



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Cálculo de tensiones interfaciales líquido-líquido de mezclas binarias agua-hidrocarburo a través de la combinación de la Teoría Gradiente y la ecuación de estado CTS.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MARÍA PAULA GAYOSSO FERNÁNDEZ

TUTOR
MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA
FACULTAD DE QUÍMICA

AUDITORIO D, FACULTAD DE QUÍMICA. OCTUBRE DEL 2015

MÉXICO, D. F.



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: Dr. Gracia Fadrique Jesús
Secretario: Dra. Costas Basín María Eugenia
Vocal: Dr. García Sánchez Fernando
1^{er}. Suplente: Dr. López Ramírez Simón
2^{d o}. Suplente: Dr. García Medeiros De Oliveira Milton Thadeu

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica, edificio F, laboratorio 311.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Milton Thadeu García Medeiros De Oliveira

FIRMA

Contenido

Objetivos	2
Hipótesis	2
Simbología	3
Resumen.....	5
Introducción	6
1. Termodinámica del equilibrio de fases	13
2. Teoría Gradiente de Interfases No Homogéneas	27
3. Ecuación de Estado CTS.....	36
4. Reglas de Mezclado	43
5. Resultados y Discusión	48
6. Conclusiones	63
Apéndice A	65
Apéndice B.....	68
Apéndice C.....	72
Apéndice D	74
Apéndice E.....	78
Apéndice F.....	80
Apéndice G	91

Objetivos

- * Calcular las tensiones interfaciales líquido-líquido agua-hidrocarburos a través de la combinación de la Teoría Gradiente de Interfases no Homogéneas y la Ecuación de Estado “Cubic Two State” (CTS).
- * Determinar la regla que mejor correlacione las tensiones interfaciales comparando los resultados obtenidos al probar dos reglas de mezclado.
- * Calcular perfiles de densidad y espesor de las interfases agua-hidrocarburos con las reglas de mezclado propuestas.

Hipótesis

- * La combinación de la Teoría Gradiente de Interfases no Homogéneas con la ecuación de estado CTS y la aproximación de volumen de exceso nulo posibilita el cálculo de tensiones interfaciales que se ajustan adecuadamente a los valores experimentales.
- * Una regla de mezclado que mejor correlacione las solubilidades mutuas entre agua e hidrocarburos arrojará datos de tensiones interfaciales más cercanos a los reportados experimentalmente.
- * Los perfiles de densidad y los espesores de interfase calculados serán similares a los reportados a partir de métodos experimentales.

Simbología

a	Parámetro de dispersión de la ecuación CTS
b	Co-volumen de van der Waals
T	Temperatura absoluta
g	Energía de Gibbs molar
G	Energía de Gibbs total
F	Energía de Helmholtz total
f	Energía de Helmholtz molar
E	Grados de libertad
n	Número de componentes
π	Número de fases presentes en un sistema
p	Presión absoluta
R	Constante universal de los gases
x_i	Fracción molar del componente i
f_i	Fugacidad de la sustancia i
f_i°	Fugacidad en un estado de referencia.
μ	Potencial químico
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de la sustancia i
z	Factor de compresibilidad
T_c	Temperatura crítica
p_c	Presión crítica
v_{as}	Volumen característico de asociación
E_{as}	Energía de asociación.
k_{12}	Parámetro de interacción binario de reglas de mezclado vdW
τ, n	Parámetros de las reglas de mezclado de MHP
l_{12}	Parámetro de interacción binaria de la TGIN
t_o	Espesor interfacial intrínseco

Superíndices

E	Exceso
α, β	Fases coexistentes en equilibrio.
L	Líquido
V	Vapor

Subíndices

<i>exp</i>	Experimental
<i>cal</i>	Calculado
<i>teo</i>	Teórico

Abreviaturas

CTS	Cubic Two state
TGIN	Teoría Gradiente de Interfases No homogéneas
SRK	Soave Redlich-Kwong
ELL	Equilibrio líquido-líquido
vdW	Van der Waals
MHP	Michel-Hooper-Prausnitz
TS	Tensión Superficial
TI	Tensión Interfacial
VOC	Volatile Organic Compound
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TFD	Teoría del Funcional de Densidad
PR	Peng-Robinson
TGL	Teoría del Gradiente Lineal
APACT	Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory
CPA	Cubic Plus Association

Resumen

Se correlacionaron las tensiones interfaciales líquido-líquido de mezclas agua-hidrocarburos (alcanos y aromáticos) mediante de la combinación de la Teoría del Gradiente de Interfases no Homogéneas (TGIN) con la Ecuación de Estado Cúbica “Dos Estados” (CTS por siglas en inglés). La TGIN se empleó en el marco de la energía de Helmholtz, suponiendo que el volumen de mezclado es igual a cero. Para las mezclas binarias, esta aproximación evita el cálculo complejo de gradientes de densidades por métodos numéricos que pueden ser computacionalmente demandantes. Se compararon dos reglas de mezclado con el objetivo de tener una buena descripción tanto de solubilidades como de tensiones interfaciales.

La desviación media de las tensiones interfaciales calculadas a 1 bar con ambas reglas de mezclado (0.2 mN/m) está dentro del intervalo de error experimental reportado (de 0.04 a 0.4 mN / m). El modelo propuesto correlaciona adecuadamente las tensiones interfaciales para temperaturas cercanas a la ambiente. Con los parámetros obtenidos de las correlaciones de solubilidades mutuas y tensiones interfaciales, se efectuaron predicciones de los espesores de interfases por medio de los perfiles de densidad. Con las reglas de mezclado convencionales, los espesores predichos resultaron ser muy cercanos a los datos medidos a través de técnicas de rayos X, con un desviación promedio del orden del 1%.

Palabras clave: tensión interfacial; teoría del gradiente; CTS; equilibrio líquido-líquido; hidrocarburos.

Introducción

De manera general, la tensión interfacial, σ , es definida como el trabajo que debe ser hecho para incrementar el tamaño de la interfase entre dos fases adyacentes. Específicamente, este término se relaciona con la frontera de las fases líquido/líquido y líquidos/sólido. Para la interfase líquido/vapor se hace referencia a *tensión superficial* y para una interfase solido/gas se nombra *energía libre superficial*. Como medida de trabajo por unidad de área o fuerza por longitud mojada, σ tiene unidades de energía por unidad de área [1].

En la frontera de dos fases diferentes que están en contacto entre sí, las moléculas estarán sometidas a diferentes interacciones tanto con las moléculas de la misma fase como con las moléculas de la interfase del otro líquido (figura I.1) [2]. Ya que hay más moléculas en el seno del fluido que en la interfase, las moléculas en la frontera tendrán menos parejas atractivas que en el resto del volumen de la fase. Para contrarrestar esta diferencia, las fases forman una interfase lo más pequeña posible sin la acción de una fuerza externa. La formación de ésta es hecha por una fuerza tangencial neta en límite de la fase que se opone a que las moléculas del líquido se escapen de su interior (desequilibrio de la presión normal y tangencial cerca de la interfase [3]).

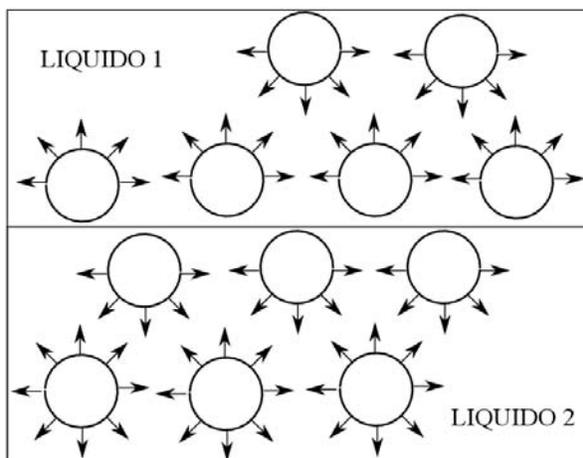


Figura I.1. Esquema representativo de las fuerzas atractivas en la interfase entre dos líquido

Anteriormente se han trabajado con diferentes enfoques para el modelado y estimación de σ . Entre ellos se puede mencionar: paracoro [4], el principio de estados correspondientes [5], correlaciones termodinámicas [6, 7], la Teoría del Gradiente de Interfases no Homogéneas (TGIN) [8-10], la Teoría del Funcional de Densidad (TFD) [11-14] y simulaciones moleculares [15-17]. Los

enfoques TGIN y TFD combinan una teoría de fluido no homogéneo con una ecuación de estado o un modelo de disolución.

La predicción de tensiones interfaciales de agua-aceite para fines de ingeniería se realiza generalmente a través de métodos semi-empíricos semejantes a los presentados por Freitas et al. [18] y Apostoluk y Drzymała [19].

Existen otros modelos fundamentados teóricamente que se han utilizado para el modelado de este tipo de mezclas. Por ejemplo, la Teoría del Gradiente Lineal (TGL) [5] se ha utilizado con éxito para correlacionar/predecir σ_s vapor-líquido en mezclas agua-metano con las ecuaciones de estado PR [5, 20], SRK [20] y CPA [21] a bajas y altas presiones.

El método TGL supone que los perfiles de densidad local a través de la interfase son lineales, por lo que las σ_s pueden estimarse sin necesidad de determinar relaciones de densidades locales. Sin embargo, este enfoque no puede predecir densidades locales en la interfase más alta que las densidades de los bultos en equilibrio y no puede ser utilizado para estudiar el efecto sobre la superficie de compuestos con actividad superficial.

Por otro lado, Cornelisse et al. [22, 23] combinaron la TGIN con las ecuaciones de estado APACT (Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory) y PR para cálculo de σ_s líquido-líquido de mezclas agua-hexano y agua-benceno. Encontraron una buena correlación para la dependencia de la temperatura con ambas ecuaciones de estado, ajustando sólo un parámetro. Sin embargo, la dependencia con la presión no fue muy bien descrita con esta misma constante.

Llovel et al. [24] acoplaron la TFD con ecuaciones de estado SAFT-VR para estimar σ_s como una función de la temperatura y presión para mezclas de agua-hexano. Considerando que no se utilizó ningún parámetro ajustable, los resultados son cuantitativamente similares a los datos medidos. Sin embargo, las curvas σ vs. p predichas por este modelo poseen pendientes negativas mientras las experimentales son siempre positivas.

Importancia de la tensión interfacial en procesos

Existe una gran variedad de procesos en los que la determinación de la tensión interfacial es importante, como sería la extracción líquido-líquido, recuperación terciaria de crudo, deshidratación y desalación del petróleo, entre otros

La extracción líquido-líquido consiste en separar una o varias sustancias disueltas en un solvente (A) mediante su transferencia a otro solvente inmiscible o parcialmente miscible (B) en el primero.

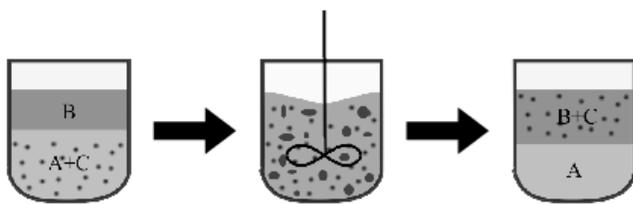


Figura I.2. Esquema representativo del proceso de extracción líquido-líquido.

La transferencia de materia se consigue por el contacto directo entre las dos fases líquidas. Una de las fases (A) es dispersada en la otra (B) para aumentar la superficie interfacial y aumentar el caudal de materia transferida, por esto es importante asegurarse que la tensión interfacial del solvente permita la coalescencia de las emulsiones formadas [25].

En relación a la recuperación del crudo, ésta se divide en tres etapas: recuperación primaria, en la que se utiliza la presión natural del yacimiento para lograr que el petróleo llegue a la superficie; recuperación secundaria, donde se inyecta algún fluido o gas para restaurar la presión; y recuperación terciaria, que consiste en la inyección de agentes químicos que alteran las interacciones roca-fluido. En las etapas de recuperación secundaria y terciaria es necesario determinar las propiedades de las rocas y los fluidos para decidir qué tipo de fluido y técnica se va a utilizar. Algunas de las propiedades de interés son las propiedades de mojado, la presión capilar y los ángulos de contacto.

La comprensión de las propiedades de mojado* (preferencia de un sólido a estar en contacto con un fluido en lugar de otro) es de vital importancia ya que cuando el yacimiento no puede ser mojado ni por agua ni por petróleo, el equilibrio de fuerzas del sistema petróleo-agua-sólido dará como resultado un ángulo de contacto entre los fluidos en la superficie sólida (Figura I.3) [3].

* Preferencia de un sólido a estar en contacto con un fluido en lugar de otro

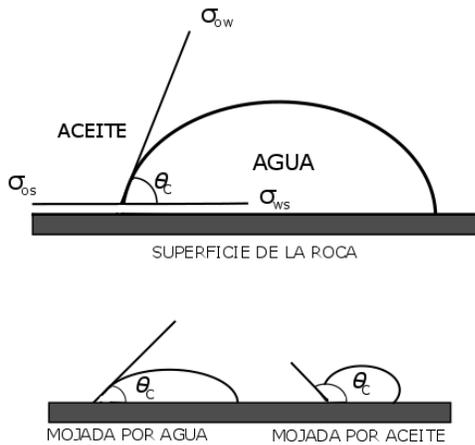


Figura I.3. Ángulo de contacto entre fluidos y superficie. $\theta < 90^\circ$ fluido no moja. $\theta > 90^\circ$ fluido moja.

Las propiedades de mojado de los yacimientos están influenciadas por la presión capilar que se define como la diferencia entre la presión del agua y la presión del petróleo en la interfase dentro de un tubo capilar. Tomando esta definición, la presión capilar es función de la tensión que existe entre las fases. Algunos de los procesos de recuperación mejorada están diseñados para superar las fuerzas de mojabilidad que atrapan al petróleo. Estos procesos alteran las propiedades de mojado de la formación rocosa para ser más mojable por agua mediante la reducción de la tensión interfacial que se refleja en la disminución de la presión capilar [2]. Es por esto que la determinación exacta de la tensión interfacial es de mucha importancia puesto que permite el cálculo de la presión capilar necesaria para optimizar el proceso de recuperación del aceite en los poros de la roca.

Otro proceso del crudo donde la tensión interfacial toma un papel importante es el de deshidratación del petróleo. En este proceso se separa el agua asociada con el crudo, ya sea emulsionada o libre hasta reducir su contenido a un porcentaje igual o inferior al 1 % de agua. Una parte del agua producida por el pozo petrolero, llamada agua libre, se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad. La otra parte del agua está combinada con el crudo en forma de una emulsión de agua dispersada en aceite (W/O). Para el rompimiento de esta emulsión se modifica la tensión interfacial por medio de tensoactivos para incrementar la coalescencia de las gotas

Organización de tesis

En este trabajo, se utilizó la combinación TGIN-CTS para correlacionar σ_s líquido-líquido para mezclas binarias agua-hidrocarburos. En este acoplamiento se utilizó la aproximación de Amagat (volumen de mezclado igual a cero) en la determinación de los perfiles de densidades locales en la interfaz. Esto hace que la determinación σ_s sea similar al enfoque hecho con modelos de solución. Para mezclas binarias, es suficiente una sola variable independiente para describir los perfiles de densidades.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. La siguiente sección describe la base teórica del método propuesto. Sus elementos centrales son: (i) explicación de la termodinámica de fases así como las condiciones de equilibrio utilizadas para el cálculo de los coeficientes de fugacidad; (ii) introducción a la Teoría Gradiente de Interfases no homogéneas así como la regla de Amagat (RA) utilizada para simplificar las principales ecuaciones para el cálculo de la tensión superficial; (iii) descripción de la ecuación de estado utilizada (CTS); (iv) descripción de las reglas de mezclado utilizadas. En la siguiente sección los resultados de este trabajo son presentados, así como la estimación de parámetros de influencia para algunos compuestos puros, la determinación de los parámetros binarios que corrigen la regla media geométrica de los parámetros de influencia cruzadas y la correlación / predicciones de σ' como función de la temperatura. La última sección presenta perspectivas de uso del método desarrollado para la descripción del comportamiento de σ_s de sistemas multicomponente agua-hidrocarburos-tensoactivos.

Referencias del capítulo

- [1] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3 ed., 1999.
- [2] Smith, J.M., Van Ness, H.C. y Abbott, M.M., *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*, McGraw-Hill, 2005
- [3] P. C. E. Handbook, *Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment*" Sectio 25, 8th ed. MacGraw Hill, 2008.
- [4] D. Macleod, *The Faraday Society*, pp. 38-43, 1923.
- [5] Y.X. Zuo y E.H. Stenby, *J. Colloid Interface Sci.*, nº 262, pp. 483-488, 2003.
- [6] R. H. Perry y D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8 ed., 1934.
- [7] K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 64, pp. 348-355, 1978.
- [8] J.W. Cahn y J.E. Hilliard, *J.Chem.Phys*, nº 28, pp. 258-267, 1958.
- [9] V. Bongiorno, L.E. Scriven y H.T.Davis, *J. Colloid Interface Sci.* , nº 57, pp. 26-36, 1979.
- [10] C.I. Poser y I.C. Sanchez, *Macromolecules*, nº 14, pp. 361-370, 1981.
- [11] R. Evans, Dekker, New York: edited by D. Henderson, 1992.
- [12] G.J. Gloor, G. Jackson, F.J. Blas, E. Martin del Rio y E. de Miguel , *J. Chem. Phys.*, nº 121, pp. 12740-12759, 2004.
- [13] Z. L. A. Firoozabadi, *J. Chem. Phys*, nº 130, p. 1544108, 2009.
- [14] F. Llovell, A. Galindo, F.J. Blas y G. Jackson, *J.Chem. Phys*, nº 133, p. 024704, 2010.
- [15] A. Mejía, C.Herdes y E.A. Müller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, nº 53, pp. 4131-4141, 2014.
- [16] E.A. Müller y A. Mejía, *Fluid Phase Equilib*, nº 282, pp. 68-81, 2009.
- [17] C. Miqueu, J.M. Minguez, M. M. Piñeiro, T. Lafitte y B. Mendiboure, *J. Phys. Chem.*, vol. B, nº 115, p. 96189625, 2011.

- [18] A.A. Freitas, F.H. Quina y F.A.Caroll , *J. Phys. Chem* , vol. B, nº 101, pp. 7488-7493, 1997.
- [19] W. Apostoluk y J. Drzymala, *J.Colloid. Interface Sci.*, nº 182, pp. 126-132, 1996.
- [20] K.A.G Shmidt, G.K. Folas y B.Kvamme, *Fluis Phase Equilib* , nº 261, pp. 230-237, 2007.
- [21] S. Khosharay y F. Varaminian, *Korean J. Chem. Eng.* , nº 30, pp. 724-732, 2013.
- [22] P.M.W. Cornelisse, C.J. Peters y J. de Swaan Arons , *Int. J. Thermophys.*, nº 19, pp. 1501-1509, 1998.
- [23] P.M.W. Cornelisse, M.Witjkamp y J. d. S. A. C.J. Peters, *Fluid Phase Equilib.*, nº 150-151, pp. 633-640, 1998.
- [24] F. Llovell, N. Mac Dowell, F.J. Blas, A. Galindo y G.Jackson, *Fluid Phase Equilib.*, nº 336, pp. 137-150, 2012.
- [25] J. Coulson y J.F. Richardson, *Ingeniería Química. Tomo II. Operaciones básicas.*, Barcelona: Reverté, 1988.

1. Termodinámica del equilibrio de fases

El conocimiento apropiado de los conceptos de la termodinámica es esencial para el diseño y operación de proyectos de ingeniería química. Un gran número de plantas de refinación, petroquímica y químicas tienen procesos que se basan en los datos exactos de propiedades termofísicas y equilibrio de fases que consumen entre el 70 y 90 % de la energía y costos de operación [1], por lo que es indispensable modelar de la mejor forma posible las mezclas involucradas. El equilibrio termodinámico es una condición estática en la que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo; esto implica que existe un balance de todos los potenciales que podrían causar algún cambio. En termodinámica, un sistema en equilibrio es aquel que se encuentra en condiciones tales que no presenta ninguna tendencia para un cambio de estado.

La termodinámica del equilibrio de fases busca establecer las relaciones entre varias propiedades. Si la temperatura, presión y concentración de las fases alcanzan unos valores finales que permanecen constantes en las fases homogéneas que componen un sistema se dice que este está en equilibrio a nivel macroscópico. Sin embargo, a nivel microscópico las condiciones no están estáticas; las moléculas que se encuentran en una fase en cierto momento dado no son las mismas que en esa fase un instante después. El flujo promedio de las moléculas es lo mismo en ambas direcciones y no hay transferencia de materia neta entre ambas fases [2].

1.1 Regla de fases de Gibbs

Para conocer la concentración de un soluto en dos fases en equilibrio, se requieren datos experimentales confiables de equilibrio de fases. El equilibrio termodinámico entre dos o más fases se determina a través de las propiedades intensivas temperatura, presión y potenciales químicos. Cuando se igualan estas propiedades en todas las fases presentes, en ausencia de campos externos, se considera que el sistema está en equilibrio termodinámico. De modo que, si se tiene un sistema heterogéneo formado por π fases y n componentes, las siguientes igualdades se cumplen en el equilibrio para superficies planas:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (1.1)$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\pi \quad (1.2)$$

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta = \dots = \hat{\mu}_i^\pi \quad (1.3)$$

En un sistema de n componentes, el potencial químico de cada componente en la fases es función de las variables T, p, \mathbf{x} . Con π fases, la serie completa de variables independientes está formada por T, p y $\pi (n-1)$ fracciones molares. Por lo tanto existen $2 + \pi (n-1)$ variables para definir el equilibrio termodinámico. Existen π ecuaciones de igualdad del potencial químico, uno para cada componente, es decir, un total de $\pi (n-1)$ ecuaciones. Por lo tanto, el número de variables intensivas E que pueden asignarse está determinado por [3]:

$$E = n - \pi + 2 \quad (1.4)$$

En la ecuación anterior, el número E se interpreta como el número de grados de libertad termodinámicos y se definen como el número de variables independientes necesarias para definir el equilibrio termodinámico de un sistema dado. La ecuación 1.4 es ampliamente conocida como Regla de las Fases de Gibbs.

En este trabajo se estudiaron sistemas de dos componentes en equilibrio entre dos fases líquidas, por lo que de acuerdo con la ecuación 1.4 los grados de libertad son 2. En el caso del equilibrio líquido-líquido es usual tener T y p como variables independientes.

1.2 Fugacidad

El primero en introducir el término de *fugacidad* fue G.N. Lewis como una función equivalente al potencial químico. Para llegar a la relación potencial químico-fugacidad, se parte de la ecuación fundamental para sistemas abiertos, en el marco de la energía de Gibbs [4]:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \hat{\mu}_i dn_i \quad (1.5)$$

Si se considera que la temperatura y el número de moles son constantes, entonces la ecuación 1.5 queda:

$$dG = Vdp \quad (1.6)$$

Por otro lado, el volumen molar de un gas ideal viene dado por:

$$v = \frac{RT}{p} \quad (1.7)$$

Entonces, para un gas ideal, la ecuación 1.6 puede ser reescrita en términos de variables molares:

$$dg = vdp = \frac{RT}{p} dp \quad (1.8)$$

Considerando que, para una sustancia pura, la energía de Gibbs molar es igual al potencial químico, entonces la ecuación 1.8 se convierte en:

$$d\mu = \frac{RT}{p} dp \quad (1.9)$$

Integrando desde el estado de referencia (gas ideal @ p_0) hasta la presión del sistema, resulta:

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i} d\mu = \int_{p_0}^p \frac{RT}{p} dp \quad (1.10)$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.11)$$

Esto es, a temperatura constante el cambio en el potencial químico de un gas ideal es una función logarítmica de la presión. Por similitud con la ecuación 1.11, Lewis definió a la fugacidad de una sustancia i en una mezcla (\hat{f}_i) a partir de las siguientes relaciones:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0) = RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0)} \quad (1.12)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i p} = 1 \quad (1.13)$$

El símbolo circunflejo (^) enfatiza que la sustancia i pertenece a una mezcla. En caso que sea sustancia pura este símbolo no estará presente. El estado de referencia, tanto para el potencial químico como para la fugacidad, está caracterizado por tener la misma temperatura del sistema pero presión (p_0) y composición (\mathbf{x}_0) arbitrarias. El límite presente en la ecuación 1.13 hace con que la fugacidad de una sustancia en condiciones de gas ideal sea igual su la presión parcial. Esta necesidad nace de la deducción exacta del potencial químico de una sustancia en una mezcla gaseosa que se comporta idealmente.

Por otra parte, se define el coeficiente de fugacidad ($\hat{\phi}_i$) como la relación entre la fugacidad y la presión parcial, es decir, como una desviación al comportamiento de gas ideal:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (1.14)$$

1.3 Determinación de coeficientes de fugacidad con ecuaciones de estado

A temperatura y composición constante es posible utilizar las relaciones de Maxwell para describir la dependencia del potencial químico con el volumen:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial v} \right)_{T, \mathbf{x}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} \quad (1.15)$$

A temperatura y composición constantes, esta ecuación diferencial se puede escribir como:

$$d\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} dv \quad (1.16)$$

Por otro lado, tomando la diferencial de la ecuación 1.12 a T y \mathbf{x} :

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (1.17)$$

Sustituyendo las igualdades 1.16 y 1.14 en 1.17:

$$d \ln \hat{f}_i = d \ln \hat{\phi}_i + d \ln p \quad (1.18)$$

Ahora, haciendo un cambio de presión por volumen molar (v) y compresibilidad ($z = pv/RT$) la ecuación 1.18 resulta en:

$$d \ln \hat{f}_i = d \ln z - d \ln v + d \ln \hat{\phi}_i \quad (1.19)$$

Sustituyendo 1.19 en 1.17 y 1.16:

$$d \ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} \right] dv - d \ln z \quad (1.20)$$

Integrando la ecuación 1.20 considerando los límites en las condiciones de un gas ideal ($\hat{\phi}_i = 1$, y $z = 1$ cuando $v \rightarrow \infty$)

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} \right] dV - \ln z \quad (1.21)$$

Aquí se puede apreciar que el coeficiente de fugacidad está relacionado con una ecuación de estado. Si esta ecuación es explícita en presión es posible calcular los coeficientes de fugacidad por medio de las compresibilidades o volúmenes molares que son soluciones de la ecuación de estado a una dada temperatura, presión y composición.

En este trabajo, la ecuación de estado CTS será utilizada para la determinación de coeficientes de fugacidad. Posteriormente se describirá el procedimiento para el cálculo del equilibrio con esta ecuación.

1.4 Equilibrio Líquido-Líquido (ELL)

El equilibrio de fases ha sido ampliamente estudiado. Como ejemplos, podemos mencionar las compilaciones de Sørensen y Arlt. [5] y Macedo [6] donde se reportan datos para un gran número de sistemas binarios y ternarios en equilibrio de fases.

Si dos compuestos se mezclan en diferentes proporciones a ciertas condiciones de temperatura y presión, produciendo dos fases líquidas en equilibrio termodinámico, entonces se tiene un Equilibrio Líquido-Líquido [3].

La descripción termodinámica de ELL tiene como principio que las variables T , p y f para cada especie química en ambas fases son iguales. Entonces, el criterio de equilibrio líquido-líquido en un sistema de n -componentes con T y p específicas está dado por el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} \quad (1.22)$$

Esta ecuación puede escribirse en términos de los coeficientes de fugacidad:

$$x_i^{\alpha} \hat{\phi}_i^{\alpha} = x_i^{\beta} \hat{\phi}_i^{\beta} \quad (1.23)$$

Las ecuaciones anteriores son las ecuaciones generales del ELL. Los sistemas líquido-líquido se caracterizan por la gran variedad de comportamientos. Por ejemplo, las condiciones de equilibrio entre dos fases (α y β) compuestas por tres sustancias (A, B y C) son la igualdad de temperatura, presión y fugacidades en ambas fases. Las ecuaciones resultantes de cada una de las igualdades

permiten calcular la concentración de equilibrio de las sustancias en cada una de las fases. Eso permite la construcción de la curva de equilibrio líquido-líquido (curva binodal. Figura 1.1), la cual representa el límite entre las regiones de miscibilidad parcial líquido-líquido y la de miscibilidad total.

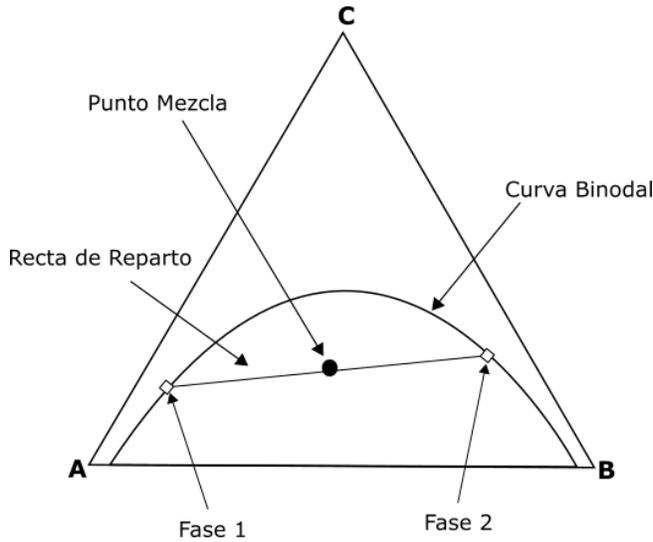


Figura 1.1 Diagrama de equilibrio para un sistema líquido-líquido

1.5 Equilibrio líquido-líquido en sistemas binarios

A ciertas condiciones de temperatura, presión y cantidades de sustancias, el equilibrio de fases se alcanza cuando G alcanza su valor mínimo; cuando la energía de Gibbs de la mezcla sea menor que la suma de la energía de Gibbs de los componentes puros. La energía de Gibbs de mezclado ΔG^M se define como el cambio en la energía de Gibbs del sistema al mezclar sus componentes [7]. Para una mezcla binaria:

$$\Delta G^M = (N_1 + N_2)g_{1+2} - N_1g_1 - N_2g_2 \quad (1.24)$$

donde N_i son los número de moles de las sustancias 1 y 2; g_{1+2} , g_1 y g_2 son energías de Gibbs molares de la mezcla y de las sustancias puras, respectivamente. En términos molares:

$$\Delta g^M = g_{1+2} - (x_1g_1 + x_2g_2) \quad (1.25)$$

La Δg^M debe siempre ser negativa para atender el criterio de equilibrio y su segunda derivada con respecto a la fracción de uno de los componentes debe ser positiva para atender el criterio de

estabilidad. Si esta última condición no se cumple, la mezcla se separará en dos fases distintas. Las Figuras 1.2 y 1.3 ilustran estos conceptos.

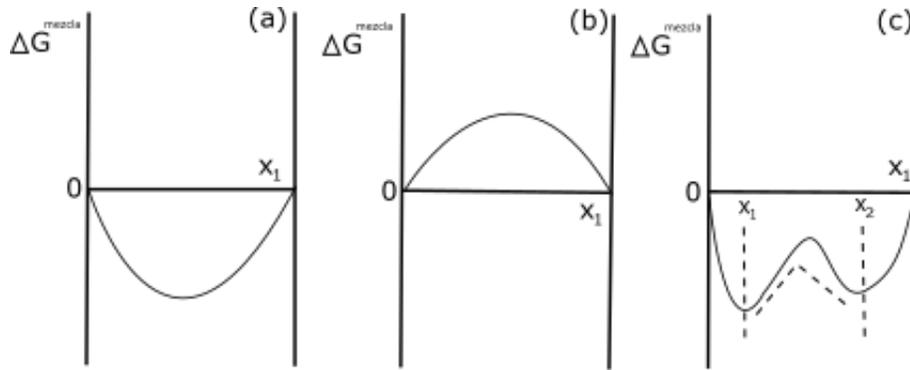


Figura 1.2 ΔG^M según concentración del sistema para una mezcla binaria. (a) Las sustancias son totalmente miscibles. (b) Las sustancias son inmiscibles. (b) Las sustancias son miscibles en la región donde la segunda derivada de Δg^M es positiva. En caso contrario habrá separación de fases.

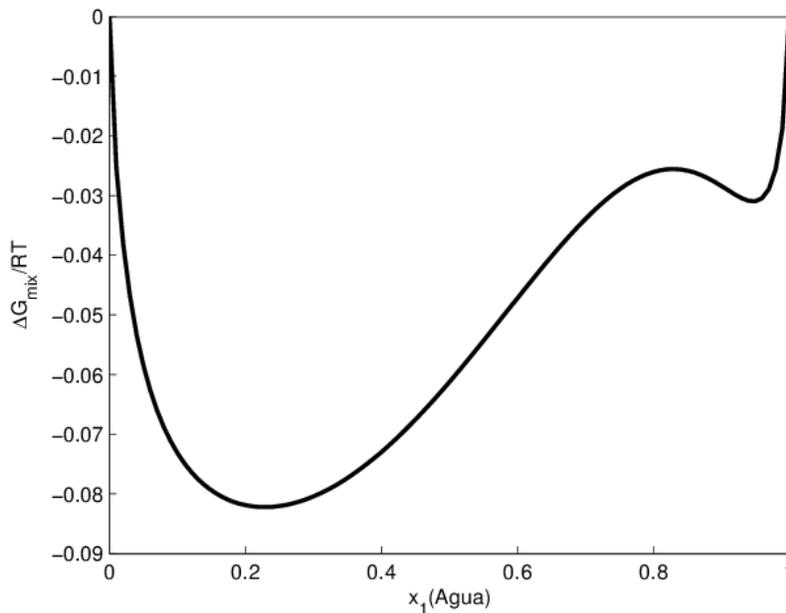


Figura 1.3. Ejemplo de la energía de Gibbs de mezclado para el sistema Agua-metil etil cetona a 25°C. Nótese que hay regiones de miscibilidad total y otra de miscibilidad parcial.

1.6 ELL y ecuaciones de estado

Un estado termodinámico de un sistema está definido dadas temperatura, presión y composición. Estas propiedades pueden ser obtenidas mediante el uso de ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado (EoS por sus siglas en inglés) son útiles para describir las propiedades de los fluidos, mezclas, sólidos, etc. Una de las EoS más simples es la ecuación del gas ideal que es comportamiento asintótico de los gases a bajas densidades. Sin embargo, esta ecuación pierde exactitud a medida que aumenta la densidad del fluido. Para predicciones a estas condiciones, existe una serie de ecuaciones más precisas, tanto para gases como para líquidos. Entre las EoS más empleadas sobresalen las ecuaciones de estado cúbicas, sobre todo en el ámbito de ingeniería química.

La primer ecuación cúbica que fue capaz de representar tanto el estado líquido como el del vapor fue propuesta por van der Waals en 1873, que considera tanto el volumen finito de las moléculas como otros efectos que afectan al término de presión, tales como las fuerzas atractivas y repulsivas dependientes de la distancia entre las moléculas. La EoS tiene la forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.26)$$

donde v es el volumen molar, R la constante de los gases y a , b son dos parámetros propios de la ecuación.

Esa ecuación describe la contribución de las fuerzas de repulsión con el parámetro b que es el co-volumen relacionado al volumen ocupado por las moléculas. La contribución de las fuerzas atracción es descrita por medio del parámetro a . Los parámetros a y b se obtienen a partir de las condiciones críticas del fluido. A partir de la ecuación de van der Waals, se han desarrollado diversos ecuaciones cúbicas mucho más precisas como sería la desarrollada por Redlich y Kwong [2] que se basa en el modelo propuesto por van der Waals pero ésta contiene una dependencia del parámetro a con la temperatura. Por otro lado, Soave [8] propuso cambiar la forma de la dependencia en temperatura. Tanto la ecuación de Redlich-Kwong (RK) como la modificada por Soave (SRK) tienen la forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1.27)$$

Aquí los valores de a y b a la temperatura crítica se pueden evaluar a partir de la inflexión en el punto crítico. Las formas propuesta por Soave para $a(T)$ y b son:

$$a(T) = a_0 \left[1 + c_1 (1 - T_r)^{1/2} \right]^2 \quad (1.28)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.29)$$

$$a(T_c) = a_0 = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.30)$$

donde T_r es la temperatura reducida, definida como $T_r = T / T_c$. Soave también correlaciona los valores de c_1 para sustancias no polares con el factor acéntrico:

$$c_1 = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (1.31)$$

Debido a que el factor de compresibilidad de la ecuación SRK presentaba un valor más alto que el reportado experimentalmente, especialmente para la fase líquida, Peng y Robinson (PR) [3] propusieron la siguiente ecuación:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1.32)$$

Peng y Robinson, así como Soave, expresaron el parámetro c_1 a través de una ecuación cuadrática del factor acéntrico de Pitzer [2].

Debido a las similitudes que existen entre las ecuaciones de van der Waals, Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson, es posible obtener la forma general de las ecuaciones cúbicas de estado. Una EoS cúbica debe ser capaz de reproducir el límite de gas ideal a $v \rightarrow \infty$ y de representar las fases líquido y vapor [9]. Abbott propuso una forma general de la ecuación de estado cúbica [10]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Theta(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \epsilon)} \quad (1.33)$$

Esta ecuación posee 5 parámetros: Θ , b , η , δ y ϵ , los cuales pueden depender de la temperatura. La Tabla 1.1 presenta los valores que toman los parámetros de la ecuación generalizada para diferentes ecuaciones de estado.

Tabla 1.1 Parámetros de ecuaciones de estado 1.33 (Abbott, 1979)

<i>Ecuación</i>	Θ	η	δ	ϵ
van der Waals	a	b	0	0
Redlich-Kwong	$a/T^{1/2}$	b	b	0
Soave	$\Theta_s(T)$	b	b	-

Peng-Robinson	$\Theta_{PR}(T)$	b	$2b$	$-b^2$
Berthelot	a/T	b	0	0
Clausius	a/T	b	$2c$	c^2
Wilson	$\Theta_w(T)$	b	b	0

La mayoría de las ecuaciones de estado cúbicas tienen como condición de punto crítico:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_c} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_c} = 0 \quad (1.34)$$

La solución de este sistema de ecuaciones hace posible calcular los valores de los parámetros en el punto crítico.

Uno de los principales inconvenientes es que, cuando los sistemas de estudio presentan interacciones específicas altamente direccionales (como puentes de hidrógeno), es necesario el uso de nuevas reglas de mezclado que pueden llegar a ser bastantes complejas. Para sobrepasar esta limitación son necesarias nuevas ecuaciones con parámetros capaces de describir este tipo de interacciones, sobretodo en sistemas donde existe asociación. Esta limitación es muy notoria en el cálculo de equilibrio de fases, específicamente en el equilibrio líquido-líquido, por lo que es conveniente una ecuación donde los efectos de asociación sean bien definidos.

La ecuación utilizada en este trabajo, la ecuación CTS, posee estas características y por esto fue seleccionada. Las ecuaciones específicas para el cálculo de equilibrio de fases y de tensiones interfaciales serán descritas en el capítulo 3.

1.7 La tensión interfacial en los conceptos termodinámicos

Se tiene un cilindro, lleno de algún fluido, sellado por un lado mientras el otro es cerrado con un pistón móvil teniendo el área total del de contacto entre el fluido y la pared del cilindro constante. Si el pistón es movido sobre una distancia infinitesimal dl , la cantidad de trabajo necesario es igual el producto de la fuerza F hecha por el pistón y dl . Si la fuerza F es la presión interna p por el área A en donde actúa la presión, y dl es igual al volumen dV desplazado dividido por el área del pistón, este trabajo será dado por:

$$dW = -pdV \quad (1.35)$$

El trabajo total puede obtenerse integrando entre el volumen en el cilindro antes y después del experimento.

Ahora, si se sustituye el sistema con dos fluidos que están en equilibrio, por ejemplo líquido y vapor, y se sostiene el cilindro en cierta posición que la interfase líquido vapor en un lado del cilindro toca la pared sólida y el otro extremo toca la pared del pistón teniendo el área total del de contacto entre el líquido, el vapor y la pared del cilindro constante. El trabajo requerido para un desplazamiento pequeño del pistón no es solo el trabajo para cambiar el volumen y las dos fases si no también el trabajo que cambia el área de la superficie (Figura 1.4):

$$dW = -pdV + \sigma dA \quad (1.36)$$

donde σ es la tensión superficial o interfacial.

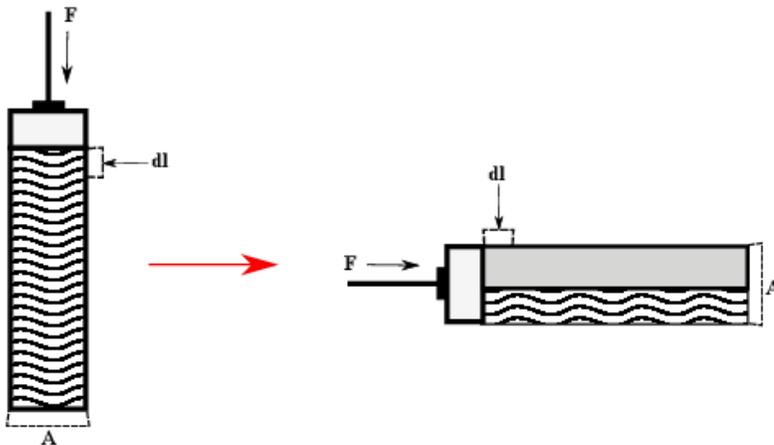


Figura 1.4 Esquema del experimento donde se mantiene la presión constante.

En base a este experimento, es posible definir ciertas funciones termodinámicas. Para una expansión adiabática y reversible, según la primer ley de termodinámica, el cambio de la energía interna dU es igual al trabajo dW necesario y el cambio de entropía total dS es cero. Para un proceso no reversible, de la segunda ley de la termodinámica, la cantidad de calor en este proceso dQ es mayor a TdS . Como la energía interna también es afectada por cambios en la composición se llega a la ecuación fundamental incluyendo los efectos superficiales:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \hat{\mu} \cdot d\mathbf{n} \quad (1.37)$$

Partiendo de la definición de energía de Helmholtz, $F = U - TS$, la ecuación fundamental puede ser reescrita como:

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA + \hat{\mu} \cdot d\mathbf{n} \quad (1.38)$$

Otro potencial termodinámico de interés en este trabajo es el *gran potencial* Ω [11], que está relacionado con la energía de Helmholtz por $\Omega = F - \mu \cdot \mathbf{n}$. La ecuación fundamental escrita para este potencial es:

$$d\Omega = -SdT - pdV + \sigma dA - \mathbf{n} \cdot d\hat{\mu} \quad (1.39)$$

Esta propiedad es de gran importancia ya que es una función característica del ensamble gran canónico que será introducido en el siguiente capítulo.

La tensión superficial σ , entonces está relacionada a los potenciales termodinámicos a través de las relaciones:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,\mathbf{n}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,\mathbf{n}} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{S,V,\mu} \quad (1.40)$$

1.8 Funciones de exceso superficial

Esta tesis se limita a la descripción de propiedades para superficies planas. Considérese un sistema de dos fases (α y β) a cierta temperatura T , volumen V y número fijo de moles \mathbf{n} . La superficie divisora es colocada arbitrariamente en algún punto en la zona de transición α - β . Esta superficie divide el volumen total del sistema en los volúmenes de ambas fases, V^α y V^β . En cada fase, es posible definir las propiedades extensivas multiplicando las densidades correspondientes con el volumen específico de la fase. Por ejemplo el número de moles \mathbf{n}^α se define por $\rho^\alpha V^\alpha$.

En general, se tiene que la suma ($\mathbf{n}^\alpha + \mathbf{n}^\beta$) no es igual al valor total del sistema \mathbf{n} . La diferencia que existe entre esta suma y el valor real se le denomina contribución de superficie o *función de exceso superficial* \mathbf{n}^s , por lo que tenemos [12]:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^\alpha + \mathbf{n}^\beta + \mathbf{n}^s \quad (1.41)$$

El valor de esta función de exceso depende de la posición de la superficie y de que si es posible hacer alguna función de superficie igual a cero. Por ejemplo, para un sistema de un componente,

se puede tener \mathbf{n}^s igual a cero, escogiendo una posición adecuada para la superficie divisora, llamada también *superficie equimolar* [12].

Para una superficie plana, la energía de Helmholtz puede obtenerse de la ecuación 1.38 teniendo para el sistema:

$$F = -pV + \sigma A \quad (1.42)$$

Y para cada una de las fases:

$$F^\alpha = -pV^\alpha \quad F^\beta = -pV^\beta \quad (1.43)$$

Tomando la diferencia de 1.42 y 1.43, se obtiene:

$$\frac{F^s}{A} = \frac{F}{A} - \frac{F^\alpha}{A} - \frac{F^\beta}{A} = \sigma \quad (1.44)$$

Y que es independiente de la posición de la superficie divisora. Otras densidades de exceso superficial pueden obtenerse de manera similar como el gran potencial $\phi = \Omega^s/A$, la densidad de energía interna superficial $u^s = U^s/A$, etc.

La termodinámica descrita en este capítulo será combinada con una ecuación de estado y una teoría microscópica para la interfaz de tal forma que se pueda evaluar la tensión interfacial a partir de las constantes de la ecuación de estado.

Referencias del capítulo

- [1] Henley, E.J. y Seader, J.D., Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química, Reverté, 1988.
- [2] Olaf, A.H., Kenneth, M. W. y Roland A. R., Principios de los Procesos Químicos, Reverté, 1982.
- [3] Smith, J.M., Van Ness, H.C. y Abbott, M.M., Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química, McGraw-Hill, 2005.
- [4] Samuel H. Maron y Carl F. Prutton., FUNDAMENTOS DE FISICOQUÍMICA, Editorial Limusa, 1973.
- [5] J. S. y. W. ... Arlt, 1979.
- [6] E. A. Macedo, 1987.
- [7] M. Medeiros, *Notas de curso. Equilibrio termodinámico.*, Universidad Nacional Autónoma de México..
- [8] Z. L. A. Firoozabadi, *J. Chem. Phys*, nº 130, p. 1544108, 2009.
- [9] V. S. M. a. A. Anderko, *Modelling Phase Equilibria*, New Yprk: John Wiley, 1992.
- [10] M. Abbott, *Advances in Chemistry. American Chemical Society*, vol. 182, pp. 47-70, 1979.
- [11] Davis, H.T., *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films*, New York: Wiley, 1996.
- [12] Rowlinson, J.S y Widom, B., *Molecular Theory of Capillarity*, Oxford: Oxfordshire, 1982.

2. Teoría Gradiente de Interfases No Homogéneas

2.1 Antecedentes

La teoría de Laplace (1807) fue una de las primeras teorías hechas para describir el comportamiento de los fluidos cerca de las interfases. Fue el primero capaz de detallar las fuerzas intermoleculares responsables por el fenómeno de capilaridad. Laplace sustituyó las fuerzas repulsivas por un tipo de presión interna, que debe balancear las fuerzas cohesivas en el líquido.

Esta presión interna fue identificada por Laplace como la fuerza por unidad de área que resiste a la separación de un volumen de líquido infinito en dos volúmenes delimitados por su propia superficie [1]. Es conveniente considerar que la deducción de Laplace supone que la densidad ρ está distribuida uniformemente sobre el volumen.

De la definición de presión interna, Laplace estableció una correlación entre esta presión y la tensión superficial formulando una expresión para la fuerza necesaria para separar las dos superficies de los volúmenes líquidos a cierta distancia de cada uno. Adicionalmente, Laplace formuló expresiones para describir las interfases esféricas. Para una burbuja, se tiene que la presión del vapor es mayor que la del líquido:

$$p_l - p_g = 2 \frac{\sigma}{R} \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 se sigue utilizando ya que la teoría es bastante general y no depende de modelos para las interacciones moleculares. Aquí, p_g es la presión en la fase gaseosa, p_l es la presión en la fase líquida, R el radio de la gota esférica y σ la tensión interfacial. Young [2] desarrolló al mismo tiempo una expresión para las tensiones interfaciales involucrada en un sistema líquido-vapor en contacto con una pared sólida:

$$\sigma_{sg} - \sigma_{ls} - \sigma_{lg} \cos \theta = 0 \quad (2.2)$$

Young argumentaba que las tres tensiones deberían estar en equilibrio [3].

En 1869, Dupré [4] formuló una expresión para el trabajo necesario para remover una molécula del bulto de la fase líquida en términos del potencial intermolecular, que es igual a la energía interna de un fluido con n moléculas. De esta expresión en 1873 van der Waals dedujo su conocida ecuación de estado.

Sin embargo, todas estas deducciones basadas en aproximaciones mecánicas tienen como principal problema la suposición de que la interfase está situada en cierto punto en el espacio y que ahí la densidad “salta” de una densidad alta como la del líquido a una densidad mucho menor como lo es la del gas.

Rayleigh [5] logró unir la idea de que la ecuación de estado de van der Waals contenía información necesaria para un perfil de densidad continuo. Él afirmó que la energía por molécula en cierto lugar de la interfase, puede ser expresada en términos de una densidad hipotética de un fluido homogéneo. Esta aproximación es conocida como Quasi-termodinámica o Termodinámica Local.

En la termodinámica local se supone que es posible definir valores locales de los campos termodinámicos y densidades en sistemas no homogéneos. Esto implica que para una interfase plana estas variables se vuelven función de la posición en la interfase. De argumentos mecánicos, la tensión interfacial de una interfase plana puede ser relacionada a los diferentes componentes del tensor de presión.

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} [p - p_T(z)] dz \quad (2.3)$$

Los dos componentes que juegan un papel importante son: la presión normal en la interfase (p) y presión transversal (p_T) que es función de la localización en la interfase z . Una cruda aproximación de la presión transversal es la llamada Aproximación de la Termodinámica Puntual [3]. En esta aproximación se supone que las funciones termodinámicas locales dependen de variables locales de manera similar que en sistemas homogéneos. El principal problema de esta teoría es que la función $\rho(z)$ que minimice la energía de Helmholtz del sistema, no considera que la interfase es suficientemente larga como para que la densidad a lo largo de ella sea considerada homogénea. Fue hasta 1950 que Cahn y Hilliard [5] reformularon la teoría teniendo en cuenta este hecho.

De cálculos de equilibrio de fases, se sabe que las densidades de equilibrio de una sustancia pura pueden ser encontradas usando la construcción de doble tangente [7]. La función que determina la distancia entre la doble tangente y la función analítica es:

$$\Delta\omega(\rho(z), T) = f(\rho(z), T) - \mu\rho(z) + p \quad (2.4)$$

van der Waals complementó esta función con el gradiente cuadrado de la densidad:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta\omega(\rho(z), T) + c(\rho(z), T) \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 \right] dz \quad (2.5)$$

Teniendo en cuenta ambos términos, es posible la descripción de la interfase real.

2.2 Aproximación de Cahn-Hilliard

En este desarrollo, Cahn y Hilliard supusieron que la densidad de la energía de Helmholtz de un fluido no homogéneo es función de la densidad molar y de sus derivadas con respecto a \mathbf{r} (el vector de posición en coordenadas cartesianas), y que estas variables son independientes. Además, se supuso que el gradiente de densidad es pequeño comparado con el recíproco de la distancia intermolecular.

Ellos llegaron a una expresión para la energía de Helmholtz total que contiene la suma de dos contribuciones, una asociada con la energía de ese volumen si el fluido fuera homogéneo a una composición local y otra que sería un “gradiente de energía” que es función de la composición local sus gradientes. En base a esta expresión para la energía de Helmholtz, llegaron a una expresión para la tensión interfacial de una superficie plana, que es considerada como la diferencia entre el gran potencial por unidad de área para el sistema no homogéneo y el gran potencial de área si el sistema estuviera compuesto por el bulto. Así, la tensión interfacial resultante de la teoría gradiente [6] sería:

$$\sigma = 2 \sum_{i,j} \int_{-\infty}^{\infty} c_{i,j}(\rho_0(z)) \frac{d\rho_{i0}(z)}{dz} \frac{d\rho_{j0}(z)}{dz} dz \quad (2.6)$$

$$\sigma = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[f(\rho_0(z)) - \sum_i \rho_{i0}(z) \cdot \hat{\mu}_{i0}(z) - p_0 \right] dz$$

Donde el subíndice 0 denota que μ y p son los valores en el equilibrio.

Este modelo fue generalizado por Bongiorno et al. [8] y Poser y Sánchez [9] para sistemas multicomponente, lo que hizo posible el modelado de la densidad y el cambio en la composición a través de la interfase. Todas estas reformulaciones permiten estimar σ a partir de modelos de potenciales químicos, ya sea en base a ecuaciones de estados o a teorías de soluciones líquidas. El

desarrollo completo de la Teoría Gradiente de Interfases no Homogéneas (TGIN) se muestra en las referencias [6-9].

2.3 Descripción del sistema

Sea un sistema binario con la temperatura, la presión y el número de moles de cada componente fijo. Este sistema tiene dos fases líquidas en equilibrio y una interfase entre ellos, cuyas propiedades pueden describirse mediante TGIN (Figura 2.1).

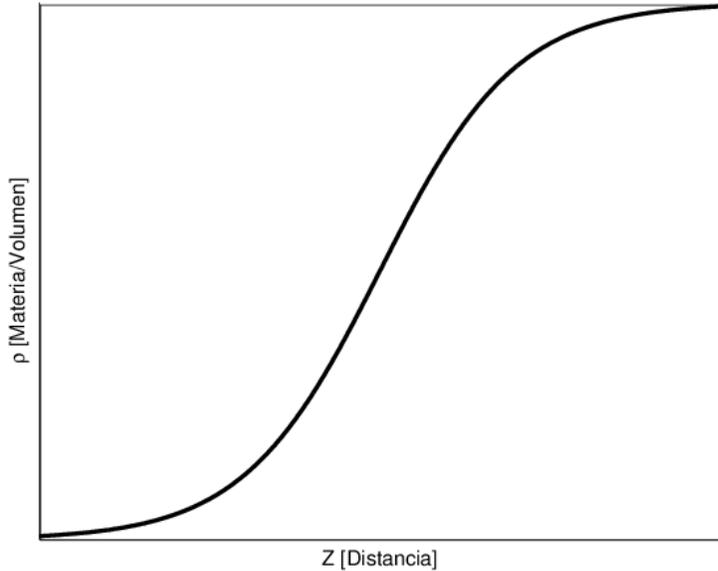


Figura 2.1. Comportamiento de la densidad a través de la interfase descrito por la TGIN.

Bajo la premisa de que el gradiente de composición en la interfase es pequeño en comparación con el recíproco de la distancia intermolecular, las densidades locales y sus derivados son independientes en la interfase. La expansión de la energía de Helmholtz en series de Taylor sobre el estado de equilibrio mayor y despreciando términos más altos que las segundas derivadas conduce a:

$$F = \int_V \left[f_0(\boldsymbol{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \right] dV \quad (2.7)$$

donde F es energía de Helmholtz del sistema, $\boldsymbol{\rho}$ es el vector de las densidades parciales (ρ_i), f_0 es la energía de Helmholtz molar por unidad de volumen de una fase homogénea, c_{ij} los llamados parámetros de influencia de la interfase no homogénea y V es el volumen del sistema.

Para una superficie plana la ecuación 2.7 se puede reescribir como:

$$F = I \int_{-\infty}^{\infty} \left[f_0(\boldsymbol{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \right] dz \quad (2.8)$$

donde I es el área interfacial. Dado que en el equilibrio la energía de Helmholtz en este volumen es mínima y asumiendo que los parámetros de influencia son independientes de la composición local, las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange son:

$$\sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \frac{\partial}{\partial \rho_i} \Delta \omega \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.9)$$

donde $\Delta \omega$ es la diferencia del gran potencial de densidad entre el bulto y la interfase:

$$\Delta \omega(\boldsymbol{\rho}) = f_0(\boldsymbol{\rho}) - \sum_{i=1}^2 \rho_i \hat{\mu}_i(\boldsymbol{\rho}^\alpha) + p^\alpha \quad (2.10)$$

El superíndice α se refiere a una de las fases en equilibrio, p es la presión y μ_i es el potencial químico de la sustancia i . Multiplicando 2.9 por $d\rho_i/dz$ sumando para todas las especies e integrando:

$$\Delta \omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \quad (2.11)$$

donde las densidades locales ρ_i son la solución del sistema de ecuaciones diferenciales dadas por la ecuación 2.9. Entonces, la tensión superficial puede ser calculada por:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} dz = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \omega dz \quad (2.12)$$

Por otro lado, utilizando la regla de la cadena, la ecuación 2.11 puede reescribirse como:

$$\Delta \omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2 \quad (2.13)$$

De la combinación de las ecuaciones 2.12 y 2.13 se obtiene:

$$\sigma = \int_{\rho_n^\alpha}^{\rho_n^\beta} \left(2\Delta\omega \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} \right)^{1/2} d\rho_n \quad (2.14)$$

Para sistemas binarios, se puede mostrar que el sistema de ecuaciones diferenciales 2.9 se reduce a:

$$2\Delta\omega\rho_2^n \left[c_{12}^2 - c_{11}c_{22} \right] + \left(c_{11} + 2c_{12}\rho_2' + c_{22}\rho_2'^2 \right) \left[c_{11}\Delta\mu_2 - c_{12}\Delta\mu_1 + \rho_2' \left(c_{12}\Delta\mu_2 - c_{22}\Delta\mu_1 \right) \right] = 0$$

$$\rho_2 \equiv \rho_2(\rho_1) \quad (2.15)$$

Estas ecuaciones pueden ser resueltas por medio de diferencias finitas, que resulta en un esfuerzo computacional significativo (Apéndice A). Para evitar el tiempo para solucionar estas ecuaciones, se hace una aproximación que se presenta a continuación.

2.4 Regla de Amagat

En este trabajo, como aproximación, se considerará que la interfase del fluido obedecerá a la Regla de Amagat (RA), esto es, que el volumen de exceso de la mezcla es igual a cero. Bajo esta hipótesis, las densidades locales están relacionadas por:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\rho_i}{\rho_i^0} = 1 \quad (2.16)$$

donde ρ_i^0 son las densidades del componente i puro a la T y p del sistema. Esta misma suposición está implícita cuando la TGIN se combina con los modelos de energía de Gibbs en exceso, ya que por lo general no tienen dependencia de la presión. Dentro de la aproximación con RA, la densidad de una especie puede evaluarse a partir otras por:

$$\rho_n = \rho_n^0 - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\rho_n^0}{\rho_i^0} \rho_i \quad (2.17)$$

Entonces:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} \left[c_{mm} \frac{(\rho_n^0)^2}{\rho_i^0 \rho_j^0} - c_{ni} \frac{\rho_n^0}{\rho_j^0} - c_{nj} \frac{\rho_n^0}{\rho_i^0} + c_{ij} \right] \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \quad (2.18)$$

En el lado derecho, el factor de las derivadas, en principio, sólo depende de T y p , ya que c_{ij} es una función muy débil de las densidades locales [9]. Por lo tanto, estos factores se pueden escribir como $\kappa_{ij}(T, p)$ y la ecuación 2.8 se convierte en:

$$F = \int_V \left[f_0(\boldsymbol{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} \kappa_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \right] dV \quad (2.19)$$

donde:

$$\kappa_{ij} = c_{nn} \frac{(\rho_n^0)^2}{\rho_i^0 \rho_j^0} - c_{ni} \frac{\rho_n^0}{\rho_j^0} - c_{nj} \frac{\rho_n^0}{\rho_i^0} + c_{ij} \quad (2.20)$$

Así, el problema se reduce un grado de libertad, convirtiendo las ecuaciones 2.9 y 2.14 en:

$$\sum_{j=1}^{n-1} \kappa_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \frac{\partial}{\partial \rho_i} \Delta \omega \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.21)$$

$$\sigma = \int_{\rho_n^\alpha}^{\rho_n^\beta} \left(2\Delta \omega \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} \kappa_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} \right)^{1/2} d\rho_n \quad (2.22)$$

Finalmente, para sistemas binarios queda:

$$\sigma(T, p) = \sqrt{2\kappa_{11}(T, p)} \int_{\rho_1^\alpha}^{\rho_1^\beta} \sqrt{\Delta \omega(T, p, \rho_1)} d\rho_1 \quad (2.23)$$

$$\kappa_{11} = c_{22} \left(\frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right)^2 - 2c_{12} \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} + c_{11} \quad (2.24)$$

La ecuación 2.23 es similar a la desarrollada en el marco de la energía de Gibbs (Apéndice B), con una diferencia principal: κ_{ij} es una función de la presión. En principio, también se puede utilizar para altas presiones. Los parámetros de influencia de las sustancias puras pueden ser obtenidos a partir de propiedades interfaciales líquido-vapor como la tensión superficial [10, 11].

Propuesto por primera vez por Carey [12-14], análogamente al parámetro energético a_{ij} de la ecuación de estado, el parámetro de influencia c_{ij} está relacionado a la media geométrica de los parámetros de influencia puros (c_i y c_j):

$$c_{12} = (1 - l_{12}) \sqrt{c_{11} c_{22}} \quad (2.25)$$

donde l_{12} es un parámetro binario. En la siguiente sección, se presenta la estimación del l_{12} a partir de σ s experimentales a partir de las ecuaciones 2.23 y 2.25.

2.5 Perfil de densidad

A pesar de que existen correlaciones empíricas capaces de predecir adecuadamente tensiones interfaciales para mezclas binarias, estas no pueden proporcionar información detallada de la estructura molecular de la interfase como lo es posible con la TGIN que proporciona esta información de manera natural ya que para calcular las tensiones, se necesita obtener el perfil de densidades de todos los componentes en la región interfacial.

La expresión para el cálculo directo del perfil de densidad de la interfase se obtiene por medio de la integración de la ecuación 2.13 (Apéndice C):

$$z - z_0 = \int_{\rho_0}^{\rho} \sqrt{\frac{\kappa_{11}}{2\Delta\omega(\rho)}} d\rho \quad (2.26)$$

Donde z_0 es la coordenada de referencia y ρ_0 una densidad arbitraria que para el caso de este trabajo se escogió la densidad de la fase acuosa.

Como conclusión de este capítulo se resalta el hecho de que se puede determinar la tensión superficial a partir de un modelo para el cálculo del gran potencial termodinámico ω . En el siguiente capítulo se hará la descripción del modelo empleado en este trabajo.

Referencias

- [1] P. Laplace, *Traité de Mécanique Céleste; Supplement à la Théorie de l'Action Capillaire*, Courcier, Paris, 1806.
- [2] T. Young, *Miscellaneous Work of the late Thomas Young*, Murrary, London: G. Peacock, 1816.
- [3] J. Rowlinson, *J. Stat. Phys.*, nº 20, pp. 197-244, 1979.
- [4] A. Dupré, *Théorie mécanique de la Chaleur*, Paris: Gautier-Villars, 1869.
- [5] L. Rayleigh, *Phyl. Mag.*, vol. 33, p. 209, 1892.
- [6] J.W. Cahn y J.E. Hilliard, *J.Chem.Phys*, nº 28, pp. 258-267, 1958.
- [7] M. Deseno, *Carnegie Mellon Rev.*, vol. 1, pp. 7-10, 2013.
- [8] V. Bongiorno, L.E. Scriven y H.T.Davis, *J. Colloid Interface Sci.* , nº 57, pp. 26-36, 1979.
- [9] C.I. Poser y I.C. Sanchez, *Macromolecules*, nº 14, pp. 361-370, 1981.
- [10] C. Miqueu, B. Mendibourne, A. Graciaa, J. Lachaise, *Fluid Phase Equilib.* 218 (2004) 189-203
- [11] C. Miqueu, B. Mendibourne, A. Graciaa, J. Lachaise, *Fluid Phase Equilib.* 207 (2003) 225-246
- [12] B.S. Carey, *The gradient theory of fluid interfaces*, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, Minnesota, 1979.
- [13] B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis, *AIChE J.* 26 (5) (1980) 705–711.
- [14] B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis, *AIChE J.* 24 (6) (1978) 1076–1080.

3. Ecuación de Estado CTS

Como se mencionó en el capítulo uno, una ecuación de estado confiable debe ser capaz de predecir el comportamiento termodinámico de un sistema en un amplio intervalo de temperaturas, presiones y composiciones. Las ecuaciones de estado convencionales tienen simplicidad matemática. Sin embargo, muchas veces se requieren reglas de mezclado complejas para reproducir el comportamiento de sistemas que presentan interacciones de asociación. El sistema agua-alcano presenta este tipo de interacciones entre las moléculas de agua. Para el cálculo de equilibrio de fase, en especial equilibrio líquido-líquido, es deseable el empleo de una ecuación donde estos efectos de la asociación entre moléculas sean representados adecuadamente.

Antes de presentar la ecuación CTS, es importante ilustrar el origen de las contribuciones presentes en esta ecuación, que tienen como fondo las diversas fuerzas de interacción entre moléculas. Las fuerzas intermoleculares presentes en un fluido pueden ser clasificadas de manera general en fuerzas de atracción y de repulsión. Las de repulsión se manifiestan cuando hay una separación suficientemente pequeña entre las moléculas que resulta un traslape de las nubes electrónicas. Una evidencia de estas fuerzas es la dificultad para comprimir la materia condensada. Las de atracción, también conocidas como fuerzas de cohesión, se presentan a largo alcance. Ejemplos de fuerzas atractivas son: fuerzas de dispersión, fuerzas electrostáticas y fuerzas específicas.

- * Las fuerzas de dispersión son generadas por los dipolos temporales inducidos en átomos o moléculas como las fuerzas de London.
- * Las fuerzas específicas se suscitan en regiones específicas de ciertas moléculas que poseen una orientación espacial particular. Estas interacciones tienen efectos más notables en las propiedades de las sustancias a comparación con las demás fuerzas de atracción ya que tienen cierto carácter de orientación e intensidad. El principal ejemplo de fuerzas especiales son los puentes de hidrógeno, que son un tipo especial de interacción electrostática y le otorgan propiedades muy peculiares a las sustancias como elevados puntos de ebullición y de fusión.

Una ecuación de estado que cuantifica de estas tipos de fuerzas intermoleculares es la ecuación de estado Cubic Two States (CTS) [1] que contiene explícitamente las contribuciones de estas interacciones a la presión.

3.1 Orígenes de la CTS

El desarrollo de esta ecuación se basó en las ideas centrales del Modelo Asociación Dos-Estados (TSAM por sus siglas en inglés) en el contexto de un ensamble canónico. La idea principal es que la asociación entre moléculas puede ser modelada como el resultado de la transición molecular entre dos niveles energéticos, el asociado y el no asociado.

Asumiendo que la energía de Helmholtz (F) de un sistema asociado puede ser distribuida como la suma de tres contribuciones, una ideal (id), una física o no específica (ns) y una de asociación (as), entonces:

$$F(N, V, T) = F^{id} + F^{ns} + F^{as} \quad (3.1)$$

Suponiendo F^{ns} despreciable a bajas densidades, i.e., las moléculas solo pueden interactuar a través de asociación, F se puede escribir como:

$$F(N, V, T) = F^{id} + F^{as} \quad (3.2)$$

Para este “gas ideal asociado” la función de partición será:

$$Q(N, V, T) = \prod_i \frac{(q_i)^{N_i}}{N_i!} \quad (3.3)$$

donde i se refiere a una molécula en un fluido que obedece a la aproximación postulada y sólo es posible encontrarla en dos estados energéticos, uno no asociado con nula energía potencial intermolecular y otro asociado con una energía E_{ij} a una molécula de tipo j . N es el número total de moléculas y q_i la función de partición configuracional de una partícula.

Suponiendo que el número total de micro estados configuracionales (W_i) puede ser aproximado al volumen del espacio fase configuracional de una partícula i en un estado de gas ideal entonces q_i puede ser expresado como:

$$q_i = q_i^{id} q_i^{as} \quad (3.4)$$

$$q_i^{as} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{ij}}{W_i} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \quad (3.5)$$

donde, ω_{ij} y ω_j son el número de microestados en asociación y monoméricos, respectivamente. $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann.

A partir de desarrollo presentado en la referencia [1] se llega a que la ecuación 3.5 puede ser escrita como:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} \left(e^{-\beta E_{ij}} - 1 \right) \quad (3.6)$$

donde el parámetro v_{ij} es el volumen característico de asociación. En base a esta ecuación, la función de partición canónica de asociación será:

$$\mathcal{Q}^{as}(N, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} = \prod_i \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} \left(e^{-\beta E_{ij}} - 1 \right) \right] \quad (3.7)$$

Por lo que la energía de Helmholtz de asociación [2] es:

$$\frac{F^{as}(N, V, T)}{k_B T} = - \sum_i N_i \ln \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (3.8)$$

$$f_{ij} = e^{-\beta E_{ij}} - 1 \quad (3.9)$$

Así, las expresiones resultantes para la contribución de la asociación a la presión y al potencial químico residual son:

$$p^{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (3.10)$$

$$\frac{\mu_k^{as}(\mathbf{x}, v, T)}{RT} = \ln \left[\frac{v}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)} \right] - \sum_i \frac{x_i v_{ij} f_{ij}(T)}{\left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (3.11)$$

donde $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$. Finalmente, se incorpora la ecuación de estado SRK para describir la contribución no específica. La forma final de la ecuación CTS EoS es:

$$p(\mathbf{x}, v, T) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{x})} - \frac{a(\mathbf{x}, T)}{v[v + b(\mathbf{x})]} + p^{as}(\mathbf{x}, v, T) \quad (3.12)$$

Como se puede apreciar, esta ecuación de estado tiene cinco parámetros, tres de ellos relacionados con la parte no específica y dos más relacionados con la asociación. Si no existe asociación, la CTS se reduce a la ecuación SRK.

En volumen, la ecuación es un polinomio y es capaz de describir presiones de vapor y el volumen molar de líquidos que forman puentes de hidrógeno, tales como agua, alcoholes, fenoles, entre otros. Esta ecuación, ya que posee un término repulsivo y dos atractivos, también es capaz de describir el equilibrio líquido-líquido de mezclas de alcanos con compuestos asociados.

Para mezclas binarias, donde solo una sustancia ($i = 1$) es capaz de asociarse, la ecuación 3.12 toma la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} - \frac{RT}{v} \frac{x_1^2 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} \quad (3.13)$$

donde el término repulsivo está relacionado al volumen molar que siempre será menor que el co-volumen (b) que está relacionado con el tamaño de la molécula. El segundo término es el atractivo por dispersión en donde a está relacionada a las fuerzas de dispersión o de vdW y siempre es negativo.

Para los componentes puros, la función de dispersión tiene la dependencia de temperatura sugerida por Soave (ecuación 1.27) donde a_i y c_{1i} son parámetros de las sustancias puras determinadas a partir de relacionar la presión y la densidad del líquido en condiciones de saturación. El término final es atractivo por asociación donde v_{as} es el volumen característico de asociación del agua pura, es decir, representa cuantitativamente la facilidad de asociación entre las moléculas, R es la constante universal de los gases y f_{as} está ligado a la energía de asociación E_{as} que representa la intensidad de interacción de las moléculas a través de la ecuación 3.9.

La Tabla 3.1 presenta los parámetros utilizados en este trabajo.

Tabla 3.1 Parámetros utilizados para la EoS CTS (3.13) y SRK (1.27)

	Ref.	a_0 Pa.m ⁶ .mol ⁻²	$b \times 10^5$ m ³ .mol ⁻¹	c_1	E_{as}/R K	$v_{as} \times 10^6$ m ³ .mol ⁻¹
Agua	[3]	0.3027	1.47	0.5628	2062	1.422
Pentano	[4]	1.823	9.131	0.802	-	-
Hexano	[4]	2.34	10.8	0.869	-	-
Heptano	[4]	2.888	12.5	0.934	-	-
Octano	[4]	3.475	14.22	1.004	-	-
Nonano	[4]	4.096	15.99	1.064	-	-
Decano	[4]	4.758	17.77	1.112	-	-
Undecano	[4]	5.429	19.6	1.175	-	-
Dodecano	[4]	6.15	21.44	1.219	-	-
Tridecano	[4]	6.899	23.38	1.275	-	-
Tetradecano	[4]	7.634	25.18	1.317	-	-
Hexadecano	[4]	9.202	28.96	1.404	-	-
2-metilpentano	[5]	2.282	10.74	0.83	-	-
2,3-dimetilpentano	[5]	2.765	12.02	0.848	-	-
2,2,4 trimetilpentano	[5]	3.224	13.93	0.871	-	-
Ciclohexano	[6]	2.126	9.04	0.743	-	-
Benceno	[6]	1.79	7.54	0.77	-	-
Tolueno	[6]	2.32	9.21	0.83	-	-
Etilbenceno	[6]	2.87	10.9	0.87	-	-
O-Xileno	[6]	2.92	10.9	0.88	-	-
M-Xileno	[6]	2.91	10.9	0.88	-	-
P-Xileno	[6]	2.83	11.1	0.75	-	-

3.2 Fugacidades de mezclas binarias a través de la ecuación CTS

Para una mezcla binaria en donde sólo una sustancia se asocia, la ecuación CTS asume una forma polinomial en compresibilidad:

$$z^4 + z^3 (x_1 C - 1) + z^2 [A - x_1 C (x_1 - 1) - B(B + 1)] + z [x_1 A C - x_1 B C (B + 1) - AB] - x_1 B C (A + x_1 B) = 0 \quad (3.14)$$

donde:

$$A = \frac{ap}{(RT)^2} \quad (3.15)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (3.16)$$

$$C = \frac{v_{as} f_{as} P}{RT} \quad (3.17)$$

De esta ecuación, es posible determinar las raíces que corresponden a la fase líquida y a la fase vapor. En la referencia [7] se demuestra que la CTS EoS siempre tendrá una o tres raíces reales (una inestable) en la región donde el volumen molar es mayor al co-volumen.

Los coeficientes de fugacidad en una mezcla donde solo el componente 1 se asocia están dados por (para el desarrollo ver Apéndice D):

$$\ln \hat{\phi}_1(T, z, x_1) = \frac{B'_1}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A'_1}{A} - \frac{B'_1}{B} \right) \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) - \frac{AB'_1}{B(z+B)} + \ln \frac{z}{z+x_1C} - \frac{x_1C}{z+x_1C} - \ln z \quad (3.18)$$

$$\ln \hat{\phi}_2(T, z, x) = \frac{B'_2}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A'_2}{A} - \frac{B'_2}{B} \right) \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) - \frac{AB'_2}{B(z+B)} - \ln z \quad (3.19)$$

En este trabajo se utilizará el subíndice 1 para referirse al compuesto que se asocia.

Los parámetros a y b presente en las ecuaciones dependen de la composición de acuerdo a las reglas de combinación y de mezclado de van der Waals.

Referencias del capítulo

- [1] M. M. a. P. Téllez-Arredondo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 5723-5733, 2008.
- [2] H. T. Davis, *Statistical Mechanics of Phase, Interfaces, and Thin Films*, Minneapolis, MN: Wiley-VCH, 1996.
- [3] A. Queimada, C. Miqueu , et al. , *Fluid Phase Equilib*, n° 228-229, pp. 479-485, 2005.
- [4] M.B. Oliveira, I.M. Marrucho, J.A.P Coutinho y A.J. Queimada, *Fluid Phase Equilib.*, n° 267, pp. 83-91, 2008.
- [5] M. Medeiros, *Fluid Phase Equilib.*, n° 368, pp. 5-13, 2014.
- [6] M.B. Oliveira, J.A.P. Coutinho y A.J. Queimada, *Fluid Phase Equilib.*, n° 258, pp. 58-66, 2007.
- [7] R. Reynoso-Lopez, Pablo Tellez-Arredondo y Milton Medeiros, *Fluid Phase Equilibria*, n° 297, pp. 98-106, 2010.
- [8] W. N. Martinez-Lopez, «Thesis,» Facultad de Química. UNAM, Distrito Federal, México, 2013.

4. Reglas de Mezclado

Por lo general, el modelado de solubilidades hidrocarburo es problemático. La *hidratación hidrofóbica*, especialmente a bajas temperaturas, hacen que los modelos no representen acertadamente a los datos experimentales [8]. Debido a eso, adicionalmente a las reglas de mezclado convencionales, se empleó una regla de mezclado para mejorar la representación tanto de las solubilidades como de las tensiones interfaciales.

En las ecuaciones de estado cúbicas, los parámetros a y b en mezclas se calculan por reglas de combinación y de mezclado. El hecho de que una ecuación de estado pueda describir tanto comportamiento de sustancias puras como de mezclas depende de la facilidad y exactitud de estos parámetros. Debido a la carencia de una teoría exacta que relacione los parámetros en función de las composición, se han desarrollado múltiples reglas empíricas para la reglas de mezclado y combinación.

Las principales condiciones que se busca en las reglas de mezclado son la simplicidad, capacidad para predecir el equilibrio en diferentes tipos de mezclas (polares, no polares, reales, asimétricas, entre otras), predecir otras propiedades y no contener demasiados parámetros ajustables [1].

Actualmente la mayoría de las aplicaciones de EoS para el cálculo de propiedades de mezclas en equilibrio entre fases utilizan como regla de mezclado las clásicas de van der Waals. Para mejorar las predicciones de propiedades de equilibrio en mezclas simples se introdujo un parámetro de interacción (k_{ij}), que es por lo general dependiente de la temperatura [2]. Por otro lado, a presiones altas, lo efectos de las reglas de mezclado para b adquieren cierta importancia. Otros enfoques para las reglas de mezclado en la literatura incluyen el uso de múltiples parámetros interacción, la introducción del concepto de composición local, la conexión entre modelos para la energía de Gibbs de exceso, reglas de mezclas no cuadráticas, entre otras [3].

4.1 Reglas de van der Waals

Las reglas de van de Waals convencionales (vdW) para el cálculo de los parámetros de la parte física están definidas como:

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{ij} \quad (4.1)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (4.2)$$

Donde a_{ii} y b_i son las constantes de la ecuación de estado para el componente puro i , y los parámetros a_{ij} ($i \neq j$) son calculados a partir de la regla de combinación:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.3)$$

Para mezclas binarias, las reglas serán:

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (4.4)$$

$$a = x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2} + x_2^2 a_{22} \quad (4.5)$$

En principio, el parámetro de interacción k_{12} es simétrico ($k_{12} = k_{21}$) e independiente tanto de la temperatura como de la composición. Por lo general este parámetro es obtenido por medio del ajuste de los datos experimentales de equilibrio de fases.

El sistema empleado en este trabajo presenta cierta complejidad por la contribución de la asociación. Basados en el trabajo de Martínez [1], no se esperaba una buena correlación de las solubilidades con solo el ajuste de un parámetro de interacción con la regla de vdW, sobre todo en las solubilidades de hidrocarburos en agua. Aun así se buscó la comprobación de la posibilidad de una buena representación de las tensiones interfaciales sin reglas de mezclado especiales. Los parámetros binarios k_{ij} fueron determinados a partir las de solubilidades mutuas reportadas en la referencia [1].

4.2 Regla de Mezclado Michel-Hooper-Prausnitz (MHP)

Las reglas de mezclado ordinarias han mostrado ser adecuadas para describir las solubilidades del agua en hidrocarburo pero fallan a la hora de predecir la fase acuosa ya que no toman en cuenta los cambios en la estructura de las moléculas de agua que rodean a las moléculas de hidrocarburo en la mezcla. En trabajos de Michel et. al [3] y Economou and Tsonopoulos [4] se ha demostrado que con ecuaciones cúbicas y reglas de mezclado convencionales no es posible una correlación de la solubilidad de hidrocarburos en agua simultáneamente con las del agua e hidrocarburos. De igual forma, se tenía presente que las reglas convencionales de van der Waals (vdW) no producirían una buena correlación de las solubilidades con la CTS. Por esto que se decidió utilizar

otras reglas de mezclado, sobre todo para extender la posibilidad de cálculos en mezclas multicomponente.

Algo muy importante acerca de las reglas de vdW es que no son capaces de describir el cambio que sufre la estructura del agua inducido por la presencia de solutos hidrofóbicos, esto es, que la movilidad de las moléculas de agua se ve reducida[†] y esto se refleja en el parámetro a_1 agua-agua.

Para la descripción de estas interacciones agua-agua en presencia de solutos hidrofóbicos, Kabadi y Danner [5], propusieron que el parámetro dispersivo a_1 tendría que ser corregido en presencia de solutos hidrofóbicos, esto es:

$$a_1 = a_{11}f(x_2) \quad (4.6)$$

Donde $f(x_2)$ es la función que corrige al parámetro dispersivo. Esta función es igual a 1 para $x_2 = 0$.

Por lo tanto, para una mezcla binaria, una regla de mezclado físicamente razonable para el cálculo del equilibrio líquido-líquido estará dada por la ecuación:

$$a = x_1^2 a_{11}f(x_2) + 2x_1x_2(1 - k_{12})\sqrt{a_1a_2} + x_2^2 a_{22} \quad (4.7)$$

Varios autores han propuesto formas para la función f [4, 7, 8]. Autores como Kabadi y Danner [6] utilizaron una regla de mezclado de la forma 4.7, utilizando para la función f :

$$f(x_2) = 1 + 2 \frac{a_{12}}{a_1} x_2 \quad (4.8)$$

Sin embargo, esta ecuación no fue capaz de describir los datos experimentales debido a que era monotónica en x_2 . Michel et. al [4] propusieron una ecuación para este término:

$$f(x_2) = 1 + \beta_{12}x_2 \exp(-\alpha x_2) \quad (4.9)$$

Donde β_{12} es un parámetro binario dependiente de la temperatura y α es una constante universal positiva. Con esta propuesta, se evaluó $f(x_2)$ para algunos valores típicos de β_{12} con una $\alpha = 10$ donde la posición máxima de f dependió solamente de α ($x_{2\max} = 1 / \alpha$). Varias propiedades

[†] Hidratación hidrofóbica.

termodinámicas de hidrocarburos en agua muestran un máximo cerca del 10 mol% en concentración del soluto [1]. Por esto, como aproximación razonable se estableció $\alpha = 10$ que fija la posición máxima de $f(x_2)$ para una $x_2 = 0.1$. [1].

Para β_{12} , Michel et. al [4] propusieron la siguiente función de la temperatura:

$$\beta_{12} = \tau T^n \quad (4.10)$$

Esta dependencia de la temperatura para β_{12} es empírica, y simplemente suficiente para reproducir el mínimo observado experimentalmente en la solubilidad de hidrocarburos a baja temperatura con ecuaciones cúbicas. Se eligieron estas reglas de mezclado ya permiten una buena descripción de solubilidades mutuas en el intervalo de temperatura en el que fue realizado este trabajo.

4.3 Fugacidades con las reglas de mezclado

En resumen, los coeficientes de fugacidad en una mezcla agua-hidrocarburo, con la ecuación CTS, están dados por las ecuaciones 3.18 y 3.19. Los parámetros que dependen de la derivada de a , ahora, toman la forma:

$$A'_1 = \frac{P}{(RT)^2} \{x_1 a_1 [2f(x_2) - x_1 x_2 f'(x_2)] + 2x_2 a_{12}\} \quad (4.11)$$

$$A'_2 = \frac{P}{(RT)^2} \{2[x_2 a_2 + x_1 a_{12}] + x_1^3 a_1 f'(x_2)\} \quad (4.12)$$

donde:

$$\begin{cases} f(x_2) = 1 & (\text{vdW}) \\ f(x_2) = 1 + \beta_{12} x_2 \exp(-\alpha x_2) & (\text{MHP}) \end{cases} \quad (4.13)$$

$$\begin{cases} f'(x_2) = 0 & (\text{vdW}) \\ f'(x_2) = \tau T^n \exp(-\alpha x_2) (1 - \alpha x_2) & (\text{MHP}) \end{cases} \quad (4.14)$$

A continuación se mostrarán los resultados tanto de las solubilidades mutuas como de las tensiones interfaciales calculadas con ambas reglas de mezclado.

Referencias del capítulo

- [1] W. N. Martinez-Lopez, «Thesis,» Facultad de Química. UNAM, Distrito Federal, México, 2013.
- [2] D. Zudkevitch y Joffe, J., *AlChE Journal*16, vol. 16, n° 1, pp. 112-119, 1970.
- [3] J. Valderrama, *CIT*, vol. 11, n° 2, pp. 60-61, 2000.
- [4] Michel, S., Hooper, H.H. y Prausnitz, J.M., *Fluid Phase Equilib.*, n° 45, pp. 173-189, 1989.
- [5] I.G. Economou y C. Tsonopoulos, *Chem. Eng. Sci.*, n° 52, pp. 511-525, 1997.
- [6] Kabadi, V.N. y Danner, R.P., *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.*, n° 24, pp. 537-541, 1985.
- [7] M. Medeiros, *Fluid Phase Equilib.*, n° 368, pp. 5-13, 2014.
- [8] Nasrifar, K. y Moshfeghian, M., *Fluid Phase Equilib.*, n° 193, pp. 261-675, 2002.

5. Resultados y Discusión

Los sistemas considerados en este trabajo fueron:

- * Agua-n-alcanos.
- * Agua-Alcanos Ramificados.
- * Agua-Ciclohexano.
- * Agua-Aromáticos.

5.1 Estimación de parámetros binarios ELL

Se estimaron los parámetros binarios para correlacionar datos experimentales de ELL y obtener las solubilidades del hidrocarburo en agua (fase acuosa) y del agua en hidrocarburo (fase orgánica) por medio de la función objetivo:

$$fobj = \sum_{i=1}^{n_e} \left[\left(\frac{y_{exp} - y_{cal}}{y_{exp}} \right)^2 + \left(\frac{x_{exp} - x_{cal}}{x_{exp}} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

Donde n_e son los datos experimentales, y_{exp} y y_{cal} la solubilidad del agua en hidrocarburo y x_{exp} y x_{cal} la solubilidad de hidrocarburo en agua, experimental y calculada respectivamente.

Con esta función se pretendió obtener un parámetro que permitiera la correcta descripción de ambas fases. Como se puede apreciar en la Figura 5.1, las solubilidades obtenidas con este parámetro no se ajustaron adecuadamente a las experimentales por lo que se buscaron los parámetros k_{12} con respecto a las fases acuosa y orgánica. Los valores obtenidos para los parámetros se muestran en la tabla 5.1.

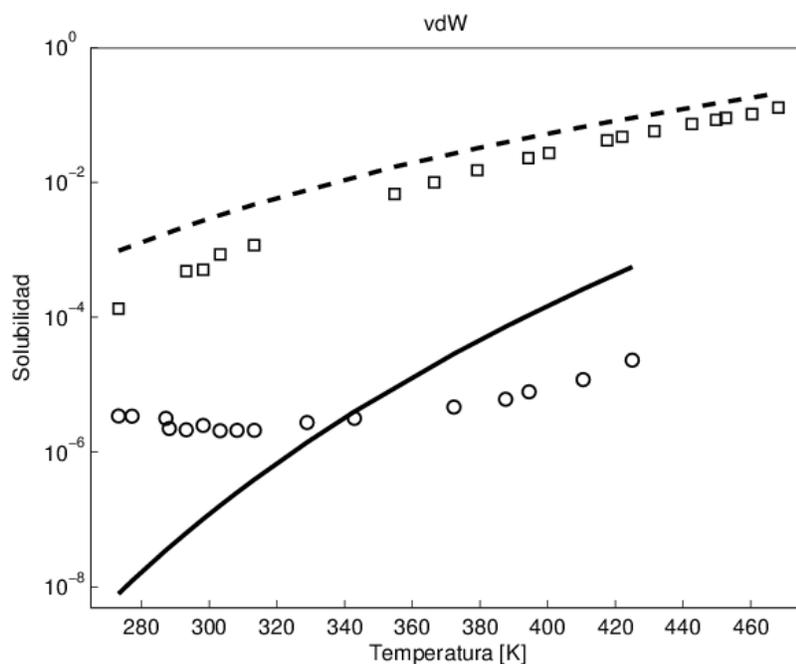


Figura 5.1 Solubilidades del sistema Agua-Hexano (fracción molar) con las reglas de mezclado de van der Waals. Símbolos: datos experimentales [2]. (---) Datos calculados con una k_{12} única para fase orgánica; (—) Datos calculados con una k_{12} única para fase acuosa.

Tabla 5.1 Parámetros binarios para fase acuosa usando la regla de mezclado de van der Waals (ec.4.14) [2].

	k_{12} Unico	k_{12} Ac.	k_{12} Org.
n-Pentano	0.012	-0.257	0.185
n-Hexano	0.012	-0.262	0.385
n-Heptano	-0.035	-0.29	0.275
n-Octano	0.399	-0.295	0.059
n-Nonano	0.0025	-0.285	0.294
n-Decano	-0.0514	-0.283	0.299
n-Undecano	-0.0545	-0.275	0.288
n-Dodecano	-0.0535	-0.271	0.278
n-Tridecano	-0.601	-0.265	0.261
n-Tetradecano	-0.598	-0.259	0.301
n-Hexadecano	-0.577	-0.301	0.296
2-Metilpentano	0.0258	-0.275	0.307
2,3-Dimetilpentano	-0.0356	-0.271	0.075
2,2,4-Trimetilpentano	-0.0511	-0.324	0.288
Ciclohexano	0.025	-0.265	0.265
Benceno	0.4156	0.565	0.265
Tolueno	0.0415	0.286	0.186
Etilbenzeno	0.0094	-0.257	0.473
o-Xileno	-0.255	-0.243	0.441
m-Xileno	-0.219	-0.232	0.485
p-Xileno	-0.149	-0.251	0.475

La figura 5.2 muestra que dependiendo la k_{12} utilizada (orgánica o acuosa), la solubilidad será la que mejor se ajuste a los datos calculados. La fase que más problemas tiene para ser representada es la fase acuosa debido a las bajas solubilidades que presentan los hidrocarburos en agua.

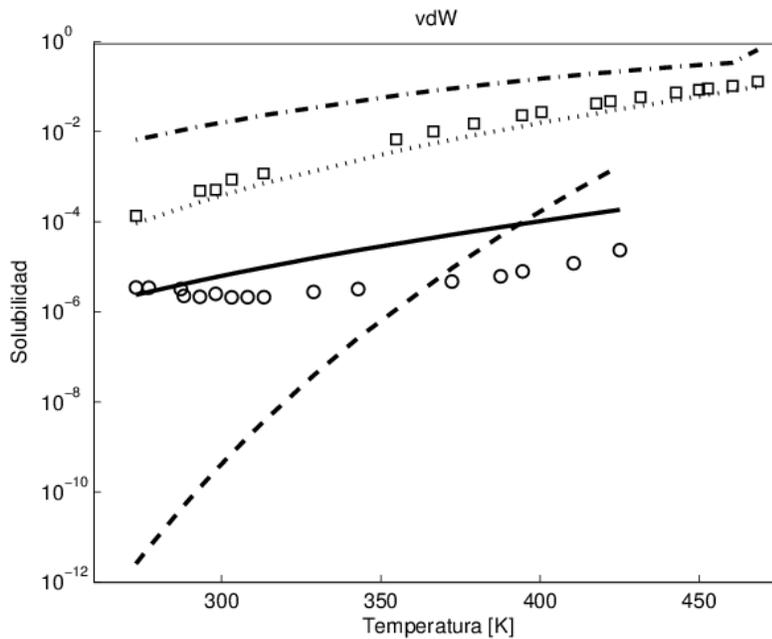


Figura 5.2 (—) Datos calculados con $k_{12Acuoso}$ para la fase acuosa; (-.-) Datos calculados con $k_{12Acuoso}$ para la fase orgánica; (....) Datos calculados con $k_{12Orgánica}$ respecto a la fase orgánica; (- - -) Datos calculados con $k_{12Orgánica}$ respecto a la fase acuosa.

A continuación, buscando una mejor representación de ambas fases del sistema, se utilizó la regla de mezclado MHP descrita en el capítulo anterior. Para poder utilizar esta regla, fue necesario realizar el ajuste de los parámetros τ , n y k_{12} para cada uno de los compuestos de interés por medio de la función objetivo dada por la ec. 5.1.

Una vez obtenidos estos parámetros también se calcularon las desviaciones en solubilidades de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$DAP_x = \frac{100}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} \frac{|x_{exp} - x_{cal}|}{x_{exp}} \quad (5.2)$$

$$DAP_y = \frac{100}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} \frac{|y_{exp} - y_{cal}|}{y_{exp}} \quad (5.3)$$

Los valores obtenidos se presentan a continuación en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Parámetros utilizados para la regla de mezclado MHP (ec. 4.14) [2]

	τ	n	k_{12}	DAP_x	DAP_y
n-Pentano	126.39	-0.678	0.325	8	8
n-Hexano	138.20	-0.707	0.234	3	2
n-Heptano	149.70	-0.659	0.291	11	19
n-Octano	148.93	-0.659	0.299	13	10
n-Nonano	159.03	-0.588	0.396	5	1
n-Decano	185.91	-0.642	0.285	10	4
n-Undecano	187.83	-0.618	0.283	8	1
n-Dodecano	189.96	-0.598	0.279	11	8
n-Tridecano	191.84	-0.578	0.277	9	4
n-Tetradecano	199.18	-0.553	0.291	12	9
n-Hexadecano	206.52	-0.533	0.305	15	9
2-Metilpentano	82.655	-0.594	0.297	16	4
2,3-Dimetilpentano	81.705	-0.539	0.334	39	18
2,2,4-Trimetilpentano	80.271	-0.521	0.275	4	2
Ciclohexano	59.702	-0.542	0.368	26	9
Benceno	58.733	-0.904	0.140	29	45
Tolueno	84.358	-0.734	0.063	14	11
Etilbenceno	37.664	-0.520	0.059	50	31
o-Xileno	46.690	-0.595	0.056	58	41
m-Xileno	59.351	-0.613	0.067	10	27
p-Xileno	63.701	-0.643	0.040	12	9
			Desviación Promedio	17.3	13.0

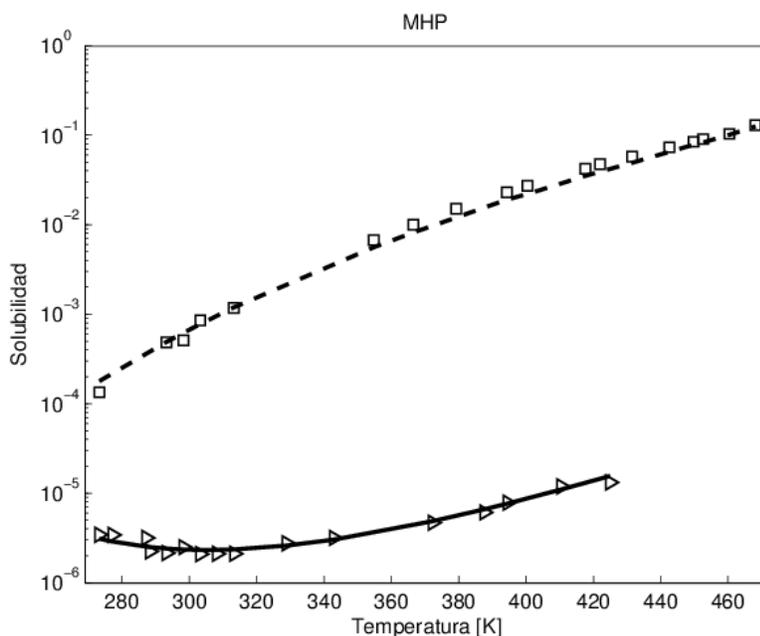


Figura 5.3 Solubilidades calculadas con la regla de mezclado MHP. Las líneas discontinuas corresponden a la fase orgánica. Las líneas continuas corresponden a la fase acuosa. Símbolos: datos experimentales [2].

Con esta regla de mezclado se pudo reproducir las solubilidades mutuas en ambas fases (Figura 5.3). Como se puede apreciar también, las desviaciones promedios con muy bajas en comparación a las calculadas con las regla de mezclado de van der Waals.

Para poder comparar los datos de tensiones interfaciales que se obtendrían con cada uno de los k_{12} se tomó la mezcla agua-hexano y se realizaron pruebas con los parámetros $k_{12\text{acuoso}}$, $k_{12\text{orgánico}}$ y parámetros MHP. Una vez determinando cual era el parámetro binario que mejor describía a las tensiones, se hicieron cálculos para los demás compuestos. En la Figura 5.4 se muestran las predicciones de las tensiones que fueron comparadas para determinar qué parámetro binario del ELL sería el más conveniente a utilizar.

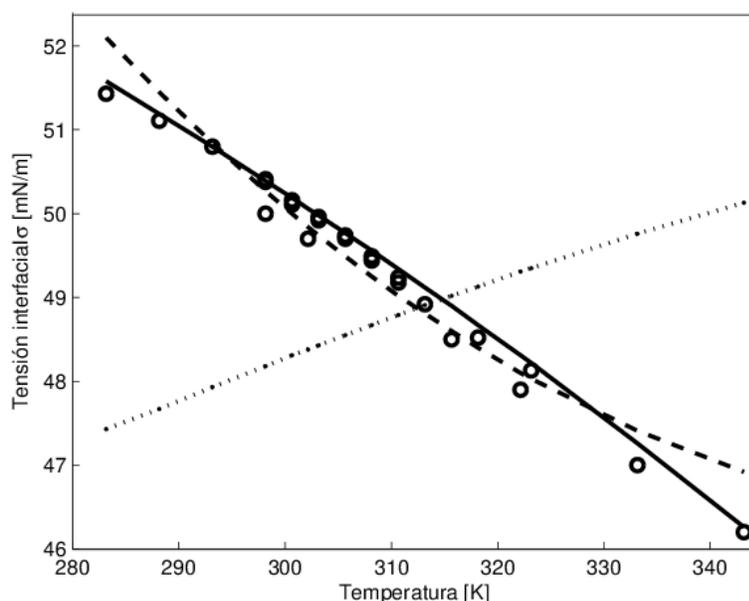


Figura 5.4 Tensiones interfaciales del n-hexano como función de la temperatura. Símbolos: datos experimentales. (.....) Tensiones con la regla de vdW con $k_{12\text{orgánico}}$. (—) Tensiones con la regla de vdW con $k_{12\text{acuoso}}$. (- - -) Tensiones con la regla MHP.

Como puede apreciarse, los parámetros elegidos fueron las $k_{12\text{acuoso}}$ y $k_{12\text{MHP}}$ para las reglas de mezclado de van der Waals y MHP respectivamente.

5.2 Parámetros de influencia para componentes puros.

El parámetro $c_{ii}(T)$ para los componentes puros estudiados fueron tomados de las referencias [3] y [4]. La función que describe a este parámetro tiene la forma [3, 5]:

$$\frac{c_{ii}(T)}{a(T_r)b^{2/3}} = A + B(1 - T_r) + C(1 - T_r)^2 \quad (5.4)$$

Para los compuestos con parámetros A , B y C no reportados, se calcularon los c_{ij} a partir de de la ecuación (3.14) tomando como valor de las tensiones superficiales obtenidas con correlaciones de CDATA [4]. Una vez obtenidos los valores de c_{ij} , los parámetros A , B y C son determinados a partir del ajuste de la función 5.4 a los datos obtenidos. Los parámetros determinados a partir de estos ajustes se presentan en la Tabla 5.3

Tabla 5.3 Parámetros de la ecuación 5.4.

	$A \times 10^{16}$	$B \times 10^{16}$	$C \times 10^{16}$
	$\text{mol}^{2/3}$		
Agua	0.312	1.944	3.1697
n-Pentano	2.812	-1.1412	1.329
n-Hexano	0.129	-10.3191	0.2871
n-Heptano	0.1054	-0.1959	0.1323
n-Octano	1.5294	-0.8292	1.1458
n-Nonano	0.2251	0.5505	-0.911
n-Decano	0.5273	0.0289	-0.6083
n-Undecano	0.436	0.1532	-0.5742
n-Dodecano	0.1768	1.0912	-1.4957
n-Tridecano	0.1344	-0.624	0.7268
n-Tetradecano	0.4612	-2.112	2.4795
n-Hexadecano	0.2147	0.809	-1.1073
2-Metilpentano	0.2515	-0.857	0.9488
2,3-Dimetilpentano	0.1125	-0.2075	0.1406
2,2,4 Trimetilpentano	0.4535	-1.529	1.5834
Ciclohexano	0.1417	-0.2597	0.1721
Benceno	0.05586	0.04353	-0.103
Tolueno	2.1364	-5.672	4.645
Etilbenceno	0.5405	0.2549	-0.7577
o-Xileno	0.5117	0.2904	-0.7527
m-Xileno	0.4186	0.5497	-0.9645
p-Xileno	0.8602	-0.0929	-0.6729

Como ejemplo, para el agua, siendo el compuesto que se asocia del sistema, es posible obtener la curva del parámetro c_{ij} (Figura 5.5) con la cual se puede realizar una regresión con el fin de obtener los respectivos valores de A , B y C .

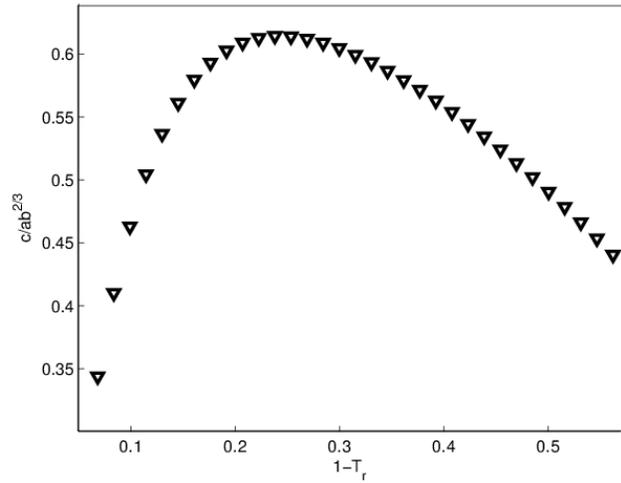


Figura 5.5 Comportamiento del parámetro de influencia en relación a la tensión superficial de agua. T_r se refiere a la temperatura reducida.

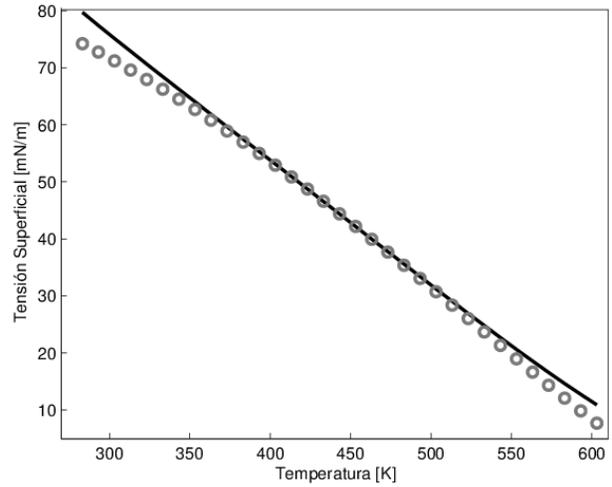


Figura 5.6. Tensión superficial del agua pura calculada con la TGIN y la CTS. Datos obtenidos de [3].

La Figura 5.6 muestra la tensión superficial del agua pura como función de la temperatura empleando la correlación para el parámetro de influencia representada por la ecuación 5.4. Como puede apreciarse, la tensión superficial del agua y de los demás compuestos (ver apéndice G) se ajustan adecuadamente a los datos de CDATEA, por lo que el siguiente paso consistió en el cálculo de tensiones interfaciales.

5.3 Tensiones interfaciales

Para el cálculo de tensiones interfaciales, tanto con la regla de mezclado de van der Waals como con la regla de MHP, el parámetro de interacción l_{12} de las tensiones interfaciales fue ajustado por medio de la función objetivo:

El procedimiento de cálculo y un ejemplo del código del programa en MathCAD correspondiente se presentan en los apéndices E y F.

$$fobj = \frac{1}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} \left(\frac{\sigma_{exp} - \sigma_{cal}}{mNm^{-1}} \right)^2 \quad (5.5)$$

Donde n_e es el número de datos experimentales. A continuación se presentan las tensiones interfaciales calculadas para los diversos sistemas acuosos.

5.3.1 Mezclas Agua-n-Alcanos

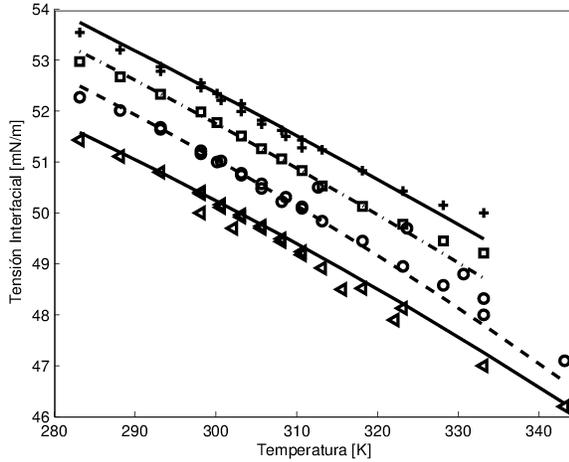


Figura 5.7 Tensiones interfaciales de mezclas agua-n-alcanos calculadas con regla de mezcla de van der Waals. Triángulos: hexano; círculos: octano; cuadrados: decano; cruces: dodecano.

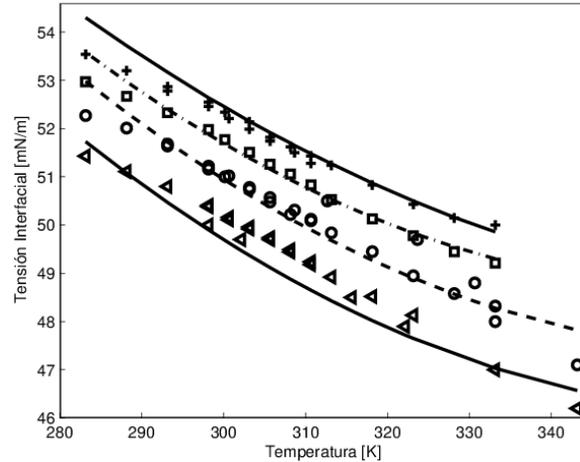


Figura 5.8 Tensiones interfaciales de mezclas agua-n-alcanos calculadas con regla de mezcla de MHP. Triángulos: hexano; círculos: octano; cuadrados: decano; cruces: dodecano.

En la Figura 5.7 se puede observar que hay una buena correlación de los datos calculados con los datos experimentales en un intervalo de 50K. Con respecto a la regla de mezcla MHP, se puede apreciar que la curvatura calculada (Figura 5.8) no puede representar los datos experimentales a temperaturas bajas. Sin embargo, temperaturas altas hay una mejor descripción del comportamiento experimental y los valores calculados se encuentran dentro del margen de error reportado. Como en los demás casos, tanto la regla vdW como la regla MHP puede proporcionar una muy buena descripción dependiendo el intervalo de temperaturas que se quiera representar.

En ambos casos, a temperaturas de 280 a 320K, la regla de mezcla que mejor predice a las tensiones interfaciales es la de van der Waals. De 320K a 350K, la regla de mezcla de MHP muestra mejores resultado en relación a los datos experimentales.

5.3.2 Mezclas Agua-Ramificados

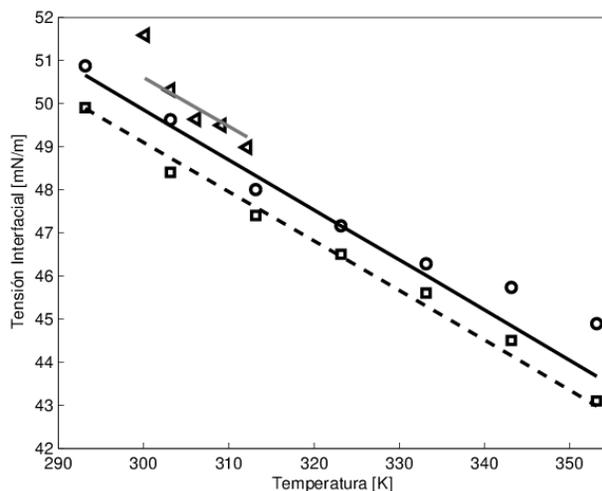


Figura 5.9 Tensiones interfaciales de mezclas agua-ramificados calculadas con regla de mezclado de van der Waals. Cuadrados: 3-Metilpentano; círculos: 2,3-Dimetilpentano; triángulos: 2,2,4-Trimetilpentano.

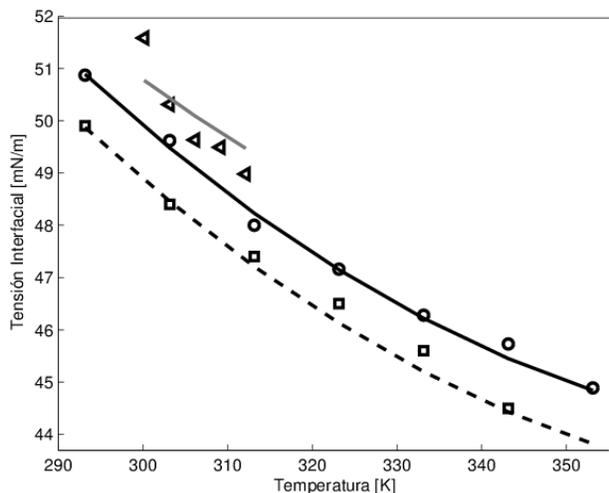


Figura 5.10 Tensiones interfaciales de mezclas agua-ramificados calculadas con regla de mezclado MHP. Cuadrados: 3-Metilpentano; círculos: 2,3-Dimetilpentano; triángulos: 2,2,4-Trimetilpentano

Para el caso de los compuestos ramificados (Figura 5.9), la correlación con la regla de mezclado de vdW no es tan precisa como la de los n-alcános pero si hay una buena predicci3n en el intervalo de 300K a 330K. Con la regla de mezclado MHP, los valores calculados para los compuestos ramificados se ajustan mejor a los datos experimentales en un rango temperatura mayor como puede apreciarse en la Figura 5.10

5.3.3 Mezcla Agua-Ciclohexano

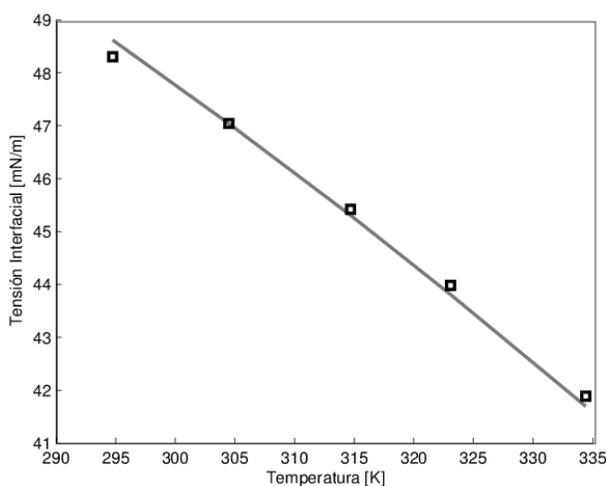


Figura 5.11 Tensi3n interfacial de mezcla agua-ciclohexano calculadas con regla de mezclado de van der Waals. Cuadrados: datos experimentales; l3nea continua: Tensiones calculadas.

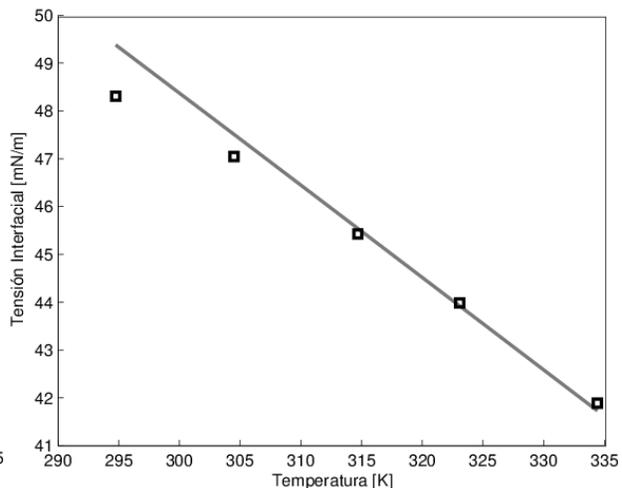


Figura 5.12 Tensi3n interfacial de mezcla agua-ciclohexano calculadas con regla de mezclado de MHP. Cuadrados: datos experimentales; l3nea continua: Tensiones calculadas.

Para el ciclohexano, ambas reglas de mezclado, vdW y MHP proporcionan una excelente predicción de los datos experimentales, sin embargo, en la figura 5.11 los resultados se alejan ligeramente más de los datos experimentales que en la Fig 5.12. Aun así, en ambos casos, los resultados obtenidos están dentro del intervalo de error reportado de los datos experimentales.

5.3.4 Mezcla Agua-Aromáticos

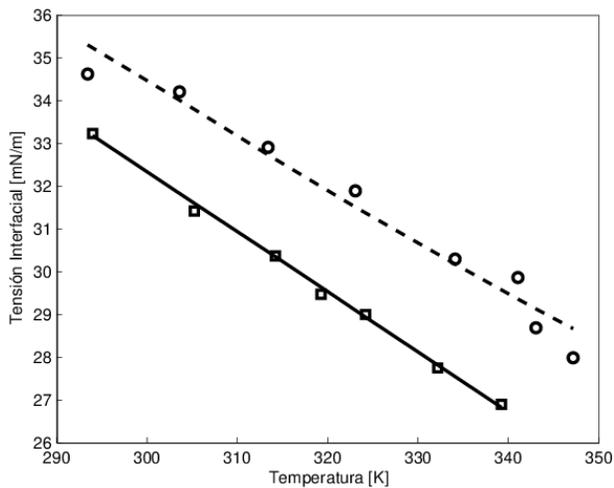


Figura 5.13 Tensión interfacial de mezcla agua-aromáticos calculadas con regla de mezclado de van der Waals. Cuadrados: Benceno; círculos: Tolueno.

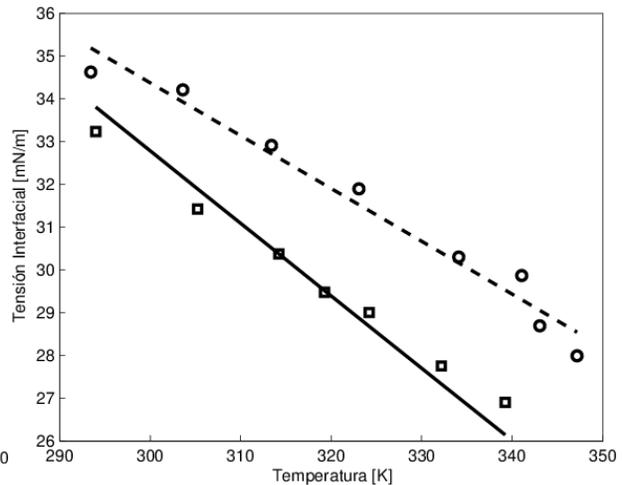


Figura 5.14 Tensión interfacial de mezclas agua-aromáticos calculadas con regla de mezclado MHP. Cuadrados: Benceno; círculos: Tolueno.

Para el benceno, en la Figura 5.13 se muestra una mejor predicción del modelo para los datos experimentales que en la Figura 5.14, sin embargo, en el caso del tolueno, se puede apreciar una mejor correlación con la regla de mezclado MHP que con la de vdW dentro del intervalo de 60K, esto sugiere que el efecto de los

5.4 Desviaciones y parámetros binarios

La Tabla 5.4 presenta los parámetros binarios l_{12} obtenidos y las respectivas desviaciones calculadas por:

$$Desviación = \frac{1}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} |\sigma_{exp} - \sigma_{cal}| \quad (5.6)$$

Tabla 5.4 Errores y parámetros binarios utilizados para el cálculo de tensiones interfaciales con las reglas de mezclado de van der Waals y MHP. Para la regla de van der Waals, k_{12} fue ajustado a la solubilidad del hidrocarburo en agua.

	Regla de van der Waals		Regla de MHP	
	l_{12}	Desviación [mN/m]	l_{12}	Desviación [mN/m]
n-Pentano*	0.0910	-	-0.750	-
n-Hexano	-0.1609	0.13	-0.905	0.24
n-Heptano	-0.1324	0.17	-0.815	0.23
n-Octano	-0.1059	0.18	-0.734	0.2
n-Nonano	0.5409	0.11	-0.890	0.18
n-Decano	-0.1395	0.15	-0.707	0.21
n-Undecano	-0.1573	0.06	-0.613	0.11
n-Dodecano	-0.1629	0.11	-0.601	0.17
n-Tridecano*	-0.1578	-	-0.712	-
n-Tetradecano	-0.1724	0.61	-0.598	0.73
n-Hexadecano	-0.1449	0.45	-0.552	0.52
2-Metilpentano	-0.2092	0.33	-0.534	0.41
2,3-Dimetilpentano	-0.1751	0.29	-0.511	0.19
2,2,4-Trimetilpentano	-0.2002	0.25	-0.409	0.36
Ciclohexano	-0.6622	0.11	-0.751	0.27
Benceno	-0.0878	0.05	-0.097	0.21
Tolueno	-0.3738	0.27	-0.391	0.23
Etilbenceno*	0.2084	-	-0.376	-
o-Xileno*	0.1531	-	-0.368	-
m-Xileno*	0.0208	-	-0.393	-
p-Xileno*	0.0058	-	-0.291	-
Desviaciones promedio		0.218		0.284

*Datos ajustados con un solo dato experimental

El impacto de las purezas químicas para la medición de σ tiene un papel muy importante en su correcta determinación. Existen discrepancias entre diferentes grupos de investigación con respecto a los datos experimentales ya que utilizan distintas técnicas de medición y diversas purezas en los productos químicos utilizados. Goebel y Lunjenheimer [6] muestran que para el n-decano, cantidades muy pequeñas de impurezas pueden dar un error de hasta 10 mN/m. Este tipo de errores pueden verse en la comparación de los trabajos de Ghatee & Ghazipour [7] y Zeppieri et al. [8]. El primero no mencionó haber realizado alguna purificación previa de los productos químicos utilizados (99% puros), mientras el segundo, con los mismos productos 99% puros, llevó a cabo una destilación e hicieron una filtración a través de un lecho de alúmina para eliminar impurezas con la superficie activa. Al final, las tensiones medidas por Ghatee & Ghazipour son inferiores a las medidas por Zeppieri, lo que cabe la posibilidad de que las impurezas contenidas con los primeros autores tengan un fuerte impacto al medir las σ 's y este impacto es reflejado en

el parámetro de influencia para correlacionar las mismas. Es por esto que vale la pena señalar que es importante una buena selección de los datos experimentales para calcular l_{12} .

5.5 Perfiles de densidad y espesor de interfase.

Los perfiles de densidades obtenidos con la ecuación 2.26 para cada una de las reglas de mezclado se presentan en la siguiente figura:

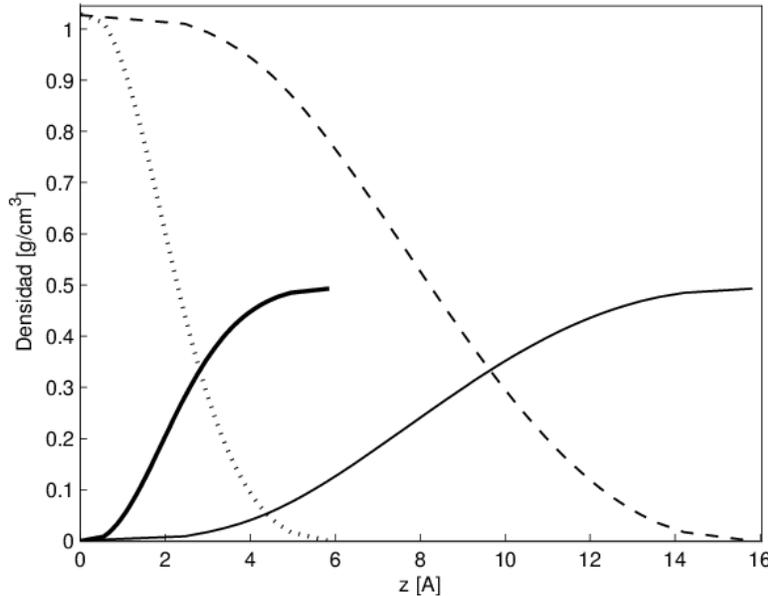


Figura 5.15 Perfil de densidad del sistema agua-hexano a 298.15K. Símbolos: (—) Densidades del hexano con vdW; (----) densidades del agua con vdW; (—) densidades del hexano con MHP; (.....) densidades de agua con MHP.

Los resultados obtenidos para n-alcamos de 5 a 11 carbonos en este trabajo fueron comparados con los reportados en [9-11]. En estos trabajos, el espesor es calculado como la distancia de la interfase en la que la densidad cambia desde un 10% al 50% del valor del cambio total entre los bultos; este espesor es conocido como *espesor interfacial “10-50”*. Este espesor es calculado por:

$$t_o = |z_{10} - z_{50}| \tag{5.7}$$

donde z_{10} y z_{50} son las posiciones correspondientes a las densidades con el 10% y 50% del valor de cambio entre las densidades del bulto respectivamente y t_o es el espesor interfacial intrínseco.

En la Tabla 5.5 se presenta los espesores obtenidos en este trabajo y los reportados en las referencias [10, 11].

Tabla 5.5 Espesores experimentales reportados por Mitrinovc et al. [10, 11] y obtenidos en la simulación de Cummings et al. [9]. Espesores interfaciales “10-50” obtenidos utilizando las reglas de mezclado vdW y MHP.

		$t_{exp}^{[10]}$ [Å]	$t_{sim}^{[9]}$ [Å]	t_0^{vdW} [Å]	t_0^{MHP} [Å]
n-Pentano	5	-	1.340	3.316	1.276
n-Hexano	6	3.51	1.548	3.532	1.223
n-Heptano	7	4.19	1.703	3.775	1.233
n-Octano	8	5.51	1.750	4.045	1.306
n-Nonano	9	4.5	1.880	4.343	1.442
n-Decano	10	4.61	1.991	4.667	1.642
n-Undecano	11	-	-	5.019	1.905
n-Dodecano	12	5.2	-	5.398	2.231
n-Tridecano	13	6.0	-	5.804	-
n-Tetradecano	14	-	-	6.238	3.072
n-Hexadecano	16	-	-	7.186	4.167

La figura 5.16 muestra que los espesores interfaciales calculados a partir de la regla de mezclado de vdW se acercan más a los datos experimentales que los calculados con la regla de mezclado MHP. Sin embargo, estos son muy similares a los reportados por Cummings et al. [9] determinados a través de simulación molecular.

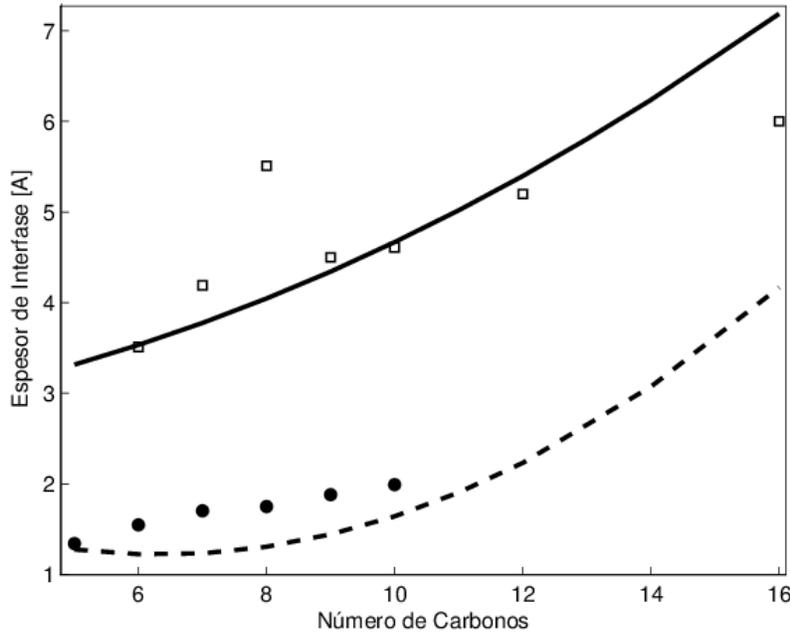


Figura 5.16 Espesor interfacial líquido-líquido de sistemas n-alcano-agua en función del número de carbonos de n-alcacos a 298.15 K. Cuadrados abiertos: Datos experimentales [10]; línea continua: espesor utilizando regla de mezclado vdW; círculos negros: Datos obtenidos en simulaciones moleculares [9]; línea discontinua: espesor utilizando regla de mezclado MHP.

Para ambos casos, el espesor interfacial crece monótonamente con respecto al tamaño de las cadenas del n-alcano. Ambas reglas producen pendientes similares a los datos experimentales. Cummings atribuye la desviación de los datos de simulación molecular con respecto a los experimentales, en parte, a la no consideración de las Ondas Térmicas Capilares[‡]. Tanto las simulaciones moleculares como la teoría gradiente no son capaces de representar este fenómeno experimental. La teoría gradiente con ambas reglas de mezclado produce resultados para los espesores de la interfaz del orden de magnitud de los observados.

[‡] Las Ondas Capilares Térmicas son oscilaciones de una interfase originadas por cambios térmicos. Estos se llevan a cabo a nivel molecular en el que sólo la contribución debida a la tensión superficial es relevante. La Teoría Ondulatoria Capilar describe cómo las fluctuaciones térmicas distorsionan una interfase [12].

Referencias del capítulo

- [1] A. Maczynski, B. Wisniewska-Gocłowska y M. Góral, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, nº 33, pp. 549-577, 2004.
- [2] A. Maczynski et Al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 34, No. 2-8, 2005
- [3] M.B. Oliveira, J.A.P. Coutinho y A.J. Queimada, *Fluid Phase Equilib.*, nº 258, pp. 58-66, 2007.
- [4] CDATA: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering; Department of Physical Chemistry. Institute for Chemical Technology., Prague, The Czech Republic. (distributed by FIZ Chemie GmbH, Berlin), 1991.
- [5] A.J. Queimada, C. Miqueu , I.M. Marrucho , G.M. Kontogeorgis y J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib*, nº 228-229, pp. 479-485, 2005.
- [6] A. Goebel y K.Lunkenheimer, *Langmuir*, nº 13, pp. 369-372, 1997.
- [7] M.H. Ghatee y H.Ghazipour, *Fluid Phase Equilib*, nº 377, pp. 76-81, 2014.
- [8] S. Zeppieri, J.Rodríguez y A.L. López Ramos, *J. Chem. Eng. Data*, nº 46, pp. 1086-1088, 2001.
- [9] J.L. Rivera, C.McCabe, P.T. Cummings, *Physical Review E* 67 (2003) 011603-1-11
- [10] D.M. Mitrinovic, A.M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang and M.L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 582 (2000)
- [11] D.M. Mitrinovic, Z. Zhang, S.M. Williams ,Z. Huang, and M.L. Schlossman, *J.Phys. Chem.* 103, 1779 (1999)
- [12] F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, Jr. *Phys. Rev. Lett.* 15, 621 (1965)

6. Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un método simple para el cálculo de tensiones interfaciales de superficies planas para los sistemas binarios agua-alcanos. Esta metodología, que procede de la teoría gradiente de interfases no homogéneas combinada con la ecuación de estado CTS, fue empleada con éxito ajustando un parámetro binario l_{12} .

Con un solo parámetro de interacción binaria k_{12} para las reglas de mezclado de vdW no fue posible representar el ELL ni las tensiones interfaciales de manera apropiada. Para el cálculo de tensiones interfaciales, la mejor representación se obtuvo al emplear el parámetro binario LL ajustado para mejor representación de la solubilidad del hidrocarburo en fase acuosa, en detrimento de la buena descripción de la fase oleosa.

Para mezclas de agua con n-alcanos, alcanos ramificados y aromáticos se observó una buena correlación con las tensiones interfaciales experimentales. Aun teniendo cierta desviación dependiendo la regla de mezclado utilizada, es posible reproducir el comportamiento de la curva de σ contra temperatura en intervalos alrededor de 50K. Esta correlación permite que la predicción de σ 's en este intervalo de temperatura sea posible con sólo un dato experimental.

El empleo de la aproximación de Amagat para las densidades locales implica en una reducción significativa del esfuerzo numérico, ya que, aun con reglas de mezclado más complejas, la resolución de las ecuaciones involucradas es mucho más rápida que la solución rigurosa con diferencias finitas. Como se ha mencionado en varios trabajos [1-4], resolver el sistema de ecuaciones diferenciales de Euler-Lagrange es un procedimiento lento que muchas veces no converge. Al reducir una variable dependiente todo este esfuerzo computacional se reduce en un grado de libertad.

Las reglas de mezclado de vdW y MHP permitieron una descripción más completa tanto de las solubilidades de las fases como de las tensiones interfaciales: la regla de vdW describe correctamente las tensiones a bajas temperaturas y la regla de mezclado de MHP las predice en un intervalo de mayor temperatura.

En relación a los perfiles de densidad y espesores de interfase, se obtuvo una descripción adecuada. La regla de mezclado de vdW predice resultados muy similares a los datos experimentales mientras la regla MHP produce resultados similares a los obtenidos por simulación molecular.

El paso siguiente a este trabajo es la extensión de la metodología para mezclas multicomponente, incorporando otros compuestos asociativos, tales como mezclas con alcoholes, glicoles, entre otros compuestos con actividad superficial.

Referencias del capítulo

- [1] Miqueu C., Mendibourne B., Gracia A., Lachaise J., *Fluid Phase Equilib.* 218 (2004) 189-203
- [2] Zuo Y.X., Stenby E.H., *J. Colloid Interface Sci.* 182 (1996) 126-132
- [3] Cornelisse P.M.W., *PhD Thesis Delft University of Technology*, Delft, The Netherlands, 1997
- [4] Schafer E., Horbach F., Enders S., *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 3003-3016

Apéndice A

Desarrollo de la expresión de σ para sistemas binarios y descripción de su solución.

Partiendo de la ecuación:

$$\sigma = \int_{\rho_n^\alpha}^{\rho_n^\beta} \left(2\Delta\omega \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} \kappa_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} \right)^{1/2} d\rho_n \quad (\text{A.1})$$

Para resolver esta igualdad, es conveniente poner como variable independiente a ρ_1 y transformar el sistema de ecuaciones diferenciales en una sola con $\rho_2(\rho_1)$.

Sea

$$f(\rho_1) = \frac{\partial \rho_2}{\partial \rho_1} \quad \rho'_i = \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \quad \rho''_i = \frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} \quad (\text{A.2})$$

Entonces

$$\begin{aligned} \rho'_2 &= f(\rho_1)\rho'_1 \\ \rho''_2 &= f'(\rho_1)\rho'_1 + f(\rho_1)\rho''_1 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Siendo las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\begin{aligned} c_{11} \frac{d^2 \rho_1}{dz^2} + c_{12} \frac{d^2 \rho_2}{dz^2} &= \frac{\partial}{\partial \rho_1} (a_o(\rho) - \rho_1 \mu_1(\rho^\alpha) - \rho_2 \mu_2(\rho^\alpha) + p^\alpha) \\ c_{21} \frac{d^2 \rho_1}{dz^2} + c_{22} \frac{d^2 \rho_2}{dz^2} &= \frac{\partial}{\partial \rho_2} (a_o(\rho) - \rho_1 \mu_1(\rho^\alpha) - \rho_2 \mu_2(\rho^\alpha) + p^\alpha) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Que pueden expresarse como:

$$\begin{aligned} c_{11}\rho''_1 + c_{12}\rho''_2 &= \Delta\mu_1 \\ c_{21}\rho''_1 + c_{22}\rho''_2 &= \Delta\mu_2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Multiplicando el sistema de ecuaciones por $\frac{d\rho_i}{dz} = \rho'_i$:

$$\begin{aligned} (c_{11}\rho''_1 + c_{12}\rho''_2)\rho'_1 &= \Delta\mu_1\rho'_1 \\ (c_{21}\rho''_1 + c_{22}\rho''_2)\rho'_2 &= \Delta\mu_2\rho'_2 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Pueden sumarse ambas ecuaciones, quedando:

$$c_{11}\rho_1''\rho_1' + c_{12}(\rho_2''\rho_1' + \rho_1''\rho_2') + c_{22}\rho_2''\rho_2' = \Delta\mu_1\rho_1' + \Delta\mu_2\rho_2' \quad (\text{A.7})$$

Si tenemos que:

$$\rho_i''\rho_i' = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} (\rho_i')^2 \quad \rho_i''\rho_j' = \rho_i'\rho_j'' - \frac{d}{dz} (\rho_i'\rho_j') \quad (\text{A.8})$$

Entonces la ecuación A.7 se convierte en:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dz} [c_{11}(\rho_1')^2 + 2c_{12}(\rho_1'\rho_2') + c_{22}(\rho_2')^2] = \frac{d}{dz} \Delta\omega \quad (\text{A.9})$$

Considerando que en el bulbo $\rho_i' = 0$ y $\Delta\omega = 0$:

$$\frac{1}{2} [c_{11}(\rho_1')^2 + 2c_{12}(\rho_1'\rho_2') + c_{22}(\rho_2')^2] = \Delta\omega \quad (\text{A.10})$$

Por otro lado, sea:

$$g = c_{11} + 2c_{12}f + c_{22}f^2 \quad f = \frac{\partial\rho_2}{\partial\rho_1} \quad (\text{A.11})$$

$$g' = 2f'(c_{12} + c_{22})$$

Entonces:

$$[c_{11} + 2c_{12}f + c_{22}f^2](\rho_1')^2 = 2\Delta\omega = g \cdot (\rho_1')^2 \quad (\text{A.12})$$

De aquí:

$$(\rho_1')^2 = \frac{2\Delta\omega}{g} \quad (\text{A.13})$$

Derivando con respecto a z:

$$\rho_1'' = \frac{\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 f}{g} - \frac{\Delta\omega}{g^2} g' \quad (\text{A.14})$$

Sustituyendo A.14 en A.6 se llega a:

$$\Delta\mu_1 = (c_{11} + c_{12}f) \left(\frac{\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 f}{g} - \frac{\Delta\omega}{g^2} g' \right) + c_{12}f' \frac{2\Delta\omega}{g} \quad (\text{A.15})$$

Multiplicando A.15 por g^2 , sustituyendo g y acomodando se tiene:

$$2\Delta\omega\rho_2 \left[c_{12}^2 - c_{11}c_{22} \right] + (c_{11} + 2c_{12}\rho_2' + c_{22}\rho_2'^2) \left[c_{11}\Delta\mu_2 - c_{12}\Delta\mu_1 + \rho_2'(c_{12}\Delta\mu_2 + c_{22}\Delta\mu_1) \right] = 0$$

$$\rho_2 \equiv \rho_2(\rho_1) \quad (\text{A.16})$$

Así, el problema puede transformarse en un sistema de $m-1$ ecuaciones finitas con $m-1$ incógnitas, quedando a resolver:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_n}{\partial \rho_2^i} = \Delta\omega \frac{\partial \rho_2}{\partial \rho_2^i} \left[c_{12}^2 - c_{11}c_{22} \right] + \{ 2(c_{12} + c_{22}\rho_2') \left[c_{11}\Delta\mu_2 - c_{12}\Delta\mu_1 + \rho_2'(c_{12}\Delta\mu_2 - c_{22}\Delta\mu_1) \right] \right. \\ \left. + (c_{11} + 2c_{12}\rho_2' + c_{22}\rho_2'^2)(c_{12}\Delta\mu_2 - c_{22}\Delta\mu_1) \right] \frac{\partial \rho_2'}{\partial \rho_2^i} \end{aligned}$$

Donde:

$$f = 2\Delta\omega\rho_2 \left[c_{12}^2 - c_{11}c_{22} \right] + (c_{11} + 2c_{12}\rho_2' + c_{22}\rho_2'^2) \left[c_{11}\Delta\mu_2 - c_{12}\Delta\mu_1 + \rho_2'(c_{12}\Delta\mu_2 - c_{22}\Delta\mu_1) \right]$$

Apéndice B

Desarrollo de la aproximación de Amagat en el marco de la Energía de Gibbs

En base a la teoría Gradiente, la densidad de energía de Helmholtz (F) una mezcla de dos componentes es:

$$F = \int_V F_o + (c_1 \nabla \rho_1^2 + c_2 \nabla \rho_2^2 + 2c_{12} \nabla \rho_1 \nabla \rho_2) dV \quad (\text{B.1})$$

Donde F_o es la densidad de energía de Helmholtz considerando el sistema homogéneo.

Ahora, suponiendo $V^E = 0$, podemos aplicar la Regla Amagat:

$$V = N_1 v_1^\circ + N_2 v_2^\circ \quad (\text{B.2})$$

$$dV = N_1 dv_1^\circ + v_1^\circ dN_1 + N_2 dv_2^\circ + v_2^\circ dN_2 = 0 \quad (\text{B.3})$$

Considerando a T y p constantes, no hay cambio en el volumen molar del componente, por lo tanto:

$$dV = v_1^\circ dN_1 + v_2^\circ dN_2 = 0 \quad (\text{B.4})$$

$$v_1^\circ dN_1 = -v_2^\circ dN_2 \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{dN_1}{dN_2} = -\frac{v_2^\circ}{v_1^\circ} \quad (\text{B.6})$$

Sabiendo que:

$$\begin{aligned} N_1 &= \rho_1 V \\ N_2 &= \rho_2 V \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Es posible sustituir B.7 en B.6:

$$\frac{d(\rho_1 V)}{d(\rho_2 V)} = -\frac{v_2^\circ}{v_1^\circ} \quad (\text{B.8})$$

Por lo que la ecuación queda:

$$d\rho_2 = -\frac{v_1^\circ}{v_2^\circ} d\rho_1 \quad (\text{B.9})$$

Incorporando esta igualdad a la energía de Helmholtz B.1:

$$F = \int_V \left\{ F_o + \left(c_1 \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + c_2 \left(\frac{d\rho_2}{dz} \right)^2 + 2c_{12} \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right) \left(\frac{d\rho_2}{dz} \right) \right) \right\} dV \quad (\text{B.10})$$

$$F = \int_V \left\{ F_o + \left[c_1 \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + c_2 \left(-\frac{v_1^\circ}{v_2^\circ} \frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + 2c_{12} \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right) \left(-\frac{v_1^\circ}{v_2^\circ} \frac{d\rho_1}{dz} \right) \right] \right\} dV \quad (\text{B.11})$$

$$F = \int_V \left\{ F_o + \left[c_1 + c_2 \left(\frac{v_1^\circ}{v_2^\circ} \right)^2 - 2c_{12} \left(\frac{v_1^\circ}{v_2^\circ} \right) \right] \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 \right\} dV \quad (\text{B.12})$$

Quedando:

$$F = \int_V \left[F_o + K \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.13})$$

$$K = c_1 + c_2 \left(\frac{v_1^\circ}{v_2^\circ} \right)^2 - 2c_{12} \left(\frac{v_1^\circ}{v_2^\circ} \right)$$

Diferenciando la definición de densidad:

$$\rho_1 = \frac{N_1}{V} \rightarrow d\rho_1 = V^{-1} dN_1 \quad (\text{B.14})$$

Sustituyendo B.14 en B.13:

$$F = \int_V \left[F_o + K \left(\frac{1}{V} \frac{dN_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.15})$$

$$F = \int_v \left[F_o + \frac{K}{V^2} \left(\frac{dN_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.16})$$

Cambiando el número de moles a fracción molar:

$$F = \int_v \left[F_o + \frac{KN^2}{V^2} \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.17})$$

$$F = \int_v \left[\frac{f_o}{V} + \frac{KN^2}{V^2} \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.18})$$

Donde f_o es la Energía de Helmholtz para sistemas homogéneos. Considerando ahora la definición de densidad de energía de Gibbs y de Helmholtz para sistemas homogéneos:

$$g_o = f_o + pV \quad (\text{B.19})$$

Siendo el cambio de la energía de Gibbs:

$$dG = dF + d(pV) \quad (\text{B.20})$$

Trabajando a presión y temperatura constante, además de considerar la Regla de Amagat, B.20 se convierte:

$$dG = dF \quad (\text{B.21})$$

Incorporando B.21 y B.19 en B.18:

$$G - pV = \int_v \left[\frac{(g_o - pV)}{V} + \frac{KN^2}{V^2} \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.22})$$

$$G - pV = \int_v \left[\frac{g_o V}{V^2} - p + \frac{KN^2}{V^2} \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.23})$$

$$G - pV = \int_V \left[G_o + \frac{KN^2}{V^2} \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \right] dV - \int_V p dV \quad (\text{B.24})$$

$$G = \int_V \left[G_o + \frac{KN^2}{V^2} \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.25})$$

Finalmente tenemos:

$$G = \int_V \left[G_o + \xi \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \right] dV \quad (\text{B.26})$$

Donde

$$\xi = \frac{KN^2}{V^2} \quad (\text{B.27})$$

Apéndice C

Desarrollo de la expresión para el cálculo del perfil de densidad.

Partiendo de la ecuación:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2 \quad (\text{C.1})$$

Es posible desarrollar la sumatoria para $n = 2$:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[c_{i1} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} + c_{i2} \frac{d\rho_2}{d\rho_n} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \right] \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2$$

Mantiene ρ_n para posteriormente generalizar esta ecuación. Siguiendo con el desarrollo:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \left[c_{11} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} + c_{21} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} \frac{d\rho_2}{d\rho_n} + c_{12} \frac{d\rho_2}{d\rho_n} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} + c_{22} \frac{d\rho_2}{d\rho_n} \frac{d\rho_2}{d\rho_n} \right] \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2$$

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \left[c_{11} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} + c_{21} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} + c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_n} + c_{22} \right] \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2 \quad (\text{C.2})$$

Por medio de la relación de la regla de Amagat tenemos:

$$\frac{d\rho_i}{d\rho_n} = - \frac{\rho_n^\circ}{\rho_i^\circ} \quad (\text{C.3})$$

Incorporando C.3 en C.2:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \left[c_{11} \frac{-\rho_n^\circ}{\rho_1^\circ} \frac{-\rho_n^\circ}{\rho_1^\circ} + c_{21} \frac{-\rho_n^\circ}{\rho_1^\circ} + c_{12} \frac{-\rho_n^\circ}{\rho_1^\circ} + c_{22} \right] \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2 \quad (\text{C.4})$$

Generalizando C.4

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} c_{ij} \frac{(\rho_n^\circ)^2}{\rho_i^\circ \rho_j^\circ} - c_{ni} \frac{\rho_n^\circ}{\rho_j^\circ} - c_{nj} \frac{\rho_n^\circ}{\rho_i^\circ} + c_{ij} \right] \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2 \quad (\text{C.5})$$

Introduciendo la variable κ_{ij} :

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} \kappa_{ij} \right] \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2 \quad (\text{C.6})$$

Donde

$$\kappa_{ij} = c_{mi} \frac{(\rho_n^\circ)^2}{\rho_i^\circ \rho_j^\circ} - c_{ni} \frac{\rho_n^\circ}{\rho_j^\circ} - c_{nj} \frac{\rho_n^\circ}{\rho_i^\circ} + c_{ij}$$

Para $n = 2$:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \kappa_{11} \left(\frac{d\rho_2}{dz} \right)^2 \tag{C.7}$$

Siendo

$$\kappa_{11} = c_{22} \frac{(\rho_2^\circ)^2}{(\rho_1^\circ)^2} - 2c_{21} \frac{\rho_2^\circ}{\rho_1^\circ} + c_{11}$$

Resolviendo ahora la ecuación C.7:

$$\frac{d\rho_2}{dz} = \sqrt{\frac{2\Delta\omega}{\kappa_{11}}}$$

$$dz = \sqrt{\frac{\kappa_{11}}{2\Delta\omega}} d\rho_2$$

$$\int_{z_o}^z dz = \int_{\rho_o}^{\rho} \sqrt{\frac{\kappa_{11}}{2\Delta\omega}} d\rho_2 \quad :$$

$$z - z_o = \int_{\rho_o}^{\rho} \sqrt{\frac{\kappa_{11}}{2\Delta\omega}} d\rho_2 \tag{C.8}$$

Tomando z_o como el punto de referencia 0, la ecuación C.8 queda:

$$z = \int_{\rho_o}^{\rho} \sqrt{\frac{\kappa_{11}}{2\Delta\omega}} d\rho_2 \tag{C.9}$$

Apéndice D

Desarrollo de las expresiones de fugacidades con la ecuación de estado CTS

La expresión para el cálculo de la presión de la CTS está dada por:

$$P = P_{SRK} + P_{as} \quad (D.1)$$

Siendo la expresión para la contribución de SRK:

$$P_{SRK} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (D.2)$$

Y para la parte de asociación para mezclas binarias:

$$P_{as} = -\frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v + x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{11} f_{11}} + x_2 \frac{x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}}{v + x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (D.3)$$

En el caso en el que sólo una mezcla se asocia se tiene:

$$P_{as} = -\frac{RT}{v} \frac{x_1^2 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} \quad (D.4)$$

Donde:

$$f_{as} = e^{-E_{as}/RT} - 1 \quad (D.5)$$

Por lo que la ecuación D.1 queda:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - \frac{RT}{v} \frac{x_1^2 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} \quad (D.6)$$

Incorporando el factor de compresibilidad $z = pv/RT$ la ecuación D.6 resulta:

$$z^4 + (x_1 C - 1)z^3 + [x_1 C(x_1 - 1) + A - B(B + 1)]z^2 + [A(x_1 C - B) - x_1 BC(B + 1)]z - x_1 BC(A + x_1 B) = 0 \quad (D.7)$$

donde

$$A = \frac{a(T)p}{(RT)^2} \quad B = \frac{bp}{RT} \quad C = \frac{v_{as} f_{as} P}{RT} \quad (D.8)$$

Siendo la ecuación D.7 la que se deberá resolver para determinar el factor de compresibilidad de la fase de interés.

Por otro lado, el potencial químico y el coeficiente de fugacidad se relacionan por:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^{id}(T, p, \mathbf{x}) + RT \ln \hat{\Phi}_i(T, p, \mathbf{x}) \quad (D.9)$$

Donde el superíndice *id* hace referencia al gas ideal.

Considerando que $\hat{\mu}_i^{id}(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^{id}(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z$ con p y v siendo la presión y el volumen molar del sistema, entonces la ecuación queda:

$$\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^{id}(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z + RT \ln \hat{\Phi}_i(T, p, \mathbf{x}) \quad (D.10)$$

Despejando el coeficiente de fugacidad se tiene:

$$\ln \hat{\Phi}_i(T, v, \mathbf{x}) = \left(\frac{\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^{id}(T, v, \mathbf{x})}{RT} \right) - \ln z \quad (D.11)$$

Teniendo esta expresión general para el coeficiente de fugacidad, es conveniente determinar cómo puede ser calculado este coeficiente para cada una de las contribuciones.

Para la contribución no específica (SRK), Φ puede ser calculado por:

$$RT \ln \hat{\Phi}_i^{SRK}(T, p, \mathbf{x}) = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_j} \right] dv - RT \ln z \quad (D.12)$$

Entonces:

$$\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^{id} = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,v,N_j} \right] dv \quad (D.13)$$

El segundo término de la integral para la ecuación de SRK puede ser sustituido y resuelto como:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^{id} &= RT \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} \right] dv - RTb \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v-b)^2} + a_1' \int_{\infty}^v \frac{dv}{v(v-b)} - ab_1' \int_{\infty}^v \frac{dv}{v(v-b)^2} \\ &= RT \ln \frac{v}{v-b} + RT \frac{b_1'}{v-b} + \frac{a_1'}{b} \ln \frac{v}{v+b} + \frac{a_1'}{b} \ln \frac{v}{v+b} - \frac{ab_1'}{(v+b)} - \frac{ab_1'}{b^2} \ln \frac{v}{v+b} \\ &= RT \frac{b_1'}{v-b} + RT \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a}{b} \left(\frac{a_1'}{a} - \frac{b_1'}{b} \right) \ln \frac{v}{v+b} - \frac{ab_1'}{(v+b)} \end{aligned} \quad (D.14)$$

Teniendo ahora el coeficiente de fugacidad para la CTS como:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, v, \mathbf{x}) &= \left(\frac{\hat{\mu}_i^{CTS}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^{id}(T, v, \mathbf{x})}{RT} \right) - \ln z \\ &= \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) + \hat{\mu}_i^{as}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^{id}(T, v, \mathbf{x})}{RT} - \ln z \\ &= \left(\frac{\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^{id}(T, v, \mathbf{x})}{RT} \right) + \frac{\hat{\mu}_i^{as}(T, v, \mathbf{x})}{RT} + \ln z \end{aligned} \quad (D.15)$$

De manera similar que el desarrollo D.14, la contribución de asociación en donde una sustancia 1 es capaz de asociarse resulta:

$$\hat{\mu}_i^{as} = RT \ln \frac{v}{v + x_1 v_{as} f_{as}} - RT \frac{x_1 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} \quad (D.16)$$

Por lo que incorporándola a D.15 la ecuación queda:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, v, \mathbf{x}) &= \frac{b_1'}{v-b} + \ln \frac{v}{v-b} + \frac{1}{RT} \frac{a}{b} \left(\frac{a_1'}{a} - \frac{b_1'}{b} \right) \ln \frac{v}{v+b} \\ &\quad - \frac{1}{RT} \frac{ab_1'}{(v+b)} + \ln \frac{v}{v + x_1 v_{as} f_{as}} - \frac{x_1 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} - \ln z \end{aligned} \quad (D.17)$$

Poniendo D.17 en función de z , la ecuación será:

$$\ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B_1'}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A_1'}{A} - \frac{B_1'}{B} \right) \ln \frac{z}{z+b} - \frac{AB_1'}{B(z+B)} + \ln \frac{v}{z+x_1 C_{i1}} - \frac{x_1 C_{i1}}{v+x_1 C_{i1}} - \ln z \quad (\text{D.18})$$

Donde:

$$A_1' = \frac{a_1' p}{(RT)^2} \quad B_1' = \frac{b_1' p}{RT} \quad C_{ii} = \begin{cases} C & \text{si } i = 1 \\ 0 & \text{si } i = 2 \end{cases} \quad (\text{D.19})$$

Así que finalmente se obtiene:

$$\ln \hat{\Phi}_1^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B_1'}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A_1'}{A} - \frac{B_1'}{B} \right) \ln \frac{z}{z+b} - \frac{AB_1'}{B(z+B)} + \ln \frac{v}{z+x_1 C} - \frac{x_1 C}{v+x_1 C} - \ln z \quad (\text{D.20})$$

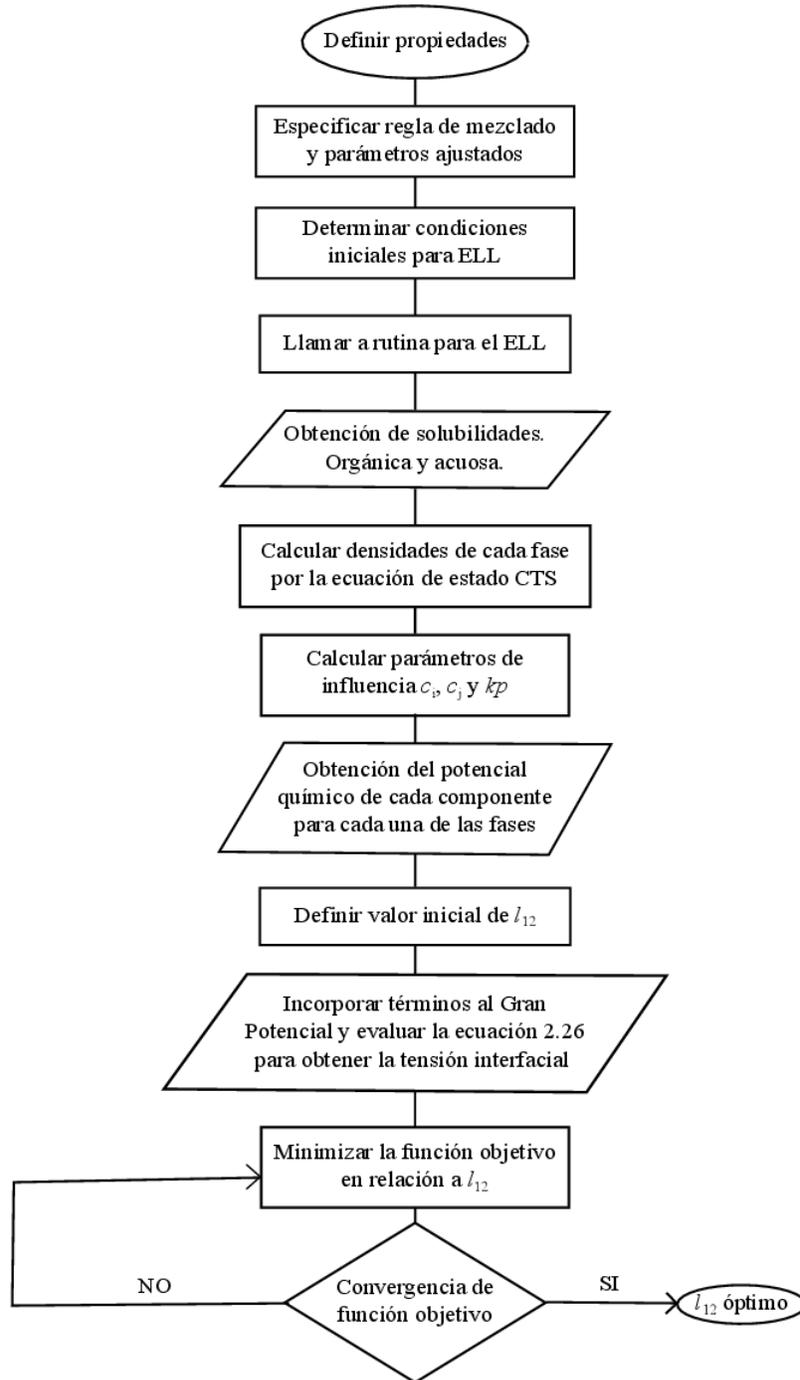
$$\ln \hat{\Phi}_2^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B_1'}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A_1'}{A} - \frac{B_1'}{B} \right) \ln \frac{z}{z+b} - \frac{AB_1'}{B(z+B)} - \ln z \quad (\text{D.21})$$

Que son las expresiones empleadas para el cálculo del ELL de este trabajo.

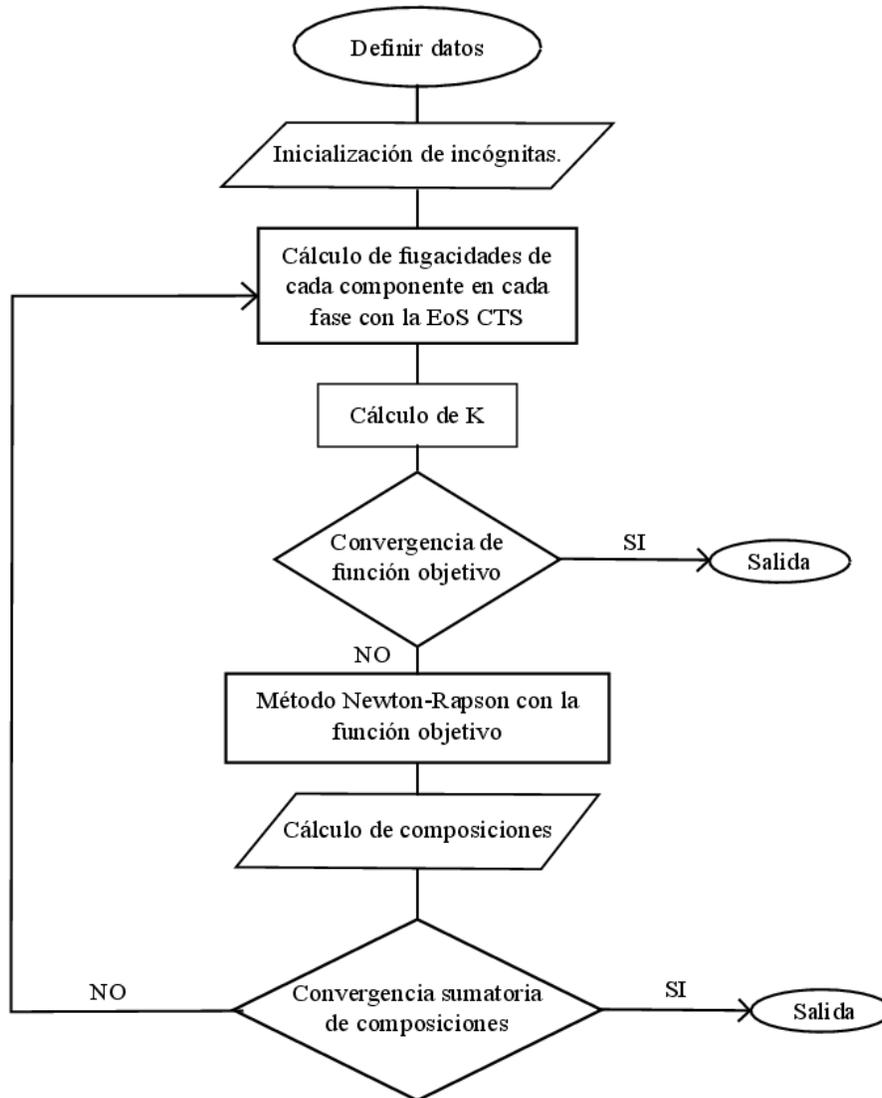
Apéndice E

Diagramas de cálculo para tensiones interfaciales y equilibrio líquido-líquido.

E.1 Diagrama Tensiones superficiales



E.2 Diagrama Equilibrio Líquido-Líquido



Apéndice F

Programa en MathCAD para el cálculo de tensiones interfaciales.

Compuesto = Agua - Hexano

1. Unidades

$$\text{bar} \equiv 100000\text{Pa} \quad R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \cdot \text{m}^3 \quad \text{mN} \equiv 10^{-3}\text{N}$$

2. Parámetros CTS y Propiedades del Agua

$$T_{c1} \equiv 647.25\text{K} \quad T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$
$$a_{01} \equiv 0.3027\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b_1 \equiv 1.47 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad c_{11} \equiv 0.5628$$
$$v_{11} \equiv 1.422 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad \varepsilon_1 \equiv 2062\text{K} \quad f_{11}(T) \equiv v_{11} \cdot \left(e^{\frac{\varepsilon_1}{T}} - 1 \right)$$

$$a_1(T) \equiv a_{01} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

3. Parámetros CTS y Propiedades del Hidrocarburo

Hexano

$$T_{c2} \equiv 507.6\text{K} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$
$$a_{02} \equiv 2.3396 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b_2 \equiv 10.802 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad c_{12} \equiv 0.86862$$

$$a_2(T) \equiv a_{02} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

4. Reglas de Combinación y Mezclado

$$\alpha \equiv 10 \quad \tau \equiv 182.02243 \quad n \equiv -0.7252 \quad k_{12} \equiv 0.27693$$

$$a_{12}(T) \equiv \left(a_1(T) \cdot a_2(T) \right)^{0.5} \cdot (1 - k_{12})$$

$$f(T, x_1) \equiv 1 + \tau \cdot \left(\frac{T}{1\text{K}} \right)^n \cdot (1 - x_1) \cdot \exp\left[(-\alpha) \cdot (1 - x_1)\right]$$

$$fp(T, x_1) \equiv \tau \cdot \left(\frac{T}{1\text{K}} \right)^n \cdot \left[1 - \alpha \cdot (1 - x_1) \right] \cdot \exp\left[(-\alpha)(1 - x_1)\right]$$

$$a(T, x_1) \equiv x_1^2 \cdot a_1(T) \cdot f(T, x_1) + (1 - x_1)^2 \cdot a_2(T) + 2 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot a_{12}(T) \quad b(x_1) \equiv x_1 \cdot b_1 + (1 - x_1) \cdot b_2$$

$$ap_1(T, x_1) \equiv x_1 \cdot a_1(T) \cdot [2f(T, x_1) - x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot fp(T, x_1)] + 2(1 - x_1) \cdot a_{12}(T)$$

$$ap_2(T, x_1) \equiv 2 \cdot [(1 - x_1) \cdot a_2(T) + x_1 \cdot a_{12}(T)] + x_1^3 \cdot a_1(T) \cdot fp(T, x_1)$$

$$bp_1 \equiv b_1$$

$$bp_2 \equiv b_2$$

$$A(T, p, x_1) \equiv \frac{p \cdot a(T, x_1)}{R^2 \cdot T^2}$$

$$B(T, p, x_1) \equiv \frac{p \cdot b(x_1)}{R \cdot T}$$

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

$$Ap_1(T, p, x_1) \equiv \frac{p \cdot ap_1(T, x_1)}{R^2 \cdot T^2}$$

$$Bp_1(T, p) \equiv \frac{p \cdot bp_1}{R \cdot T}$$

$$Ap_2(T, p, x_1) \equiv \frac{p \cdot ap_2(T, x_1)}{R^2 \cdot T^2}$$

$$Bp_2(T, p) \equiv \frac{p \cdot bp_2}{R \cdot T}$$

5. Cálculo del Factor de Compresibilidad

$$z(T, p, x_1) \equiv \left[\begin{array}{c} -x_1 \cdot B(T, p, x_1) \cdot C(T, p) \cdot (A(T, p, x_1) + x_1 \cdot B(T, p, x_1)) \\ A(T, p, x_1) \cdot (-B(T, p, x_1) + x_1 \cdot C(T, p)) - x_1 \cdot B(T, p, x_1) \cdot C(T, p) \cdot (B(T, p, x_1) + 1) \\ x_1 \cdot C(T, p) (x_1 - 1) + A(T, p, x_1) - B(T, p, x_1) (B(T, p, x_1) + 1) \\ x_1 \cdot C(T, p) - 1 \\ 1 \end{array} \right]$$

$$z_L(T, p, x_1) \equiv \text{polyroots}(z(T, p, x_1))_2 \quad v_L(T, p, x_1) \equiv z_L(T, p, x_1) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad \rho_L(T, p, x_1) \equiv \frac{1}{v_L(T, p, x_1)}$$

$$z_V(T, p, x_1) \equiv \text{polyroots}(z(T, p, x_1))_4 \quad v_V(T, p, x_1) \equiv z_V(T, p, x_1) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad \rho_V(T, p, x_1) \equiv \frac{1}{v_V(T, p, x_1)}$$

6. Cálculo de Fugacidades

7. Constantes de Fugacidades

$$\Phi_{11}(T, p, x_1) \equiv \exp \left[\frac{Bp_1(T, p)}{z_L(T, p, x_1) - B(T, p, x_1)} + \ln \left(\frac{z_L(T, p, x_1)}{z_L(T, p, x_1) - B(T, p, x_1)} \right) + \frac{A(T, p, x_1)}{B(T, p, x_1)} \left(\frac{Ap_1(T, p, x_1)}{A(T, p, x_1)} - \frac{Bp_1(T, p)}{B(T, p, x_1)} \right) \cdot \ln \left(\frac{z_L(T, p, x_1)}{z_L(T, p, x_1) + B(T, p, x_1)} \right) - \frac{A(T, p, x_1) \cdot Bp_1(T, p)}{B(T, p, x_1) \cdot (z_L(T, p, x_1) + B(T, p, x_1))} + \ln \left(\frac{z_L(T, p, x_1)}{z_L(T, p, x_1) + x_1 \cdot C(T, p)} \right) - \frac{x_1 \cdot C(T, p)}{z_L(T, p, x_1) + x_1 \cdot C(T, p)} - \ln(z_L(T, p, x_1)) \right]$$

$$\Phi_{21}(T, p, x_1) \equiv \exp \left[\frac{Bp_2(T, p)}{z_L(T, p, x_1) - B(T, p, x_1)} + \ln \left(\frac{z_L(T, p, x_1)}{z_L(T, p, x_1) - B(T, p, x_1)} \right) + \frac{A(T, p, x_1)}{B(T, p, x_1)} \left(\frac{Ap_2(T, p, x_1)}{A(T, p, x_1)} - \frac{Bp_2(T, p)}{B(T, p, x_1)} \right) \cdot \ln \left(\frac{z_L(T, p, x_1)}{z_L(T, p, x_1) + B(T, p, x_1)} \right) - \frac{A(T, p, x_1) \cdot Bp_2(T, p)}{B(T, p, x_1) \cdot (z_L(T, p, x_1) + B(T, p, x_1))} - \ln(z_L(T, p, x_1)) \right]$$

$$K_{1LL}(T,p,x_1,y_1) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T,p,x_1)}{\Phi_{1L}(T,p,y_1)}$$

$$K_{2LL}(T,p,x_1,y_1) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T,p,x_1)}{\Phi_{2L}(T,p,y_1)}$$

8. Programación del Equilibrio Líquido-Líquido

```

LLV1(T,p,z,x2,y1) ≡
  x1 ← 1 - x2
  w1 ← y1
  x2 ← 1 - x1
  w2 ← 1 - w1
  kk1 ← K1LL(T,p,x1,w1)
  kk2 ← K2LL(T,p,x1,w1)
  k1 ← kk1 - 1
  k2 ← kk2 - 1
  a ← 1 - z
  a ←  $\frac{-a}{k1} + \frac{a-1}{k2}$ 
  a0 ← a
  it ← 0
  kac ← 0
  a ← if(a < 0, 0, if(a > 1, 1, a))
  while it < 1000000
    it ← it + 1
    aa ← a0
    a0 ← a
    an ← a
    for m ∈ 1..10000
      ff ←  $\frac{z \cdot k1}{a \cdot k1 + 1} + \frac{(1-z) \cdot k2}{a \cdot k2 + 1}$ 
      df ←  $-z \cdot \left(\frac{k1}{a \cdot k1 + 1}\right)^2 - (1-z) \cdot \left(\frac{k2}{a \cdot k2 + 1}\right)^2$ 
      break if |ff| < 10-6
      da ←  $\frac{ff}{df}$ 
      an ← a - da
      an ← if  $\left[ an \geq \frac{-1}{k1}, a + \frac{\left(\frac{1}{k1} + a\right)}{2} \right], \text{if} \left[ an \leq \frac{-1}{k2}, a + \frac{\left(\frac{1}{k2} + a\right)}{2} \right], an$ 
    a ← an
  
```

$$\begin{aligned}
x1 &\leftarrow \frac{z}{a \cdot k1 + 1} \\
x2 &\leftarrow \frac{1 - z}{a \cdot k2 + 1} \\
w1 &\leftarrow kk1 \cdot x1 \\
w2 &\leftarrow kk2 \cdot x2 \\
sx &\leftarrow x1 + x2 \\
sw &\leftarrow w1 + w2 \\
x1 &\leftarrow \frac{x1}{sx} \\
x2 &\leftarrow \frac{x2}{sx} \\
w1 &\leftarrow \frac{w1}{sw} \\
w2 &\leftarrow \frac{w2}{sw} \\
s1 &\leftarrow ss \\
ss &\leftarrow 0 \\
kk1 &\leftarrow K_{1LL}(T, p, x1, w1) \\
kk2 &\leftarrow K_{2LL}(T, p, x1, w1) \\
k1 &\leftarrow kk1 - 1 \\
k2 &\leftarrow kk2 - 1 \\
fix1 &\leftarrow \Phi_{1L}(T, p, x1) \\
fiw1 &\leftarrow \Phi_{1L}(T, p, w1) \\
fix2 &\leftarrow \Phi_{2L}(T, p, x1) \\
fiw2 &\leftarrow \Phi_{2L}(T, p, w1) \\
ss &\leftarrow |fix1 \cdot x1 - fiw1 \cdot w1| + |fix2 \cdot x2 - fiw2 \cdot w2| \\
&\text{break if } ss \leq 10^{-6} \\
&\begin{pmatrix} x2 \\ w1 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

9. Ajuste de Parámetro de Interacción Binaria

Fase Orgánica

Fase Acuosa

$$\begin{array}{l}
 y_{e1} := \begin{pmatrix} 4.83 \times 10^{-4} \\ 5.10 \times 10^{-4} \\ 8.56 \times 10^{-4} \\ 1.17 \times 10^{-3} \\ 6.70 \times 10^{-3} \\ 1.00 \times 10^{-2} \\ 1.51 \times 10^{-2} \end{pmatrix} \\
 Te2 := \begin{pmatrix} 293.2 \\ 298.2 \\ 303.2 \\ 313.2 \\ 328.9 \\ 342.9 \\ 372.3 \end{pmatrix} \text{ K} \\
 Te1 := \begin{pmatrix} 293.2 \\ 298.2 \\ 303.2 \\ 313.2 \\ 354.8 \\ 366.5 \\ 379.3 \end{pmatrix} \text{ K} \\
 x_{e2} := \begin{pmatrix} 2.15 \times 10^{-6} \\ 2.5 \times 10^{-6} \\ 2.09 \times 10^{-6} \\ 2.11 \times 10^{-6} \\ 2.11 \times 10^{-6} \\ 2.76 \times 10^{-6} \\ 3.18 \times 10^{-6} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

10. Gráfica de solubilidades.

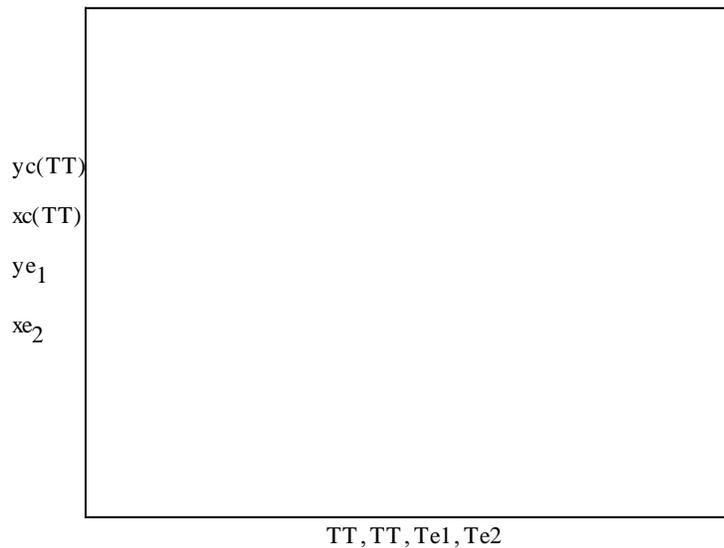
$$vs1 := \text{regress}\left(\frac{Te1}{K}, ye1, 3\right)$$

$$vs2 := \text{regress}\left(\frac{Te2}{K}, xe2, 3\right)$$

$$TT := 275K, 280K.. 380K$$

$$yc(T) := \text{LLV1}\left(T, 1\text{bar}, 0.99, \text{interp}\left(vs2, \frac{Te2}{K}, xe2, \frac{T}{K}\right), \text{interp}\left(vs1, \frac{Te1}{K}, ye1, \frac{T}{K}\right)\right)_2$$

$$xc(T) := \text{LLV1}\left(T, 1\text{bar}, 0.99, \text{interp}\left(vs2, \frac{Te2}{K}, xe2, \frac{T}{K}\right), \text{interp}\left(vs1, \frac{Te1}{K}, ye1, \frac{T}{K}\right)\right)_1$$



11. Potenciales Químicos y Presión

$$\mu_{s1}(T, \rho, x_1) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow \frac{1}{\rho} \\ \ln\left(\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{11}(T)}\right) - \frac{x_1 \cdot f_{11}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T)} \end{array} \right.$$

$$\mu_{s2}(T, \rho, x_1) \equiv 0.$$

$$\mu_{rk1}(T, \rho, x_1) \equiv \left\{ \begin{array}{l} v \leftarrow \frac{1}{\rho} \\ bm \leftarrow b(x_1) \\ am \leftarrow a(T, x_1) \\ db \leftarrow bp_1 \\ da \leftarrow ap_1(T, x_1) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{am}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(\frac{da}{am} - \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{array} \right.$$

$$\mu_{rk2}(T, \rho, x_1) \equiv \left\{ \begin{array}{l} v \leftarrow \frac{1}{\rho} \\ bm \leftarrow b(x_1) \\ am \leftarrow a(T, x_1) \\ db \leftarrow bp_2 \\ da \leftarrow ap_2(T, x_1) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{am}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(\frac{da}{am} - \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{array} \right.$$

$$\mu_{r1}(T, \rho, x_1) \equiv R \cdot T \cdot (\mu_{rk1}(T, \rho, x_1) + \mu_{s1}(T, \rho, x_1)) \quad \mu_{r2}(T, \rho, x_1) \equiv R \cdot T \cdot (\mu_{rk2}(T, \rho, x_1) + \mu_{s2}(T, \rho, x_1))$$

12. Ecuación para presión CTS

$$p_{cts}(T, v, x_1) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b(x_1)} - \frac{a(T, x_1)}{v \cdot (v + b(x_1))} - \frac{R \cdot T \cdot x_1^2 \cdot f_{11}(T)}{v \cdot (v + x_1 \cdot f_{11}(T))}$$

13. Gran Potencial

$$\Delta \omega(T, p_B, \rho) := \left\{ \begin{array}{l} c \leftarrow \text{LLV1}\left(T, p_B, 0.99, \text{interp}\left(v_{s2}, \frac{T_{e2}}{K}, x_{e2}, \frac{T}{K}\right), \text{interp}\left(v_{s1}, \frac{T_{e1}}{K}, y_{e1}, \frac{T}{K}\right)\right) \\ x_B \leftarrow 1 - c_1 \\ w_B \leftarrow c_2 \\ p_B \leftarrow \left[\begin{array}{l} x_B \cdot p_L(T, p_B, x_B) \\ (1 - x_B) \cdot p_L(T, p_B, x_B) \end{array} \right] \end{array} \right.$$

$$\left[\begin{array}{l} d\mu_1 \leftarrow \mu_{r1} \left(T, \rho_1 + \rho_2, \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \right) - \mu_{r1} \left[T, (\rho_{B1} + \rho_{B2}), x_B \right] + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{\rho_1}{x_B \cdot (\rho_{B1} + \rho_{B2})} \right] \\ d\mu_2 \leftarrow \mu_{r2} \left(T, \rho_1 + \rho_2, \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \right) - \mu_{r2} \left[T, (\rho_{B1} + \rho_{B2}), x_B \right] + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{\rho_2}{(1 - x_B) \cdot (\rho_{B1} + \rho_{B2})} \right] \\ -pcts \left(T, \frac{1}{\rho_1 + \rho_2}, \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \right) + \rho_1 \cdot d\mu_1 + \rho_2 \cdot d\mu_2 + p_B \end{array} \right]$$

14. Aproximación de Amagat

$$\rho_2(T, p_B, \rho_1) \equiv \rho_L(T, p_B, 0) - \frac{\rho_L(T, p_B, 0)}{\rho_L(T, p_B, 1)} \cdot \rho_1$$

15. Tensión Interfacial

$$\sigma(T, p_B, \kappa p) := \left[\begin{array}{l} c \leftarrow \text{LLVI} \left(T, p_B, 0.99, \text{interp} \left(vs2, \frac{Te2}{K}, xe2, \frac{T}{K} \right), \text{interp} \left(vs1, \frac{Te1}{K}, ye1, \frac{T}{K} \right) \right) \\ x_B \leftarrow 1 - c_1 \\ w_B \leftarrow c_2 \\ \rho_{L1} \leftarrow x_B \rho_L(T, p_B, x_B) \\ \rho_{L2} \leftarrow w_B \rho_L(T, p_B, w_B) \\ \int_{\rho_{L2}}^{\rho_{L1}} \left[2 \cdot \Delta \omega \left[T, p_B, \left(\frac{\rho_1}{\rho_2(T, p_B, \rho_1)} \right) \right] \cdot \kappa p \right]^{0.5} d\rho_1 \end{array} \right]$$

16. Parámetros de Influencia de Sustancias Puras

$$Csh \equiv \begin{pmatrix} 0.6969 \\ -0.280 \\ -0.0310 \end{pmatrix} \cdot 10^{-16} \text{mol}^3 \quad Csa \equiv \begin{pmatrix} 3.1697 \\ 1.9445 \\ -0.3120 \end{pmatrix} \cdot 10^{-16} \text{mol}^3$$

$$cia(T) \equiv a_1(T) \cdot b_1^{\frac{2}{3}} \cdot \left[Csa_1 + Csa_2 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c1}} \right) + Csa_3 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c1}} \right)^2 \right]$$

$$cih(T) \equiv a_2(T) \cdot b_2^{\frac{2}{3}} \cdot \left[Csh_1 + Csh_2 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c1}} \right) + Csh_3 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{c1}} \right)^2 \right]$$

17. Regla de Combinación para el Parámetro de Influencia

$$c_{12}(T, l_{12}) \equiv (c_{ia}(T) \cdot c_{ih}(T))^{0.5} \cdot (1 - l_{12})$$

18. Parámetro de Influencia Binario

$$\kappa_P(T, p_B, l_{12}) \equiv c_{ih}(T) \cdot \left(\frac{\rho_L(T, p_B, 0)}{\rho_L(T, p_B, 1)} \right)^2 - 2 \cdot c_{12}(T, l_{12}) \cdot \left(\frac{\rho_L(T, p_B, 0)}{\rho_L(T, p_B, 1)} \right) + c_{ia}(T)$$

19. Datos Experimentales de Tensiones Interfaciales

Te ≡	283.15 288.15 293.15 293.15 298.15 298.15 298.15 300.65 300.65 302.15 303.15 303.15 305.65 305.65 308.15 308.15 310.65 310.65 313.15 315.65 318.15 322.15 323.15 333.15 343.15	K		σe ≡	51.43 51.11 50.8 50.8 50.38 50.41 50 50.11 50.16 49.7 49.96 49.92 49.7 49.74 49.44 49.49 49.18 49.24 48.92 48.5 48.52 47.9 48.13 47 46.2	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
------	--	---	--	------	--	------------------------------

19.1 Funciones Error y Determinación de Parámetros Binarios

$$\text{err}(k) := \frac{1}{\text{rows}(\text{Te})} \left(\sum_{i=8}^9 \left| \sigma_{e_i} - \sigma(\text{Te}_i, 1\text{bar}, \kappa_P(\text{Te}_i, 1\text{bar}, k)) \right| \right)$$

19.2 Estimados Iniciales y Errores

$$l_{12} := -0.907 \quad kk := l_{12} \quad \text{err}(kk) = \frac{mN}{m}$$

19.3 Minimización de Errores

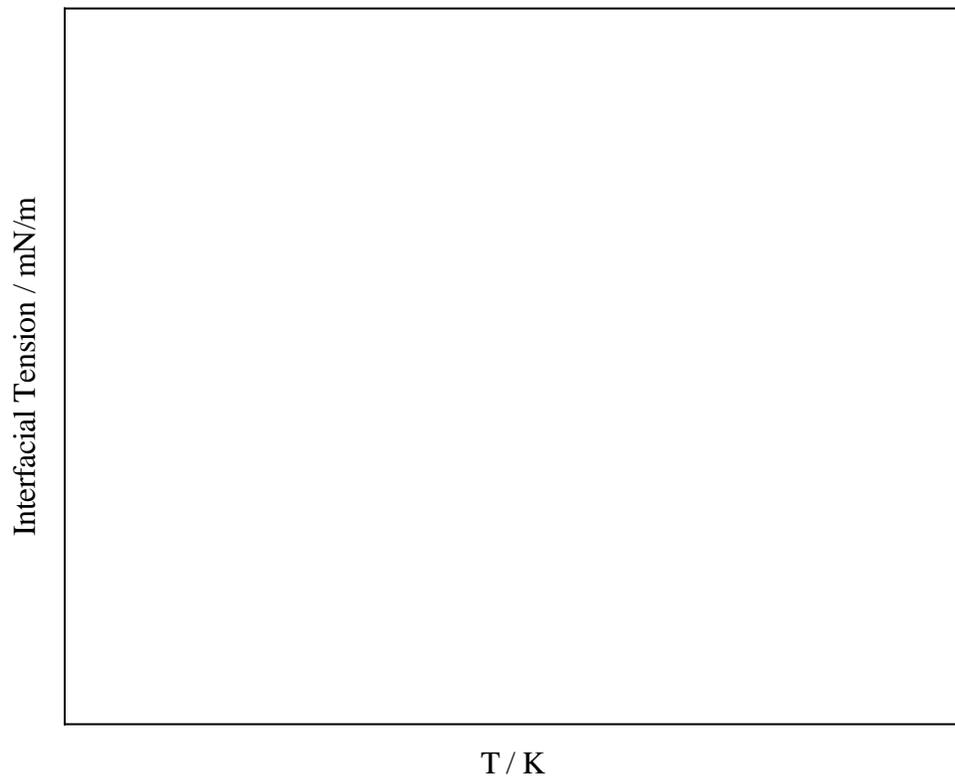
$$kk := \text{Minimize}(\text{err}, kk) \quad \text{err}(kk) = \frac{mN}{m}$$

19.4 Parámetros Óptimos

$$kk = \frac{mN}{m} \quad l_{12} := kk \quad l_{12} = \frac{mN}{m}$$

20. Gráfica de Tensiones Interfaciales

$$T := 280K, 285K .. 350K \quad p := 1\text{bar}$$



21. Perfil de Densidad

$$p_B := 1\text{bar} \quad T_p := 298.15K$$

$$c := \text{LLVI}(T_p, p_B, 0.9, 9.5487 \times 10^{-5}, 0.2) \quad x_B := 1 - c_1 \quad w_B := c_2$$

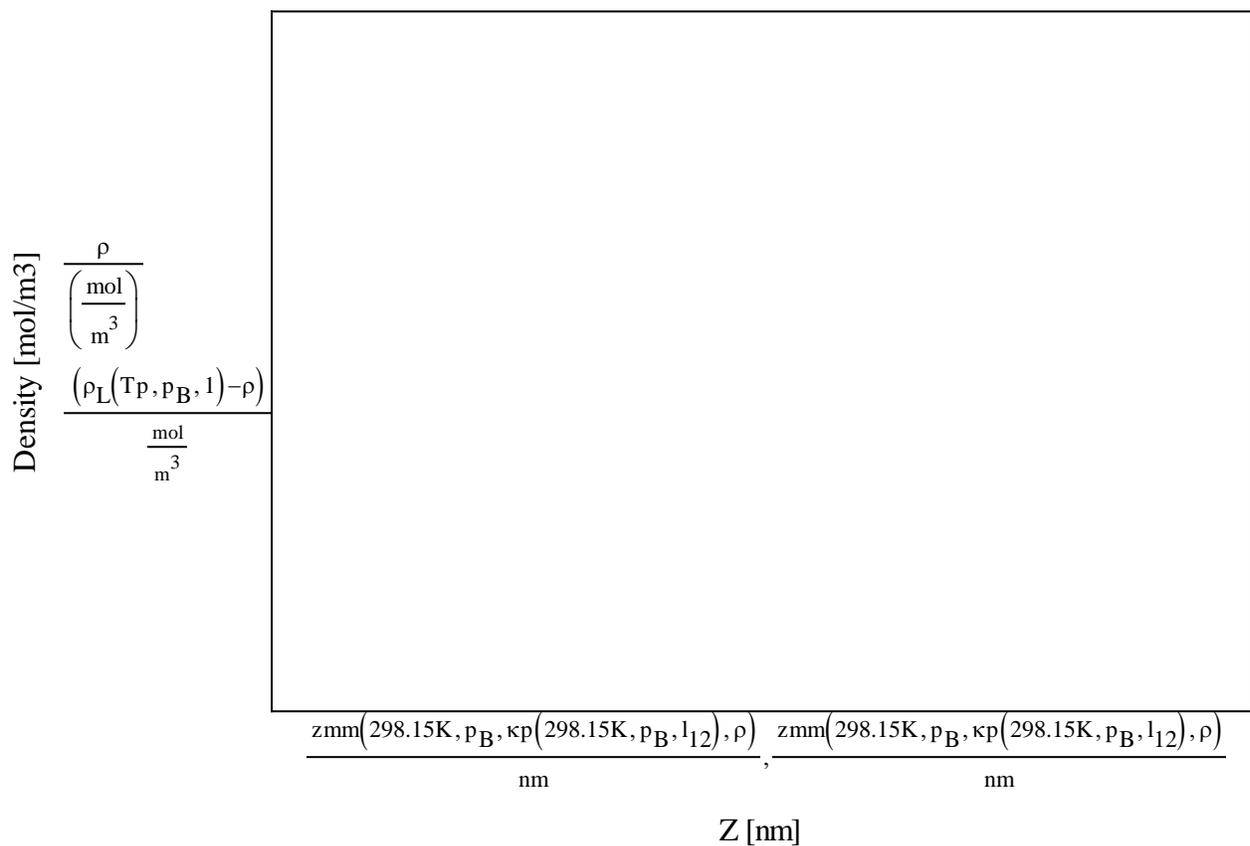
$$\rho_{L1} := x_B \rho_L(T_p, p_B, x_B) \quad \rho_{L2} := w_B \rho_L(T_p, p_B, w_B) \quad \rho_{L2} = \frac{mN}{m}$$

$$\rho_{L0} := \frac{\rho_{L1} - \rho_{L2}}{60}$$

$$z_{mm}(T_p, p_B, \kappa p, \rho) \equiv \left[\int_{4.7 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}^{\rho} \left[\frac{\kappa p}{2 \cdot \Delta \omega \left[T_p, p_B, \left(\begin{array}{c} \rho_1 \\ \rho_2(T_p, p_B, \rho_1) \end{array} \right) \right]} \right]^{0.5} \rho_1 \right]$$

21.1 Perfil Densidad de Interfase (Gráfica)

$$\rho := \rho_{L2} \cdot \rho_{L2} + \rho_{L0} \cdot \rho_{L1}$$



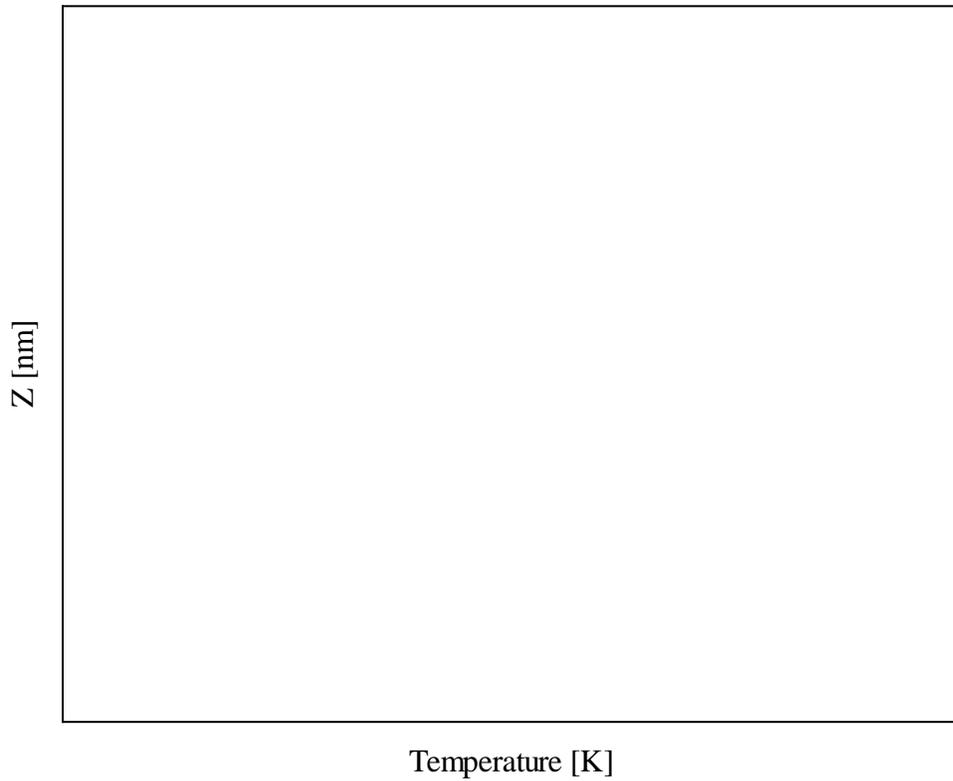
22. Espesor de Interfase contra Temperatura

$$z_m(T, p_B, \kappa p) \equiv \left\{ \begin{array}{l} c \leftarrow \text{LLV1}(T, p_B, 0.9, 9.5487 \times 10^{-5}, 0.2) \\ x_B \leftarrow 1 - c_1 \\ w_B \leftarrow c_2 \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 \rho_{L1} &\leftarrow x_B \rho_L(T, p_B, x_B) \\
 \rho_{L2} &\leftarrow w_B \rho_L(T, p_B, w_B) \\
 \int_{\rho_{L2}}^{\rho_{L1}} &\left[\frac{\kappa p}{2 \cdot \Delta \omega \left[T, p_B, \left(\begin{array}{c} \rho_1 \\ \rho_2(T, p_B, \rho_1) \end{array} \right) \right] \right]} \right]^{0.5} d\rho_1
 \end{aligned}$$

22.1 Espesor interfase (Gráfica)

T := 280K, 290K .. 350K



Apéndice G

Gráficas complementarias de los cálculos hechos en esta tesis.

G.1 Tensiones Superficiales

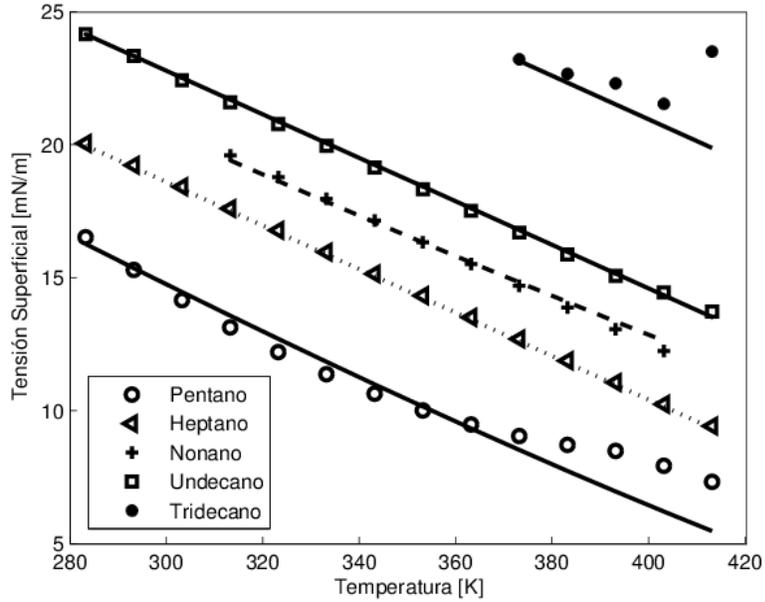


Figura G.1 Tensiones superficiales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas con TGIN y CTS de n-alcános nenes.

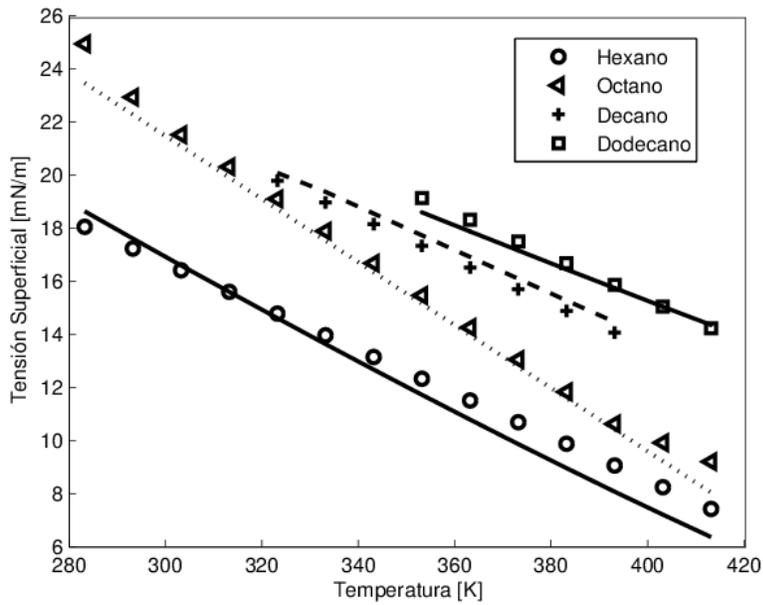


Figura G.2 Tensiones superficiales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas con TGIN y CTS de n-alcános pares.

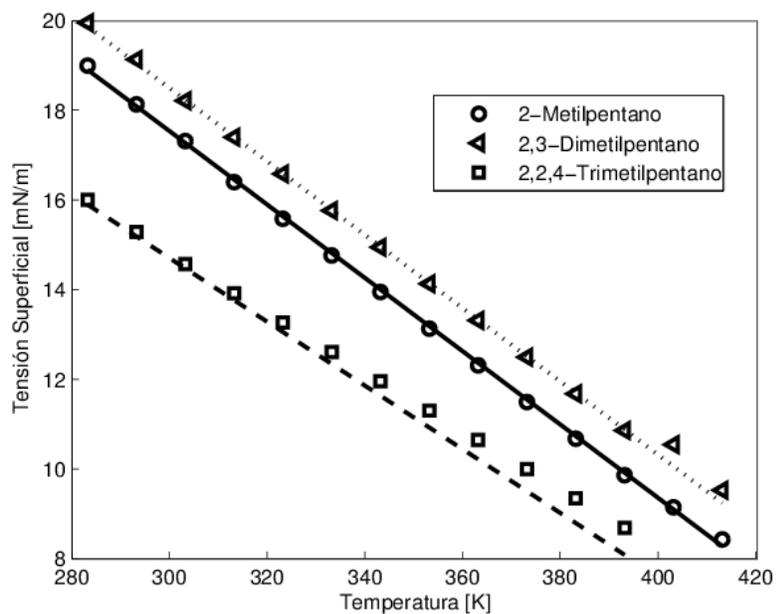


Figura G.3 Tensiones superficiales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas con TGIN y CTS de alcanos ramificados.

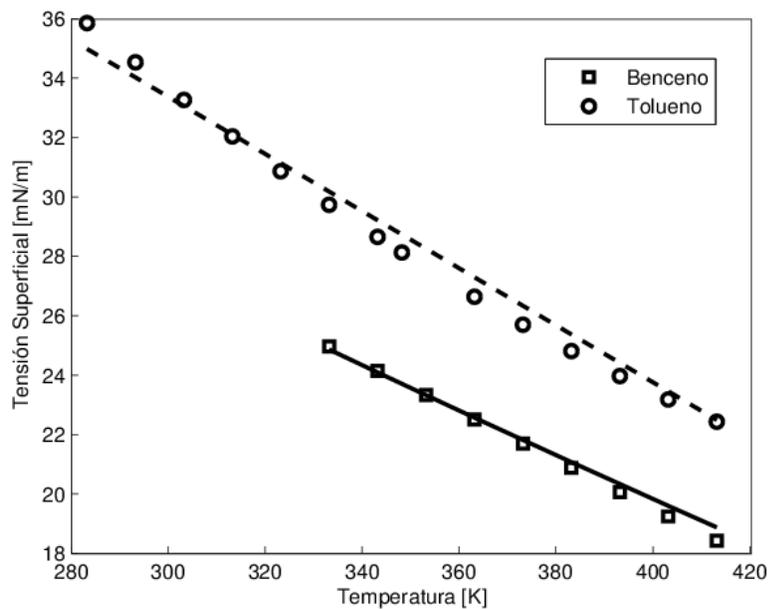


Figura G.4 Tensiones superficiales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas con TGIN y CTS de alcanos aromáticos.

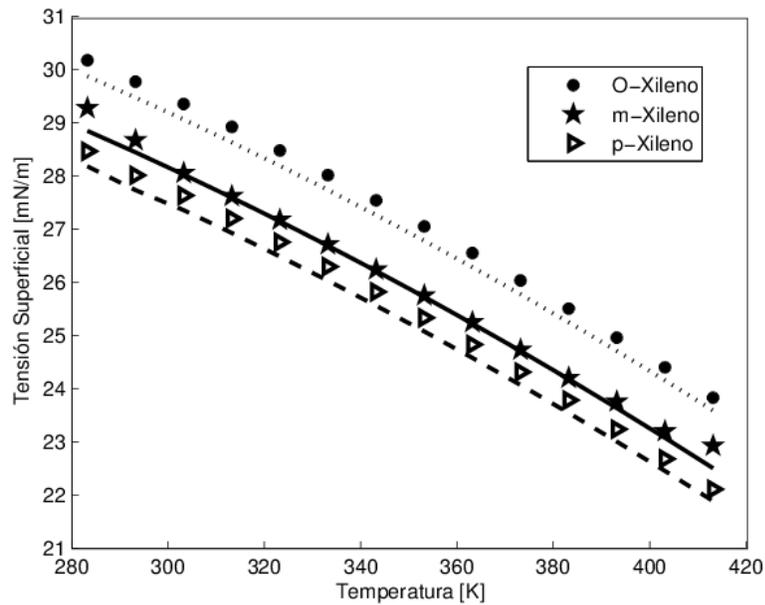


Figura G.5 Tensiones superficiales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas con TGIN y CTS de Xilenos.

G.2 Tensiones Interfaciales

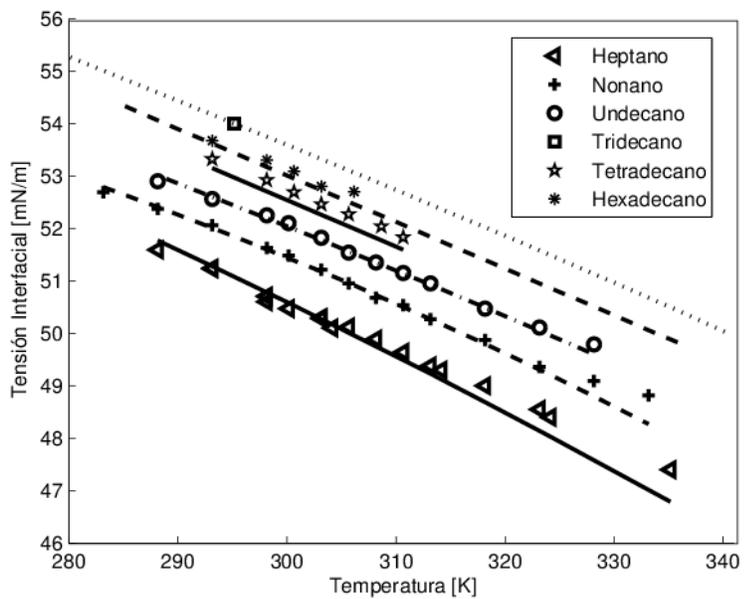


Figura G.6 Tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas con la regla de mezclado de van der Waals de n-alcenos.

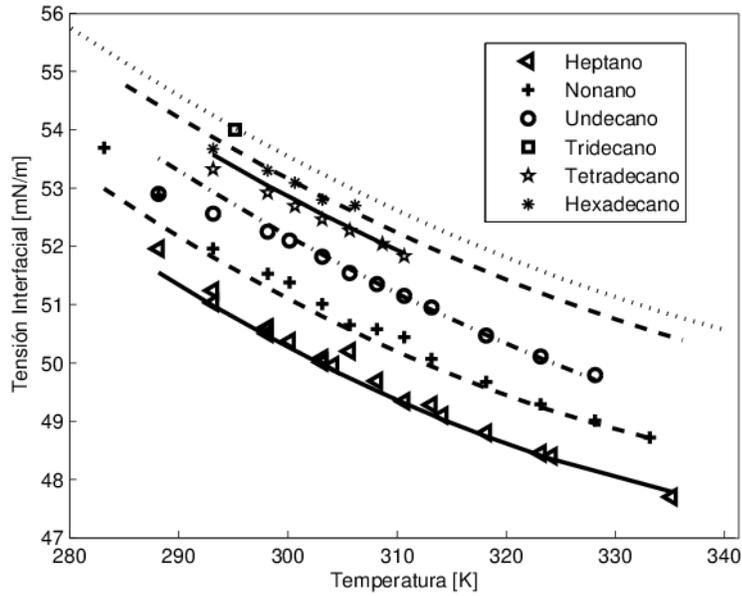


Figura G.7 Tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas con la regla de mezclado de MHP de n-alcenos.

G.3 Perfiles de Densidad con la CTS y TGIN

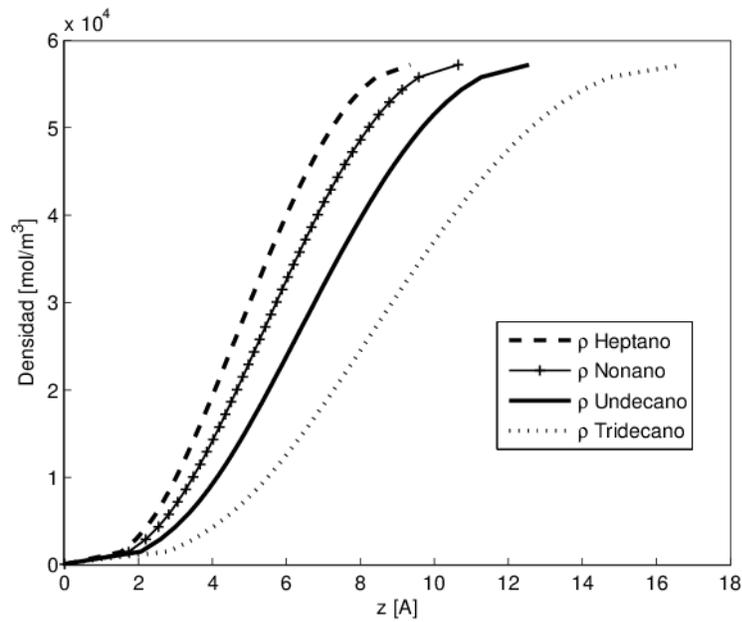


Figura G.8 Perfil de densidades a 1 bar y 298.15K de del sistema agua- n-alcenos calculados con la regla de mezclado de van der Waals.

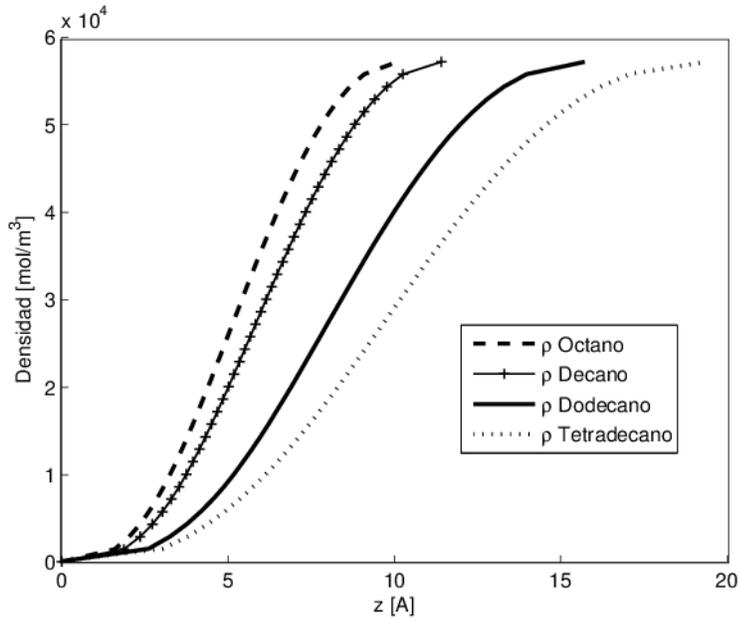


Figura G.9 Perfil de densidades a 1 bar y 298.15K del sistema agua-n-alcanos calculados con la regla de mezclado de van der Waals.

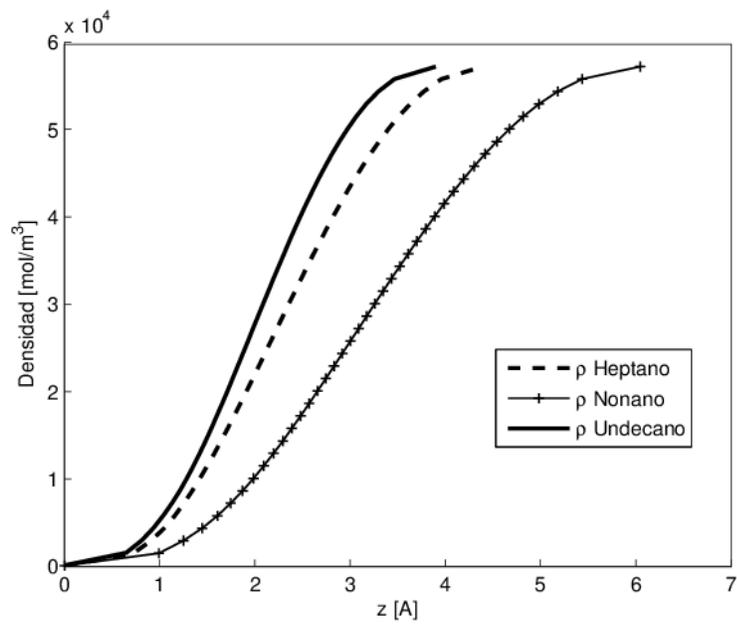


Figura G.10 Perfil de densidades a a 1 bar y 298.15K del sistema agua- n-alcanos calculados con la regla de mezclado de MHP.

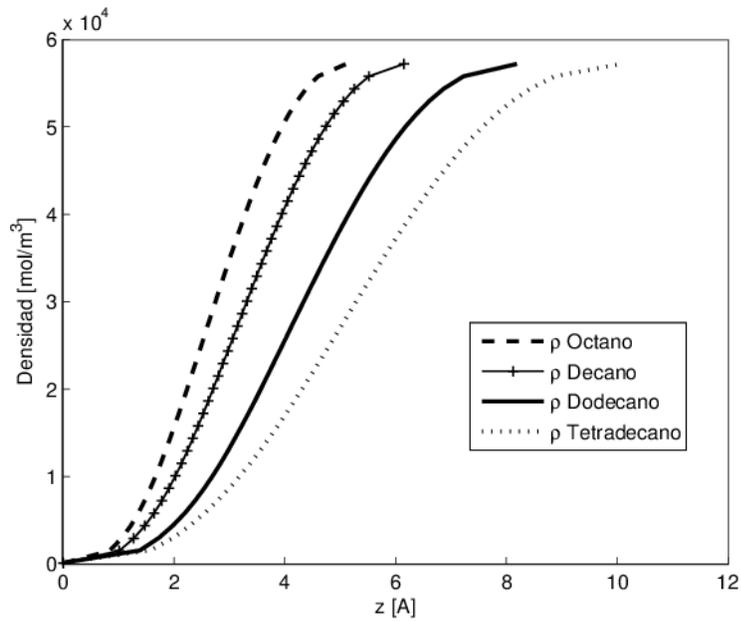


Figura G.11 Perfil de densidades a 1 bar y 298.15K del sistema agua- n-alcenos calculados con la regla de mezclado de MHP.

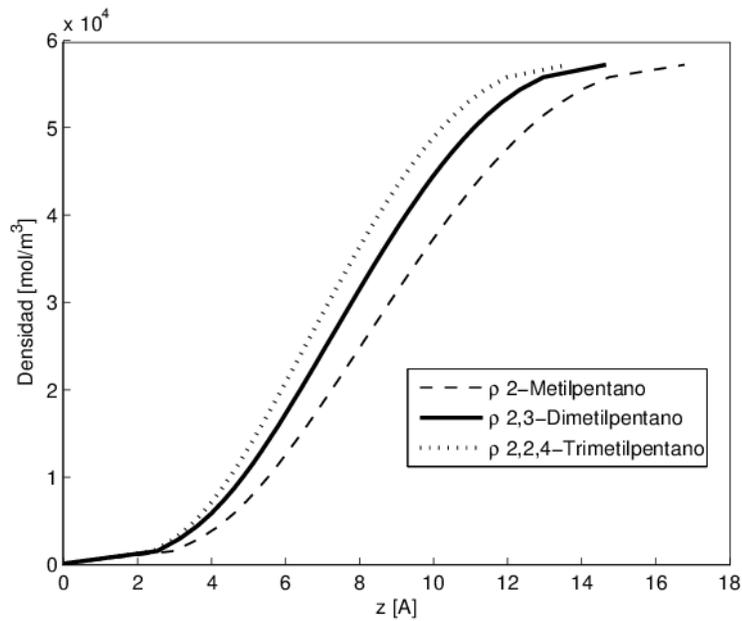


Figura G.12 Perfil de densidades a 1 bar y 298.15K del sistema agua-alcenos ramificados calculados con la regla de mezclado de van der Waals.

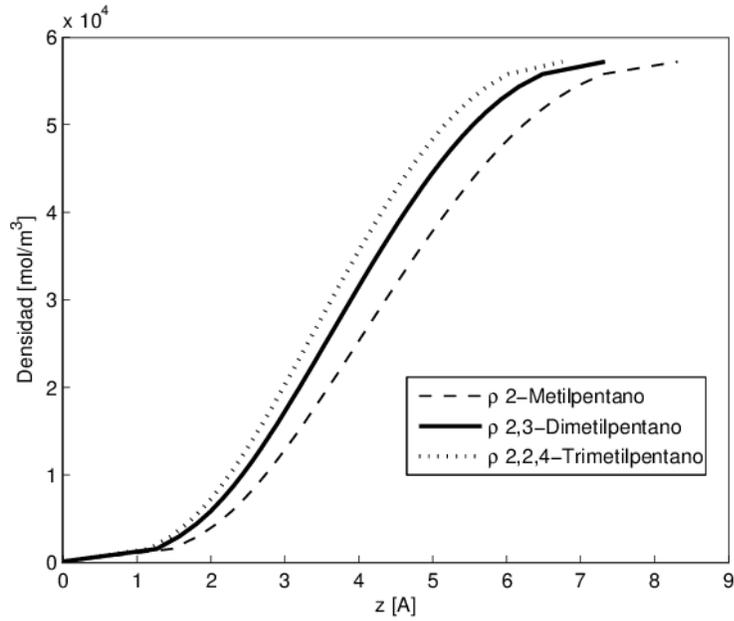


Figura G.13 Perfil de densidades a 1 bar y 298.15K del sistema agua-alcanos ramificados calculados con la regla de mezclado de MHP.

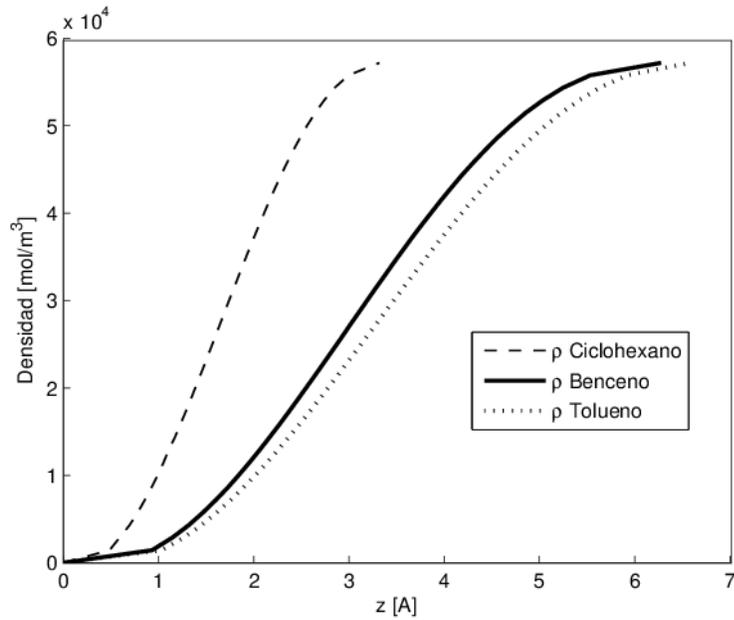


Figura G.14 Perfil de densidades a 1 bar y 298.15K del sistema agua-alcanos aromáticos calculados con la regla de mezclado de van der Waals.

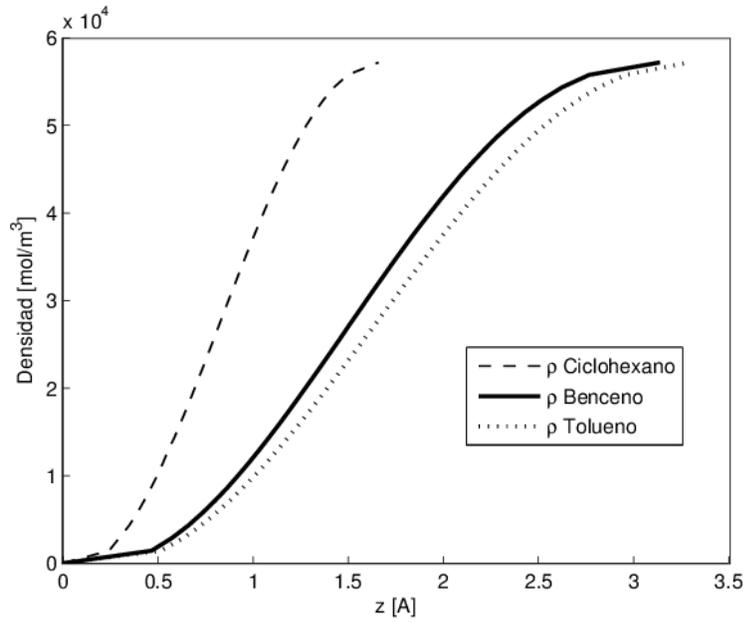


Figura G.15 Perfil de densidades a 1 bar y 298.15K del sistema agua-alcanos aromáticos calculados con la regla de mezclado de MHP.