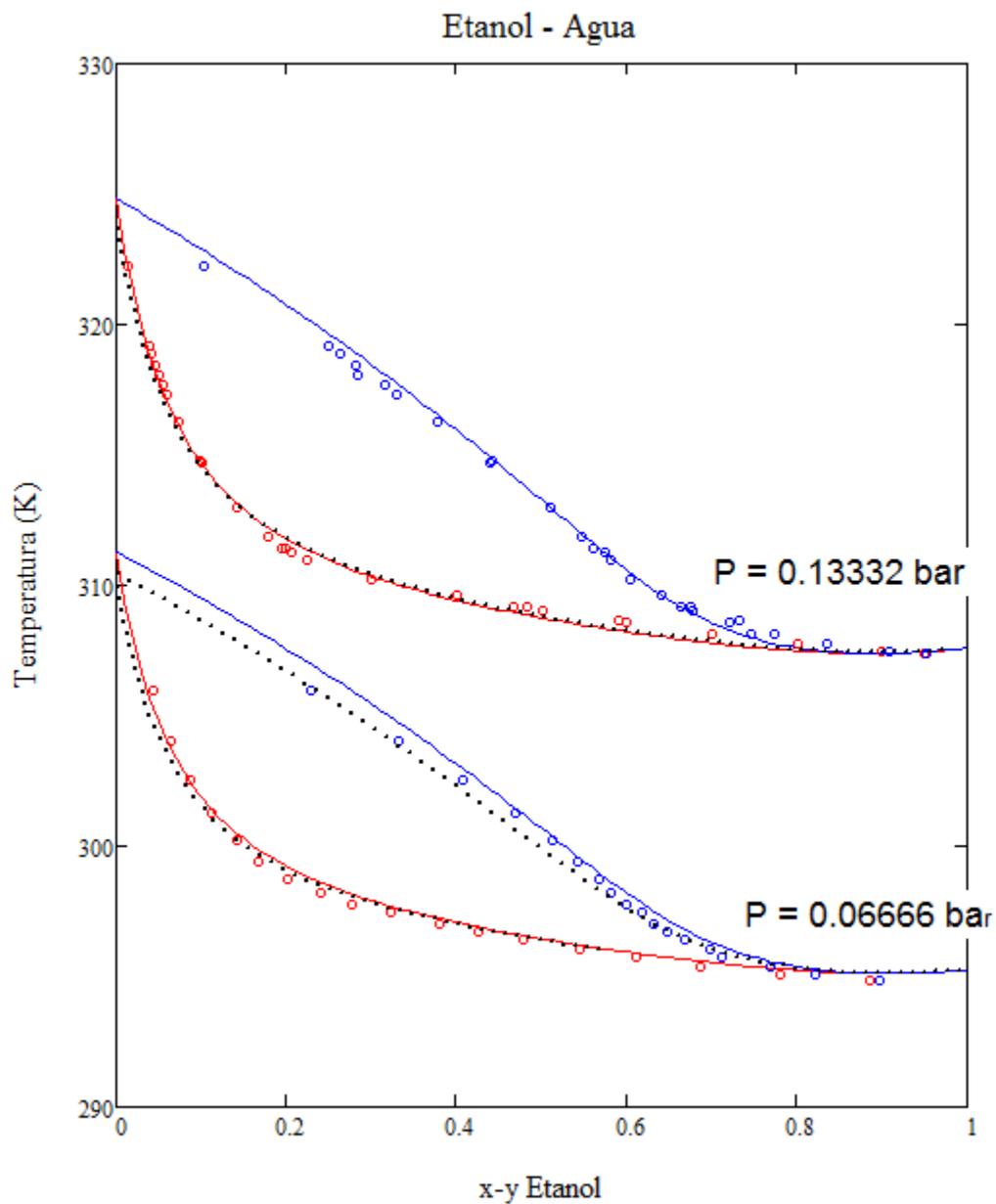


Diagrama 16. Envoltante de fase del sistema Etanol - Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

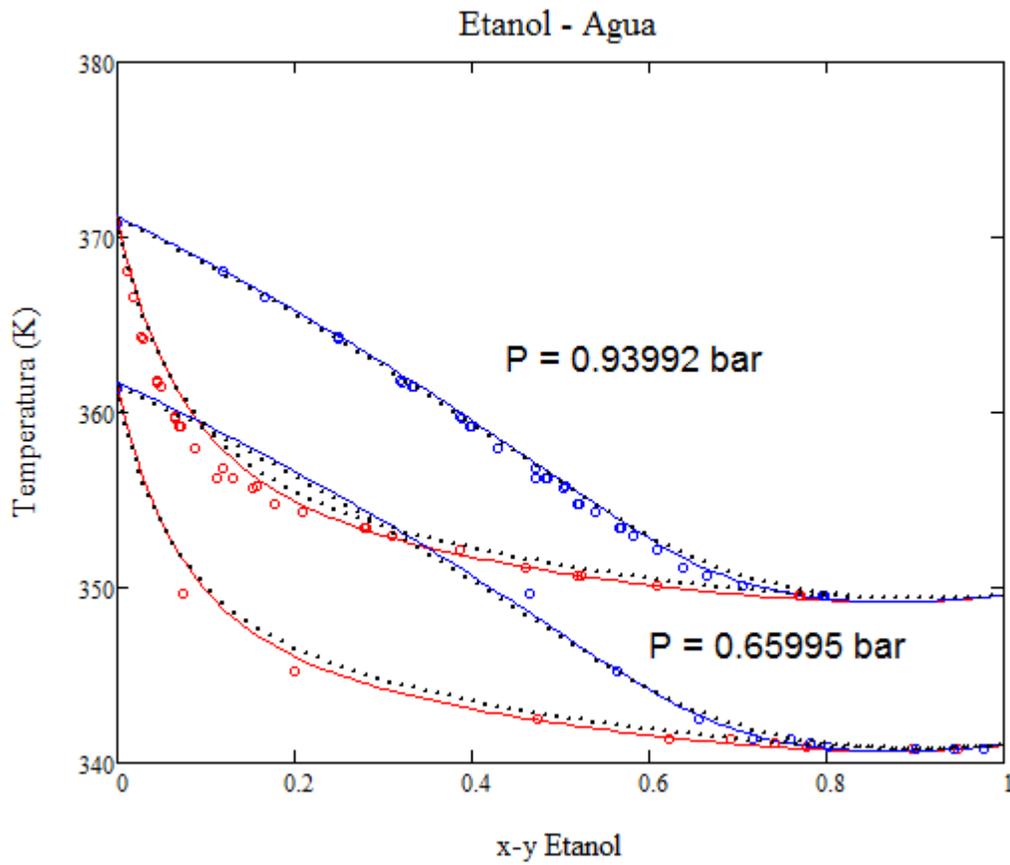


Diagrama 17. Envolvente de fase del sistema Etanol — Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

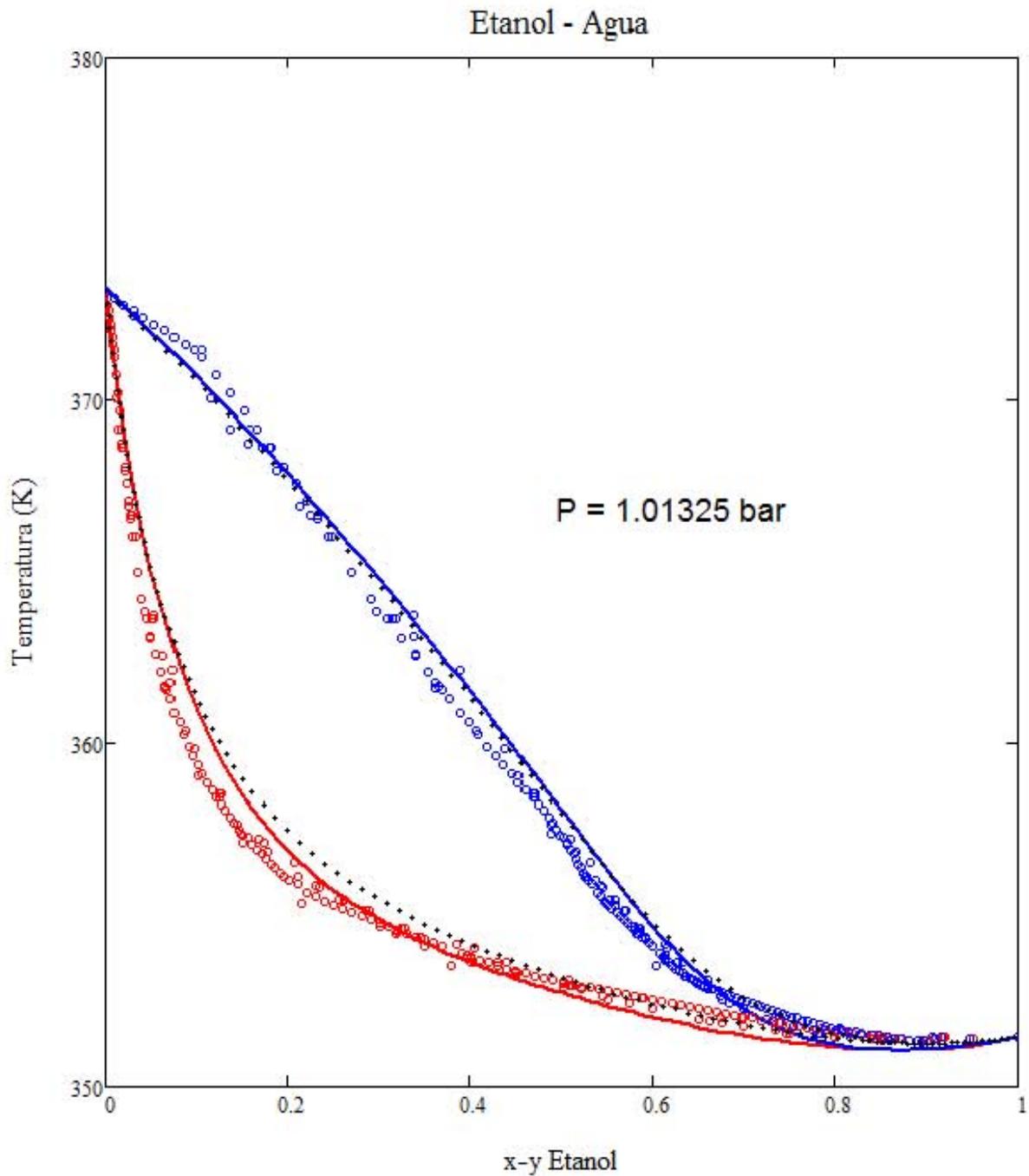


Diagrama 18. Envoltura de fase del sistema Etanol - Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

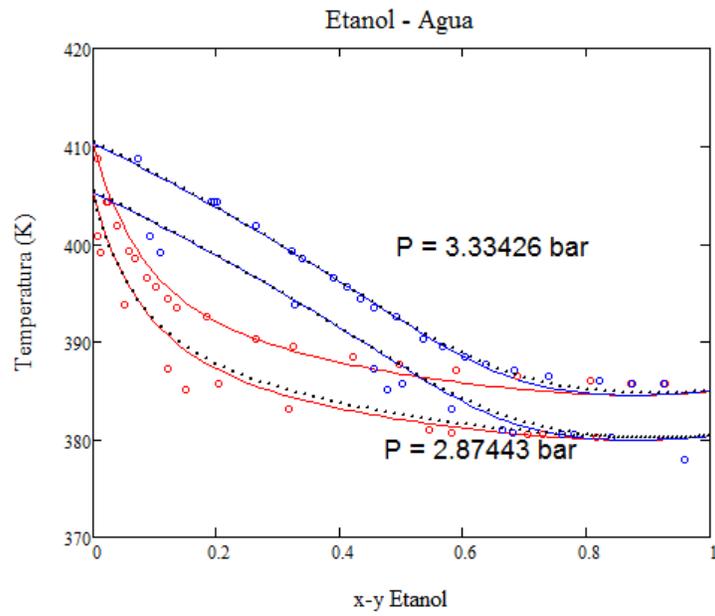


Diagrama 19. Envolvente de fase del sistema Etanol - Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

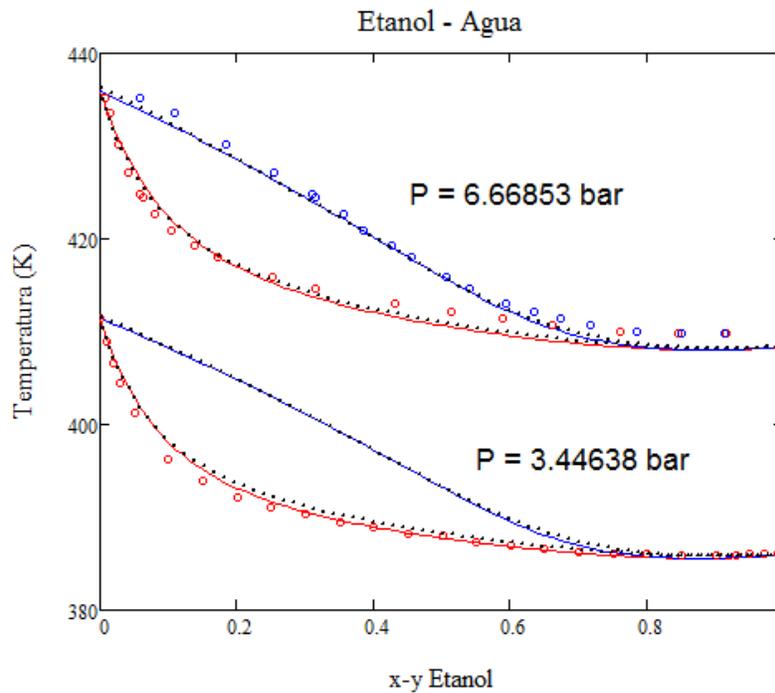


Diagrama 20. Envolvente de fase del sistema Etanol - Agua. Evaluadas con la ecuación CTS-PR (continua), CTS-SRK (puntos) en comparación con datos experimentales (círculos)

Los parámetros de interacción binaria k_{ij} para ambos tipos de sistemas son muy pequeños y cercanos a cero. Para los sistemas con agua el parámetro de interacción binaria es de mayor magnitud debido a que cuantifica la asimetría de las moléculas. Es de esperarse que dicho valor sea mayor en los sistemas de alcohol - agua que alcohol-alcohol.

VIII Conclusiones y futuros trabajos

Los sistemas binarios que se asocian pueden ser modelados sumando la contribución de la parte física y la parte de asociación. La parte física fue aportada por la ecuación PR y la parte asociativa por el modelo TSAM.

Para mezclas binarias donde ambos compuestos se asocian, la ecuación CTS-PR tiene una forma polinómica de sexto grado en el volumen. La solución analítica se encuentra en la región de raíces más grandes que el co-volumen, al igual que una ecuación cúbica. Se pueden obtener 2 raíces reales con significado físico asociadas a la fase líquida y a la fase vapor (4 y 6 respectivamente).

Se comprobó la capacidad de la ecuación CTS-PR para modelar 21 sistemas binarios que se asocian, 15 alcohol-alcohol y 6 alcohol-agua. Para estos últimos (excepto metanol-agua) además del parámetro ajustable k_{ij} , fue necesario ajustar también el parámetro v_{12} .

Los valores obtenidos a partir de la ecuación CTS-PR para puntos de burbuja y de rocío se comprobaron mediante datos experimentales. Los resultados fueron satisfactorios, al obtener valores bajos para %ADDP(2.162), %ADDT(0.251), % Δy_1P (1.73) y % Δy_1T (0.915). Los resultados se compararon con los obtenidos por Tellez Arredondo [1], los cuales son ligeramente menores. Como se observó en las gráficas anteriores, no se encontraron grandes diferencias entre los modelos.

Mediante los resultados, la ecuación CTS-PR demostró ser una ecuación que cumple los requisitos para realizar cálculos de ingeniería para sistemas no ideales; demostrando que es confiable y que no representa grandes complicaciones matemáticas. Sin embargo, habrá que comprobar su generalidad para una cantidad mayor de sistemas.

Para futuros trabajos se recomienda lo siguiente:

- Proponer una mejor regla de combinación del parámetro v_{12} para los sistemas alcohol-agua, con el fin de obtener una ecuación de un sólo parámetro ajustable.
- Extender la aplicación de la Ecuación CTS-PR para distintos sistemas con capacidad de formar puentes de hidrógeno como aminas y mezclas entre diferentes grupos funcionales como alcohol-amina.
- Extender la aplicación de la ecuación CTS-PR para el cálculo de otras propiedades termodinámicas como entalpía o entropía.
- Modelado termodinámico del equilibrio líquido-líquido.

IX Lista de Símbolos

A	Energía libre de Helmholtz.
A, A'_i	Parámetros adimensionales de la ecuación CTS-PR.
a	Parámetro energético parte no específica.
$a(T)$	Parámetro energético dependiente de la temperatura.
a_0	Término energético de a .
a_m	Parámetro a de una mezcla.
a_{ij}	Parámetro de interacción de una mezcla para el término a .
a^{as}	Energía libre de Helmholtz molar de asociación.
B, B'_i	Parámetros adimensionales de la ecuación CTS-PR.
b	Parámetro repulsivo de la parte no específica (co-volumen).
b_m	Parámetro b para una mezcla.
c_1	Término energético del parámetro a .
C_i	Parámetro adimensional de la parte específica de la CTS-PR para sustancia pura.
C_{ij}	Parámetro adimensional de la parte específica de la CTS-PR para el par i - j .
E_{ij}	Energía de asociación del par i - j .
E_i	Energía de asociación para la sustancia i .
F	Número de grados de libertad.
\hat{f}_i	Fugacidad de la especie i en una mezcla.
\hat{f}_i^0	Fugacidad de la especie i en un estado de referencia.

f_i	Función de Mayer para una sustancia pura.
f_{ij}	Función de Mayer para el par i-j.
k_b	Contante de Boltzman.
K_i	Razón del equilibrio de la especie i en la mezcla.
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria.
m	Ecuación dependiente del factor acéntrico de Pitzer.
N_c	Numero de componentes.
N, N_i, N_j	Numero de moles, número de moles en la especie i, j.
P, P_c	Presión, Presión crítica.
P^{PR}, P^{as}	Presión de la ecuación PR, Presión de asociación.
$P_{cal,i}^{sat}, P_{exp,i}^{sat}$	Presión de saturación calculada, Presión de saturación experimental.
$P_{bur,i}^{CTS-PR}, P_{bur,i}^{exp}$	Presión de burbuja calculada, Presión de burbuja experimental.
q_i^{as}	Función de partición para una partícula.
Q_i^{as}	Función canónica de partición para q_i^{as} .
R	Constante universal de los gases (8.314 J/molK).
T, T_c, T_r	Temperatura, Temperatura crítica, Temperatura reducida.
v, v_c	Volumen, Volumen crítico.
v	Volumen molar.
v_i	Volumen de asociación para la especie i.
v_{ij}	Volumen de asociación para el par i-j.
x_i	Fracción mol para la fase líquida de la sustancia i.

y_i	Fracción mol para la fase vapor de la sustancia i .
Z	Factor de compresibilidad.
$\alpha(T)$	Función del parámetro energético a .
β	Función de q_i^{as} .
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5, \gamma_6$	Coefficientes de la ecuación CTS-PR.
ϵ, σ	Contantes de la ecuación CTS-PR.
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad de la especie i en una mezcla.
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de la sustancia i pura.
$\hat{\mu}_i$	Potencial químico de la sustancia i en la mezcla.
$\hat{\mu}_i^0$	Potencial químico de la sustancia i en un estado de referencia.
$\hat{\mu}_i^{PR}, \hat{\mu}_i^{as}, \hat{\mu}_i^\#$	Potencial químico de la especie i para la parte física, asociación o específica, ideal.
Ω_a, Ω_b	Valor del parámetro a y b de la parte física.
ω	Factor acéntrico de Pitzer.
$\rho_{cal,i}^{sat}, \rho_{exp,i}^{sat}$	Densidad de saturación calculada, experimental.

X Referencias

- [1] G. Soave, «Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State,» Chem. Eng.Sci, pp. 27,1197, 1972.
- [2] D. Peng y D. Robinson, «A new two-constant Equation of state,» Ind. Eng. Cem. Fundam. 15, pp. 59-64, 1976.
- [3] P. Tellez Arredondo, Modificación de la ecuación de estado cúbica SRK incorporando el modelo de asociación de dos estados (STAM): cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas alcohol-alcano, Mexico D.F.: UNAM, 2006.
- [4] P. Tellez Arredondo, Equilibrio de Fases en un sistema con Asociaciones cruzadas a través de la ecuación de estado CTS, Mexico D.F.: UNAM, 2008.
- [5] C. I. Garcia Galicia, Acomplamiento de la ecuación de estado Peng-Robinson con el modelo de dos estados. Aplicacion a alcoholes y agua puros y al equilibrio líquido-vapor de mezclas alcohol-alcano, Mexico D.F.: UNAM, 2013.
- [6] R. Reynoso Lopez, P. Tellez Arredondo y M. Medeiros, «The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes,» Fluids Phase Equilib., pp. 297,98-106, 2010.
- [7] J. Prausnitz, R. Lichtenthalere y E. Azevedo, Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fase, Prentice Hall, 2001.
- [8] Prausnitz, J., Anderson, T.F. y Grens E.A., «Computer Calculations for multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria.,» Englewodd Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, 1980.
- [9] J. Gmehling, U. Onken, T. Arlt, J. Rarey-Nies, B. Kolbe y U. Weidlich, Vapor-Liquid equilibrium data collection, DECHEMA Chemistry Data Series VOI. I Part.1,1a,1b,2a,2c,2e,2f, 1977.

[10] M. Medeiros y P. Tellez Arredondo, «Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids,» Ind. Eng. Chem Ref., pp. Res. 47 pp 5723-5733, 2008.

[11] J. Smith, H. Van Ness y M. Abbott, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Mexico D.F.: McGraw Hill Interamericana, 2007.

XI Apéndice A

Se presenta la programación utilizada en Mathcad 14 para el cálculo del equilibrio líquido-vapor Metanol-Etanol. Se utilizó el mismo procedimiento para todos los sistemas estudiados.

METANOL - ETANOL

Unidades:

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

Constantes, Propiedades Críticas:

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad T_{c1} \equiv 512.64 \cdot \text{K} \quad T_{c2} \equiv 513.92 \cdot \text{K}$$

Temperatura Reducida:

$$Tr1(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad Tr2(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

Parámetros de asociación:

Metanol

$$a_{o1} \equiv 0.6182256 \cdot \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2} \quad b_1 \equiv 3.20\text{E-}05 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_{o1} \equiv 0.363834$$

$$E_1 \equiv 2522.626 \cdot \text{K} \quad v_1 \equiv \frac{1}{2141842} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Etanol

$$a_{o2} \equiv 1.005634 \frac{\text{Pam}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b_2 \equiv 4.76E-05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{o2} \equiv 0.453721$$

$$E_2 \equiv 2690.73\text{K}$$

$$v_2 \equiv \frac{1}{3467500} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv \left[a_{o1} \cdot \left[1 + c_{o1} \cdot \left(1 - \text{Tr}_1(T) \right)^{0.5} \right] \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv \left[a_{o2} \cdot \left[1 + c_{o2} \cdot \left[1 - \left(\text{Tr}_2(T) \right)^{0.5} \right] \right] \right]^2$$

Reglas de mezclado:

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

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

$$b_m(y_1, y_2) \equiv y_1 \cdot b_1 + y_2 \cdot b_2$$

$$a_{d1}(T, y_1, y_2, k) \equiv 2 \cdot (y_1 \cdot a_1(T) + y_2 \cdot a_{12}(T, k))$$

$$a_{d2}(T, y_1, y_2, k) \equiv 2 \cdot (y_2 \cdot a_2(T) + y_1 \cdot a_{12}(T, k))$$

$$b_{d1} \equiv b_1$$

$$b_{d2} \equiv b_2$$

$$E_{12} \equiv \frac{(E_1 + E_2)}{2}$$

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

$$f_{11}(T) \equiv \left(\exp\left(\frac{E_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{22}(T) \equiv \left(\exp\left(\frac{E_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{12}(T) \equiv \left(\exp\left(\frac{E_{12}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{21}(T) \equiv f_{12}(T)$$

Parámetros Adimensionales:

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

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

$$A_{d2}(T, P, y_1, k) \equiv \frac{(a_{d2}(T, y_1, 1 - y_1, k) \cdot P)}{(R \cdot T)^2}$$

$$C_{11}(T, P) \equiv \frac{(P \cdot v_1 \cdot f_{11}(T))}{R \cdot T}$$

$$C_{12}(T, P) \equiv \frac{(P \cdot v_{12} \cdot f_{12}(T))}{R \cdot T}$$

$$C_{22}(T, P) \equiv \frac{(P \cdot v_2 \cdot f_{22}(T))}{R \cdot T}$$

$$B_{d1}(T, P) \equiv b_{d1} \cdot \frac{P}{R \cdot T}$$

$$B_{d2}(T, P) \equiv b_{d2} \cdot \frac{P}{R \cdot T}$$

$$A_{d1}(T, P, y_1, k) \equiv \frac{(a_{d1}(T, y_1, 1 - y_1, k) \cdot P)}{(R \cdot T)^2}$$

$$z(T, P, x1, k) \equiv \begin{pmatrix} r0(T, P, x1, 1 - x1) \\ r1(T, P, x1, 1 - x1, k) \\ r2(T, P, x1, 1 - x1, k) \\ r3(T, P, x1, 1 - x1, k) \\ r4(T, P, x1, 1 - x1, k) \\ r5(T, P, x1, 1 - x1, k) \\ r6 \end{pmatrix}$$

$$zliq(T, P, x1, k) \equiv \text{polyroots}(z(T, P, x1, k))_3$$

$$zvap(T, P, x1, k) \equiv \text{polyroots}(z(T, P, x1, k))_5$$

Cálculo de coeficientes de Fugacidad:

$$\phi_{liq1}(T, P, x1, x2, k) = \begin{cases} z \leftarrow zliq(T, P, x1, k) \\ b \leftarrow B(T, P, x1) \\ bd \leftarrow Bd1(T, P) \\ a \leftarrow A(T, P, x1, k) \\ ad \leftarrow Ad1(T, P, x1, k) \\ c1 \leftarrow C11(T, P) \\ c12 \leftarrow C12(T, P) \\ c2 \leftarrow C22(T, P) \\ \exp \left[\ln \left(\frac{z}{z-b} \right) + \frac{bd}{z-b} + \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \frac{a}{b} \left(\frac{bd}{b} - \frac{ad}{a} \right) \ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2}) \cdot b}{z + (1 - \sqrt{2}) \cdot b} \right] - \frac{(a \cdot bd)}{b} \cdot \frac{z}{z^2 + 2 \cdot b \cdot z - b^2} + \ln \left(\frac{z}{z + x1 \cdot c1 + x2 \cdot c12} \right) - \frac{(x1 \cdot c1)}{z + x1 \cdot c1 + x2 \cdot c12} - \frac{(x2 \cdot c12)}{z + x1 \cdot c12 + x2 \cdot c2} - \ln(z) \right] \end{cases}$$

$$\phi_{liq2}(T, P, x1, x2, k) = \begin{cases} z \leftarrow zliq(T, P, x1, k) \\ b \leftarrow B(T, P, x1) \\ bd \leftarrow Bd2(T, P) \\ a \leftarrow A(T, P, x1, k) \\ ad \leftarrow Ad2(T, P, x1, k) \\ c1 \leftarrow C11(T, P) \\ c12 \leftarrow C12(T, P) \\ c2 \leftarrow C22(T, P) \\ \exp \left[\ln \left(\frac{z}{z-b} \right) + \frac{bd}{z-b} + \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \frac{a}{b} \left(\frac{bd}{b} - \frac{ad}{a} \right) \ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2}) \cdot b}{z + (1 - \sqrt{2}) \cdot b} \right] - \frac{(a \cdot bd)}{b} \cdot \frac{z}{z^2 + 2 \cdot b \cdot z - b^2} + \ln \left(\frac{z}{z + x1 \cdot c12 + x2 \cdot c2} \right) - \frac{(x1 \cdot c12)}{z + x1 \cdot c1 + x2 \cdot c12} - \frac{(x2 \cdot c2)}{z + x1 \cdot c12 + x2 \cdot c2} - \ln(z) \right] \end{cases}$$

$$\phi_{vap1}(T,P,x_1,x_2,k) = \begin{cases} z \leftarrow z_{vap}(T,P,x_1,k) \\ b \leftarrow B(T,P,x_1) \\ bd \leftarrow Bd1(T,P) \\ a \leftarrow A(T,P,x_1,k) \\ ad \leftarrow Ad1(T,P,x_1,k) \\ c1 \leftarrow C11(T,P) \\ c12 \leftarrow C12(T,P) \\ c2 \leftarrow C22(T,P) \\ \exp \left[\ln \left(\frac{z}{z-b} \right) + \frac{bd}{z-b} + \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{a}{b} \left(\frac{bd}{b} - \frac{ad}{a} \right) \ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2}) \cdot b}{z + (1 - \sqrt{2}) \cdot b} \right] - \frac{(a \cdot bd)}{b} \cdot \frac{z}{z^2 + 2 \cdot b \cdot z - b^2} + \ln \left(\frac{z}{z + x_1 \cdot c1 + x_2 \cdot c12} \right) - \frac{(x_1 \cdot c1)}{z + x_1 \cdot c1 + x_2 \cdot c12} - \frac{(x_2 \cdot c12)}{z + x_1 \cdot c12 + x_2 \cdot c2} - \ln(z) \right] \end{cases}$$

$$\phi_{vap2}(T,P,x_1,x_2,k) = \begin{cases} z \leftarrow z_{vap}(T,P,x_1,k) \\ b \leftarrow B(T,P,x_1) \\ bd \leftarrow Bd2(T,P) \\ a \leftarrow A(T,P,x_1,k) \\ ad \leftarrow Ad2(T,P,x_1,k) \\ c1 \leftarrow C11(T,P) \\ c12 \leftarrow C12(T,P) \\ c2 \leftarrow C22(T,P) \\ \exp \left[\ln \left(\frac{z}{z-b} \right) + \frac{bd}{z-b} + \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{a}{b} \left(\frac{bd}{b} - \frac{ad}{a} \right) \ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2}) \cdot b}{z + (1 - \sqrt{2}) \cdot b} \right] - \frac{(a \cdot bd)}{b} \cdot \frac{z}{z^2 + 2 \cdot b \cdot z - b^2} + \ln \left(\frac{z}{z + x_1 \cdot c12 + x_2 \cdot c2} \right) - \frac{(x_1 \cdot c12)}{z + x_1 \cdot c1 + x_2 \cdot c12} - \frac{(x_2 \cdot c2)}{z + x_1 \cdot c12 + x_2 \cdot c2} - \ln(z) \right] \end{cases}$$

Constante de equilibrio y presión de saturación:

$$K1(T,P,x_1,y_1,k) \equiv \frac{\phi_{liq1}(T,P,x_1,1-x_1,k)}{\phi_{vap1}(T,P,y_1,1-y_1,k)} \quad K2(T,P,x_1,y_1,k) \equiv \frac{\phi_{liq2}(T,P,x_1,1-x_1,k)}{\phi_{vap2}(T,P,y_1,1-y_1,k)}$$

$$F1(T,P) \equiv K1(T,P,1,1,0) - 1$$

$$F2(T,P) \equiv K2(T,P,0,0,0) - 1$$

$$p0 \equiv 0.01 \text{ bar}$$

$$PS1(T) \equiv \text{root}(F1(T,p0),p0)$$

$$PS2(T) \equiv \text{root}(F2(T,p0),p0)$$

Presión de Burbuja:

$$FPB(T, \text{pinv}, x, y, k) = x \cdot K1\left(T, \frac{1}{\text{pinv}}, x, y, k\right) + (1 - x) \cdot K2\left(T, \frac{1}{\text{pinv}}, x, y, k\right) - 1$$

$$Pb(T, x, k) = \begin{cases} p \leftarrow PS1(T) \\ \text{pinv} \leftarrow \frac{1}{p} \\ y \leftarrow \text{pinv} \cdot x \cdot PS1(T) \\ \text{while } |FPB(T, \text{pinv}, x, y, k)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} \text{pinv} \leftarrow \text{Re}(\text{root}(FPB(T, \text{pinv}, x, y, k), \text{pinv})) \\ y \leftarrow x \cdot K1\left(T, \frac{1}{\text{pinv}}, x, y, k\right) \end{array} \right. \\ \left(\frac{1}{\text{pinv} \cdot \text{bar}} \right) \\ y \end{cases}$$

$$Pbur(T, x, k) = Pb(T, x, k)_0 \text{ bar}$$

$$yPbur(T, x, k) = Pb(T, x, k)_1$$

Temperatura de Burbuja:

$$FTB(T_{inv}, P, x, y, k) = \ln \left[x \cdot K1\left(\frac{1}{T_{inv}}, P, x, y, k\right) + (1 - x) \cdot K2\left(\frac{1}{T_{inv}}, P, x, y, k\right) \right]$$

$$Tb(P, x, k) = \begin{cases} T < 350K \\ T_{inv} \leftarrow \frac{1}{T} \\ y \leftarrow x \cdot \frac{PS1(T)}{P} \\ \text{while } |FTB(T_{inv}, P, x, y, k)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} T_{inv} \leftarrow \text{root}(FTB(T_{inv}, P, x, y, k), T_{inv}) \\ y \leftarrow x \cdot K1\left(\frac{1}{T_{inv}}, P, x, y, k\right) \end{array} \right. \\ \left(\frac{1}{T_{inv} \cdot K} \right) \\ y \end{cases}$$

$$Tbur(P, x, k) = Tb(P, x, k)_0 \text{ K}$$

$$yTbur(P, x, k) = Tb(P, x, k)_1$$

Presión de rocío

$$FPR(T, P, x, y, k) \equiv \frac{y}{K1(T, P, x, y, k)} + \frac{(1-y)}{K2(T, P, x, y, k)} - 1$$

$$PR(T, y, k) \equiv \left(\begin{array}{l} p \leftarrow PS1(T) \\ x1 \leftarrow y \cdot \frac{P}{PS1(T)} \\ \text{while } |FPR(T, p, x1, y, k)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(FPR(T, p, x1, y, k), p)) \\ x1 \leftarrow \frac{y}{K1(T, p, x1, y, k)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{P}{\text{bar}} \\ x1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Proc(T, y, k) \equiv PR(T, y, k)_0 \text{ bar}$$

$$xProc(T, y, k) \equiv PR(T, y, k)_1$$

Temperatura de Rocío:

$$FTR(T_{inv}, P, x, y, k) \equiv \ln \left[\frac{y}{K1\left(\frac{1}{T_{inv}}, P, x, y, k\right)} + \frac{(1-y)}{K2\left(\frac{1}{T_{inv}}, P, x, y, k\right)} \right]$$

$$TR(P, y, k) \equiv \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 350K \\ T_{inv} \leftarrow \frac{1}{T} \\ x \leftarrow y \cdot \frac{P}{PS1(T)} \\ \text{while } |FTR(T_{inv}, P, x, y, k)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} T_{inv} \leftarrow \text{root}(FTR(T_{inv}, P, x, y, k), T_{inv}) \\ x \leftarrow \frac{y}{K1\left(\frac{1}{T_{inv}}, P, x, y, k\right)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{T_{inv} \cdot K} \\ x \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Troc(P, y, k) \equiv TR(P, y, k)_0 K$$

$$xTroc(P, y, k) \equiv TR(P, y, k)_1$$

Datos experimentales

Temperatura Constante:

<p>te1 := 373.15K</p> $\text{pte1} := \begin{pmatrix} 2.33042 \\ 2.44764 \\ 2.50969 \\ 2.59243 \\ 2.71654 \\ 2.87511 \\ 2.99922 \\ 3.10264 \\ 3.33016 \\ 3.44738 \end{pmatrix}$			<p>te2 := 393.15K</p> $\text{pte2} := \begin{pmatrix} 4.38506 \\ 4.55742 \\ 4.66085 \\ 4.80564 \\ 4.99869 \\ 5.22622 \\ 5.43995 \\ 5.61923 \\ 5.97085 \\ 6.20527 \end{pmatrix}$			<p>te3 := 298.15K</p> $\text{pte3} := \begin{pmatrix} 0.08565 \\ 0.09046 \\ 0.09555 \\ 0.10418 \\ 0.11036 \\ 0.11764 \\ 0.12639 \\ 0.13558 \\ 0.14581 \\ 0.15484 \\ 0.16123 \end{pmatrix}$		
<p>te4 := 298.15K</p> $\text{pte4} := \begin{pmatrix} 0.07859 \\ 0.08230 \\ 0.08842 \\ 0.10131 \\ 0.10628 \\ 0.11316 \\ 0.11556 \\ 0.12204 \\ 0.12860 \\ 0.12938 \\ 0.13451 \\ 0.13658 \\ 0.14441 \\ 0.15365 \\ 0.16604 \\ 0.16916 \end{pmatrix}$			<p>te5 := 313.15K</p> $\text{pte5} := \begin{pmatrix} 0.17972 \\ 0.19705 \\ 0.21465 \\ 0.23131 \\ 0.24745 \\ 0.26424 \\ 0.27931 \\ 0.29731 \\ 0.31224 \end{pmatrix}$			<p>te6 := 323.15K</p> $\text{pte6} := \begin{pmatrix} 0.29504 \\ 0.32277 \\ 0.34904 \\ 0.37757 \\ 0.40170 \\ 0.42850 \\ 0.45063 \\ 0.47676 \\ 0.50049 \\ 0.52502 \\ 0.55102 \end{pmatrix}$		
<p>te7 := 273.15K</p> $\text{pte7} := \begin{pmatrix} 0.01693 \\ 0.01973 \\ 0.02280 \\ 0.02440 \\ 0.02760 \\ 0.02986 \\ 0.03146 \\ 0.03360 \\ 0.03613 \\ 0.03906 \\ 0.04253 \end{pmatrix}$			<p>te8 := 283.15K</p> $\text{pte8} := \begin{pmatrix} 0.03146 \\ 0.03453 \\ 0.03826 \\ 0.04280 \\ 0.04853 \\ 0.05240 \\ 0.05613 \\ 0.06106 \\ 0.06439 \\ 0.06853 \\ 0.07359 \end{pmatrix}$			<p>te9 := 293.15K</p> $\text{pte9} := \begin{pmatrix} 0.05880 \\ 0.06479 \\ 0.07213 \\ 0.07893 \\ 0.08586 \\ 0.09199 \\ 0.09813 \\ 0.10546 \\ 0.11252 \\ 0.11879 \\ 0.12692 \end{pmatrix}$		
<p>te10 := 303.15K</p> $\text{pte10} := \begin{pmatrix} 0.10452 \\ 0.11572 \\ 0.12826 \\ 0.14239 \\ 0.15185 \\ 0.16185 \\ 0.17372 \\ 0.18718 \\ 0.19772 \\ 0.20812 \\ 0.21678 \end{pmatrix}$			<p>te11 := 313.15K</p> $\text{pte11} := \begin{pmatrix} 0.16123 \\ 0.17972 \\ 0.19705 \\ 0.21465 \\ 0.23131 \\ 0.24745 \\ 0.26424 \\ 0.27931 \\ 0.29731 \\ 0.31224 \end{pmatrix}$			<p>te12 := 323.15K</p> $\text{pte12} := \begin{pmatrix} 0.29504 \\ 0.32277 \\ 0.34904 \\ 0.37757 \\ 0.40170 \\ 0.42850 \\ 0.45063 \\ 0.47676 \\ 0.50049 \\ 0.52502 \\ 0.55102 \end{pmatrix}$		
<p>te13 := 373.15K</p> $\text{pte13} := \begin{pmatrix} 0.062 \\ 0.150 \\ 0.213 \\ 0.282 \\ 0.370 \\ 0.486 \\ 0.597 \\ 0.686 \\ 0.764 \\ 0.838 \\ 0.941 \end{pmatrix}$			<p>te14 := 393.15K</p> $\text{pte14} := \begin{pmatrix} 0.061 \\ 0.150 \\ 0.212 \\ 0.282 \\ 0.386 \\ 0.491 \\ 0.589 \\ 0.678 \\ 0.838 \\ 0.942 \end{pmatrix}$			<p>te15 := 298.15K</p> $\text{pte15} := \begin{pmatrix} 0.0841 \\ 0.1353 \\ 0.1902 \\ 0.2919 \\ 0.3585 \\ 0.4414 \\ 0.5372 \\ 0.6392 \\ 0.7489 \\ 0.8535 \\ 0.9165 \end{pmatrix}$		
<p>te16 := 298.15K</p> $\text{pte16} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.0431 \\ 0.1129 \\ 0.2564 \\ 0.311 \\ 0.3879 \\ 0.4135 \\ 0.4843 \\ 0.5563 \\ 0.5654 \\ 0.6206 \\ 0.6437 \\ 0.7296 \\ 0.8303 \\ 0.9656 \\ 1 \end{pmatrix}$			<p>te17 := 313.15K</p> $\text{pte17} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \end{pmatrix}$			<p>te18 := 323.15K</p> $\text{pte18} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{pmatrix}$		
<p>te19 := 273.15K</p> $\text{pte19} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{pmatrix}$			<p>te20 := 283.15K</p> $\text{pte20} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{pmatrix}$			<p>te21 := 293.15K</p> $\text{pte21} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{pmatrix}$		
<p>te22 := 303.15K</p> $\text{pte22} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{pmatrix}$			<p>te23 := 313.15K</p> $\text{pte23} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{pmatrix}$			<p>te24 := 323.15K</p> $\text{pte24} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \end{pmatrix}$		

te11 := 313.15K

pte11 :=	$\begin{pmatrix} 0.17897 \\ 0.19392 \\ 0.21180 \\ 0.22150 \\ 0.23562 \\ 0.24589 \\ 0.25773 \\ 0.27815 \\ 0.29127 \\ 0.30851 \\ 0.32112 \\ 0.33264 \\ 0.33999 \\ 0.34636 \\ 0.35453 \end{pmatrix}$	xte11 :=	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.0876 \\ 0.1925 \\ 0.2487 \\ 0.3294 \\ 0.3876 \\ 0.4544 \\ 0.5707 \\ 0.646 \\ 0.7419 \\ 0.8116 \\ 0.8765 \\ 0.9182 \\ 0.9546 \\ 1 \end{pmatrix}$
----------	---	----------	---

Presion Constante:

pe1 := 1.013249571bar

tpe1 :=	$\begin{pmatrix} 350.15 \\ 348.95 \\ 347.15 \\ 345.45 \\ 344.05 \\ 342.35 \\ 340.75 \\ 338.95 \end{pmatrix}$	xpe1 :=	$\begin{pmatrix} 0.073 \\ 0.142 \\ 0.248 \\ 0.375 \\ 0.470 \\ 0.600 \\ 0.725 \\ 0.888 \end{pmatrix}$	ype1 :=	$\begin{pmatrix} 0.120 \\ 0.222 \\ 0.362 \\ 0.505 \\ 0.600 \\ 0.725 \\ 0.820 \\ 0.932 \end{pmatrix}$
---------	--	---------	--	---------	--

pe2 := 3.039748714bar

xpe2 :=	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.01 \\ 0.02 \\ 0.03 \\ 0.05 \\ 0.1 \\ 0.15 \\ 0.2 \\ 0.25 \\ 0.3 \\ 0.35 \\ 0.4 \\ 0.45 \\ 0.5 \\ 0.55 \\ 0.6 \\ 0.65 \\ 0.7 \\ 0.75 \\ 0.8 \\ 0.85 \\ 0.9 \\ 0.95 \\ 0.97 \\ 0.98 \\ 1 \end{pmatrix}$	ype2 :=	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.015 \\ 0.029 \\ 0.044 \\ 0.072 \\ 0.141 \\ 0.206 \\ 0.27 \\ 0.33 \\ 0.389 \\ 0.445 \\ 0.499 \\ 0.552 \\ 0.602 \\ 0.65 \\ 0.696 \\ 0.741 \\ 0.783 \\ 0.823 \\ 0.862 \\ 0.899 \\ 0.934 \\ 0.967 \\ 0.981 \\ 0.987 \\ 1 \end{pmatrix}$
---------	---	---------	---

pe3 := 5.066247857bar

xpe3 :=	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.01 \\ 0.02 \\ 0.03 \\ 0.05 \\ 0.1 \\ 0.15 \\ 0.2 \\ 0.25 \\ 0.3 \\ 0.35 \\ 0.4 \\ 0.45 \\ 0.5 \\ 0.55 \\ 0.6 \\ 0.65 \\ 0.7 \\ 0.75 \\ 0.8 \\ 0.85 \\ 0.9 \\ 0.95 \\ 0.97 \\ 0.98 \\ 1 \end{pmatrix}$	ype3 :=	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.014 \\ 0.028 \\ 0.041 \\ 0.069 \\ 0.135 \\ 0.199 \\ 0.261 \\ 0.321 \\ 0.379 \\ 0.435 \\ 0.489 \\ 0.54 \\ 0.591 \\ 0.639 \\ 0.686 \\ 0.73 \\ 0.773 \\ 0.815 \\ 0.854 \\ 0.892 \\ 0.929 \\ 0.965 \\ 0.979 \\ 0.986 \\ 1 \end{pmatrix}$
---------	---	---------	--

pe4 := 1.016715951bar

$$\text{tpe4} := \begin{pmatrix} 351.9 \\ 349.65 \\ 347.05 \\ 345.15 \\ 344.3 \\ 343.8 \\ 343.75 \\ 343.25 \\ 342.55 \\ 341.45 \\ 340.5 \\ 339.25 \\ 338.25 \end{pmatrix} \quad \text{xpe4} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1522 \\ 0.3228 \\ 0.4525 \\ 0.5142 \\ 0.5505 \\ 0.5525 \\ 0.5898 \\ 0.6457 \\ 0.731 \\ 0.8085 \\ 0.9141 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Cálculo de Kij:

$$\text{erro}(k) := \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pte1})-1} \left(\frac{\text{Pbur}(\text{te1}, \text{xe1}_i, k) - \text{pte1}_i \text{bar}}{\text{pte1}_i \text{bar}} \right)^2 \right] + \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pte3})-1} \left(\frac{\text{Pbur}(\text{te3}, \text{xe3}_i, k) - \text{pte3}_i \text{bar}}{\text{pte3}_i \text{bar}} \right)^2 \right] + \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pte4})-1} \left(\frac{\text{Pbur}(\text{te4}, \text{xe4}_i, k) - \text{pte4}_i \text{bar}}{\text{pte4}_i \text{bar}} \right)^2 \right]$$

k0 := -0.05536

erro(k0) = 6.033 × 10⁻³

k1 := Minimize(erro, k0)

k1 = -0.05536

Desviaciones Absolutas:

Datos_P := rows(pte1) + rows(pte2) + rows(pte3) + rows(pte4) + rows(pte5) + rows(pte6) + rows(pte7) + rows(pte8) + rows(pte8) + rows(pte10) + rows(pte11)

Datos_P = 126

Datos_y1Tcte := rows(yte1) + rows(yte2) + rows(yte3) + rows(yte4)

Datos_y1Tcte = 47

Datos_T := rows(tpel) + rows(tpel)

Datos_T = 21

Datos_yPcte := rows(ype1) + rows(ype2) + rows(ype3)

Datos_yPcte = 60

$$\text{ADDP}(k) := \frac{\left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pte1})-1} \left(100 \frac{\text{pte1_bar} - \text{Pbur}(\text{te1}, \text{zte1}_i, k)}{\text{pte1_bar}} \right) \right] + \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pte2})-1} \left(100 \frac{\text{pte2_bar} - \text{Pbur}(\text{te2}, \text{zte2}_i, k)}{\text{pte2_bar}} \right) \right] + \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pte3})-1} \left(100 \frac{\text{pte3_bar} - \text{Pbur}(\text{te3}, \text{zte3}_i, k)}{\text{pte3_bar}} \right) \right] \dots}{\text{Datos_P}}$$

$$\text{ADDP}(k1) = 1.559$$

$$\% \text{DeltayTcte}(k) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{yte1})-1} \left[100 (\text{yte1}_i - \text{yPbur}(\text{te1}, \text{zte1}_i, k)) \right] + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{yte2})-1} \left[100 (\text{yte2}_i - \text{yPbur}(\text{te2}, \text{zte2}_i, k)) \right] + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{yte3})-1} \left[100 (\text{yte3}_i - \text{yPbur}(\text{te3}, \text{zte3}_i, k)) \right] \dots}{\text{Datos_yITcte}}$$

$$\% \text{DeltayTcte}(k1) = 0.636$$

$$\text{ADDI}(k) := \frac{\left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{tpe1})-1} \left(100 \frac{\text{tpe1_K} - \text{Tbur}(\text{pe1}, \text{xpe1}_i, k)}{\text{tpe1_K}} \right) \right] + \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{tpe4})-1} \left(100 \frac{\text{tpe4_K} - \text{Tbur}(\text{pe4}, \text{xpe4}_i, k)}{\text{tpe4_K}} \right) \right]}{\text{Datos_I}}$$

$$\text{ADDI}(k1) = 0.113$$

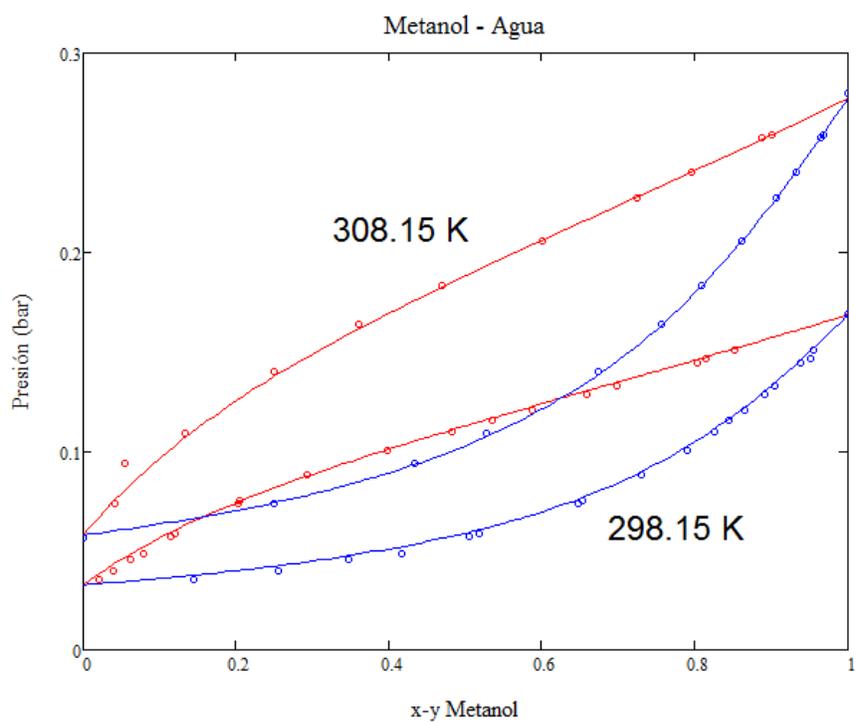
$$\% \text{DeltayPcte}(k) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{ype1})-1} \left[100 (\text{ype1}_i - \text{yTbur}(\text{pe1}, \text{xpe1}_i, k)) \right] + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{ype2})-1} \left[100 (\text{ype2}_i - \text{yTbur}(\text{pe2}, \text{xpe2}_i, k)) \right] + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{ype3})-1} \left[100 (\text{ype3}_i - \text{yTbur}(\text{pe3}, \text{xpe3}_i, k)) \right]}{\text{Datos_yPcte}}$$

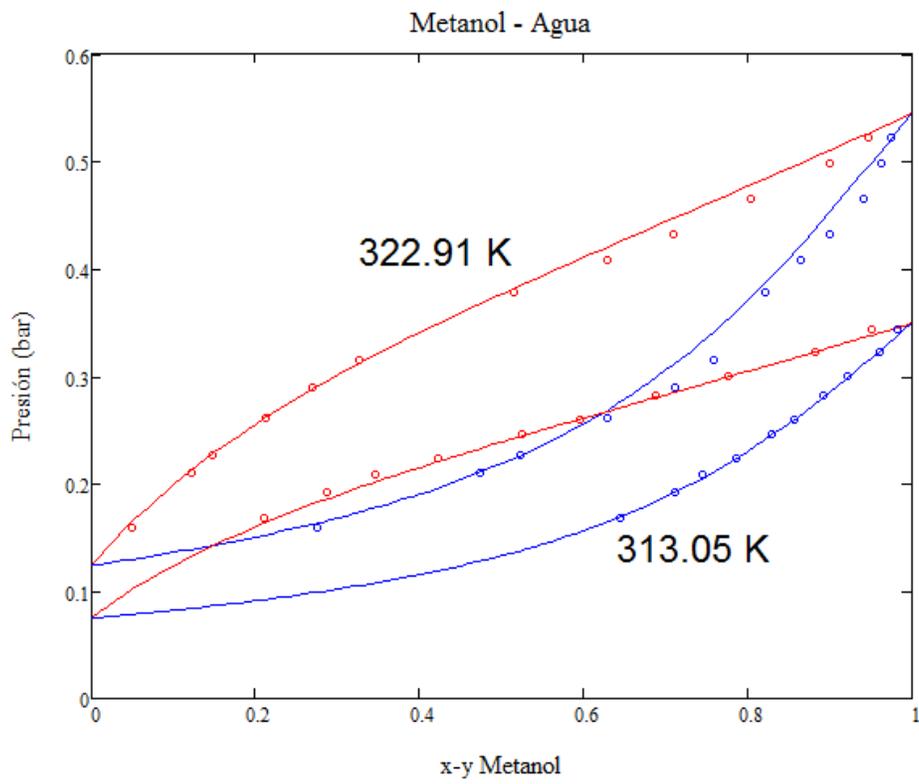
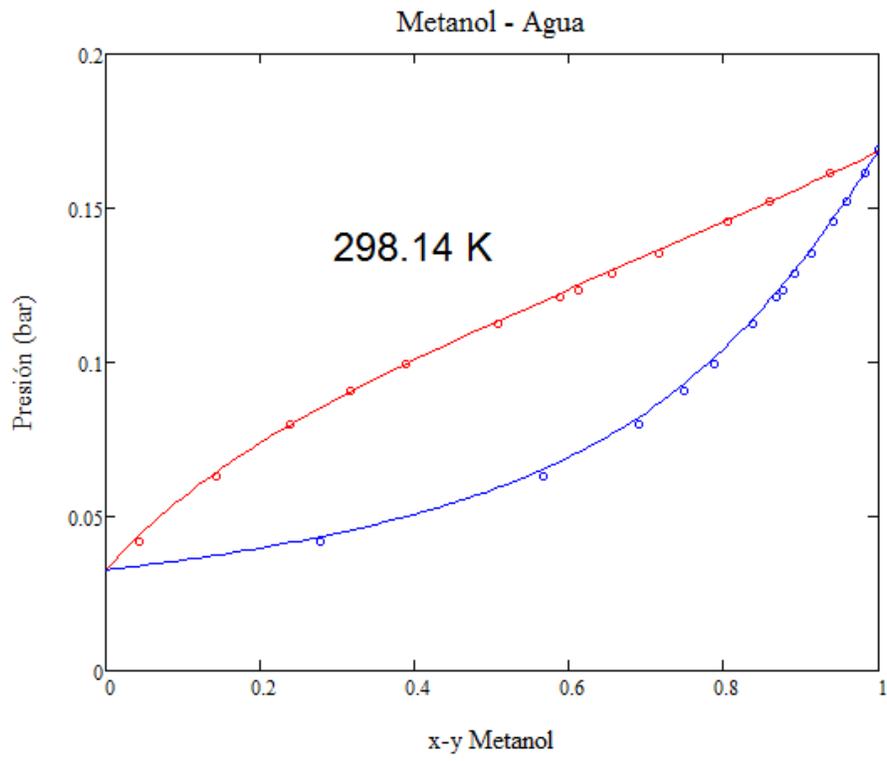
$$\% \text{DeltayPcte}(k1) = 0.553$$

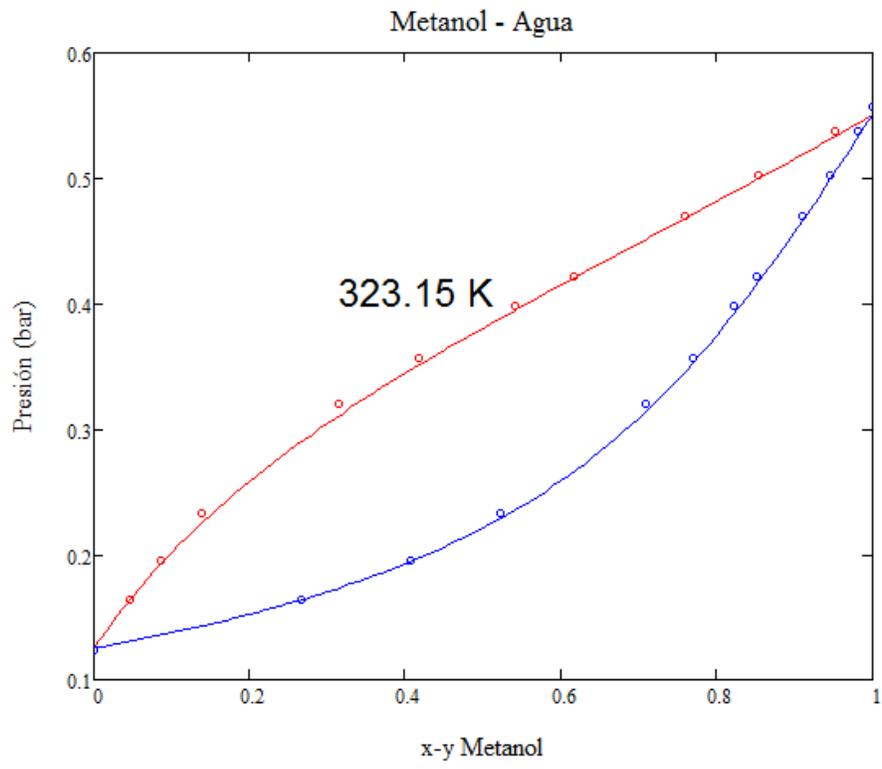
XII Apéndice B

A continuación se presentan los diagramas del equilibrio líquido-vapor para los 21 sistemas binarios estudiados. Donde las líneas continuas representan los valores calculados con la ecuación CTS-PR y los círculos los valores experimentales.

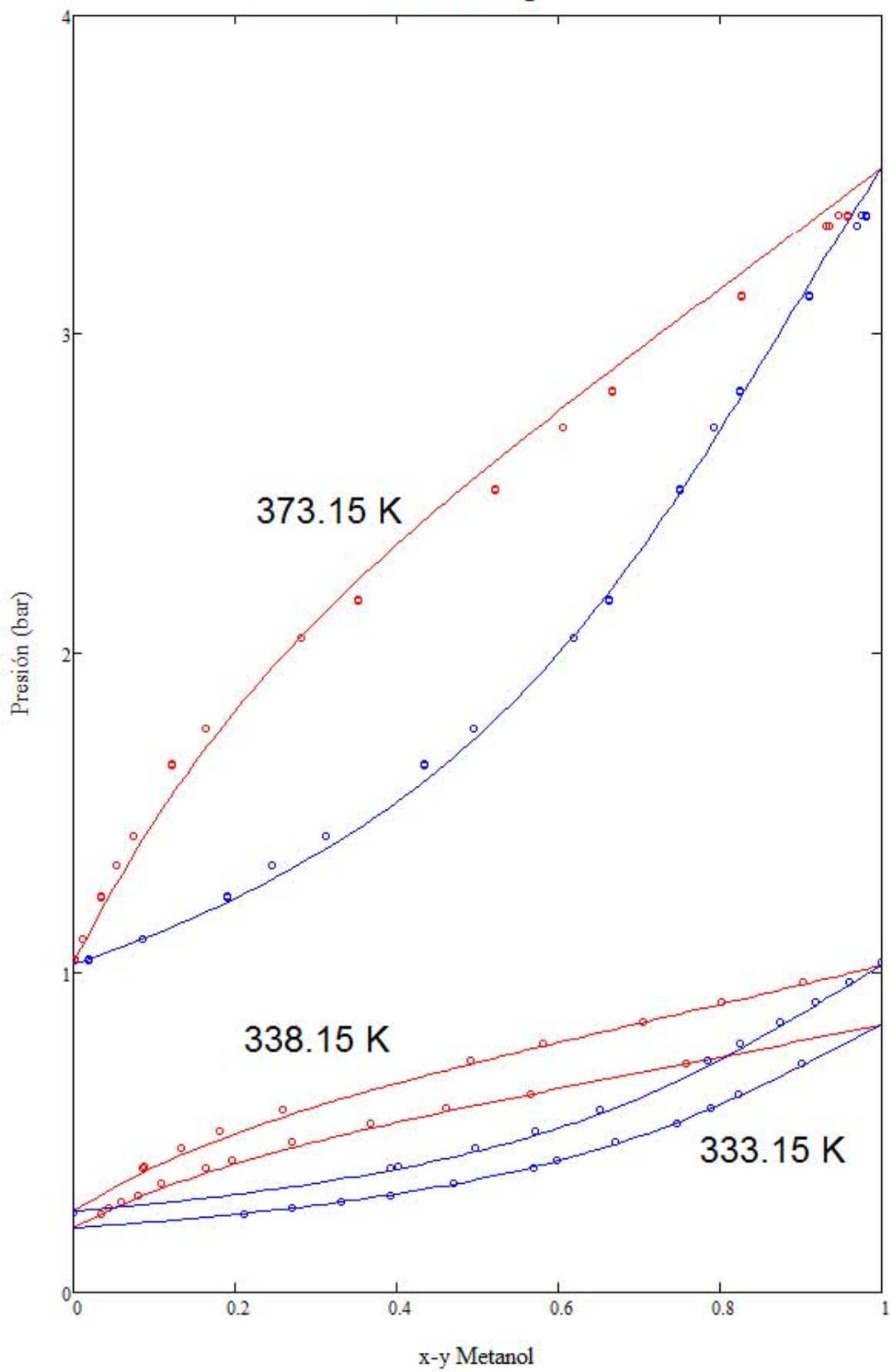
(1) Metanol-(2) Agua

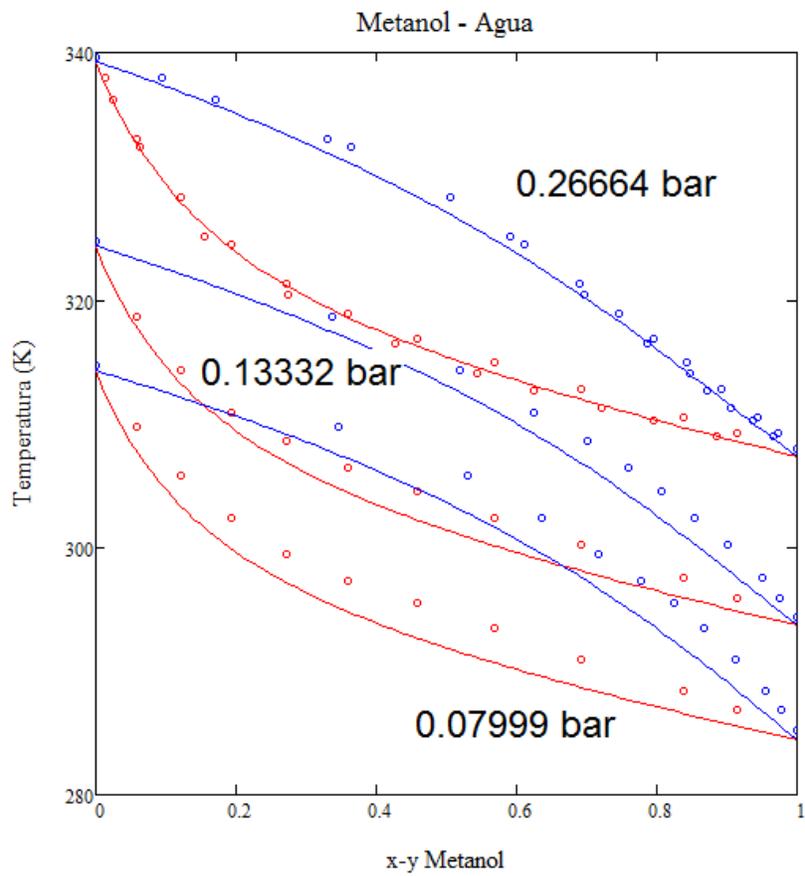
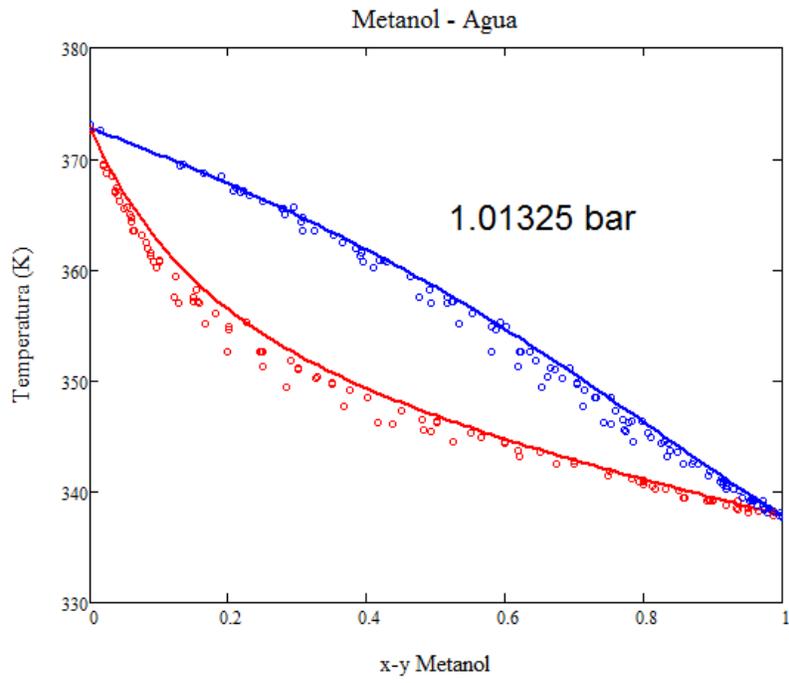


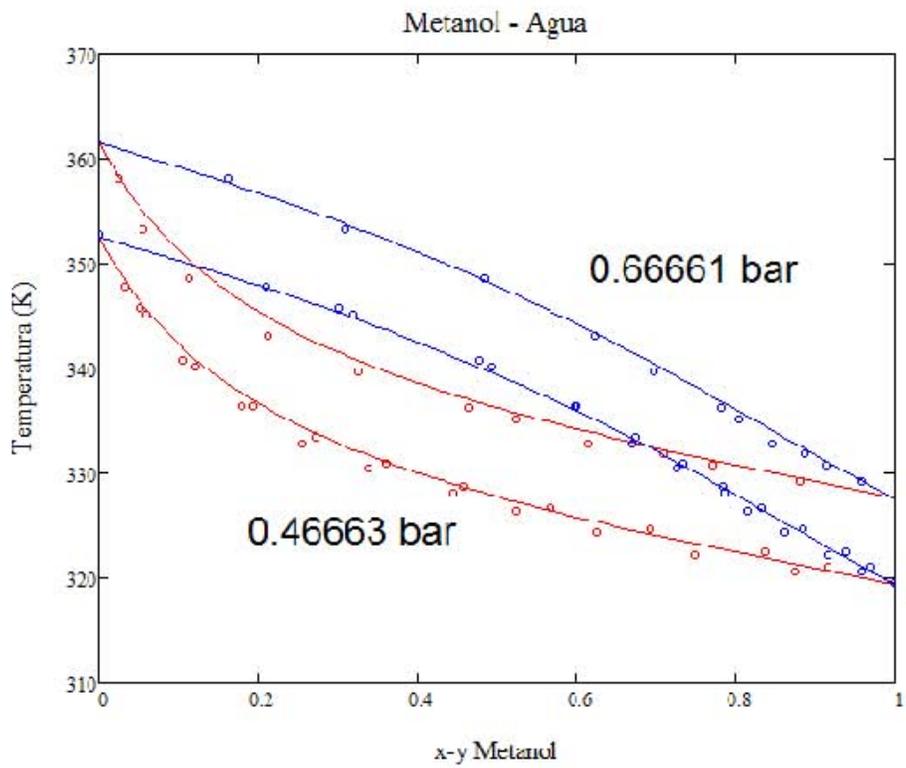
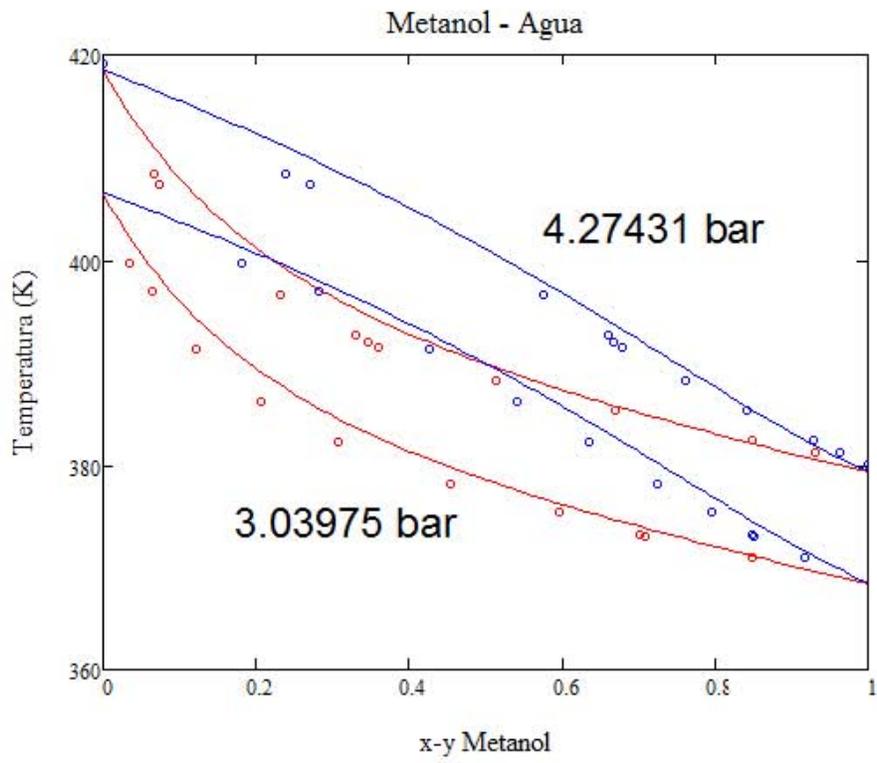




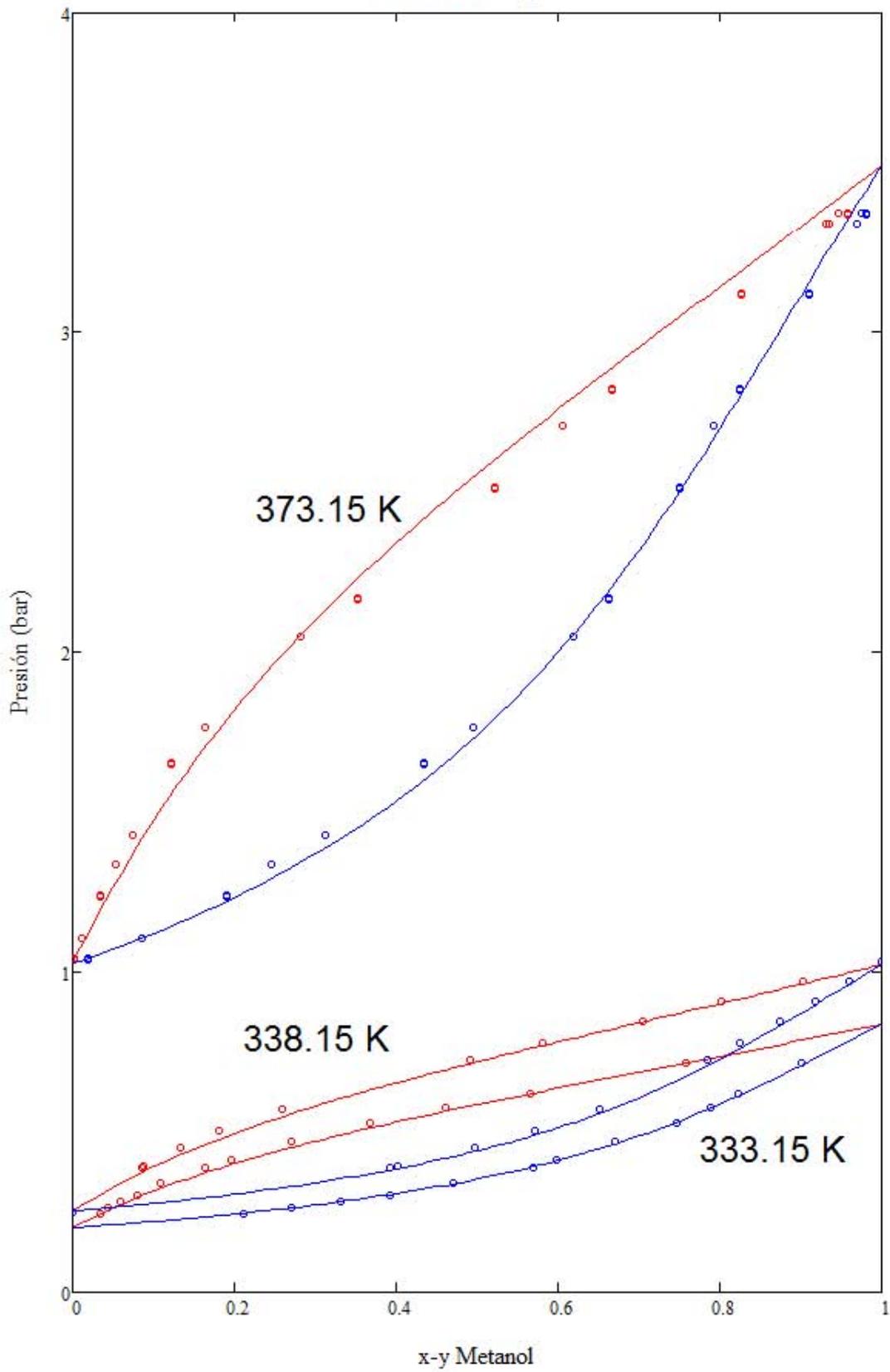
Metanol - Agua

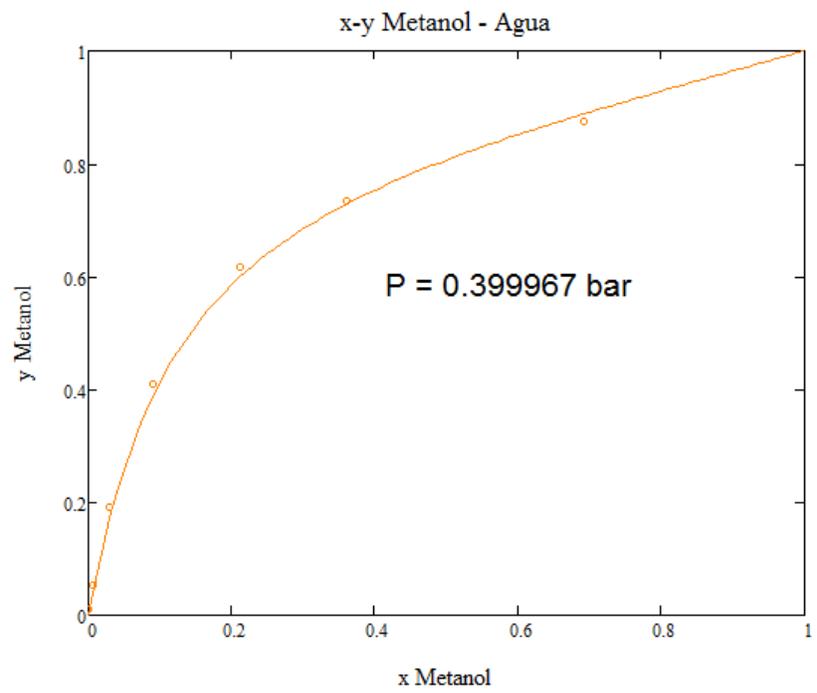
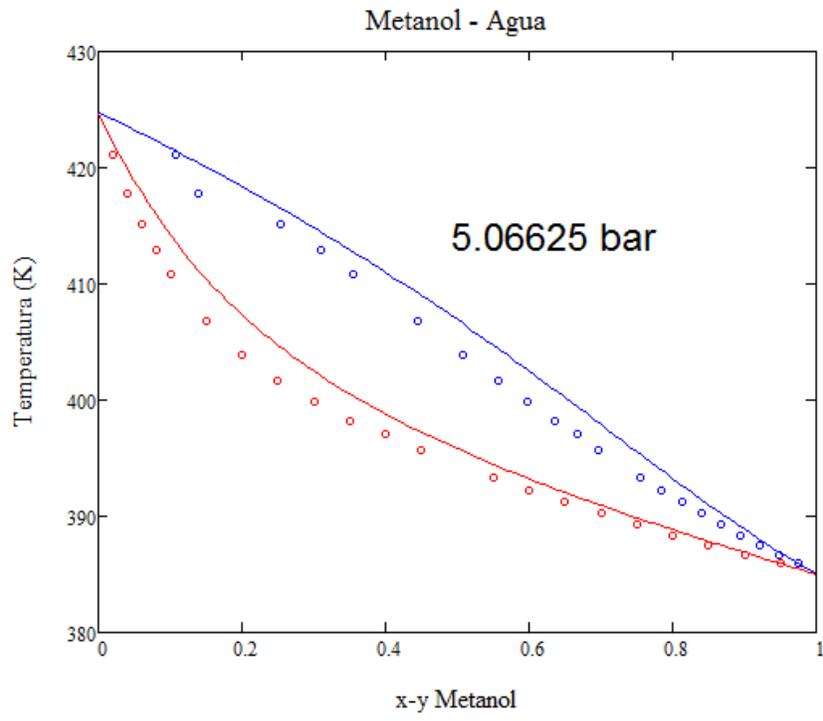


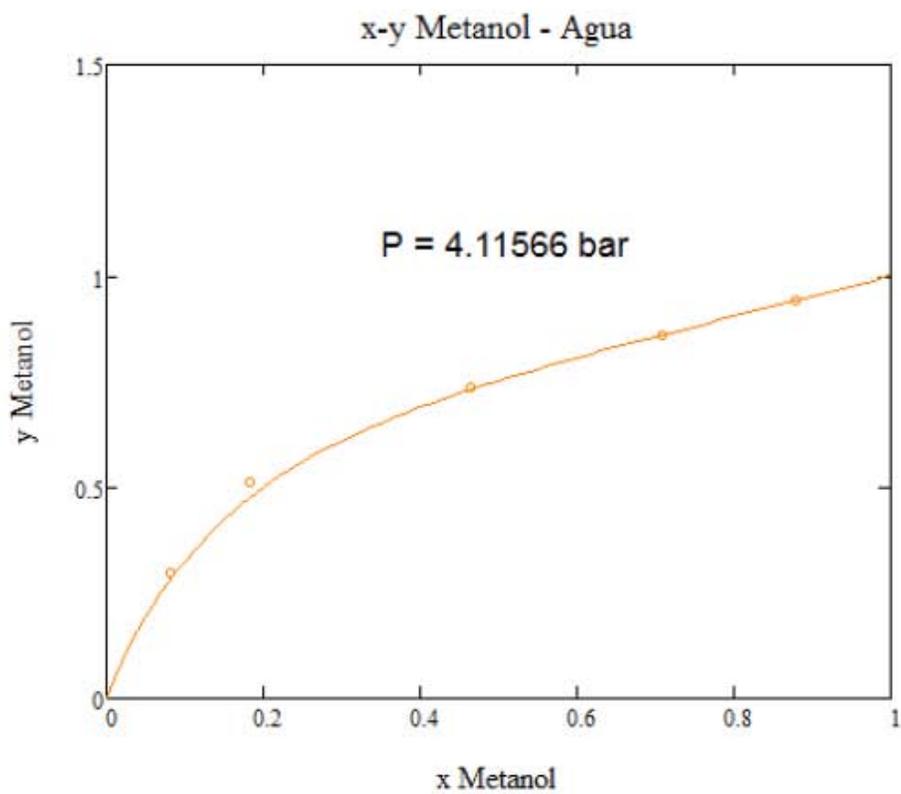
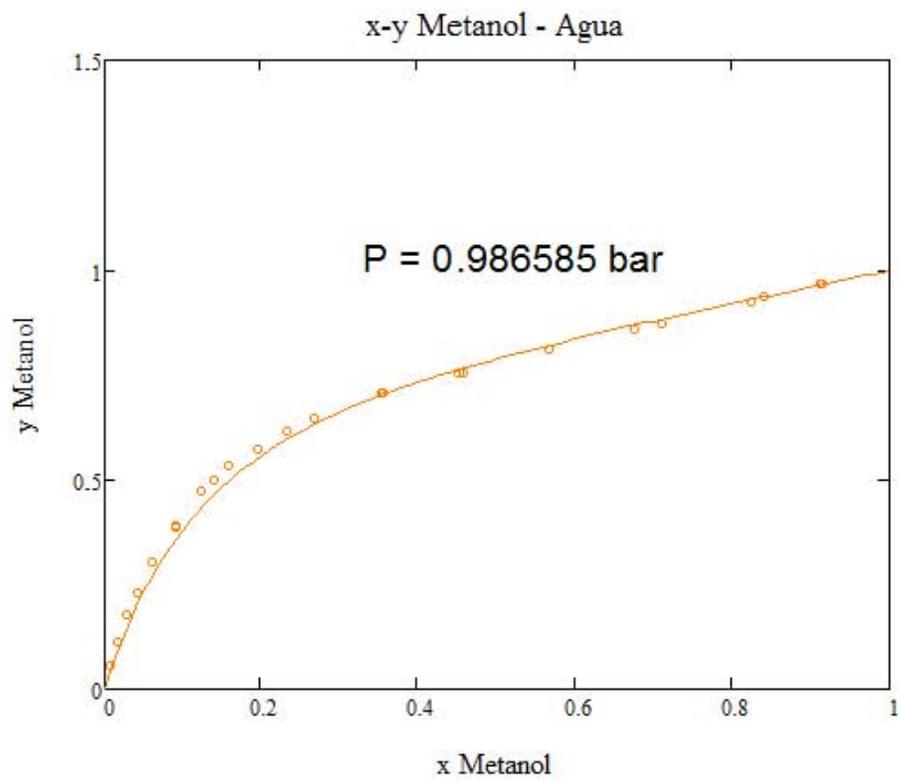




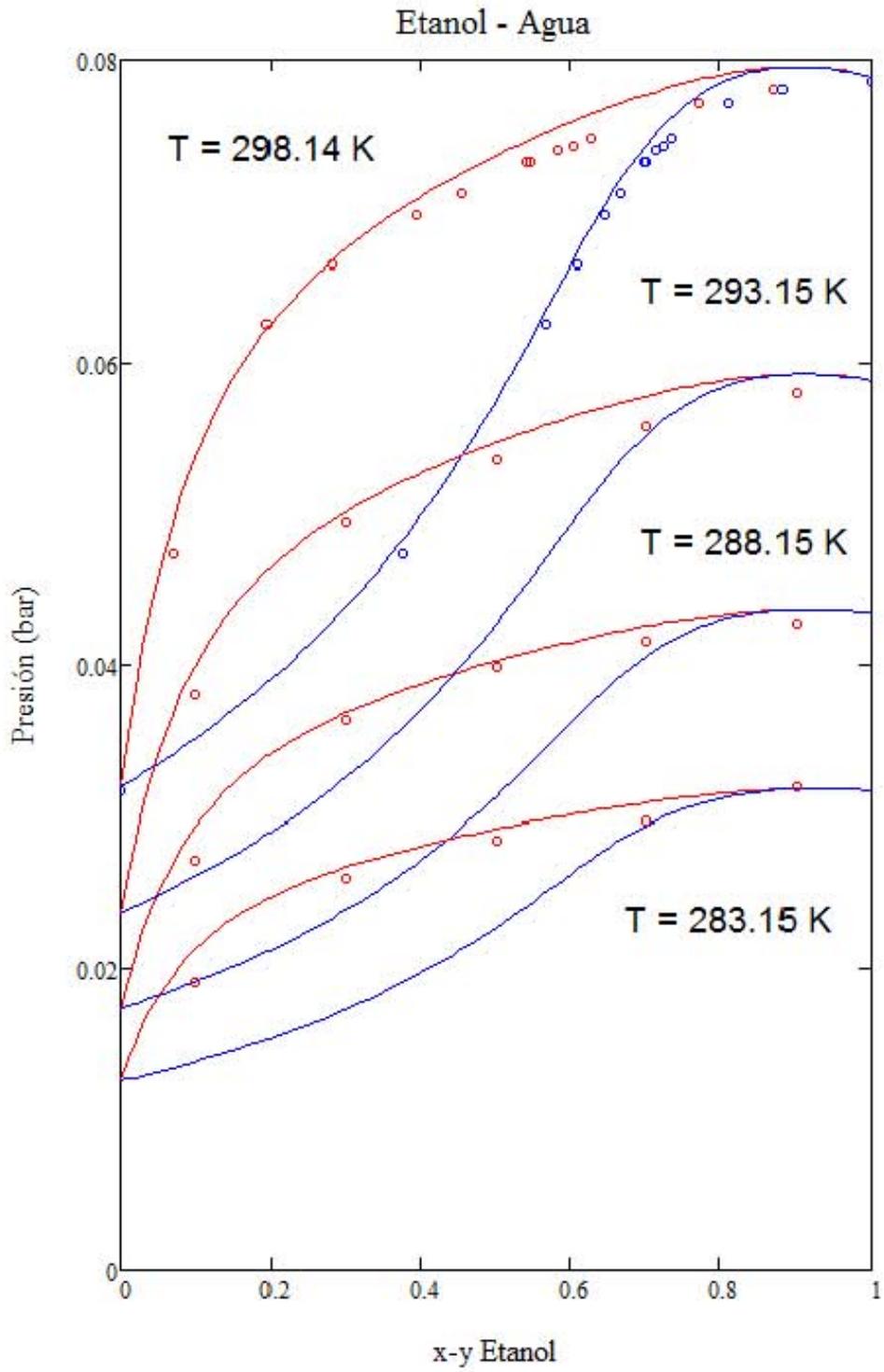
Metanol - Agua

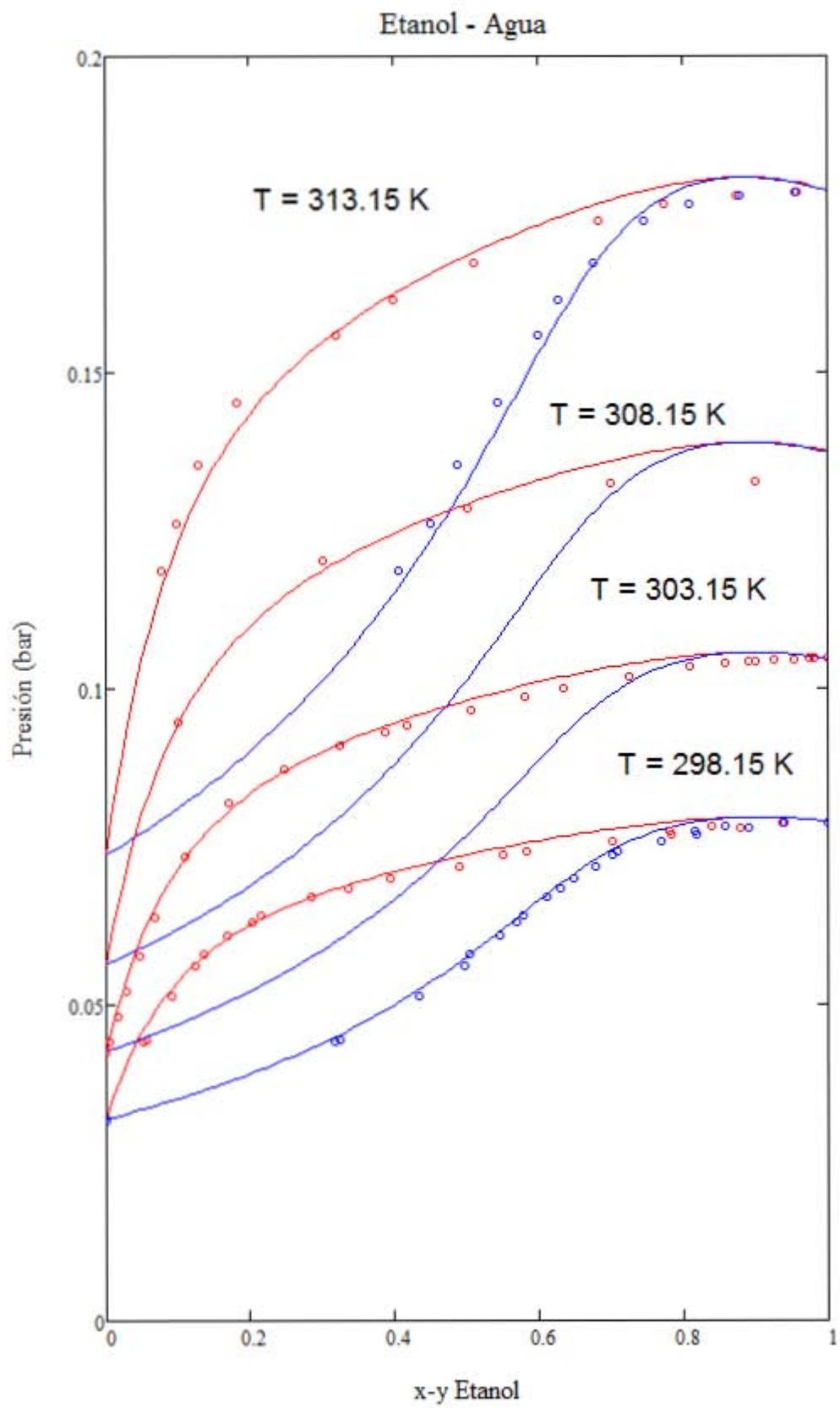


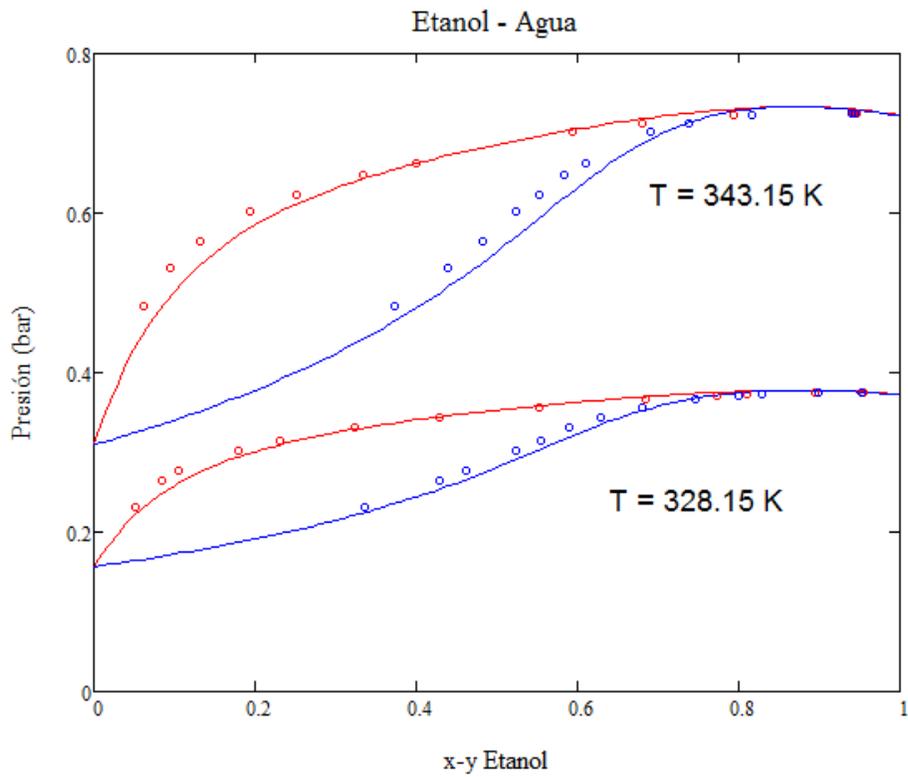
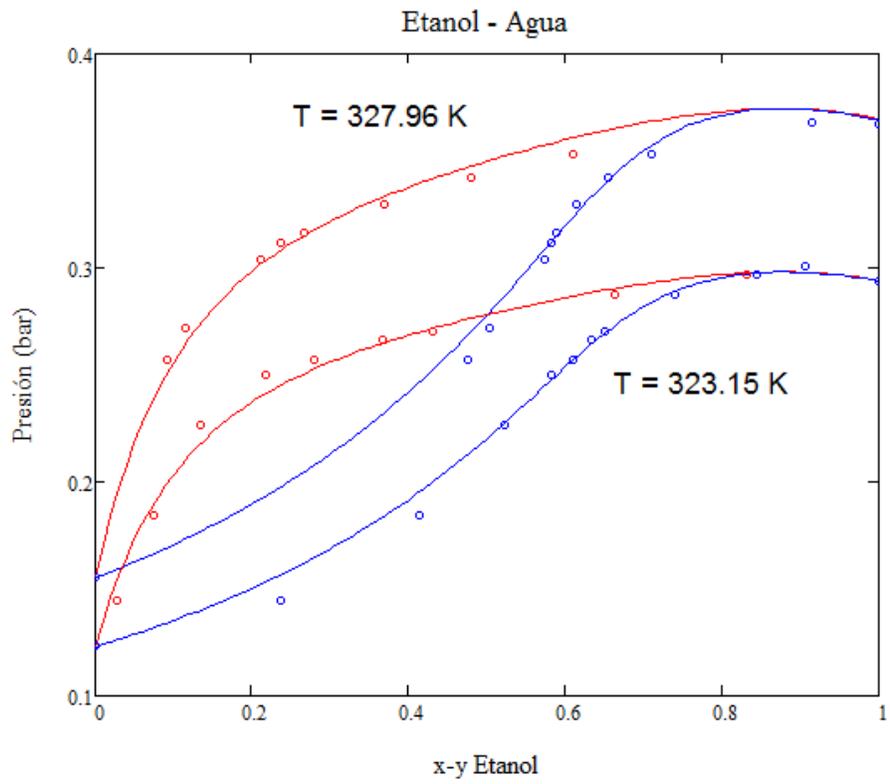


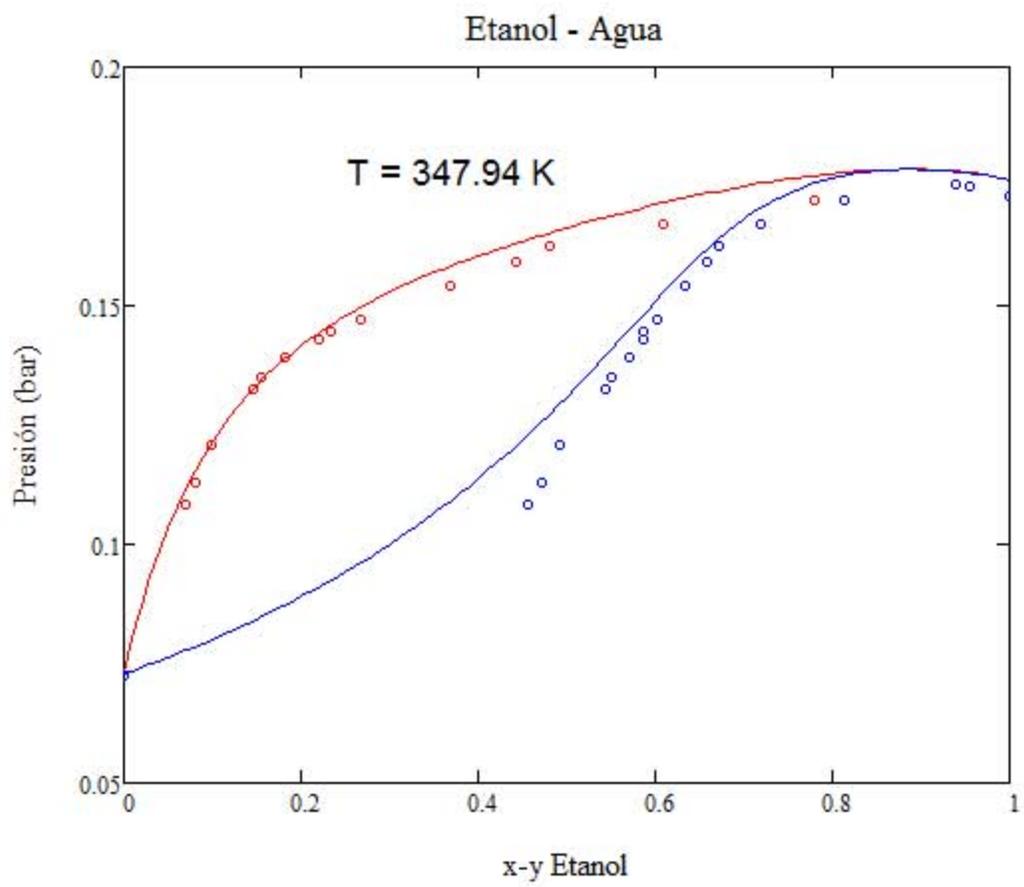


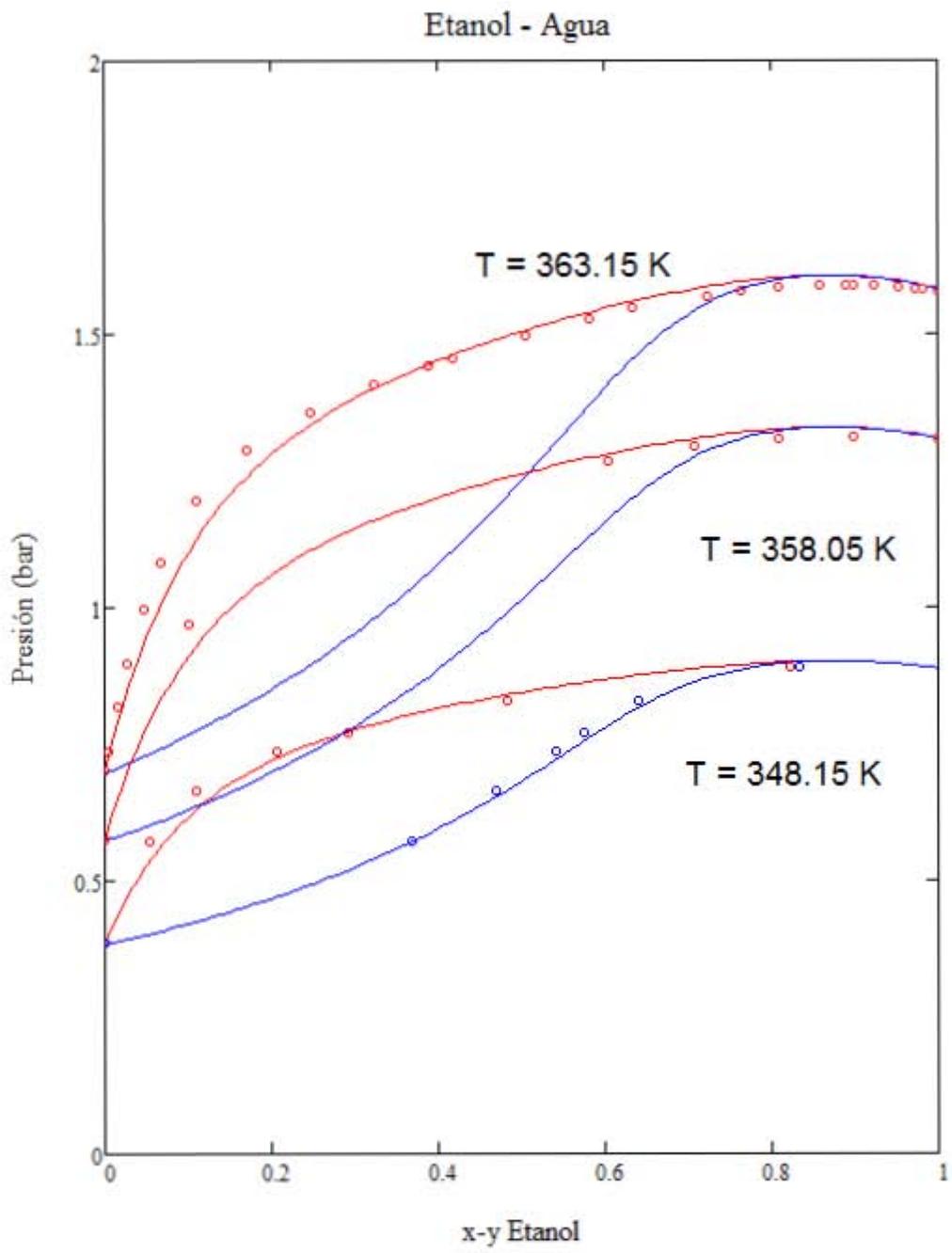
(1) Etanol-(2) Agua

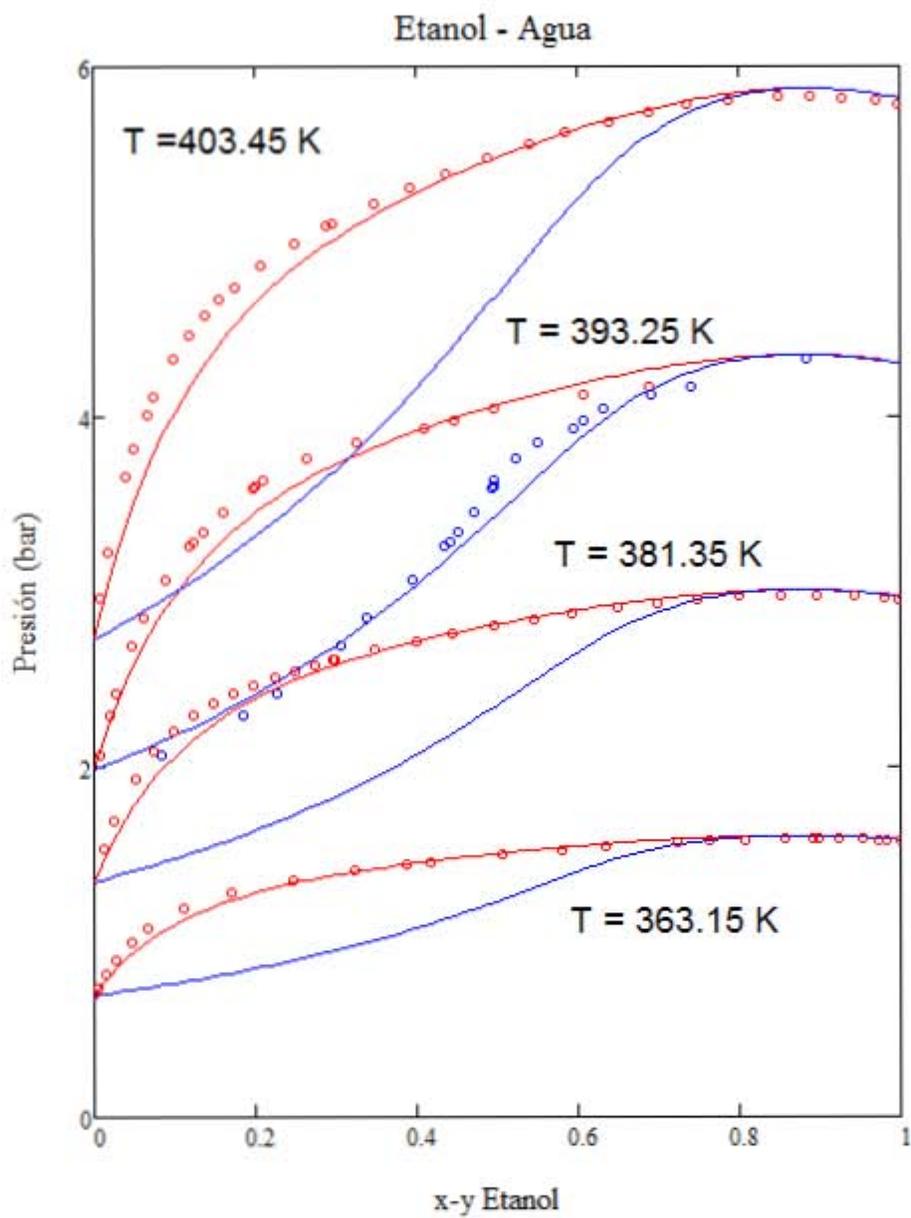


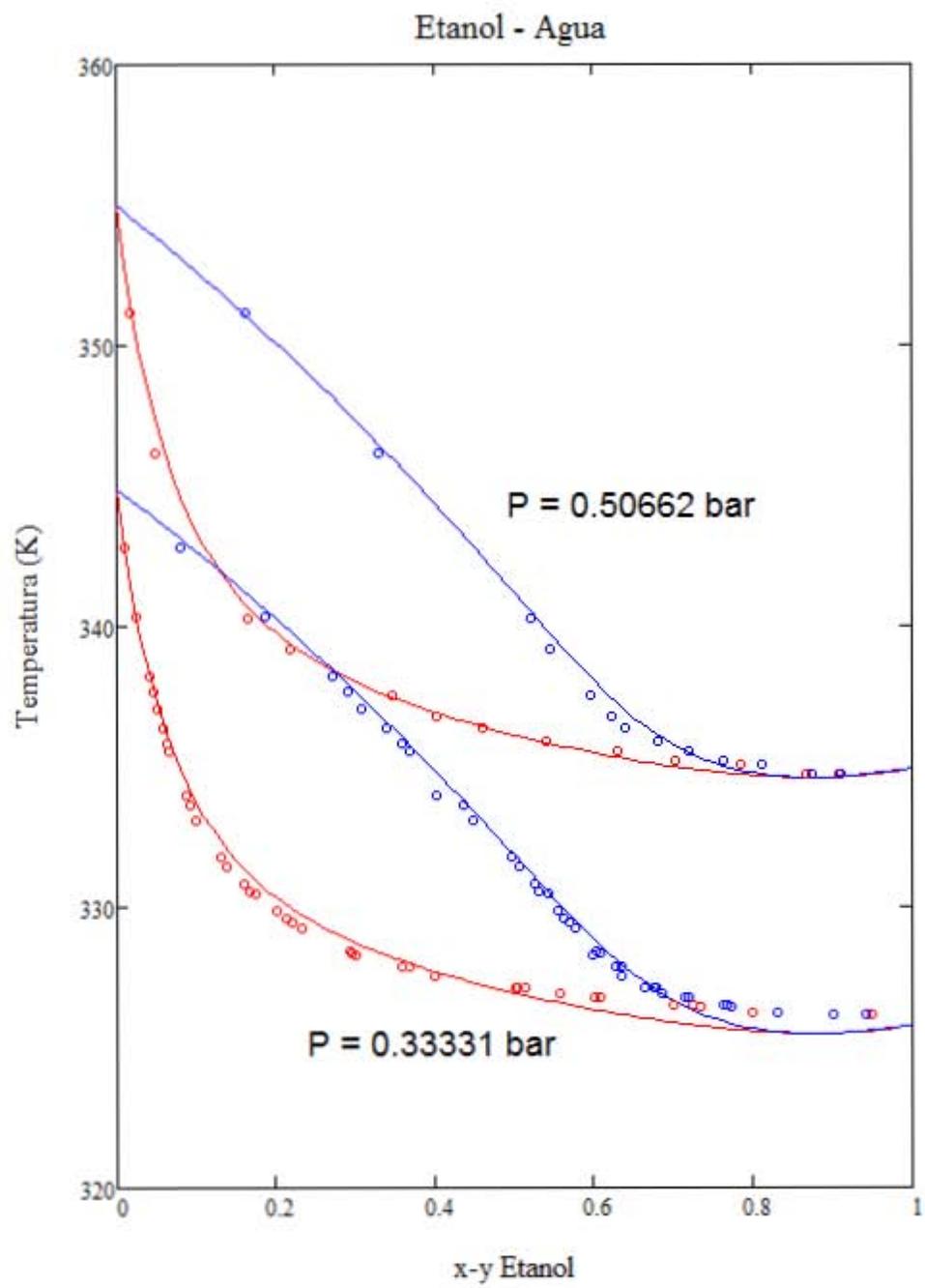


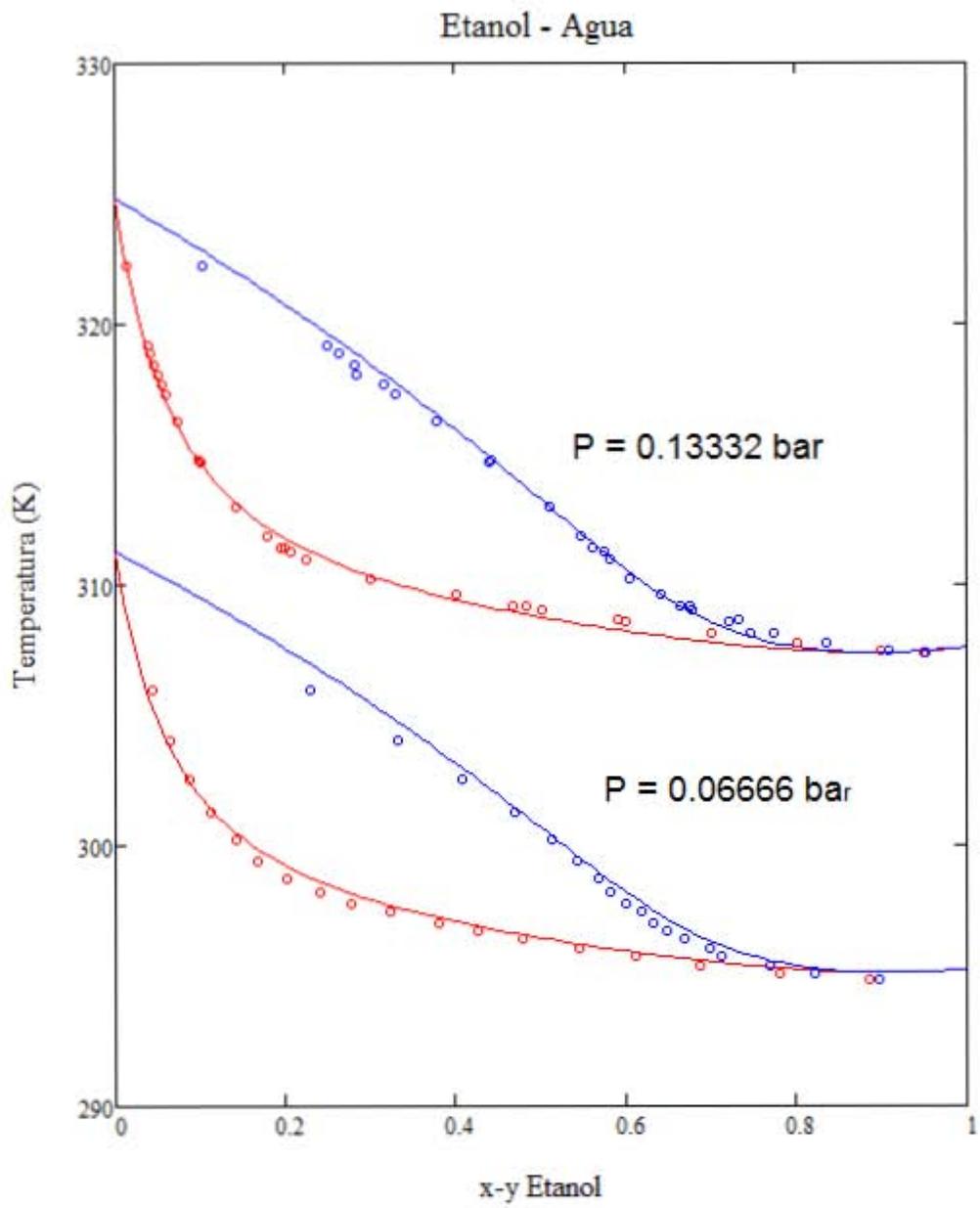


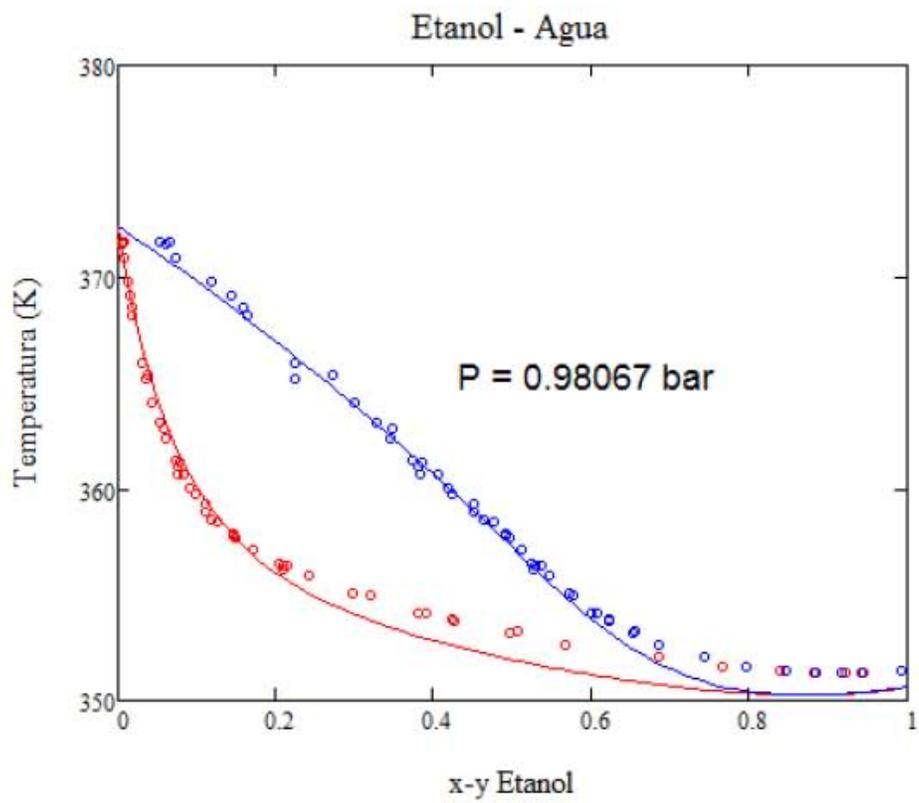
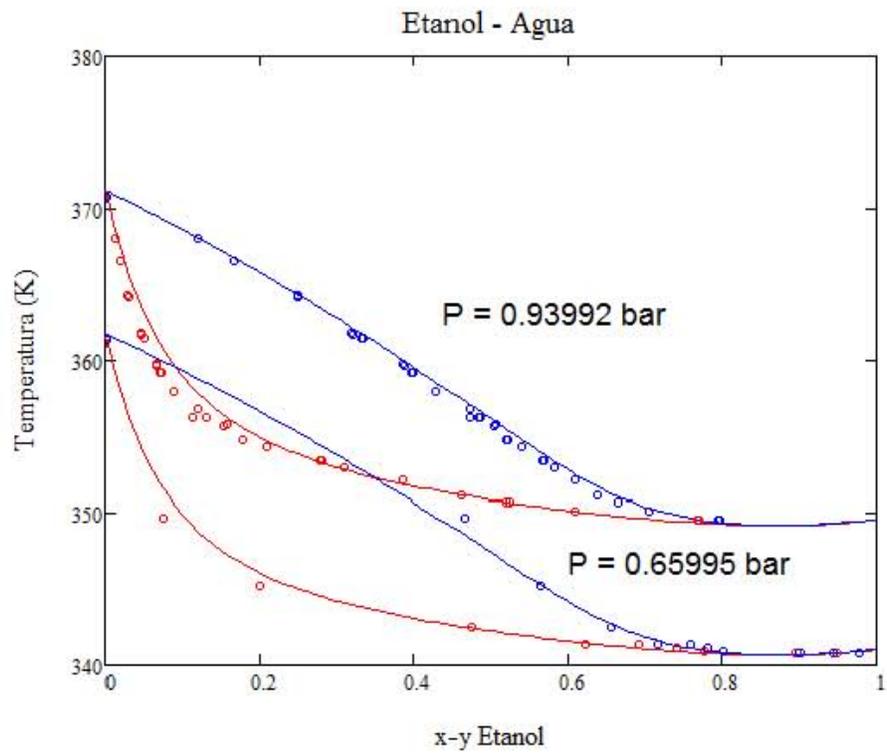


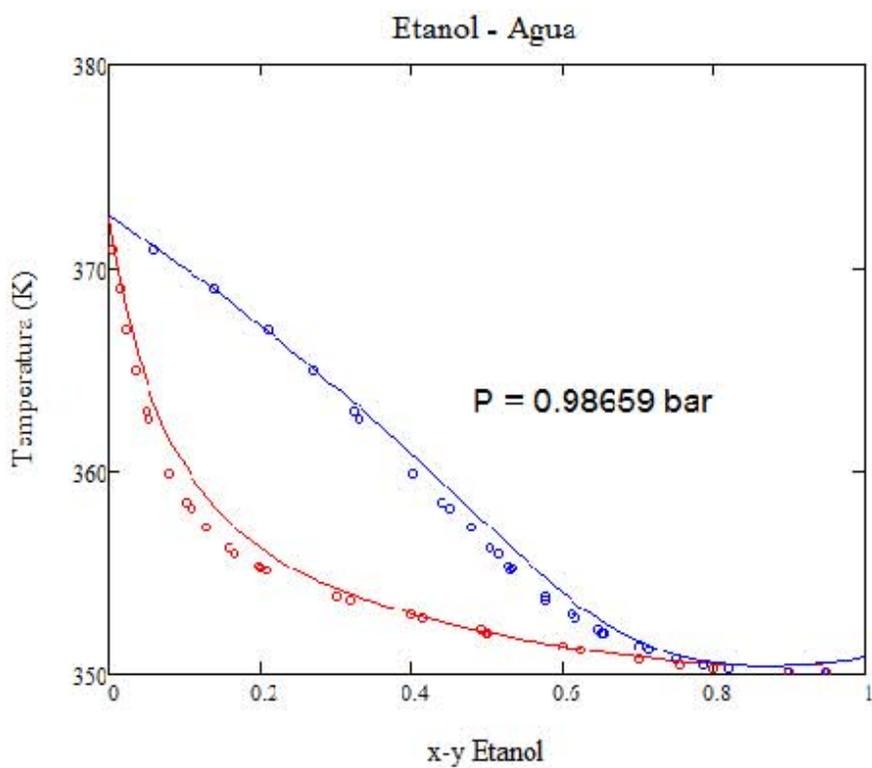
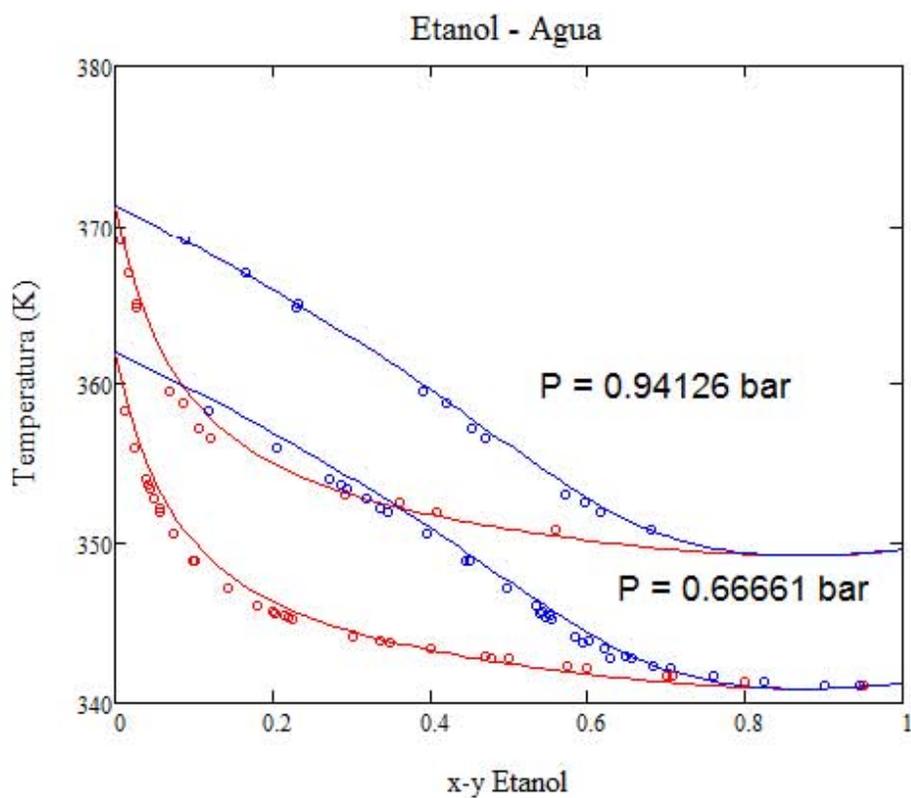


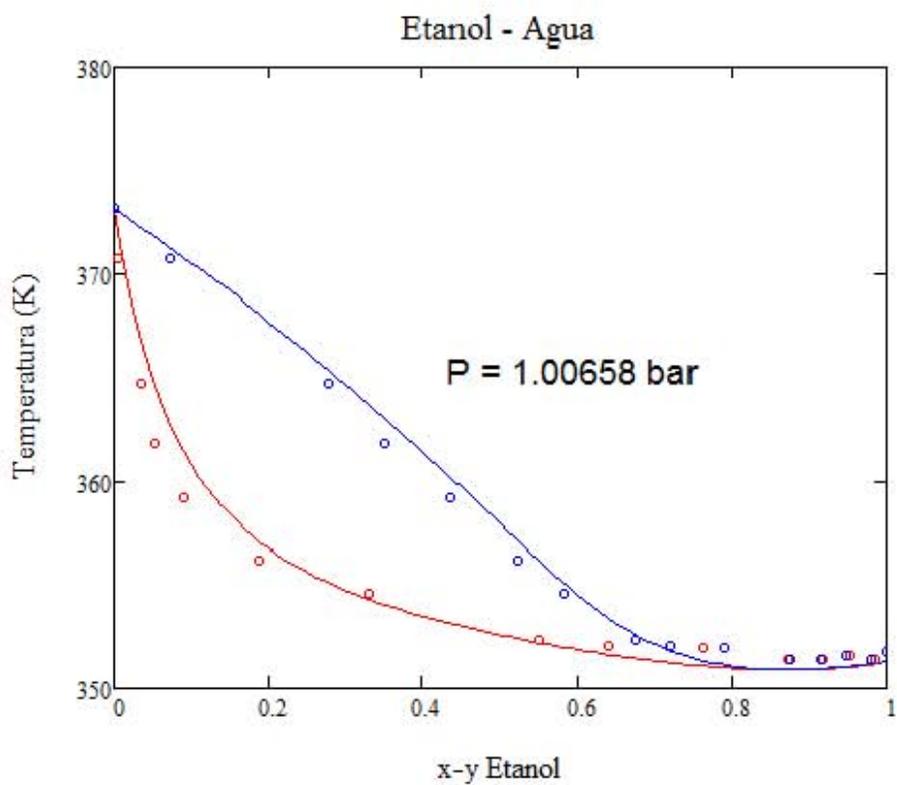
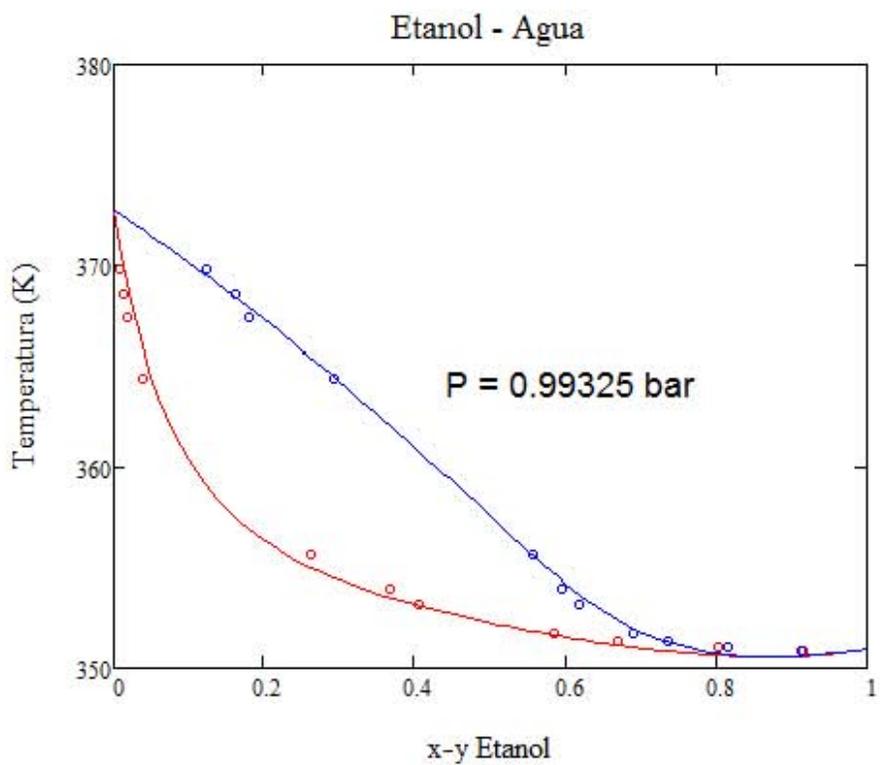


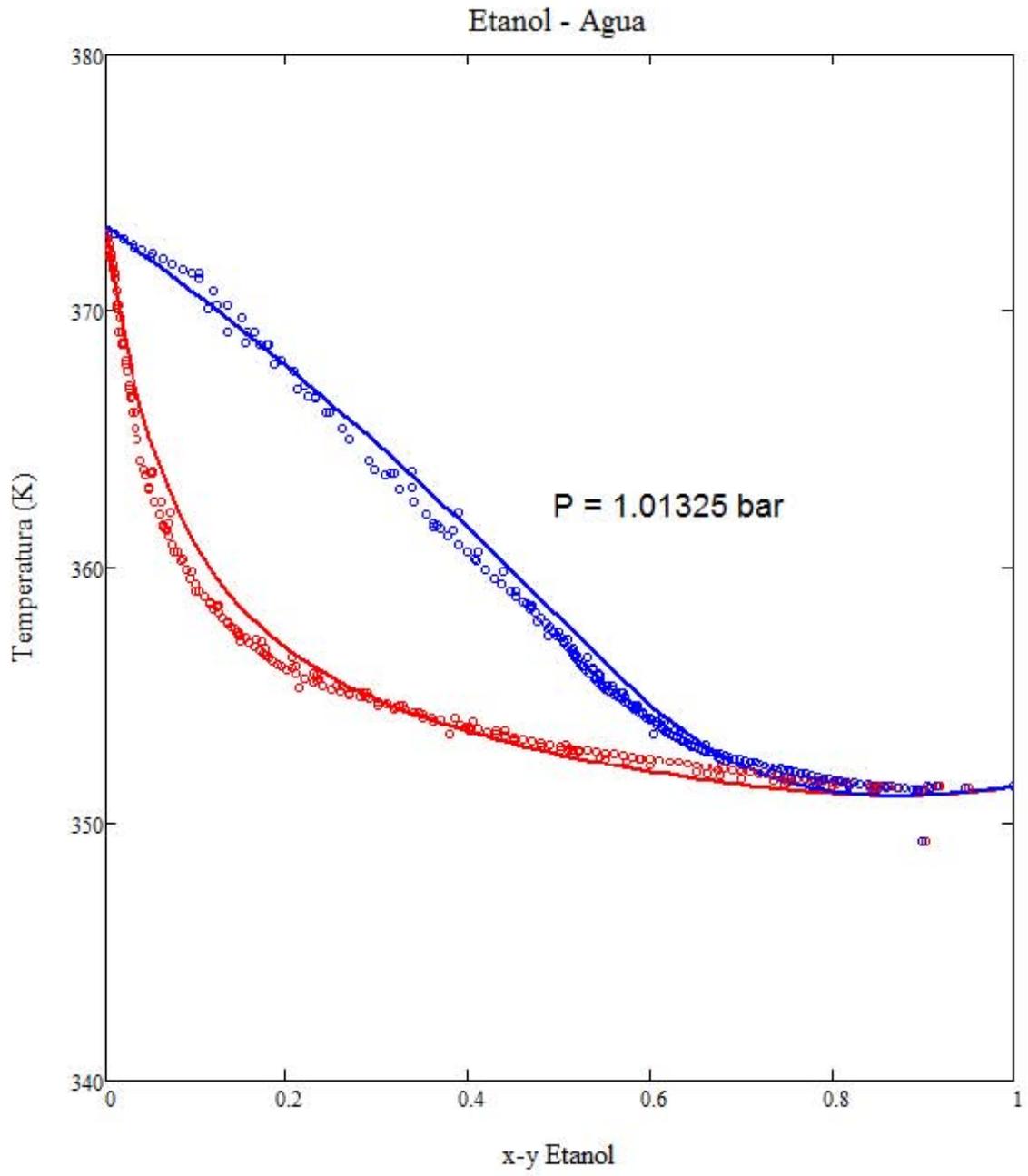


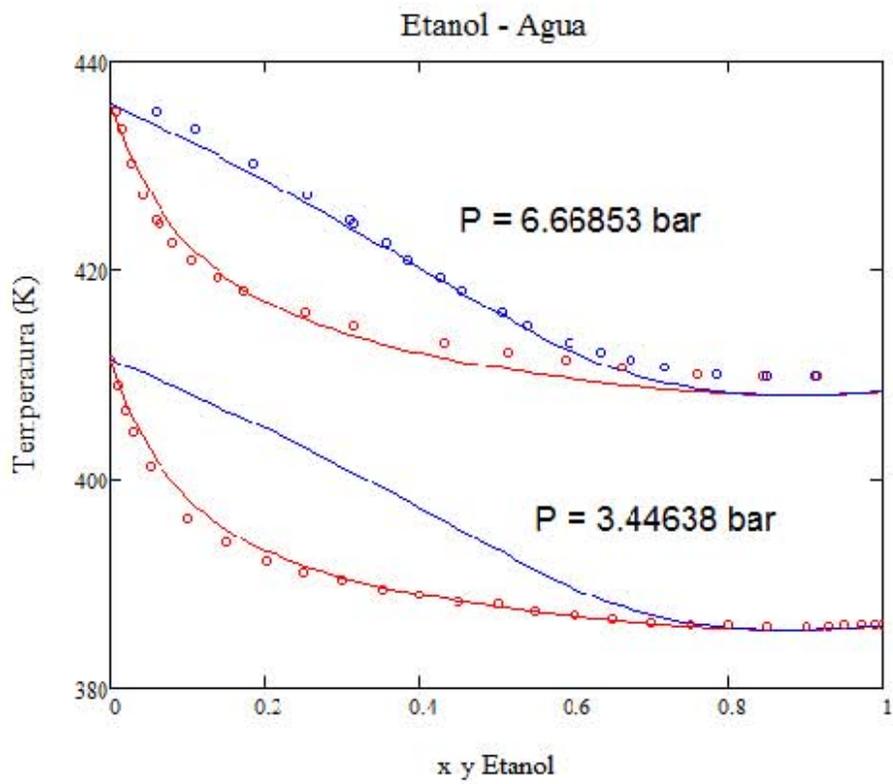
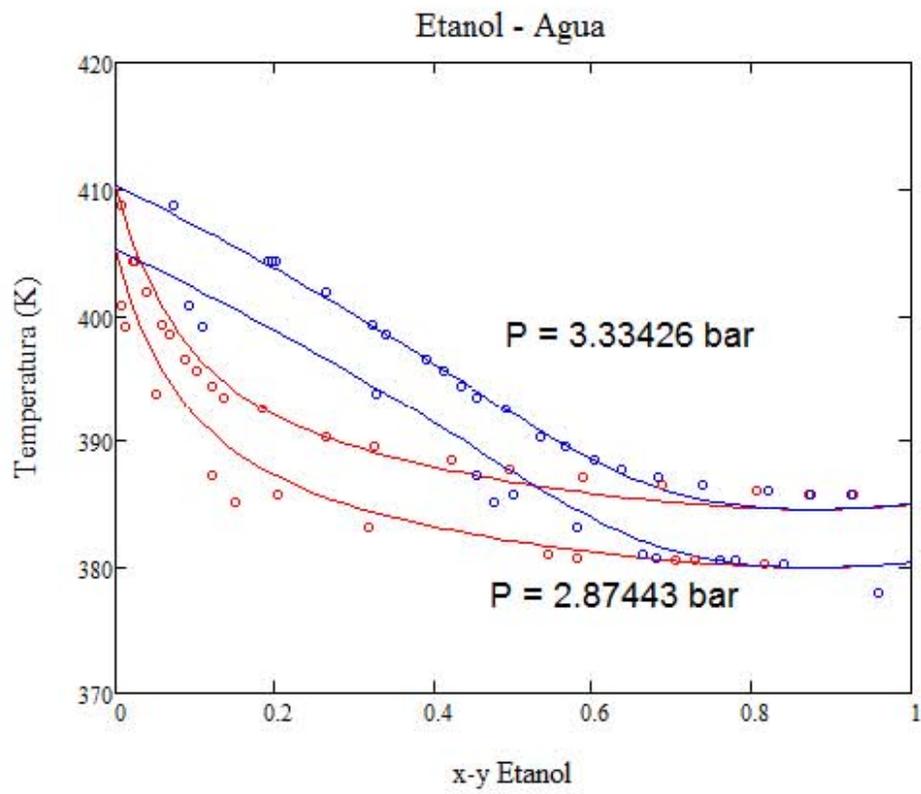




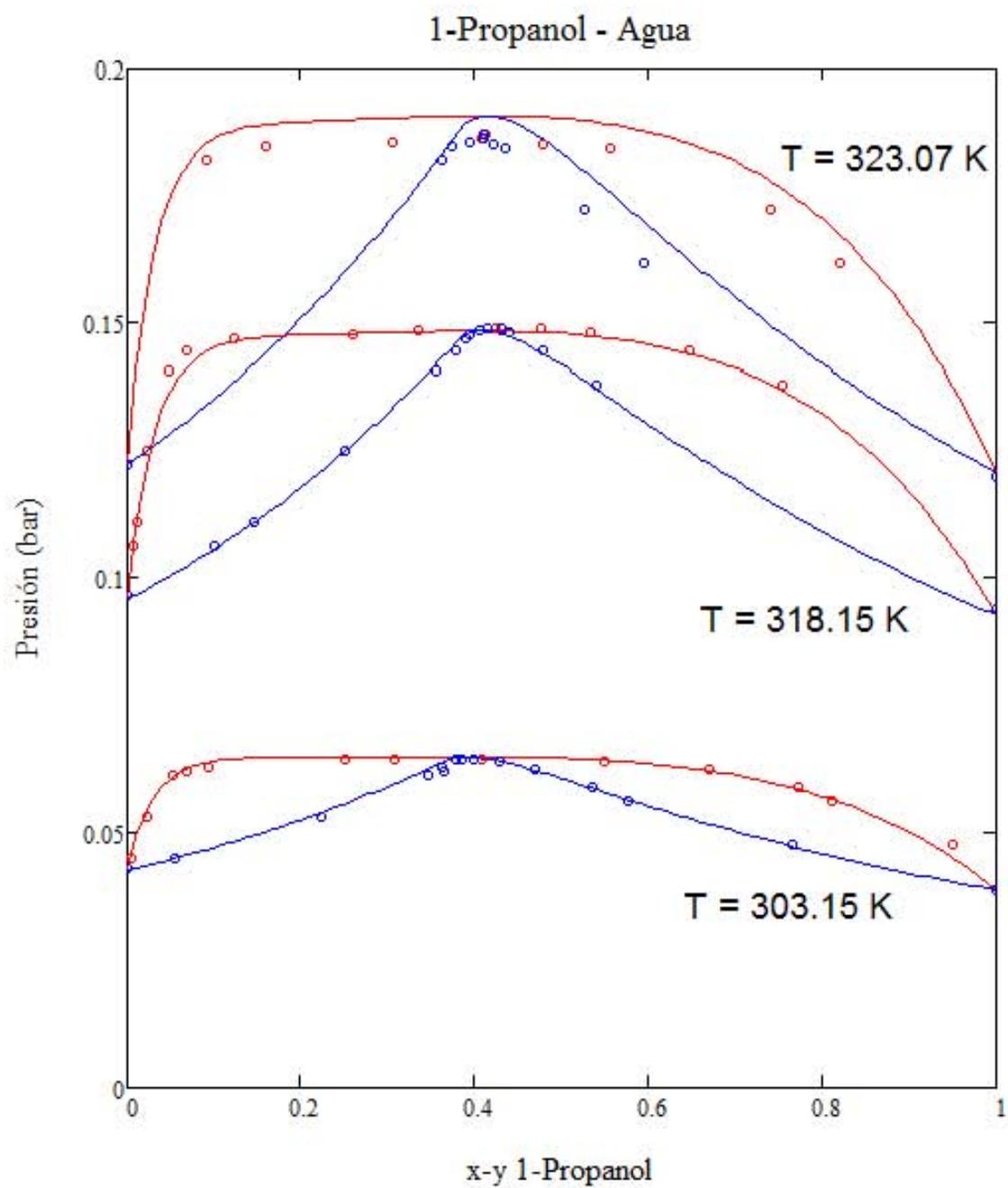


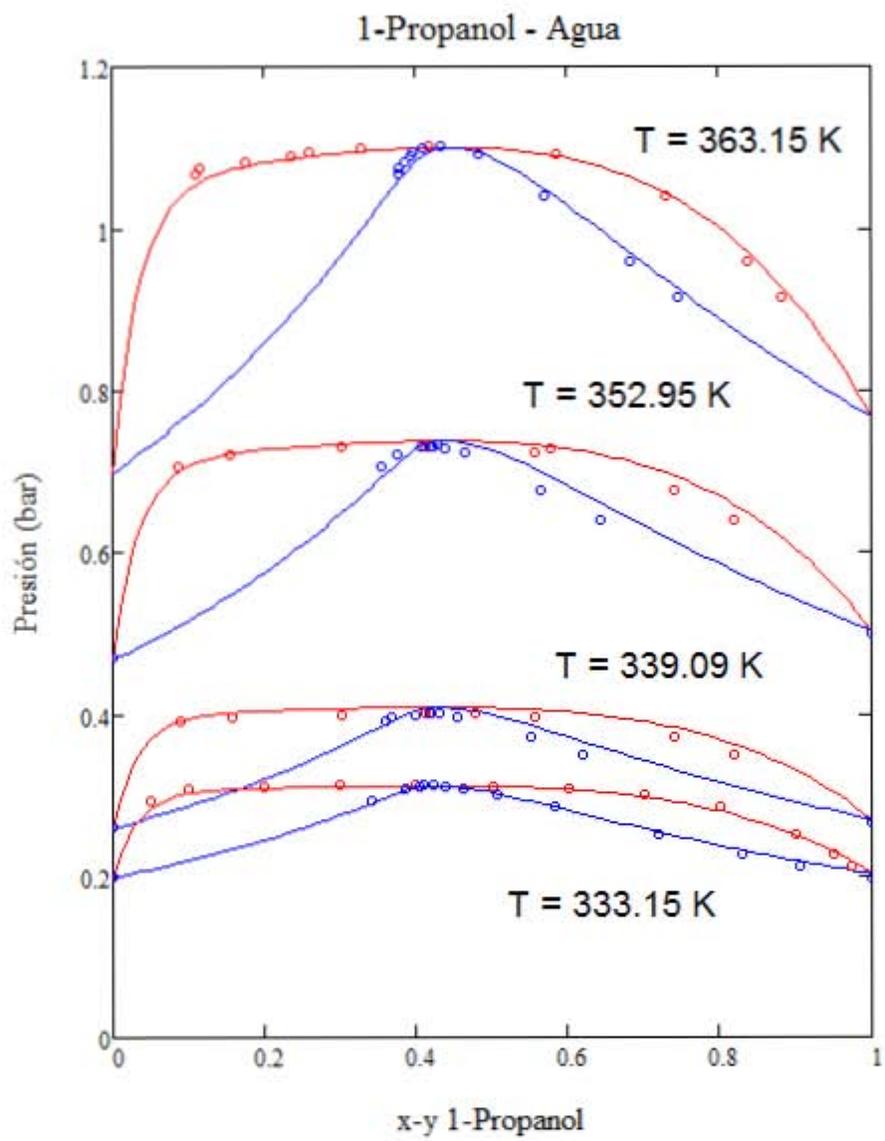


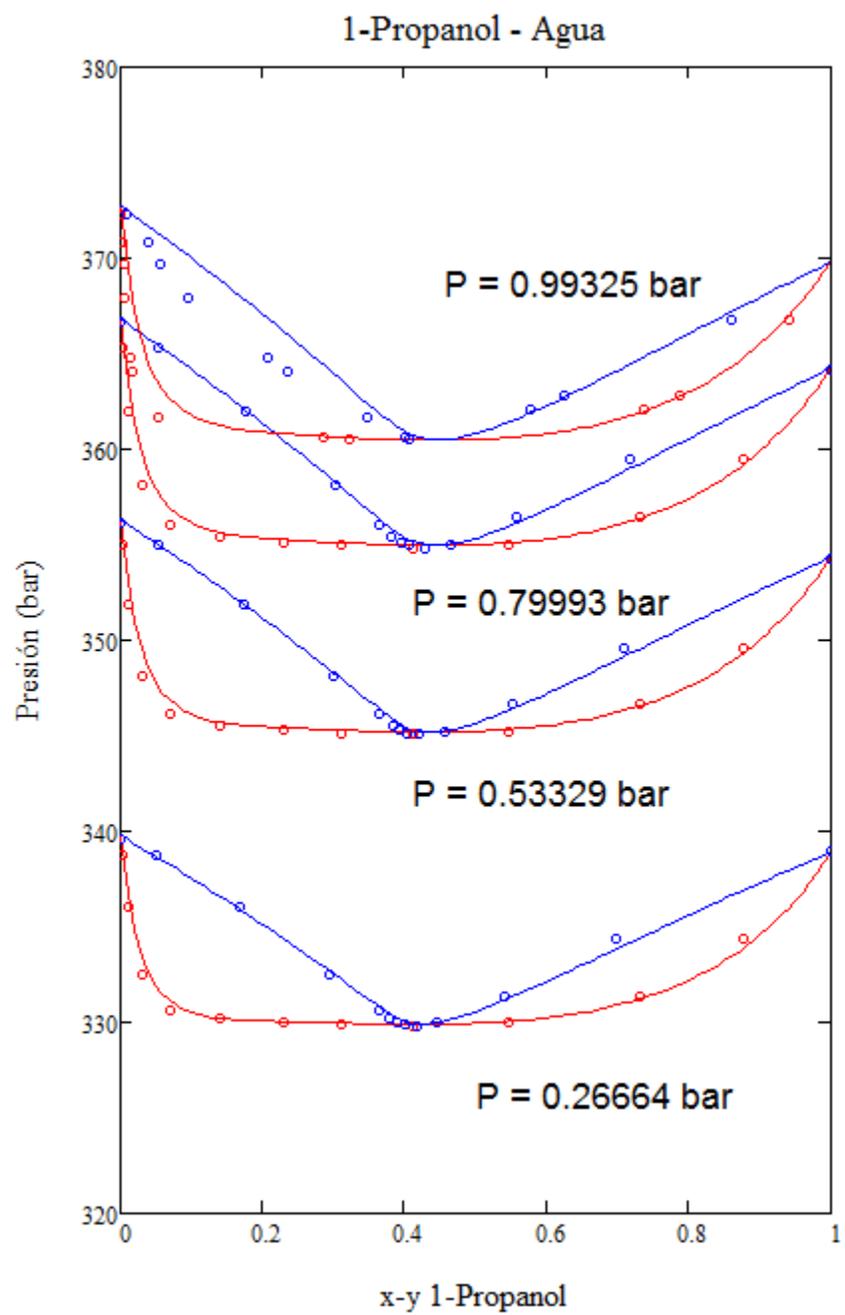


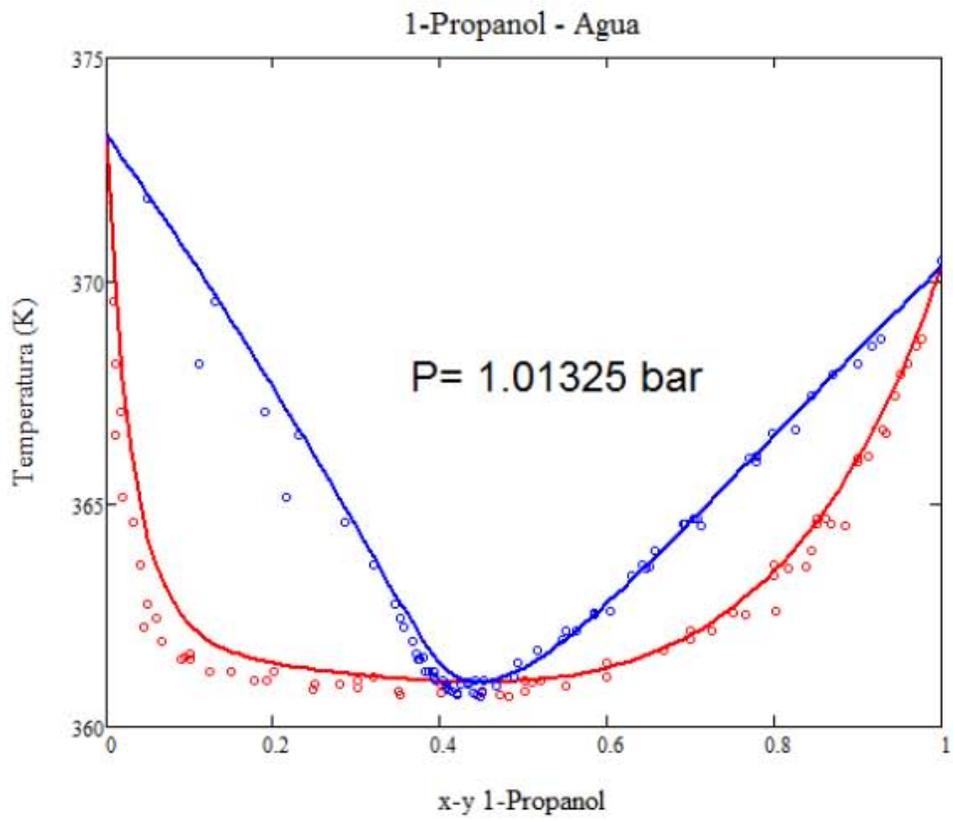
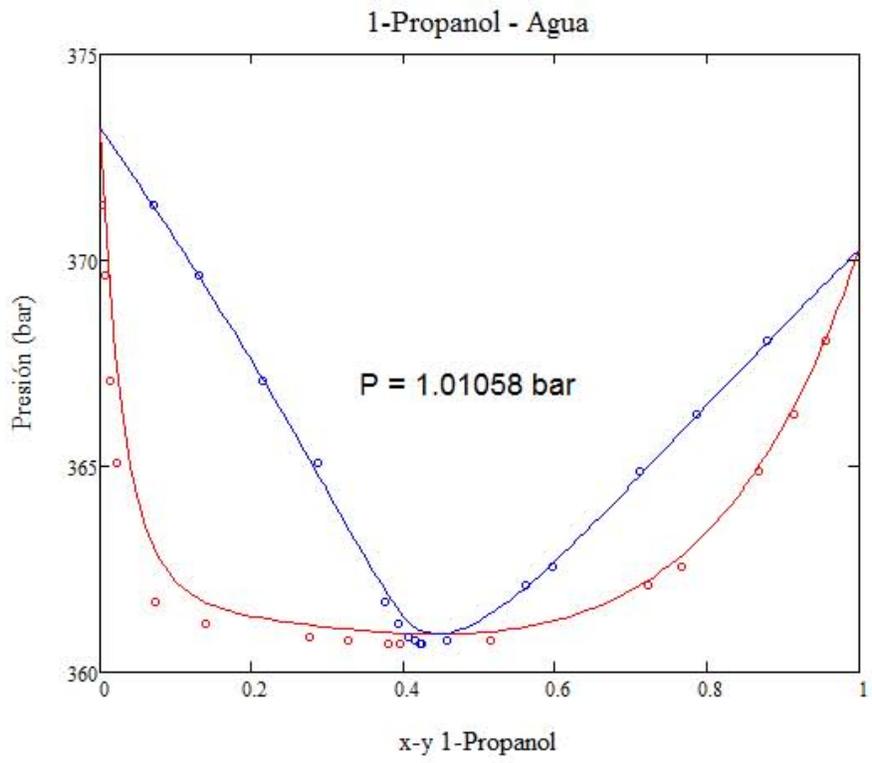


(1) 1-Propanol-(2) Agua

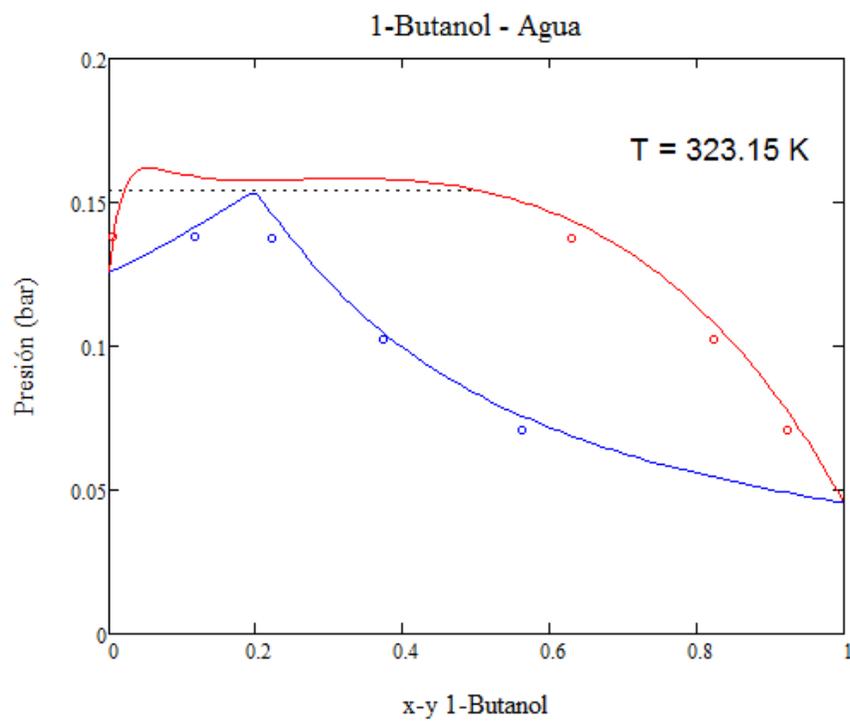
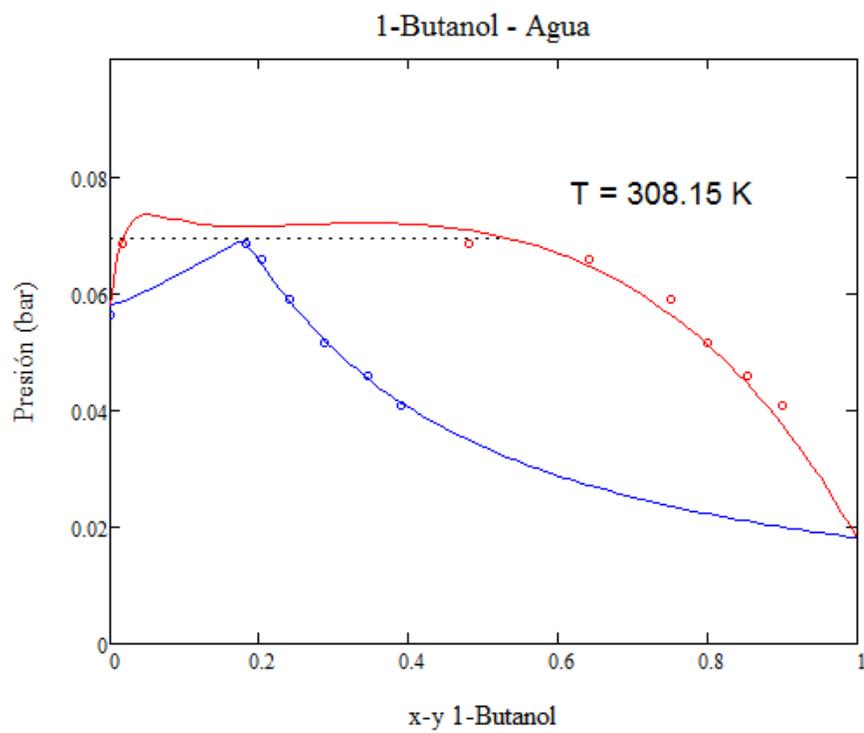


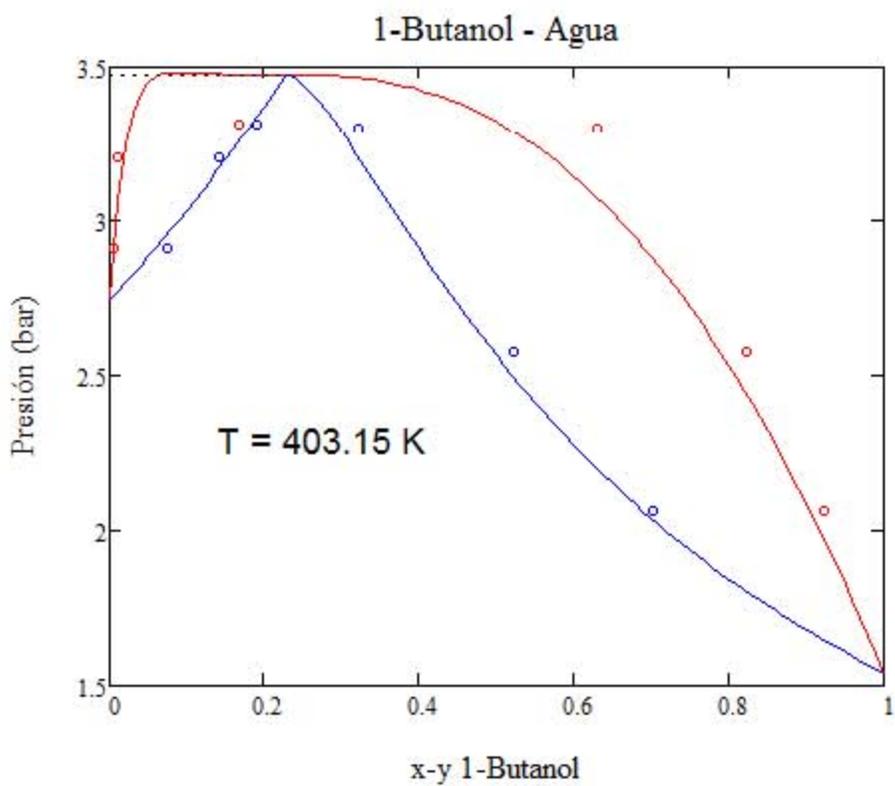
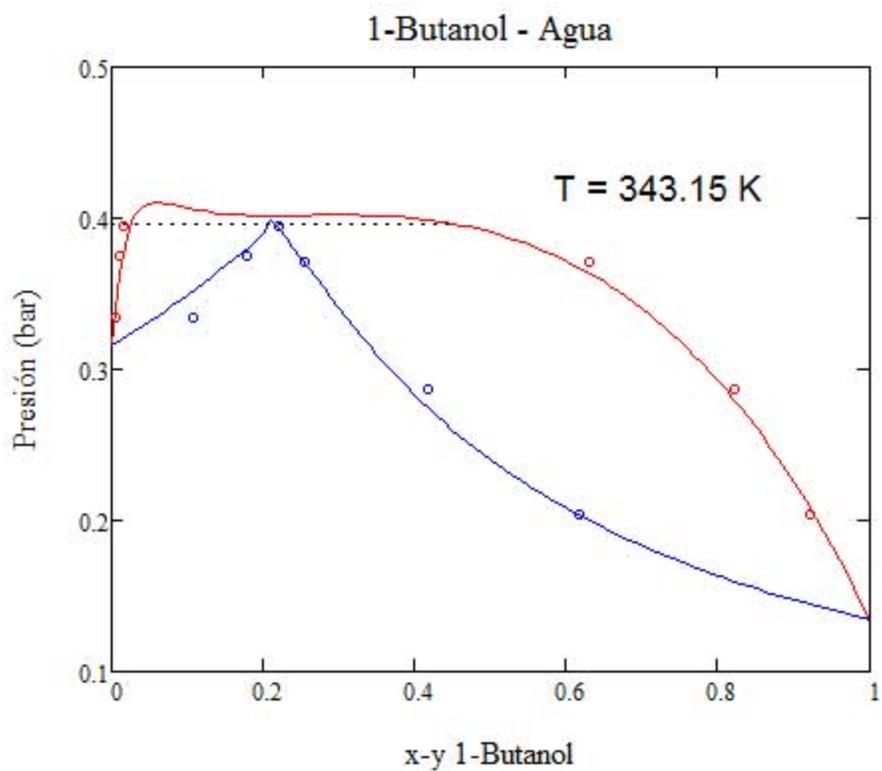




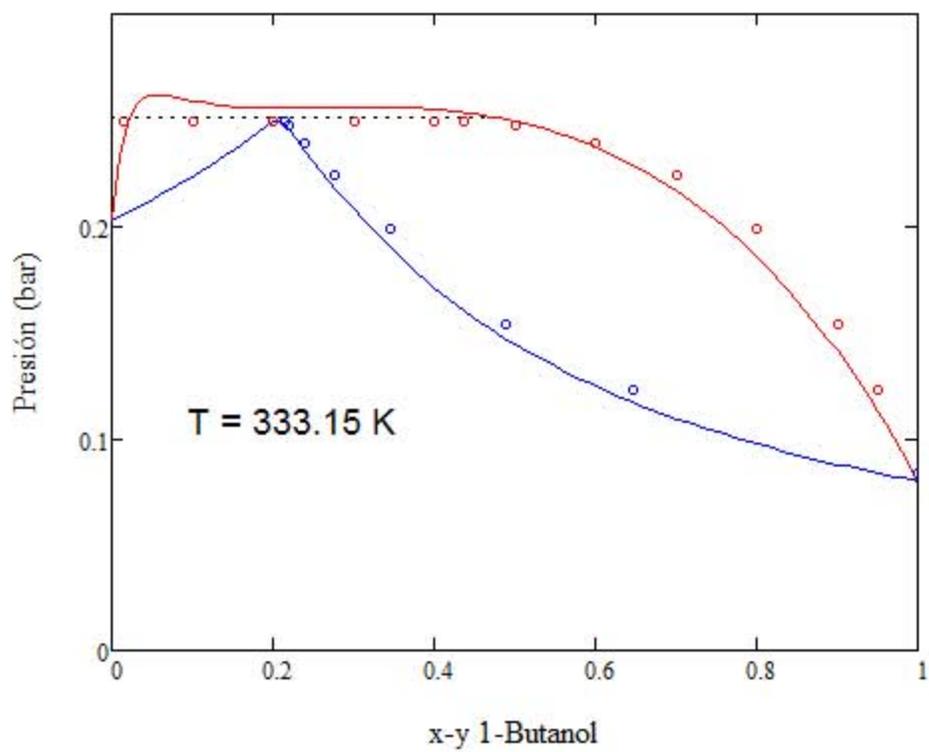


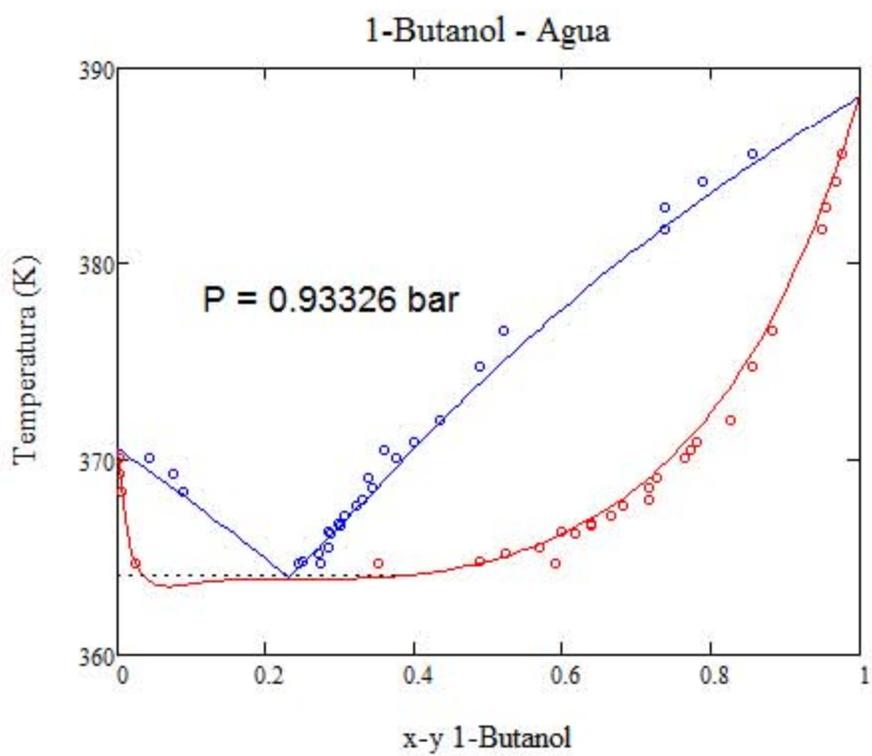
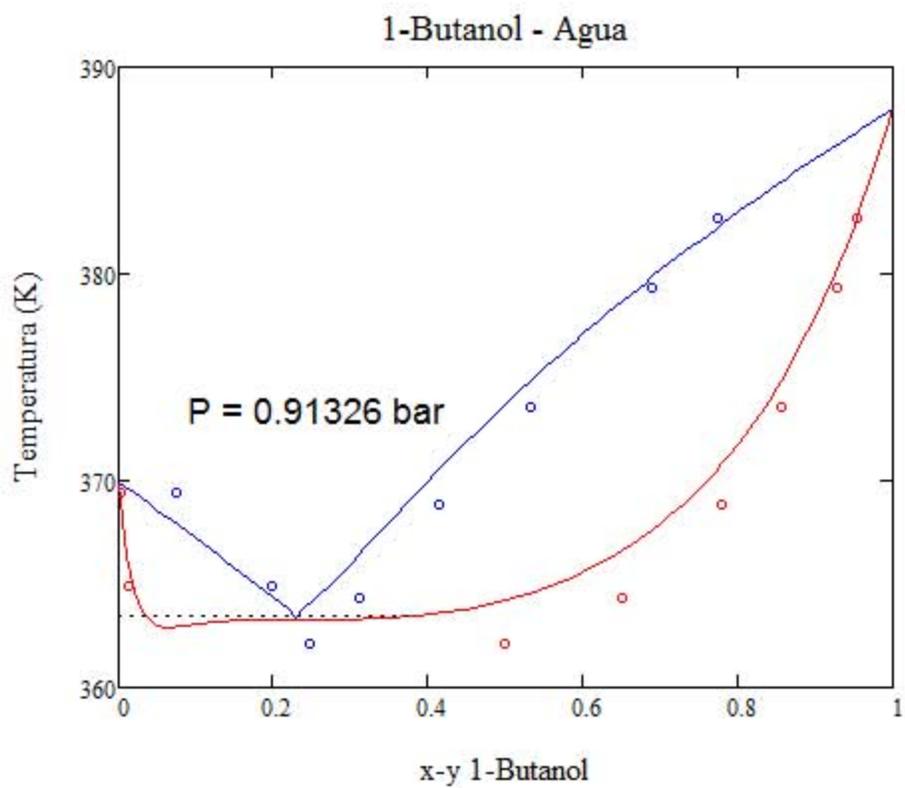
(1) 1-Butanol – (2) Agua

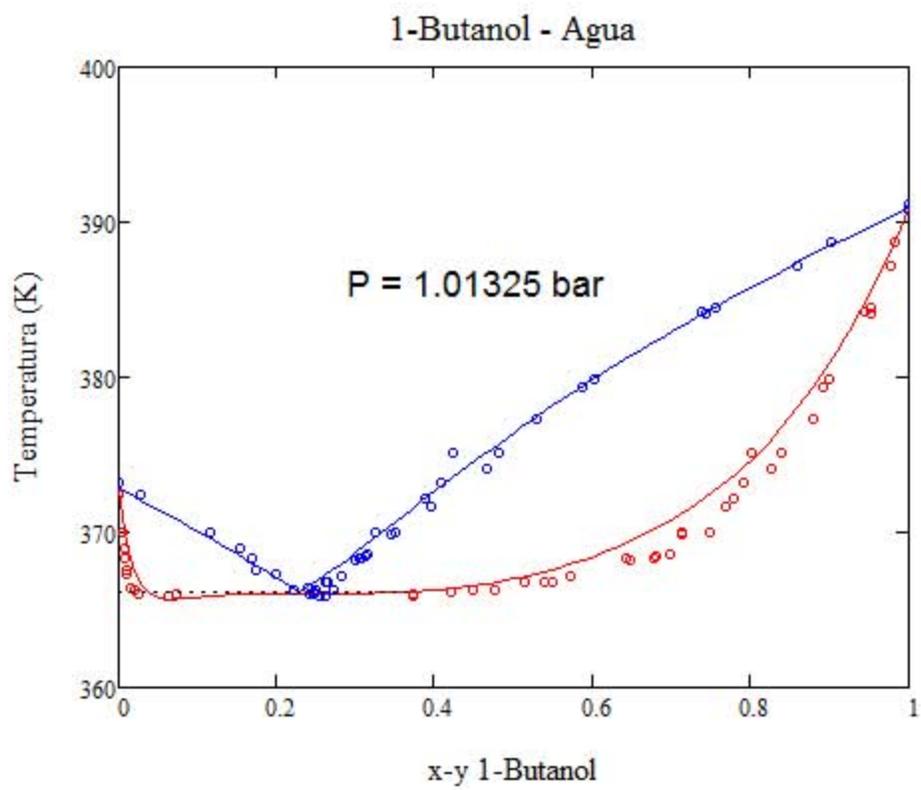


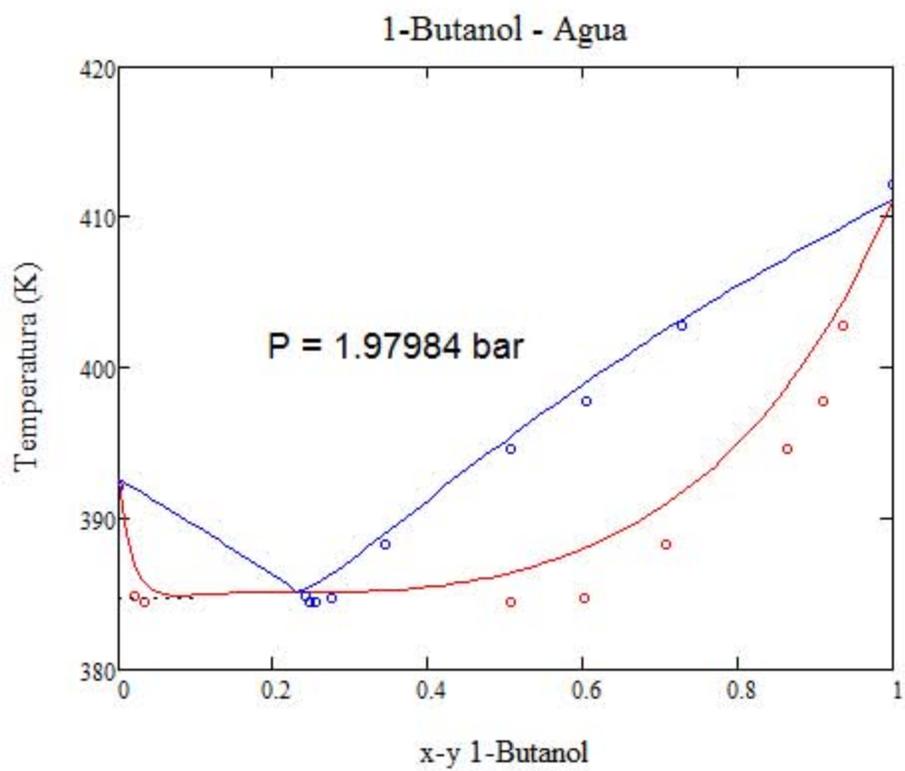
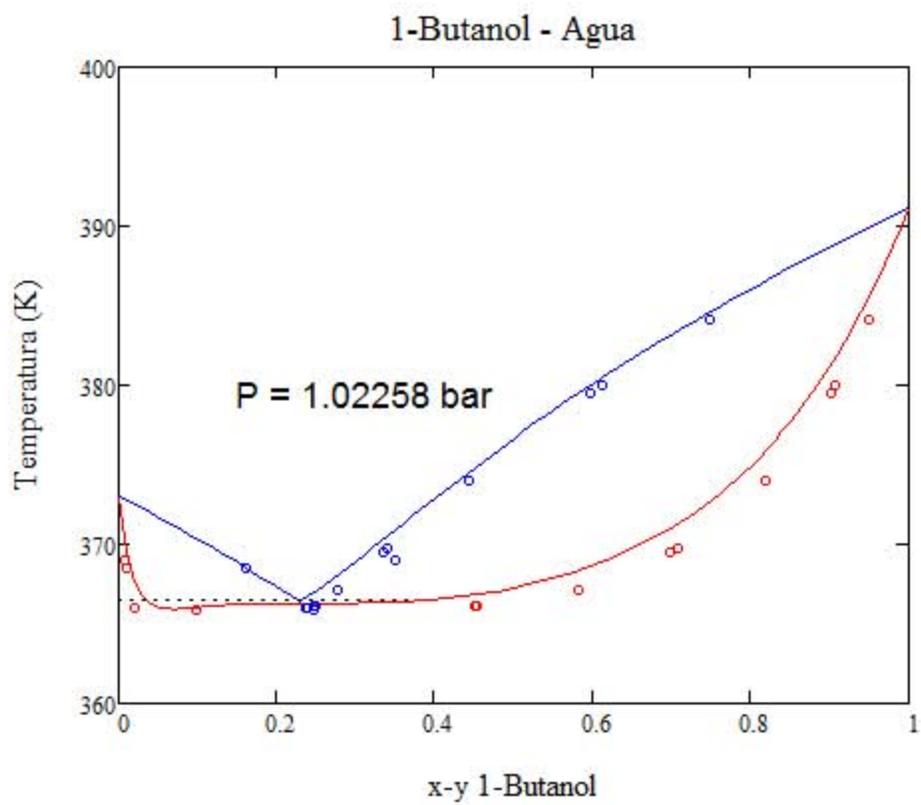


1-Butanol - Agua

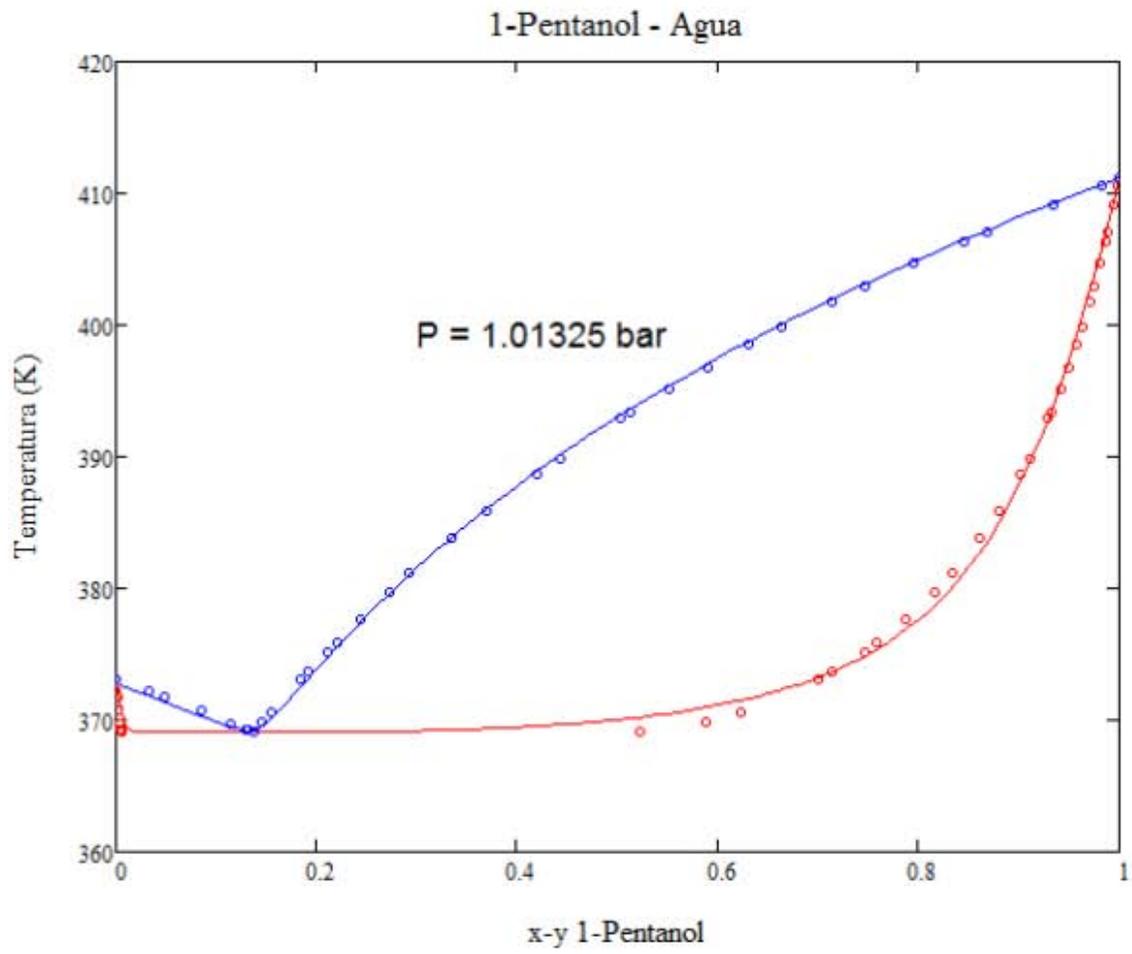




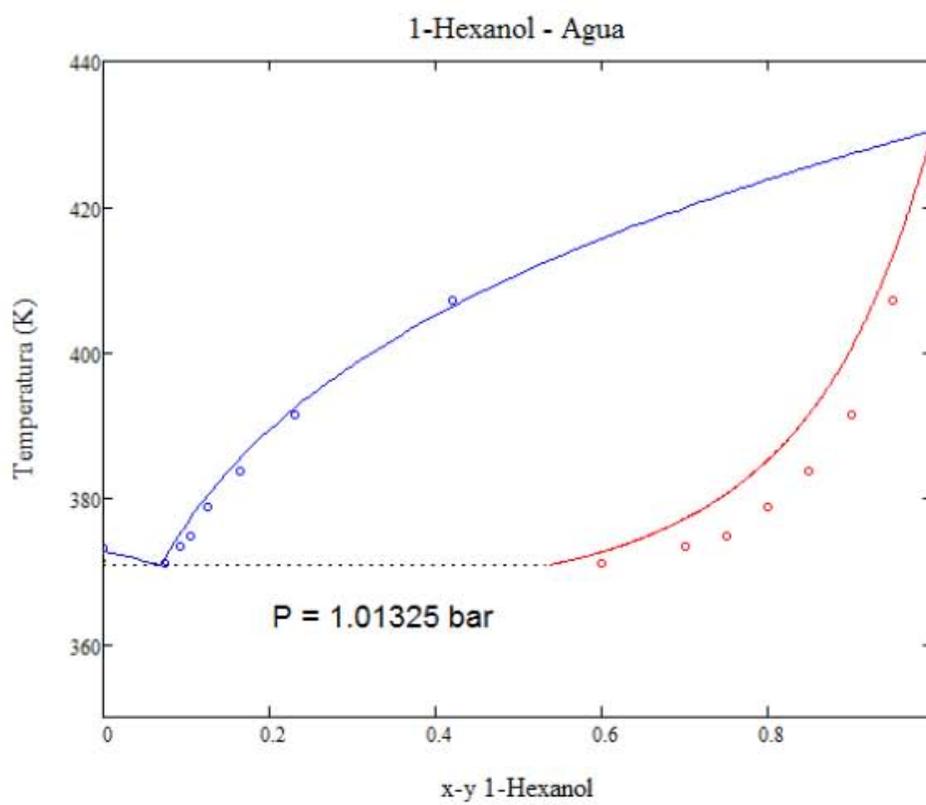
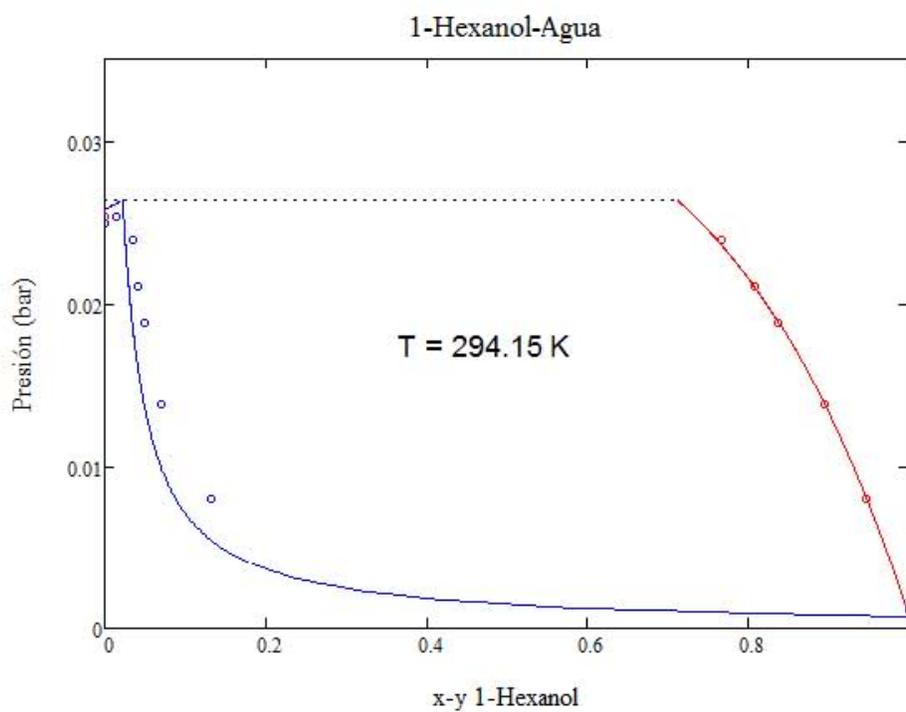




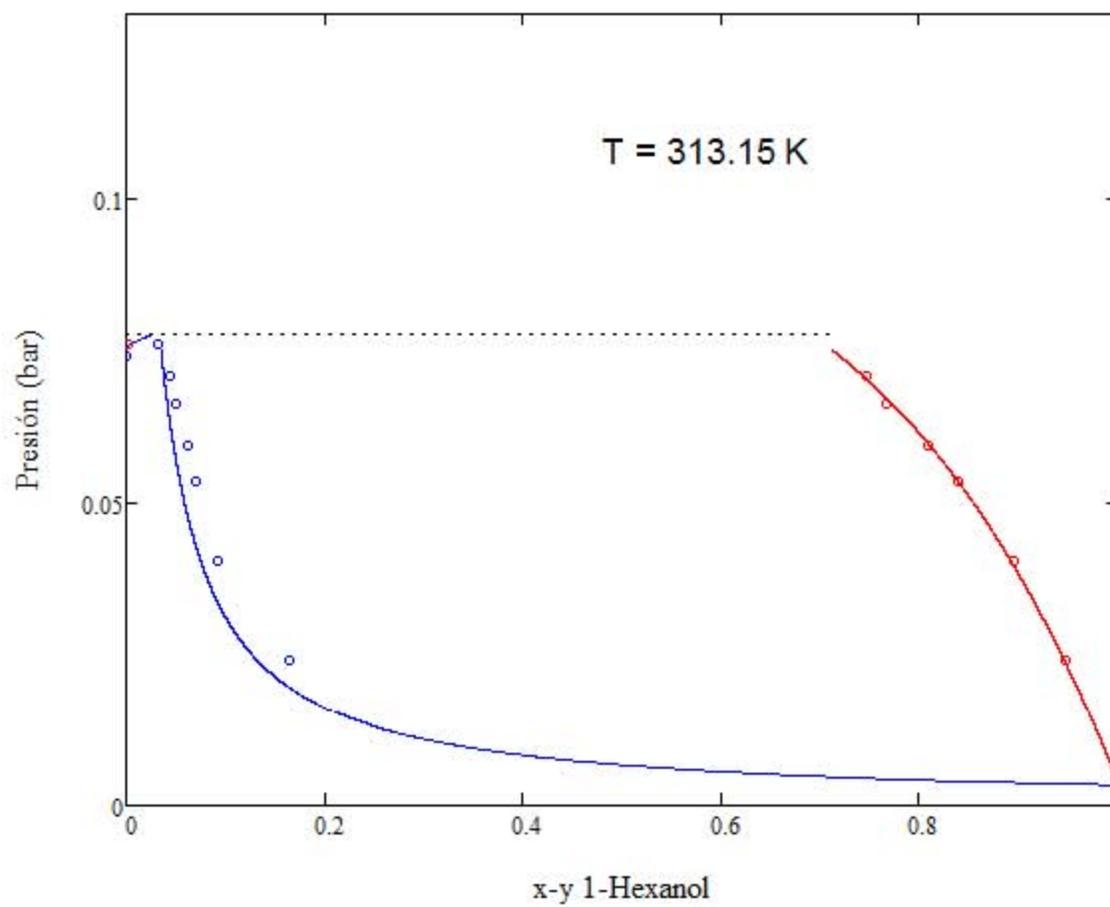
(1) 1-Pentanol – (2) Agua



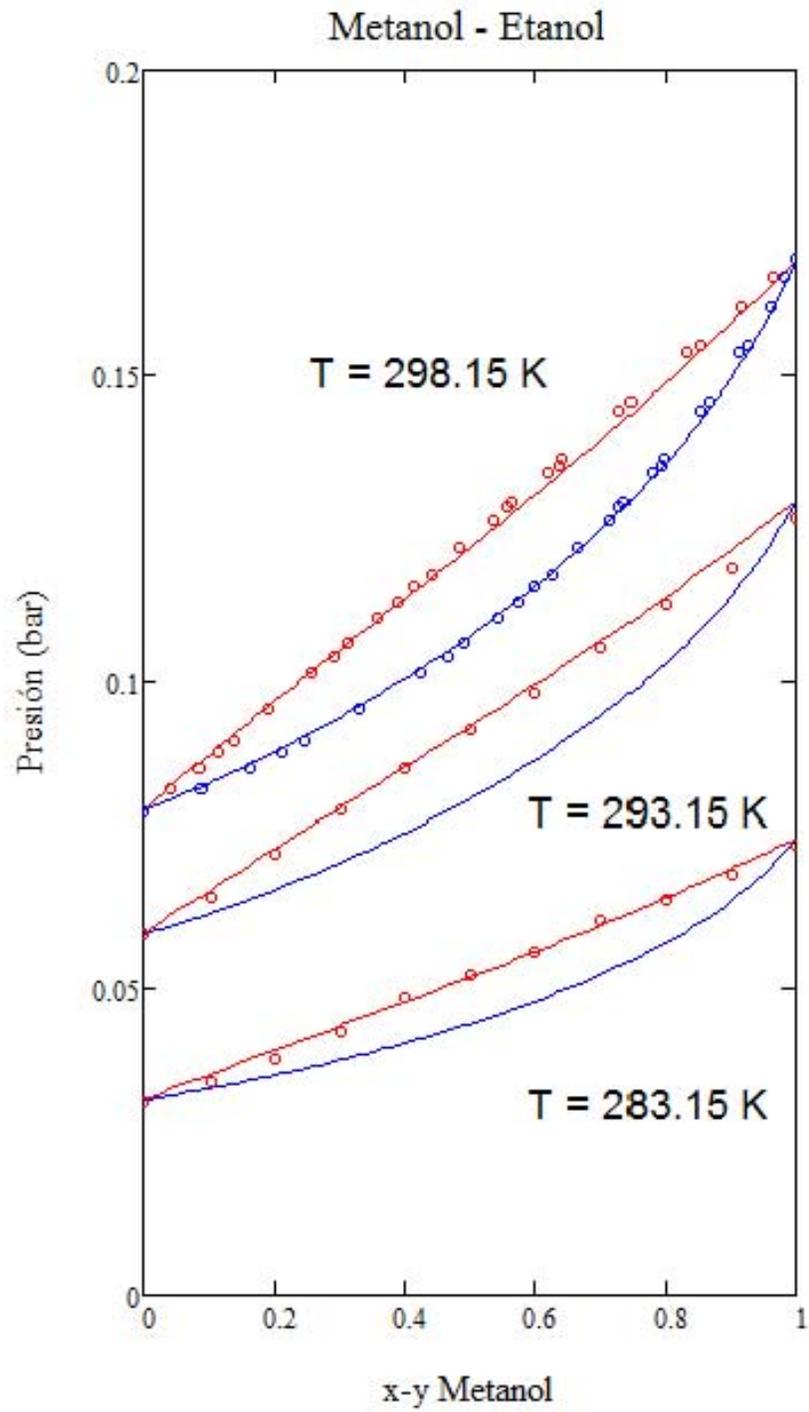
(1) 1-Hexanol-(2) Agua

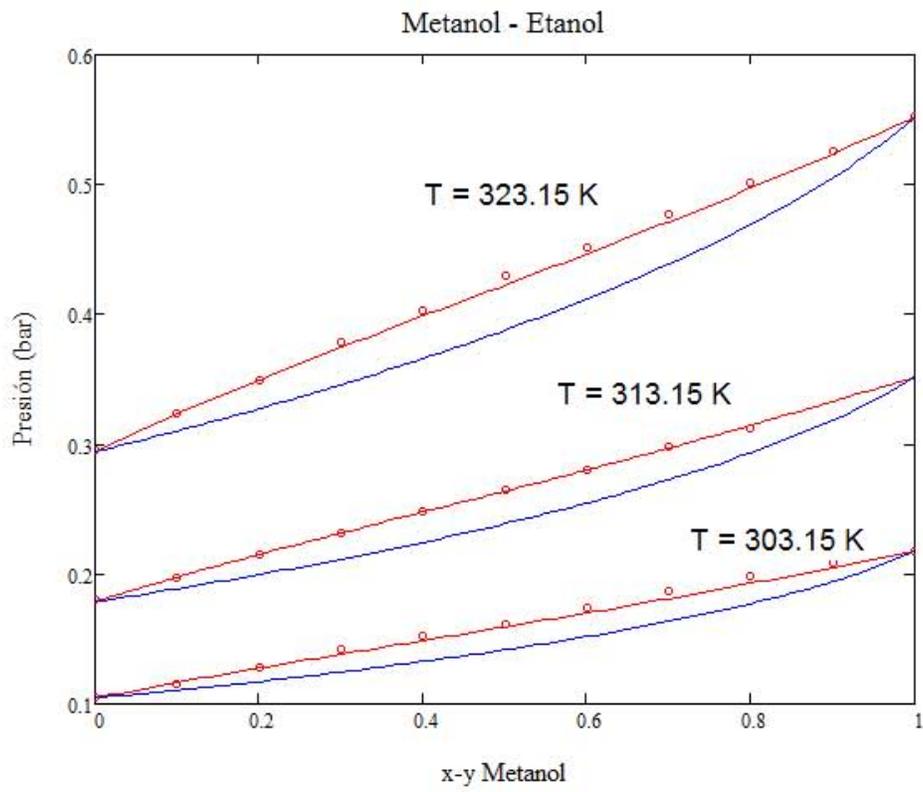


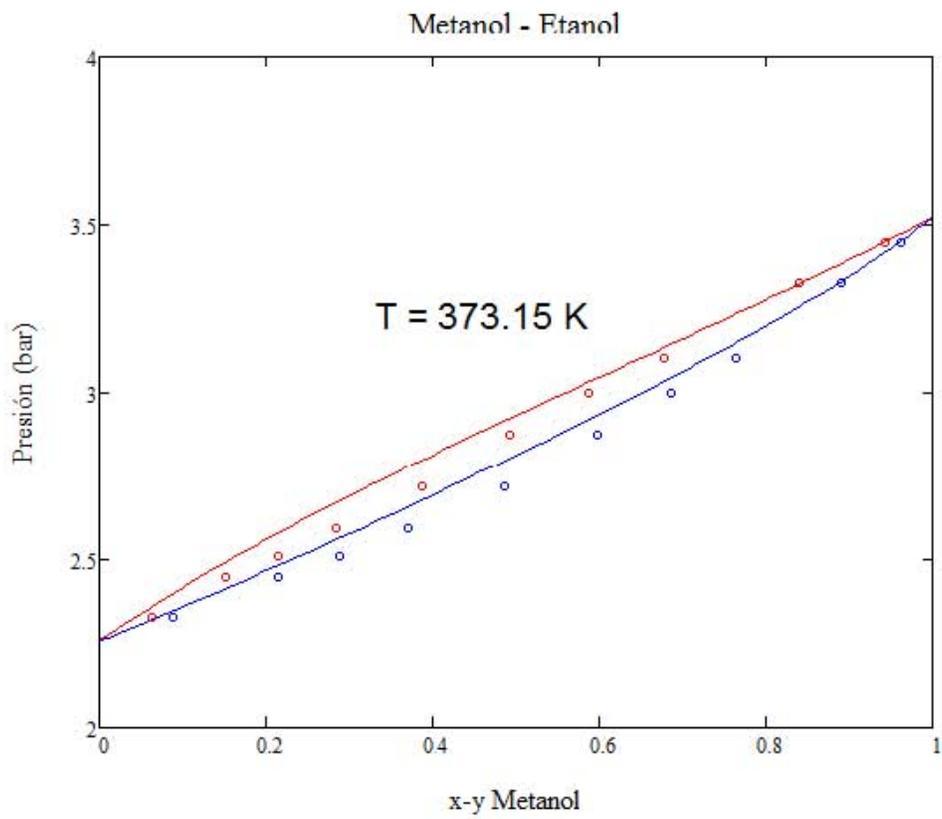
1-Hexanol-Agua

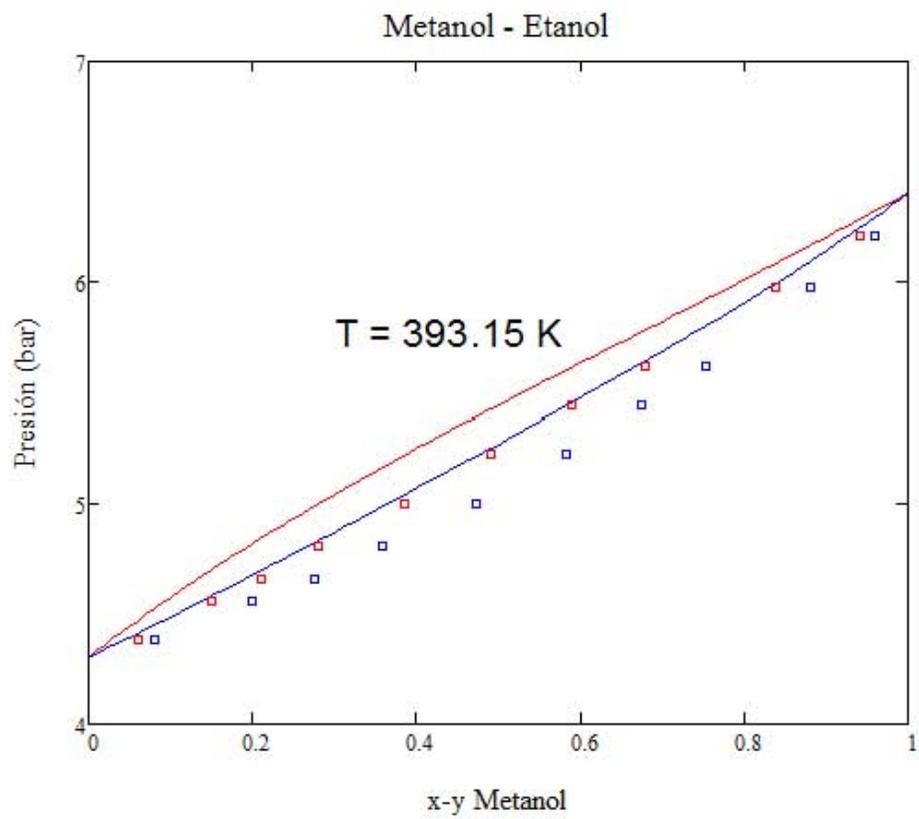


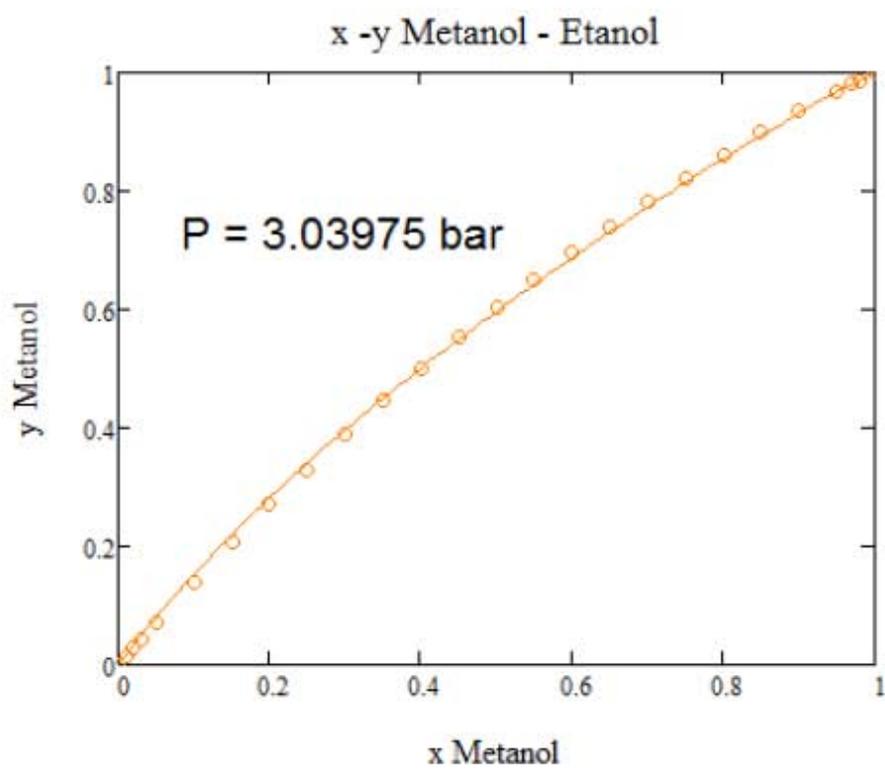
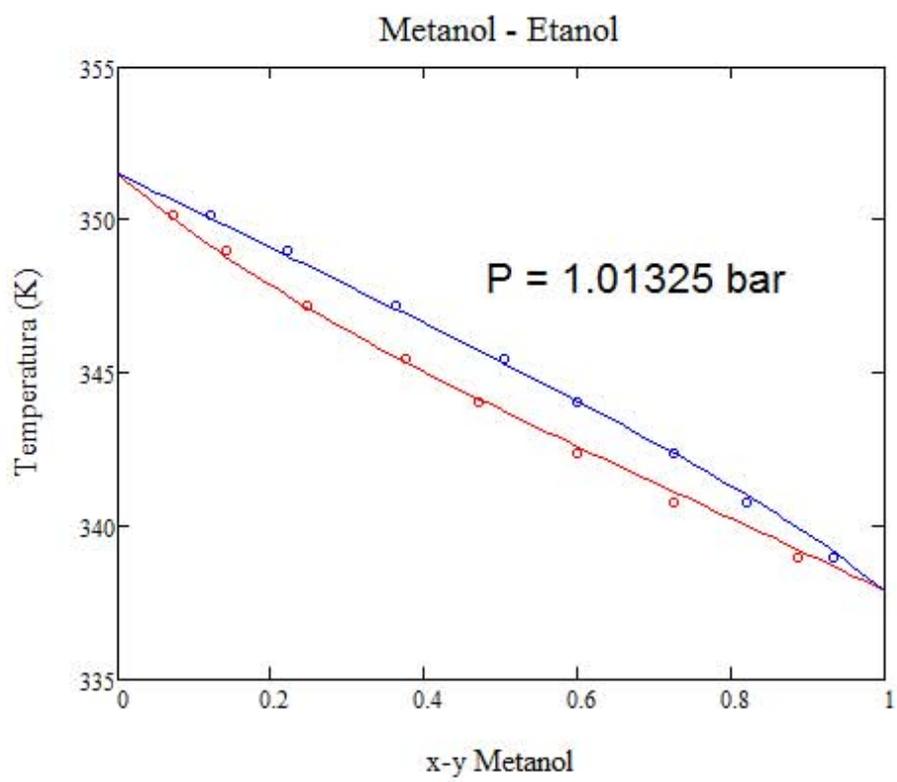
(1) Metanol – (2) Etanol

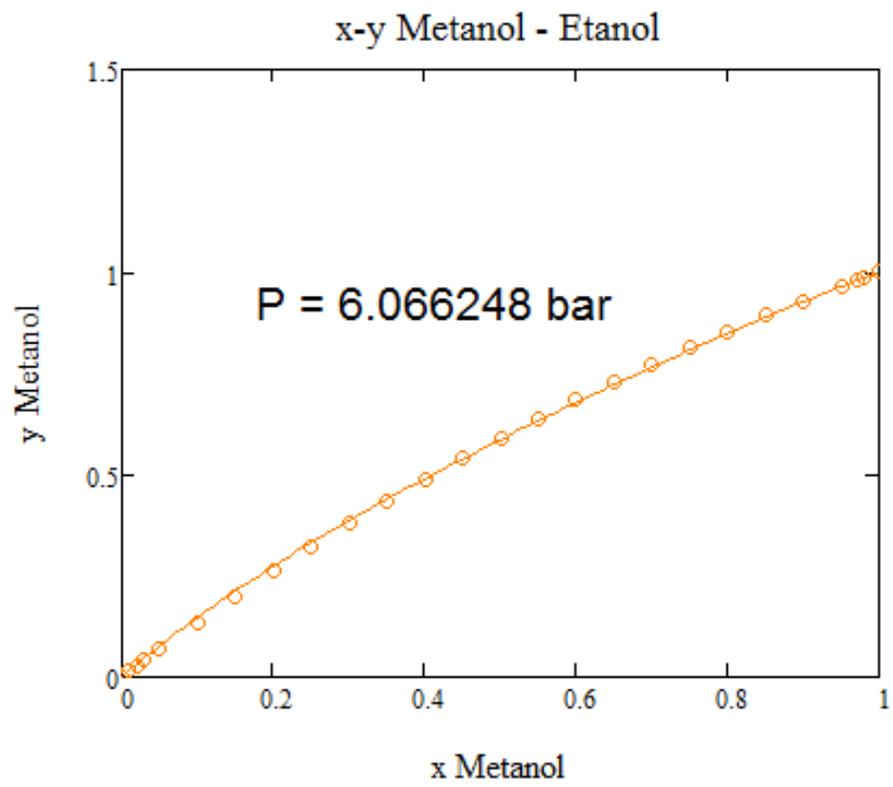






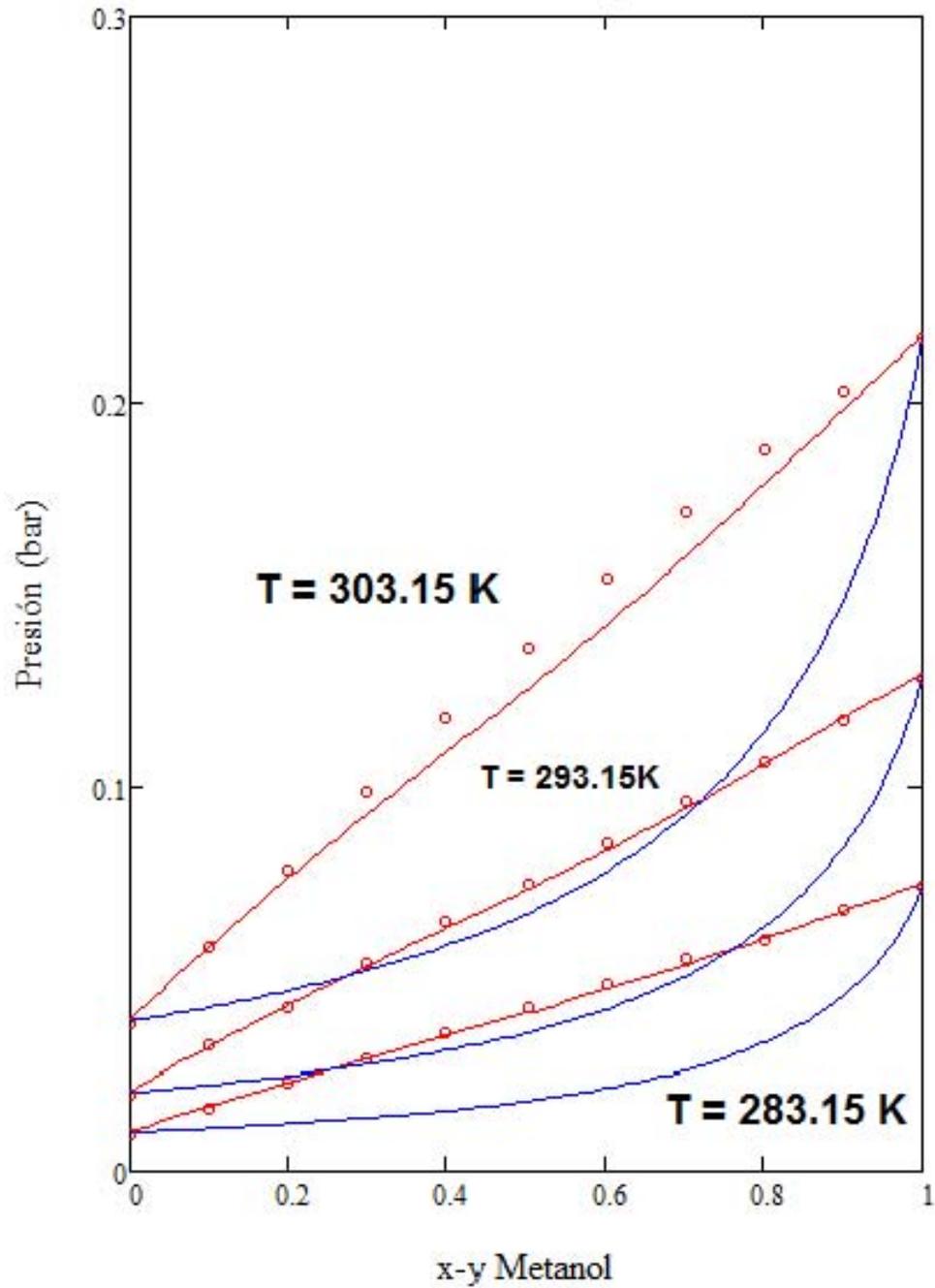


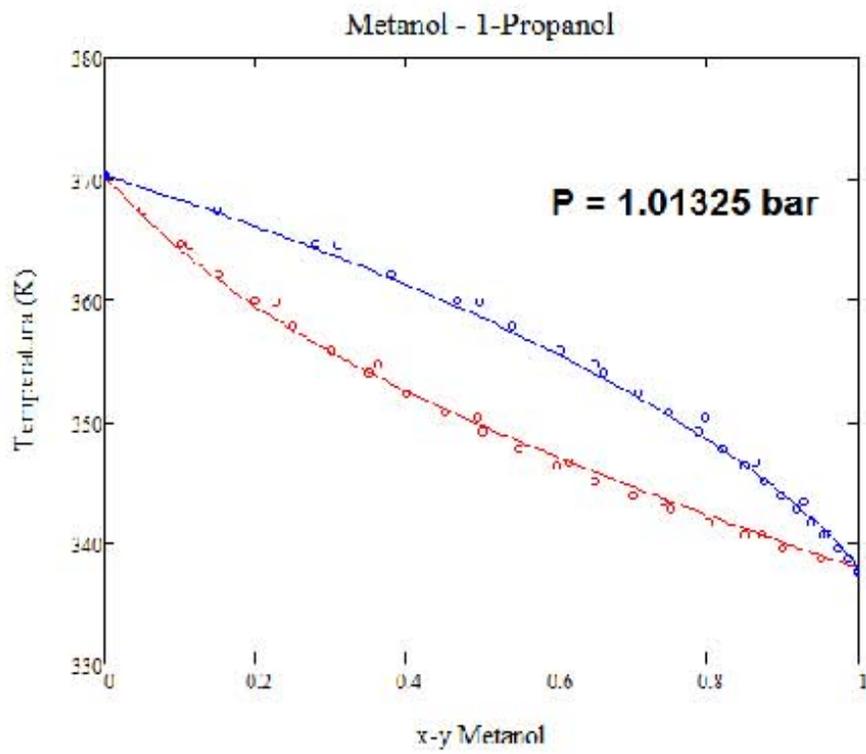
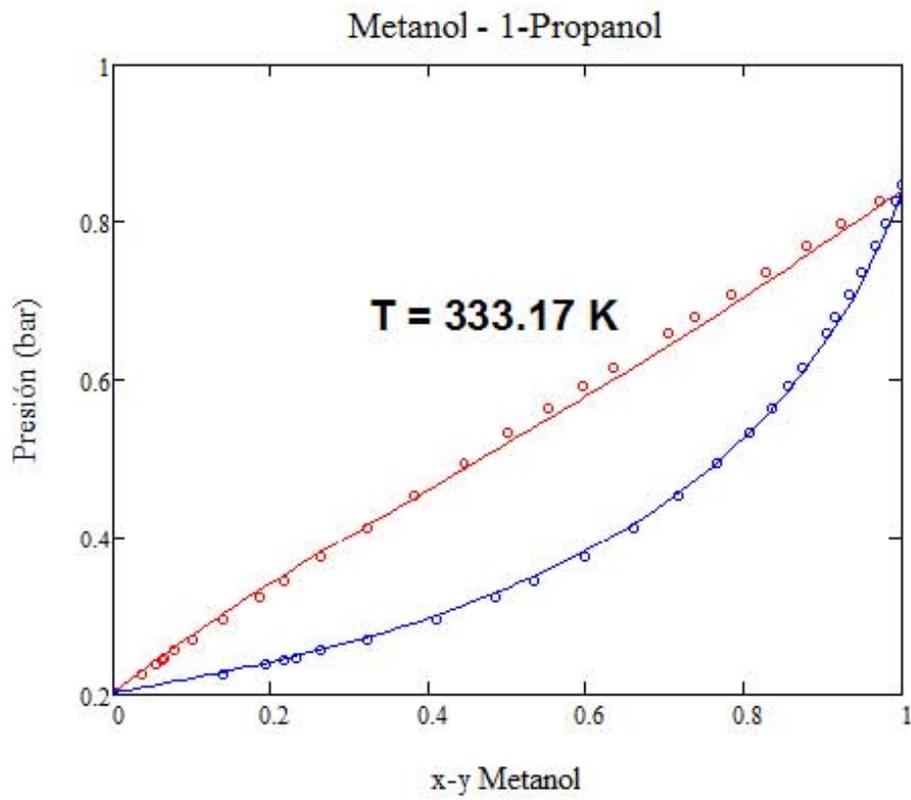




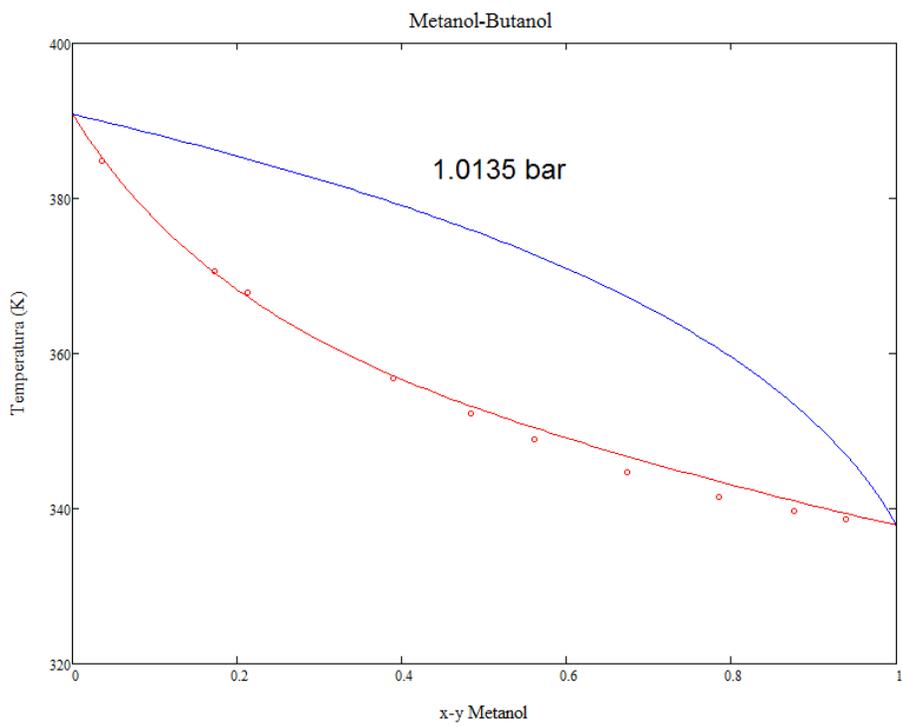
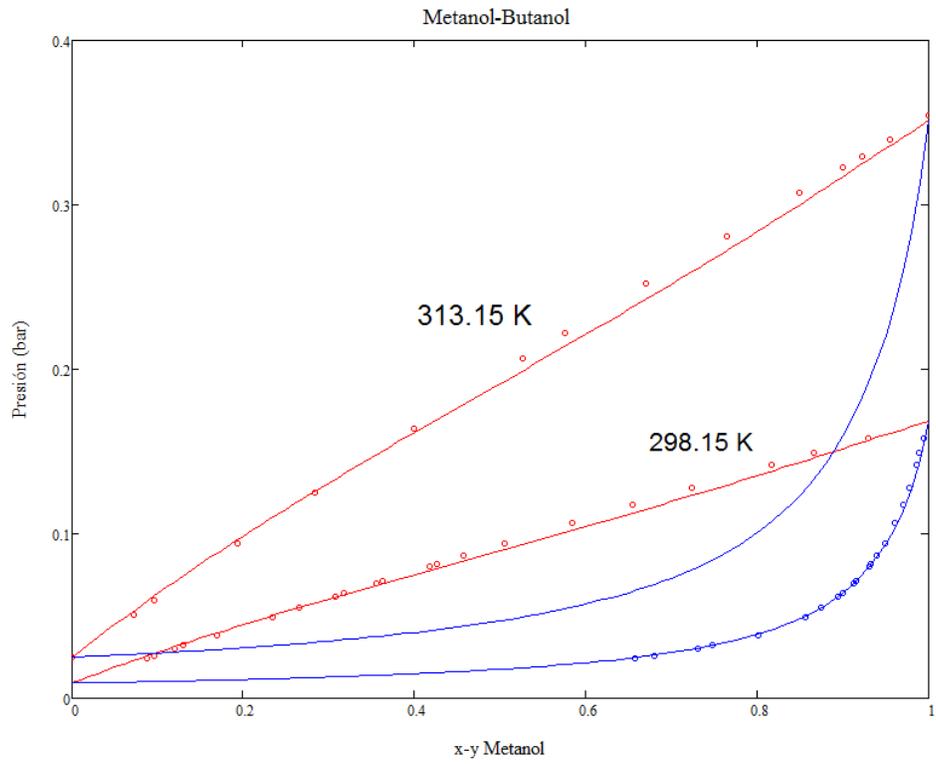
(1) Metanol-(2) 1-Propanol

Metanol - 1-Propanol

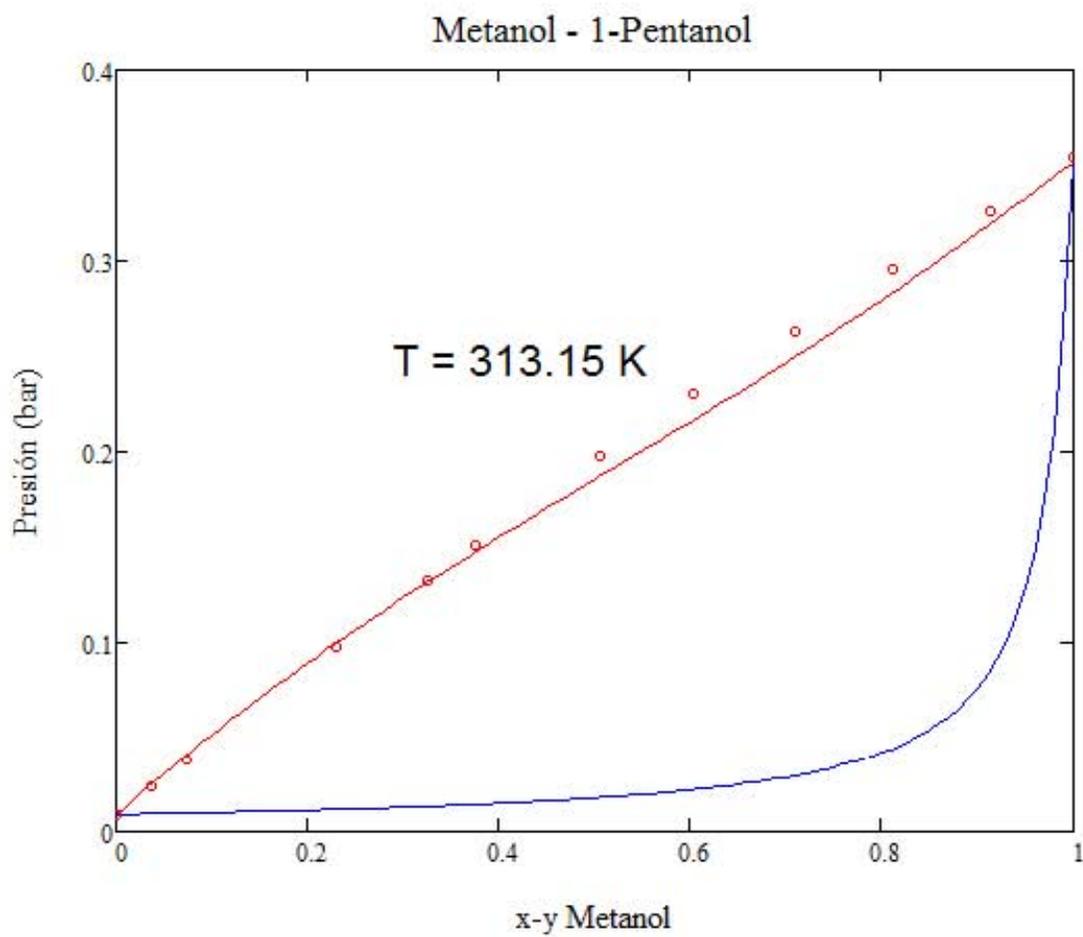




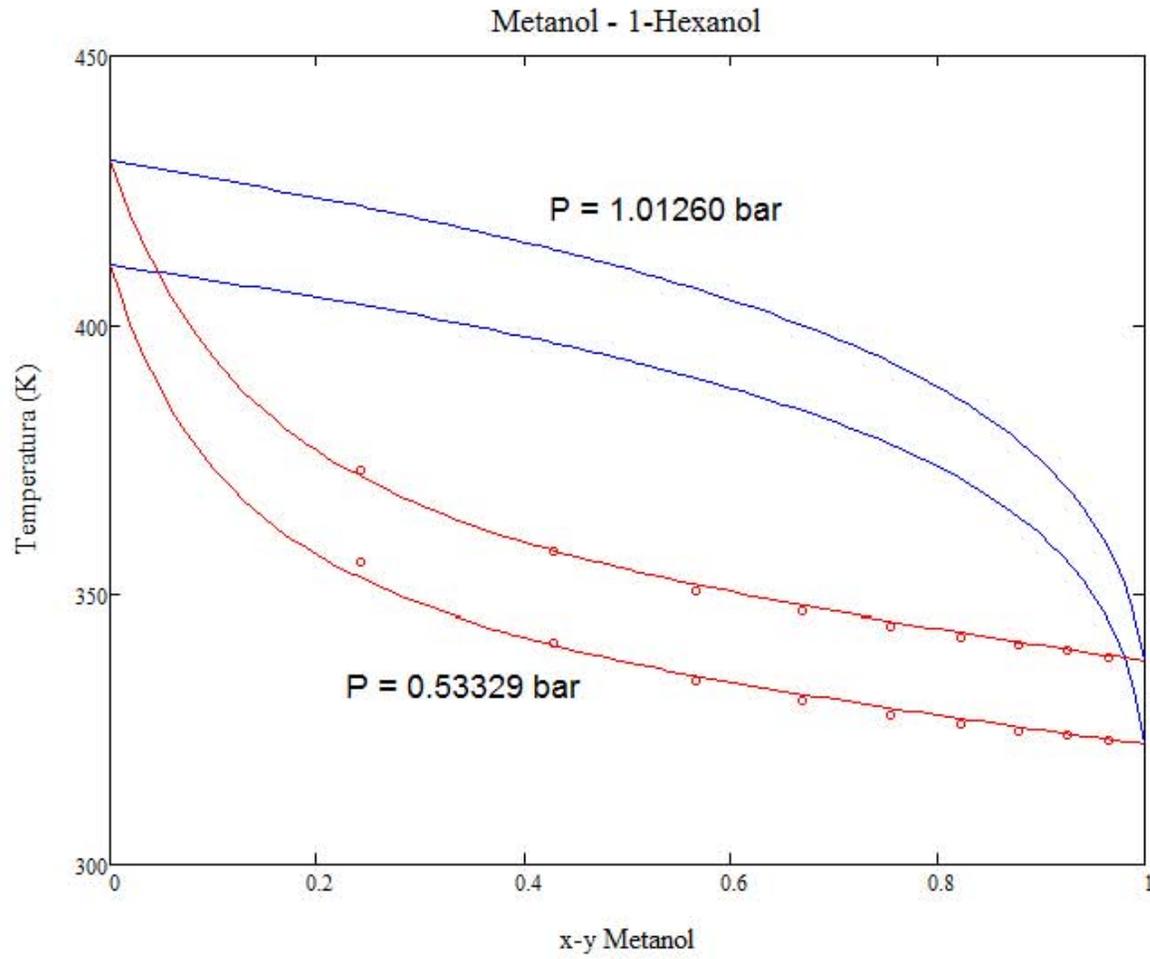
(1) Metanol-(2) 1-Butanol



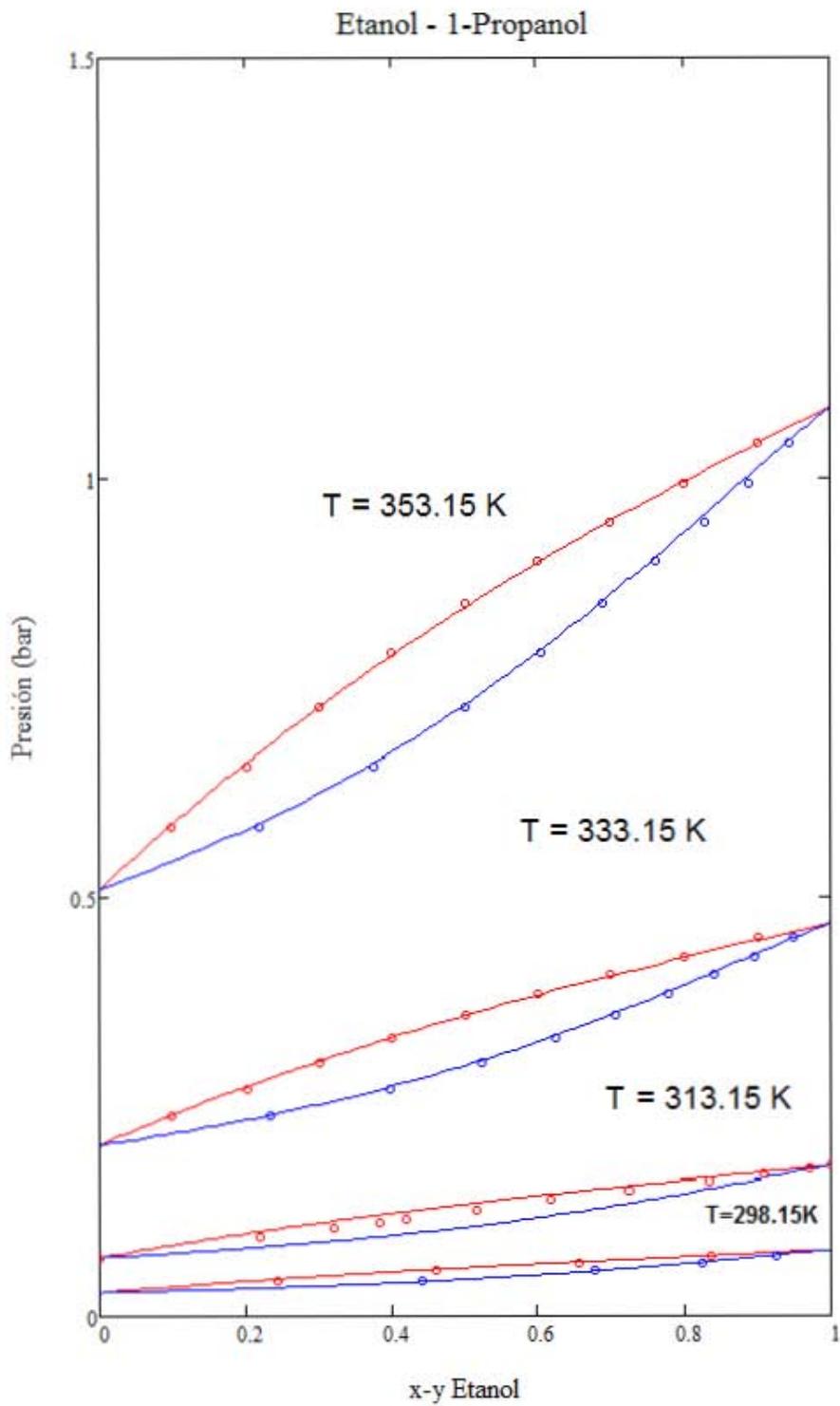
(1) Metanol-(2) 1-Pentanol



(1) Metanol-(2) 1-Hexanol

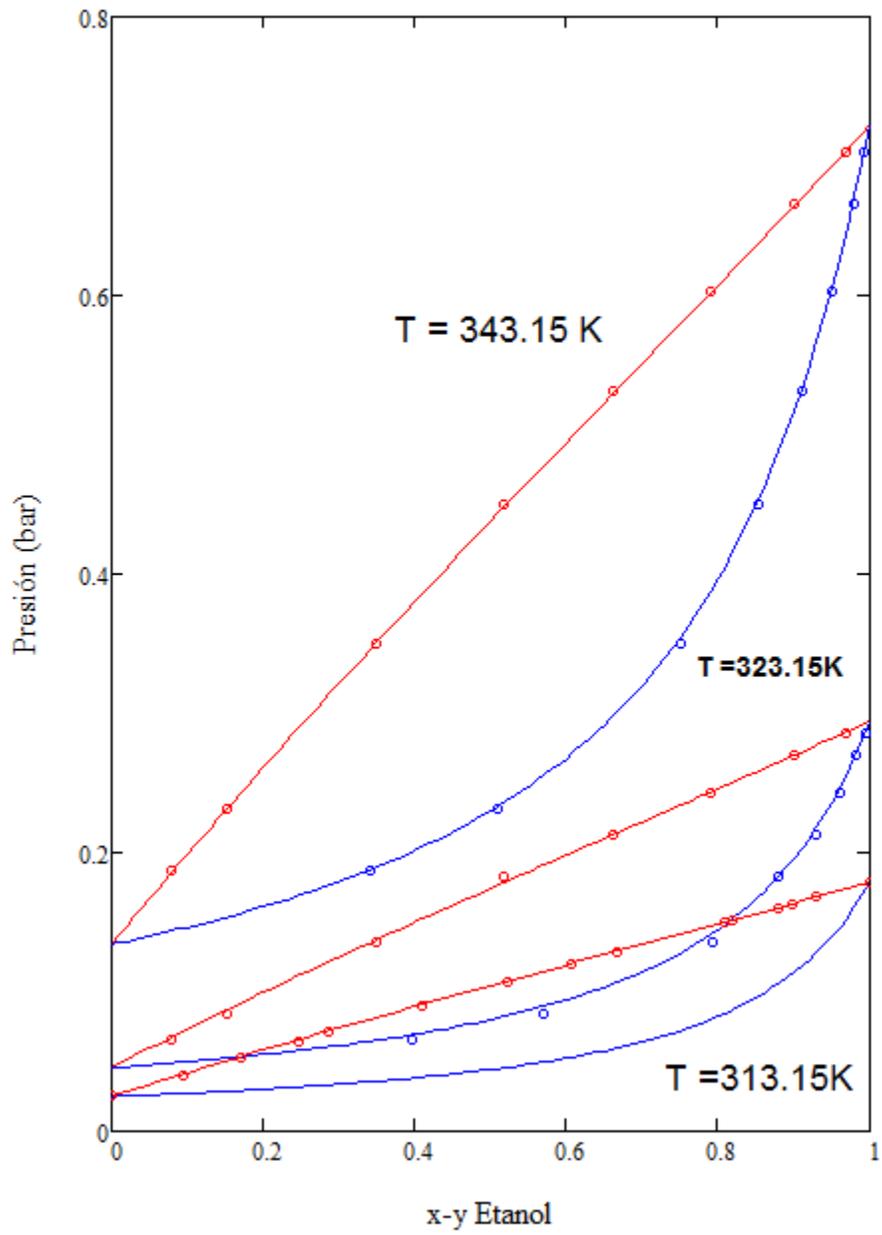


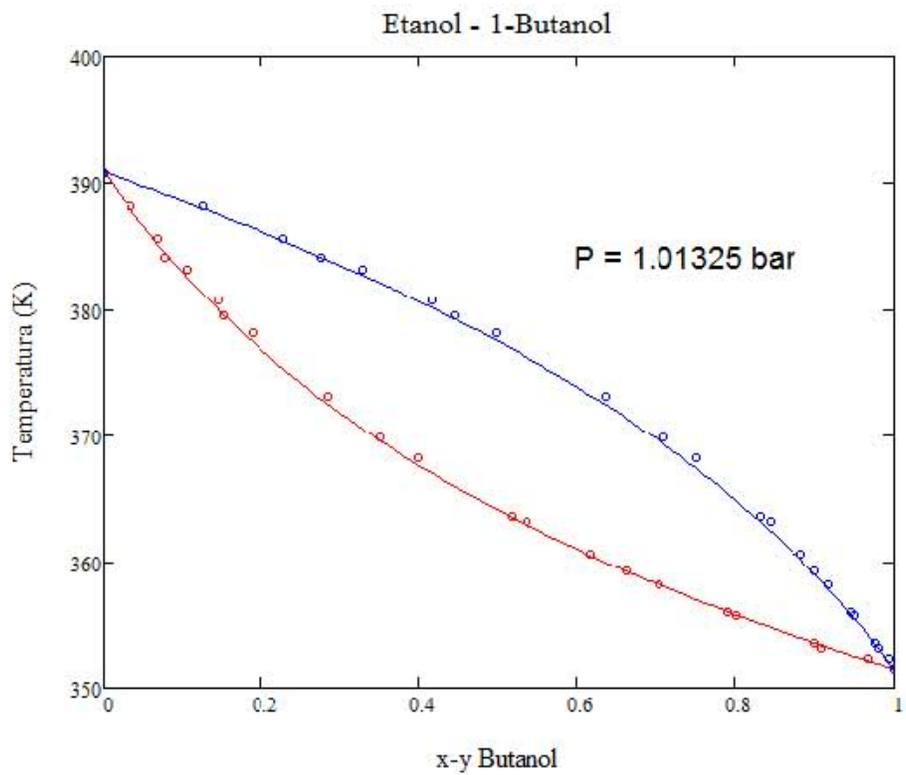
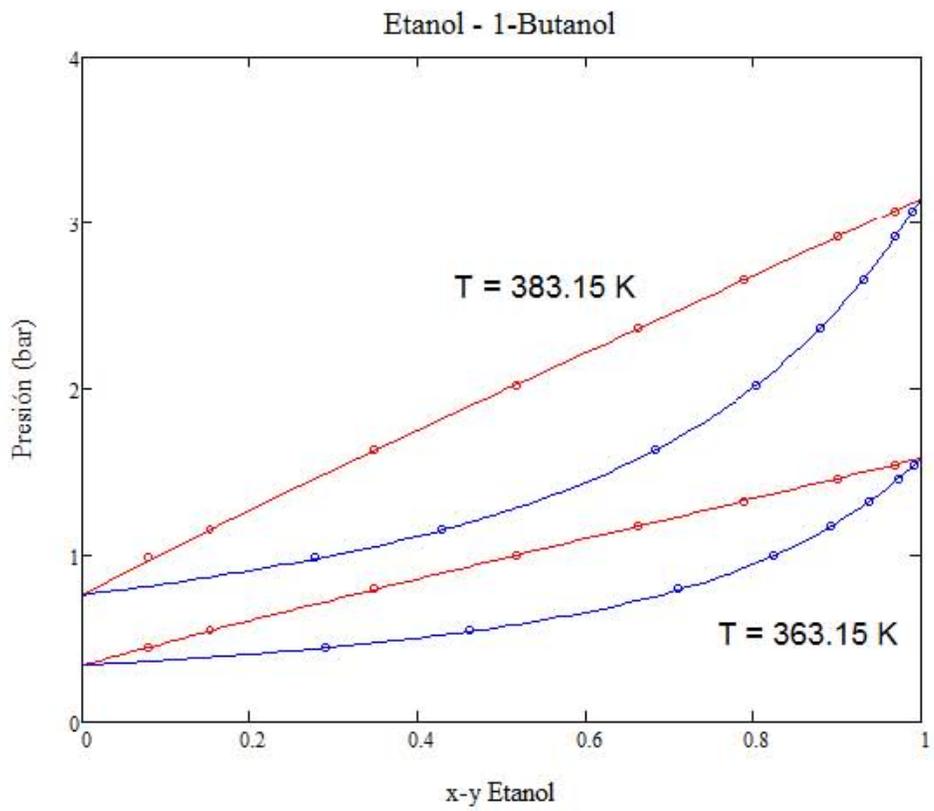
(1) Etanol-(2) 1-Propanol



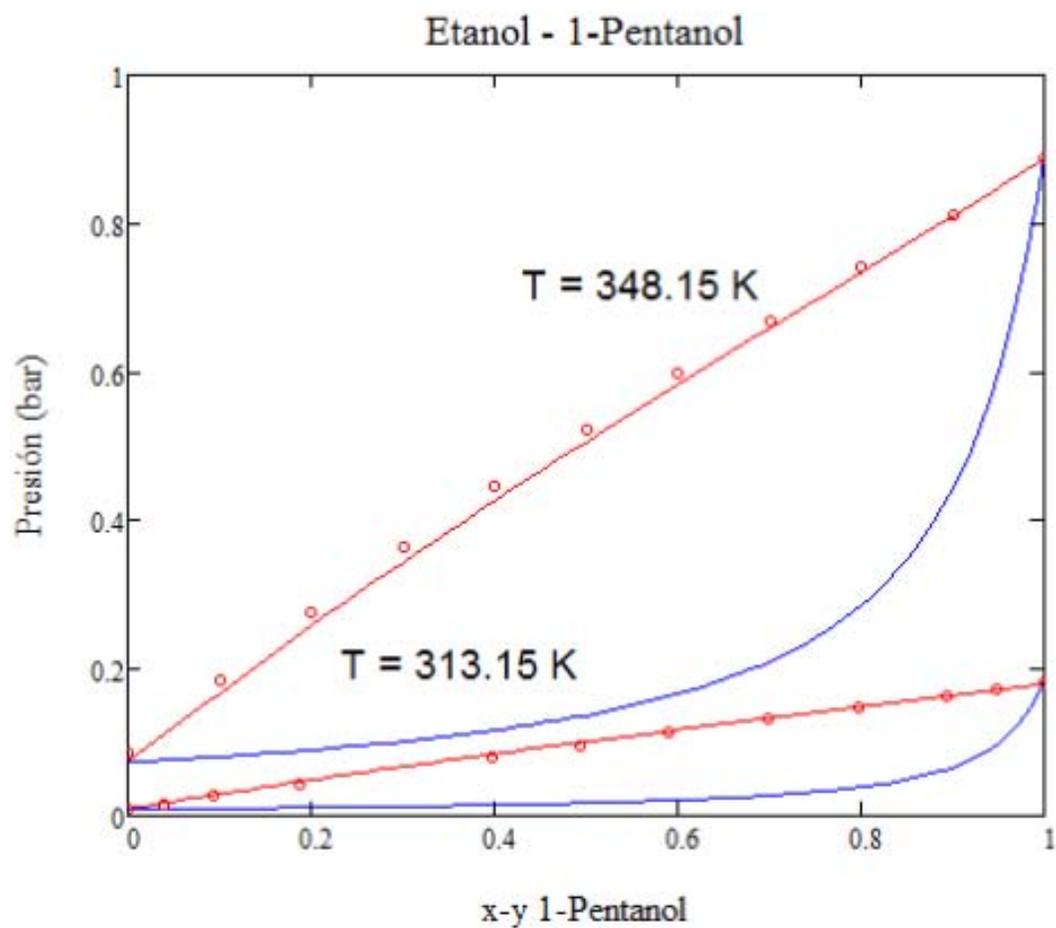
(1) Etanol-(2) 1-Butanol

Etanol - 1-Butanol

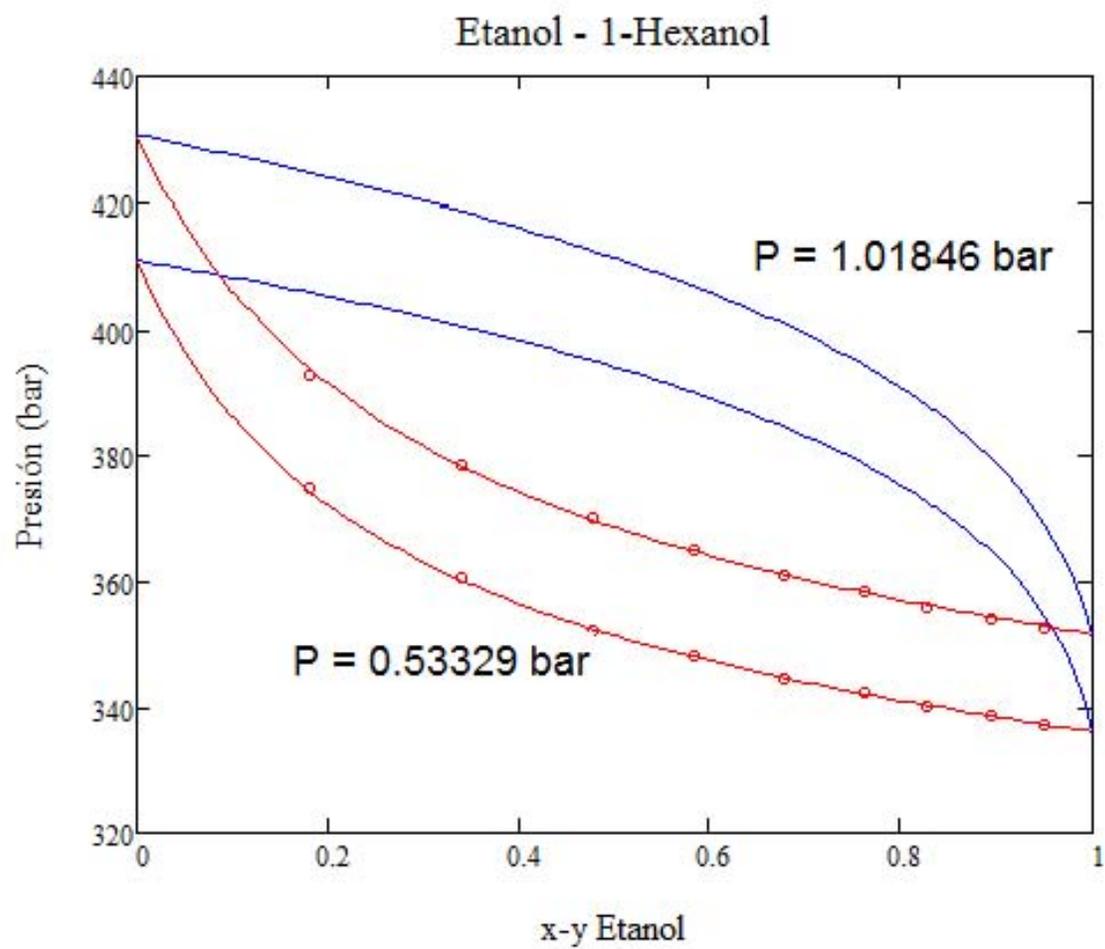




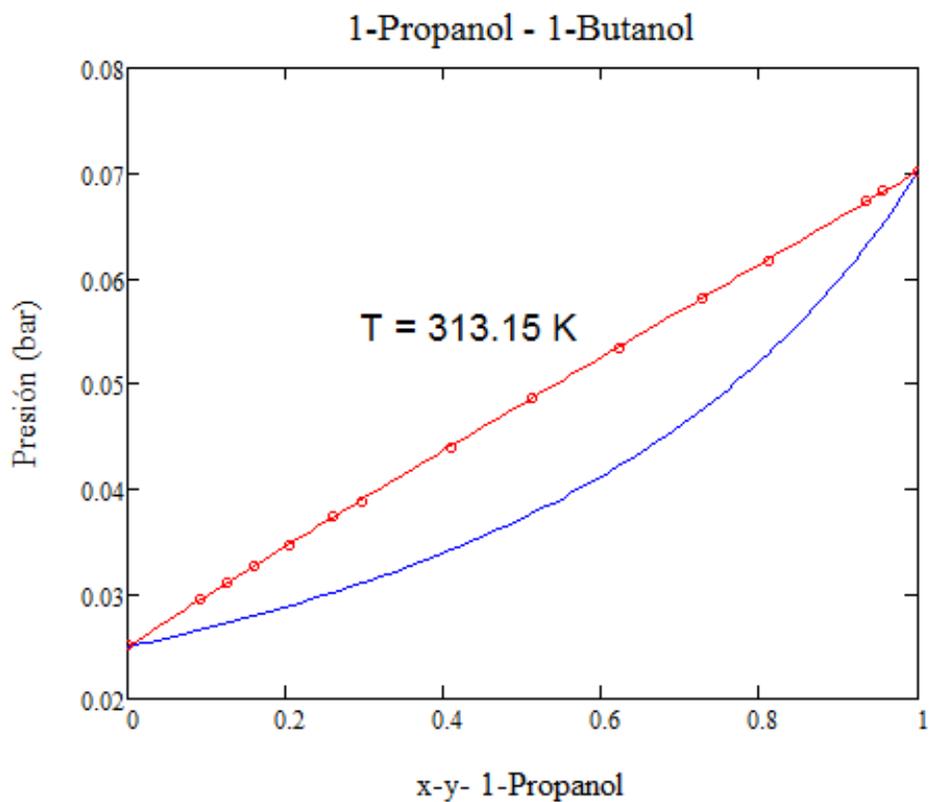
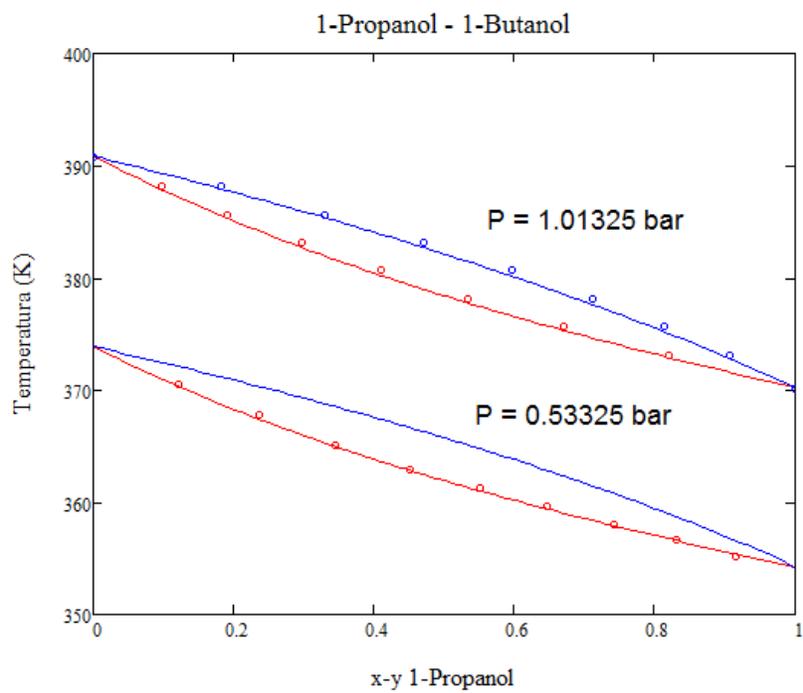
(1) Etanol-(2) 1-Pentanol



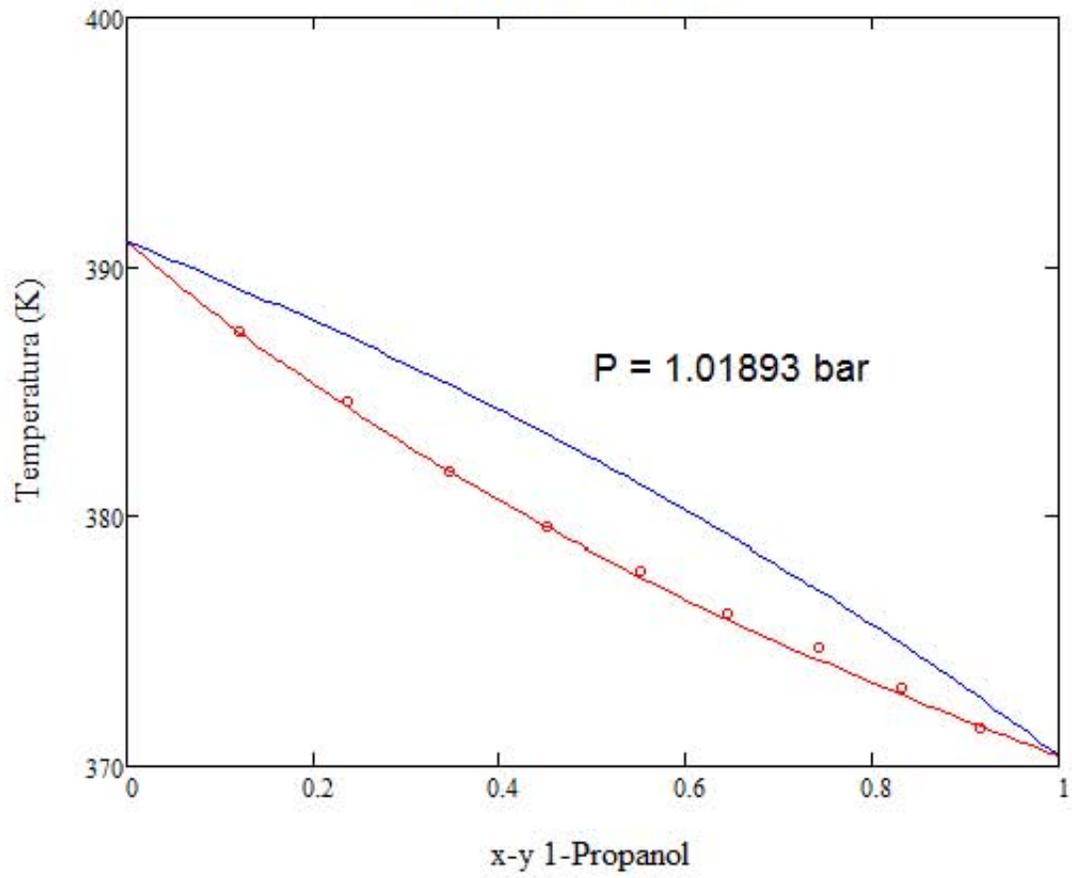
(1) Etanol-(2) 1-Hexanol



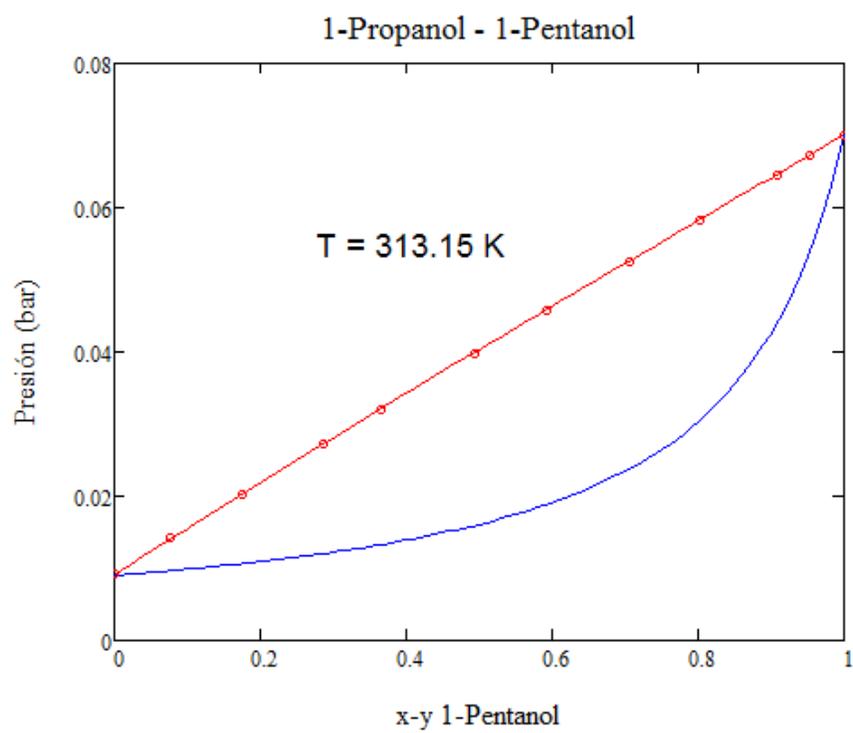
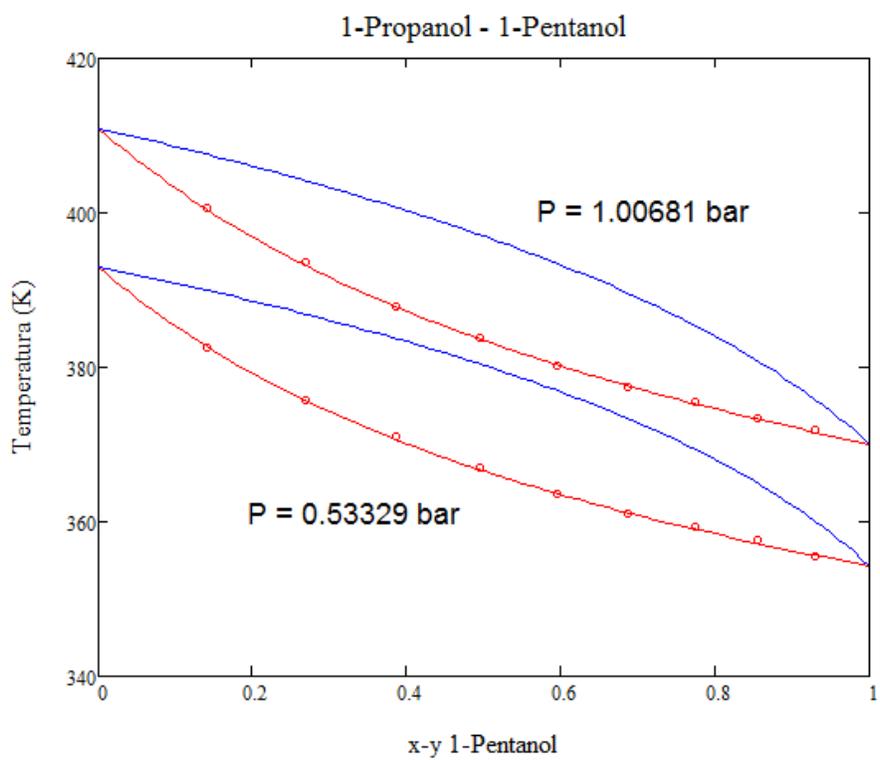
(1) 1-Propanol-(2) 1-Butanol



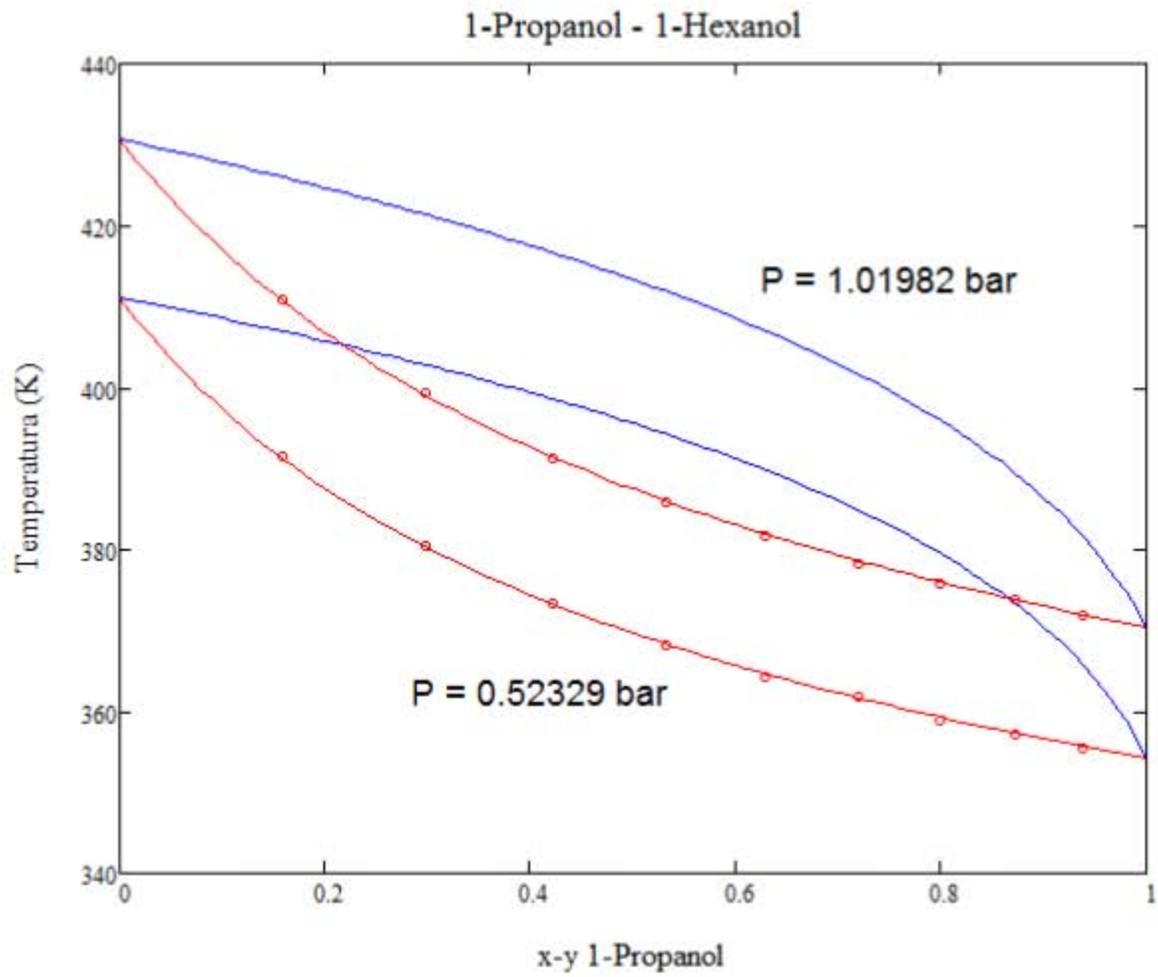
1-Propanol - 1-Butanol



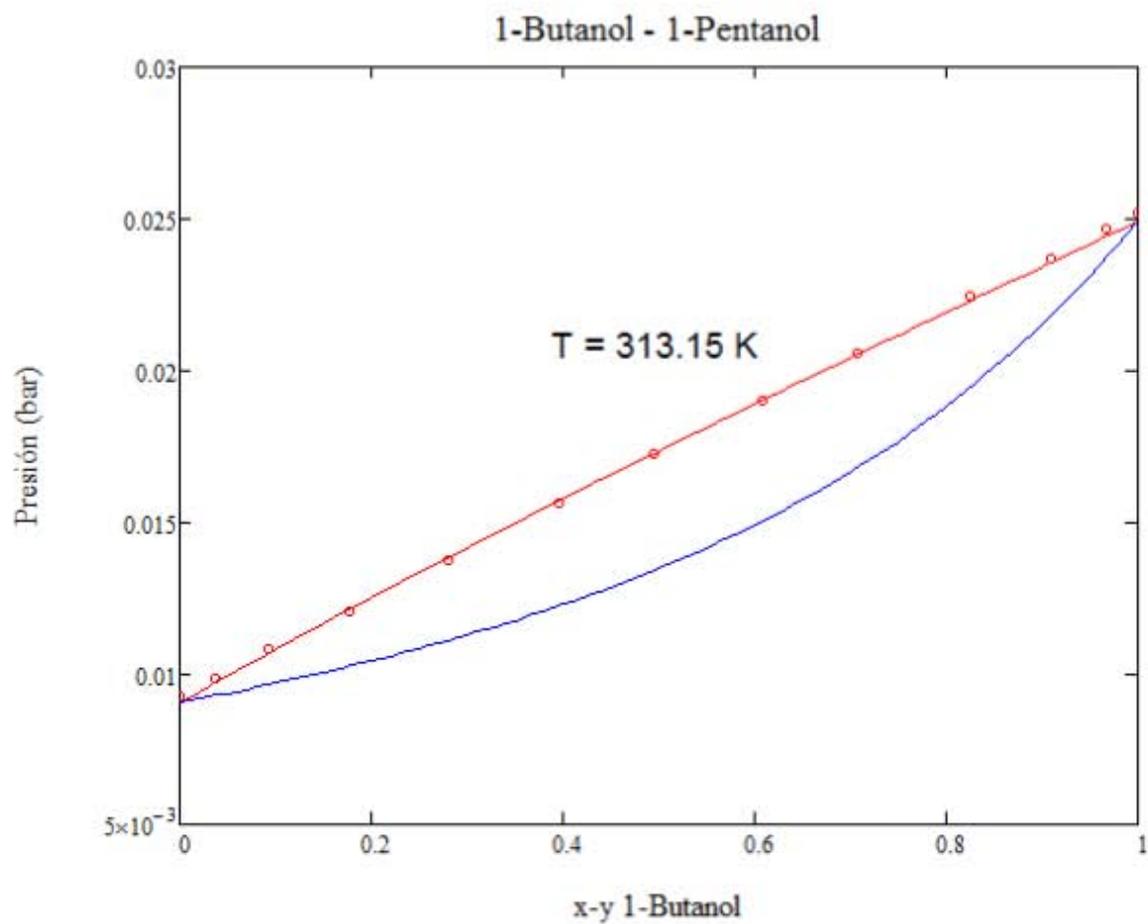
(1) 1-Propanol-(2) 1-Pentanol



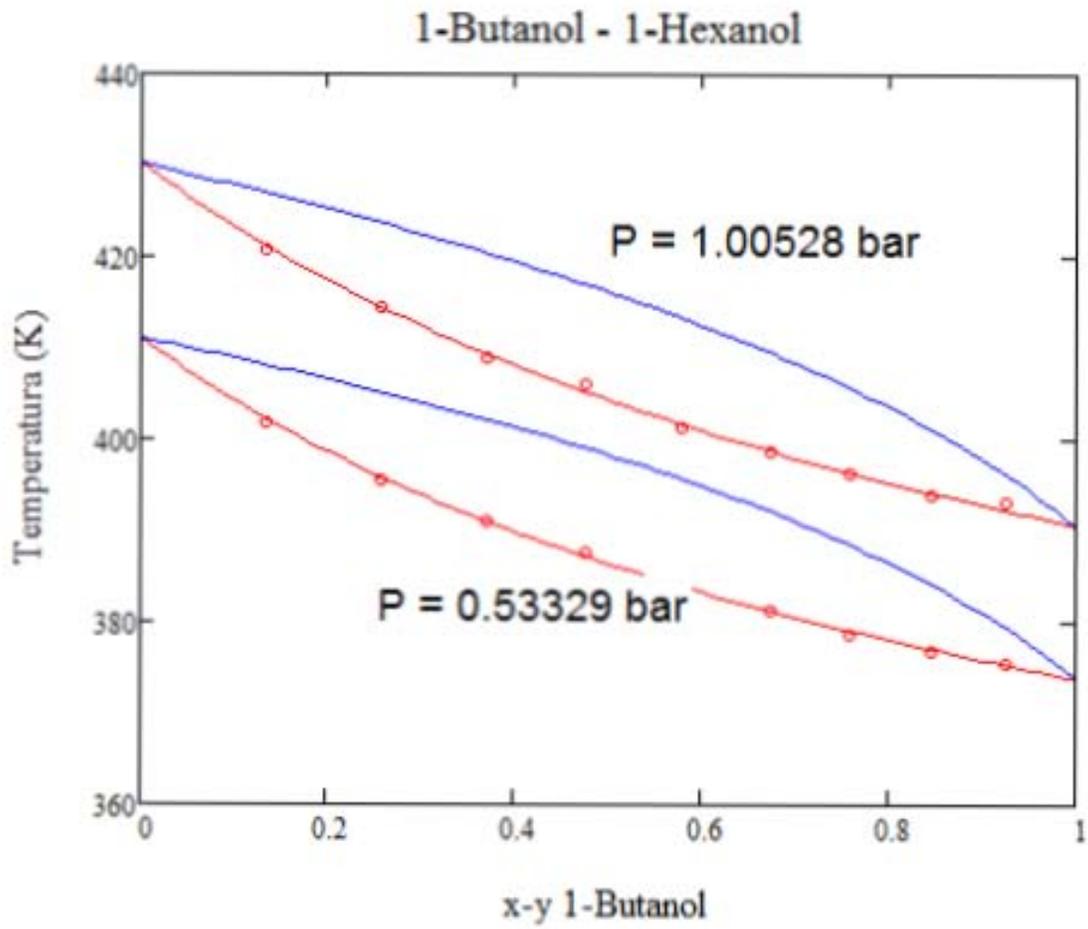
(1) 1-Propanol-(2) 1-Hexanol



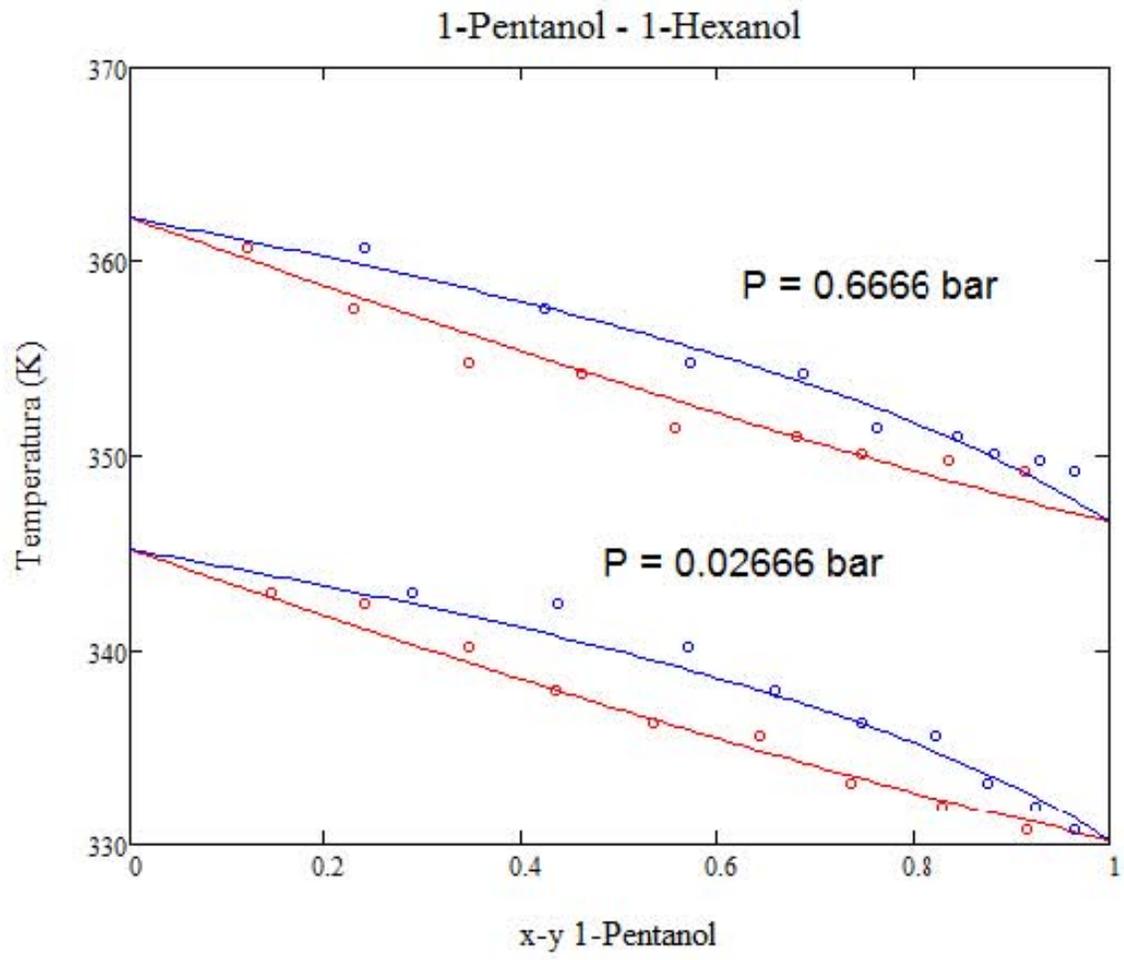
(1) 1-Butanol-(2) 1-Pentanol



(1) 1-Butanol-(2) 1-Hexanol



(1) 1-Pentanol-(2) 1-Hexanol



XIII Apéndice C

Tabla 5 Sistemas binarios alcohol-alcohol y alcohol-agua modelados por Tellez Arredondo [1]. Se muestra se muestra el parámetro de interacción binario (k_{ij}) %ADDP, %ADDT, % ΔY_P y % Δy_T para cada sistema.

Sistema	k_{12}	%ADDP	% ΔY_1 T=cte.	%ADDT	% ΔY_1 P=cte.
Metanol-Agua	-0.1757	2.772	1.004	0.257	1.522
Etanol-Agua	-0.21518	2.580	1.482	0.169	1.596
1-nPropanol-Agua	-0.19821	1.917	1.686	0.175	1.711
1-nButanol-Agua	-0.19537	3.842	1.186	0.295	2.410
1-nPentanol-Agua	-0.2214	--	--	0.237	1.708
1-nHexanol-Agua	-0.25718	2.604	1.508	1.056	3.543
Metanol-Etanol	-0.04252	1.152	0.477	0.105	0.402
Metanol-1-nPropanol	-0.03238	1.477	0.431	0.061	0.507
Metanol-1-nButanol	-0.03072	1.501	0.274	0.243	--
Metanol-1-nPentanol	-0.06488	3.675	--	--	--
Metanol-1-nHexanol	-0.07943	--	--	0.312	--
Etanol-1-nPropanol	0.003	1.837	1.166	--	--
Etanol-1-nButanol	-0.01274	0.608	0.423	0.040	0.502
Etanol-1-nPentanol	-0.00699	2.638	--	--	--
Etanol-1-nHexanol	-0.03357	--	--	0.100	--
1-nPropanol-1-nButanol	-0.00031	0.408	--	0.067	0.296
1-nPropanol-1-nPentanol	-0.01776	--	--	0.040	--
1-nPropanol-1-nHexanol	-0.03485	--	--	0.097	--
1-nButanol-1-nPentanol	-0.00949	1.031	--	--	--
1-nButanol-1-nHexanol	-0.02408	--	--	0.067	--
1-nPentanol-1-nHexanol	-0.00193	--	--	0.097	1.030
Promedios		2.003	0.964	0.201	1.384