



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CÁLCULO DE SOLUBILIDADES MUTUAS Y TENSIONES
INTERFACIALES ENTRE AGUA Y COMPUESTOS NO POLARES A
PARTIR DE LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

Cristel Carolina Brindis Flores



CIUDAD DE MÉXICO

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

VOCAL: Profesor: José Luis López Cervantes

SECRETARIO: Profesor: Cesar Aguirre Martínez

1er. SUPLENTE: Profesor: Edgar Galicia Andrés

2° SUPLENTE: Profesor: German Basurto García

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica, edificio F, laboratorio 311.

Asesor del tema: Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

Sustentante: Cristel Carolina Brindis Flores

Dedicatoria

A mi madre, Sara E. Flores Loroño, por sus cuidados, sus sacrificios, sus esfuerzos para guiarme, por su fe en mí y su apoyo en todos los aspectos de mi vida.

Agradecimientos

A la Coordinación de Superación Académica (CSA), que por medio del Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación”, me otorgo un apoyo económico para el desarrollo de este trabajo.

A mi asesor de Tesis, el Dr. Milton T. García Medeiros de Oliveira, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por motivarme, por confiar en mí, por mostrarse más que un guía, como un amigo, por su paciencia, dedicación y entusiasmo para la realización de este trabajo.

A mi madre, por creer siempre en mí, por su amor y apoyo incondicionales.

A Dios, por todas las bendiciones y puertas abiertas.

Índice

Dedicatoria	1
Agradecimientos	2
Índice	3
Resumen	5
Objetivos	6
Hipótesis	6
1. Introducción	7
1.1 Equilibrio líquido-líquido entre agua y compuestos no polares	7
1.2 Tensiones interfaciales	9
1.3 Organización de la tesis	9
Referencias	10
2. Equilibrio de fases	12
2.1 Potencial químico en un sistema abierto	12
2.2 Condiciones de equilibrio termodinámico	13
2.3 Potencial químico y su relación con la fugacidad	13
2.4 Ecuaciones de estado	14
2.5 Cálculo de fugacidades con ecuaciones de estado	16
2.6 Equilibrio líquido-líquido	17
Referencias	18
3. Ecuación de estado CTS	19
3.1 Origen de la ecuación CTS	19
3.2 Significado físico de los parámetros	20
3.3 Reglas de mezclado de van der Waals	22
3.4 Determinación de raíces y fugacidades	22
3.5 Regla de mezclado no convencional	24
Referencias	25
4. Termodinámica de interfaces y Teoría Gradiente de Interfaces No Homogéneas	27
4.1 Teoría Gradiente de Interfaces No Homogéneas (TGINH)	29

4.2	Regla de Amagat	30
4.3	Cálculo de parámetros de influencia para una sustancia pura	31
4.4	Perfil de densidad.	33
	Referencias	33
5.	Resultados y discusión.	35
5.1	CTS con regla de mezclado de vdW.....	36
5.2	CTS con regla de mezclado MM	37
5.3	Predicciones	43
5.4	Tensiones interfaciales y parámetros de influencia.	45
5.5	Perfil de densidades.....	46
	Referencias	48
6.	Conclusiones.....	50
	Simbología	51
	Superíndices	51
	Subíndices.....	51
	Abreviaturas	52
	Apéndice A Compresibilidad y fugacidad con la ecuación CTS.....	53
	Apéndice B Diagramas de solubilidades mutuas	56
	Apéndice C Diagramas de tensiones interfaciales	69
	Apéndice D Diagramas de perfiles de densidad	71

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue correlacionar las solubilidades mutuas y las tensiones interfaciales entre agua e hidrocarburos no polares, a partir de la ecuación de estado CTS (*Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 2008, 5723-5733) combinada con la Teoría Gradiente de Interfaces no homogéneas (*Fluid Phase Equilibria.* **392**, 2015, 65-73). Se empleó una regla de mezclado no convencional, propuesta por Medeiros (*Fluid Phase Equilibria.* **368**, 2014, 5-13). El principal problema de la regla de mezclado de van der Waals es su incapacidad para representar las solubilidades de un hidrocarburo en agua, resultando en predicciones mucho menores que las obtenidas de manera experimental. Con esta ecuación, capaz de representar sistemas que presentan interacciones direccionales (asociación), y una modificación a su término dispersivo, se pudieron describir las solubilidades del hidrocarburo en el agua. Con las composiciones de las fases en equilibrio líquido-líquido, se usó la teoría gradiente de interfaces no homogéneas para calcular las tensiones interfaciales de los sistemas agua-hidrocarburo.

El primer paso de este trabajo consistió en encontrar los parámetros para la regla de mezclado propuesta por medio del ajuste de la ecuación de estado CTS a datos de solubilidad. Una vez encontrados los parámetros para cada una de las mezclas, se procedió al cálculo de las tensiones interfaciales por medio de la teoría del gradiente. A partir de esta teoría, también fue posible calcular los espesores de las interfaces y los perfiles de concentración.

Los resultados que se obtuvieron fueron buenos. Para la solubilidad del hidrocarburo en agua la desviación promedio obtenida fue 10%, mientras que para el agua en la fase orgánica fue de alrededor de 11%. Por otro lado, la desviación promedio de las tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y 298.1K están dentro del intervalo de error experimental reportado (0.04 a 0.4 mN/m). Los espesores interfaciales calculados oscilan entre 5 y 8 ångström, lo cual es consistente con lo publicado en la literatura.

Objetivos

- ✓ Correlacionar las solubilidades mutuas experimentales agua-hidrocarburo utilizando la ecuación de estado “Cubic Two-State” (CTS) con una regla de mezclado no convencional propuesta por Medeiros (MM) para el término atractivo por dispersión.
- ✓ Correlacionar tensiones interfaciales usando la combinación de la Teoría Gradiente de Interfaces no Homogéneas (TGINH) con la ecuación de estado CTS.

Hipótesis

- ✓ La ecuación de estado CTS, al tener una contribución para la asociación por puentes de hidrógeno, es capaz de correlacionar de manera adecuada las solubilidades mutuas agua-hidrocarburos con la regla de mezclado MM.
- ✓ La combinación CTS-TGINH permite la correlación/predicción de las tensiones interfaciales agua-hidrocarburos.

1. Introducción

El presente trabajo se dedicó al estudio de sistemas agua-hidrocarburo. Dos de las propiedades importantes de este tipo de mezclas son las solubilidades y las tensiones interfaciales. El conocimiento de estas propiedades al equilibrio es fundamental para el diseño y optimización de algunos procesos industriales. Como ejemplos, se pueden mencionar el tratamiento de aguas residuales en la industria de hidrocarburos, el proceso de secado de gas natural y los procesos donde la presencia de agua en corrientes orgánicas puede causar severos problemas operacionales tales como corrosión, formación de hidratos sólidos, entre otros [1].

Por otro lado, para el entendimiento de algunos fenómenos en el área de la química, ingeniería y biofísica, es necesario el estudio de las interfaces líquido-líquido, ya que la presencia de una interfase influye directamente en todas las propiedades termodinámicas del sistema. Los líquidos inmiscibles o parcialmente inmiscibles tienen aplicaciones variadas tales como: extracción con disolventes, cromatografía líquida de alta eficacia, separación por membrana líquida, electroquímica y farmacología [2].

De hecho, en el área de hidrocarburos, el estudio del equilibrio líquido-líquido y de interfaces tiene especial aplicación en la recuperación terciaria de hidrocarburos. En el proceso de recuperación, se agregan fluidos, generalmente agua con agentes químicos (tensoactivos), a condiciones específicas con el fin de alterar el comportamiento físicoquímico de los fluidos del yacimiento, proveyendo una mayor facilidad de extracción del aceite crudo[1]. Por estas razones, el estudio de interfaces y equilibrio líquido-líquido es fundamental, ya que el correcto entendimiento de los mecanismos involucrados permite un adecuado diseño de la inyección de fluidos inmiscibles y la predicción del comportamiento para que la recuperación sea eficiente y económicamente viable.

1.1 Equilibrio líquido-líquido entre agua y compuestos no polares.

El agua es una molécula polar ya que posee una carga parcial negativa (δ^-) cerca del átomo de oxígeno y dos cargas parciales positivas (δ^+) cerca de los átomos de hidrógeno. Además, el agua es el líquido que más sustancias disuelve; por eso se le conoce como el disolvente universal. Esta propiedad se debe principalmente a su capacidad para formar puentes de hidrógeno [3].

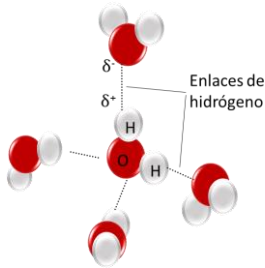


Figura 1.1 – Enlaces de hidrógeno

Los compuestos no polares no son muy solubles en agua. Éstos no pueden interactuar mediante puentes de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo. Debido a esto, las moléculas de agua prefieren interactuar entre ellas, evitando el soluto no polar; a este fenómeno de exclusión de compuestos no polares se le conoce como efecto hidrofóbico. La principal dificultad de modelar sistemas de agua-hidrocarburo es justamente la cuantificación de este efecto, es decir, la descripción de la solubilidad del hidrocarburo en agua. Esta solubilidad presenta un mínimo cuando es graficada contra la temperatura. De forma inversa, el modelado de la solubilidad del agua en hidrocarburo no es muy complejo: la baja solubilidad del agua impide que forme puentes de hidrógeno, y ésta se comporta como un compuesto ordinario. El modelado de éstas solubilidades con el empleo de reglas convencionales de mezclado y combinación de van der Waals con ecuaciones cúbicas permiten el cálculo preciso.

Economou y Tsonopoulos [4] mostraron que las ecuaciones cúbicas con reglas de mezclado convencionales son incapaces de correlacionar las solubilidades del hidrocarburo en agua. Por otro lado, la ecuación de estado CPA (cubic plus association) es capaz de estimar estas solubilidades, aunque la curva de dependencia de la temperatura no tiene la concavidad correcta [5, 6]. Esto sucede debido a la pobre descripción del fenómeno hidrofóbico en estos modelos termodinámicos. El principal problema es que a bajas temperaturas existe un arreglo de las moléculas de agua alrededor del soluto hidrofóbico que afecta la entropía de la solución y la solubilidad de los hidrocarburos.

Para superar este inconveniente se han propuesto reglas de mezclado no convencionales, como las de Kabadi y Danner [7], Michael et al. [8] y Nasrifar y Moshfeghian [9]. Estos autores han presentado correcciones al término dispersivo agua-agua, incluyendo una función que cuantifica el efecto de la presencia de hidrocarburos. Como las solubilidades calculadas son varios órdenes de magnitud inferiores a las reportadas experimentalmente, las correcciones para la mayoría de las ecuaciones de estado son bastante drásticas, excepto para la CPA. Para esta última ecuación las predicciones con reglas de mezclado convencionales son bastante razonables como lo muestran los estudios de Oliveira et al. [5] y Yakoumis et al. [6]. Medeiros [1] presentó una corrección al término dispersivo de la ecuación CPA; se obtuvo una buena concordancia entre los datos experimentales y los

calculados. En este trabajo se emplea esta regla de mezclado, combinada con la ecuación de estado CTS [10].

1.2 Tensiones interfaciales

Los modelos más empleados para la estimación de tensiones interfaciales (σ) son: método del paracoro [12], el principio de estados correspondientes [13], correlaciones termodinámicas [14-16], la TGINH [17-19], la teoría del funcional de la densidad (TFD) [20-23] y simulaciones moleculares [24-26]. Para propósitos ingenieriles, se han usado métodos semi-empíricos como los presentados por Freitas et al. [27] y Apostoluk y Drzymala [28].

Una de las técnicas utilizadas con éxito para la descripción del comportamiento de la tensión interfacial agua-metano es la teoría del gradiente lineal (TGL). La TGL se usó en combinación con ecuaciones como Peng-Robinson (PR)[29, 30], Soave-Redlich-Kwong (SRK)[30] y CPA [31]. La TGL es un modelo que asume que los perfiles de densidad local a través de la interfase son lineales. Para calcular las tensiones interfaciales no es necesario estimar las densidades locales. El inconveniente de este enfoque es que no puede ser utilizado para estudiar el efecto sobre la superficie de compuestos con actividad superficial, ya que no puede predecir densidades locales en la interfase más altas que las densidades de los bultos en equilibrio.

Por otro lado, la TGINH, combinada con las ecuaciones de estado ATRACT (Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory) y PR, fue usado por Cornelisse et al. [32, 33] para el cálculo de tensiones interfaciales para mezclas agua-hexano y agua-benceno. Estos investigadores encontraron que ajustando sólo un parámetro, la correlación se mostró adecuada para la dependencia de la temperatura, no así con la presión.

Lovell et al. [34] usaron la TFD con las ecuaciones SAFT-VR para estimar tensión interfacial como función de la temperatura y presión para mezclas de agua-hexano. Los resultados que obtuvieron son comparables con los experimentales, sin usar ningún parámetro ajustable. Sin embargo, las curvas predichas de tensión interfacial como función de la presión tienen pendientes negativas mientras que las experimentales son positivas.

En este trabajo se propone emplear la ecuación CTS con la regla de mezclado MM [1] para correlacionar la solubilidad de los hidrocarburos en agua y, a través de la TGINH, calcular tensiones interfaciales.

1.3 Organización de la tesis

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en los capítulos 2, 3 y 4 se presentan los fundamentos teóricos usados. En el capítulo 2 se aborda el equilibrio de fases, en el 3 se presenta la ecuación de estado CTS y la regla de mezclado empleada. En el capítulo 4 se introduce la

termodinámica de interfaces y su desarrollo con la TGINH. Los resultados y discusiones se exponen en el capítulo 5, y las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos se encuentran en el capítulo 6.

Referencias

- [1] M. Medeiros, *Fluid Phase Equilibria*. 368 (2014) 5–13.
- [2] J.G. Parra, Y.R. Aray, *Avances en Química*. 9 (2014) 87-96.
- [3] B.Z. Shakhshiri, *Chemical of water*, 2011, pdf:
<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/PDF/COW-Water-Jan2011.pdf>. Último acceso en enero de 2016.
- [4] I.G. Economou, C. Tsonopoulos, *Chemical Engineering Science*. 52 (1997) 511-525.
- [5] M.B. Oliveira, J.A.P. Coutinho, A.J. Queimada, *Fluid Phase Equilib*. 258 (2007)58–66.
- [6] I.V. Yakoumis, G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, E.M. Hendriks, D.P. Tassios, *Ind.Eng. Chem. Res*. 37 (1998) 4175–4182.
- [7] V.N. Kabad, R.P. Danner, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*. 24 (1985) 537–541.
- [8] S. Michel, H.H. Hooper, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib*. 45 (1989) 173–189.
- [9] K. Nasrifar, M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equilib*. 193 (2002) 261–275.
- [10] M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, *Ind. Eng. Chem. Res*. 47 (2008), 5723-5733.
- [11] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. 3ª Ed. Prentice Hall. España 2000.
- [12] D.B. MacLeod, *Trans. Faraday Soc*. 9 (1923) 38–43.
- [13] Y.X. Zuo, E.H. Stenby, *Can. J. Chem. Eng*. 75 (1977) 1130–1137.
- [14] K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci*. 64 (1978) 348–355.
- [15] K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci*. 64 (1978) 356–361.
- [16] K. Motomura, H. Iyota, N. Ikeda, M. Aratono, *J. Colloid Interface Sci*. 226 (1998) 26–36.
- [17] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys*. 28 (1958) 258–267.
- [18] V. Bongiorno, L.E. Scriven, H.T. Davis, *J. Colloid Interface Sci*. 57 (1976) 462–475.
- [19] C.I. Poser, I.C. Sanchez, *Macromolecules*. 14 (1981) 361–370.

- [20] R. Evans, Density functionals in the theory of nonuniform fluids, in: D. Henderson (Ed.), *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Dekker, New York, 1992.
- [21] G.J. Gloor, G. Jackson, F.J. Blas, E. Marti'n del Ri'o, E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 12740–12759.
- [22] Z. Li, A. Firoozabadi, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 154108.
- [23] F. Llovell, A. Galindo, F.J. Blas, G. Jackson, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 24704.
- [24] E.A. Müller, A. Mejía, *Fluid Phase Equilib.* 282 (2009) 68–81.
- [25] C. Miqueu, J.M. Míguez, M.M. Piñeiro, T. Lafitte, B. Mendiboure, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 9618–9625.
- [26] A. Mejía, C. Herdes, E.A. Müller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4131–4141.
- [27] A.A. Freitas, F.H. Quina, F.A. Carroll, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7488–7493.
- [28] W. Apostoluk, J. Drzymała, *J. Colloid Interface Sci.* 262 (2003) 483–488.
- [29] K.A.G. Schmidt, G.K. Folas, B. Kvamme, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 230–237.
- [30] Y.X. Zuo, E.H. Stenby, *J. Colloid Interface Sci.* 182 (1996) 126–132.
- [31] S. Khosharay, F. Varaminian, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 724–732.
- [32] P.M.W. Cornelisse, M. Wijtkamp, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 150–151 (1998) 633–640.
- [33] P.M.W. Cornelisse, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Int. J. Thermophys.* 19 (1998) 1501–1509.
- [34] F. Llovell, N. Mac Dowell, F.J. Blas, A. Galindo, G. Jackson, *Fluid Phase Equilib.* 336 (2012) 137–150.

2. Equilibrio de fases

En este capítulo se presentan los conceptos termodinámicos básicos acerca del equilibrio de fases, con el fin de llegar a las expresiones para el cálculo de propiedades medibles. Se presentan las condiciones necesarias para el equilibrio, el concepto de potencial químico, su relación con la fugacidad, así como las expresiones para el cálculo de las fugacidades. También se muestran algunas ecuaciones de estado convencionales.

La termodinámica del equilibrio de fases es la base científica de muchos de los procesos de purificación, como la extracción, adsorción, destilación, lixiviación, absorción, etc., operaciones que se basan en el equilibrio de fases. En el diseño de estas operaciones, es necesario contar con las propiedades al equilibrio. El problema clásico de la termodinámica en el equilibrio involucra diferentes efectos, a saber: la transferencia de calor entre dos fases en un sistema heterogéneo, el desplazamiento de una interfase y la transferencia de masa a través de la interfase. Los potenciales que rigen a los dos primeros procesos son la temperatura y la presión, respectivamente. El tercer proceso es determinado por el potencial químico de las sustancias en las diversas fases en equilibrio [1].

2.1 Potencial químico en un sistema abierto

Un sistema cerrado es aquel que intercambia energía (calor y trabajo), pero no materia con los alrededores. Para un sistema cerrado homogéneo, sin reacción química, que puede interactuar con sus alrededores a través de transferencia de calor y trabajo pV , se puede escribir de forma combinada el primero y el segundo principios termodinámicos:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.1)$$

donde U, S, V y p son la energía interna, entropía, volumen y presión, respectivamente. Esta ecuación es válida si la interacción del sistema con los alrededores ocurre reversiblemente (transferencia reversible de calor y desplazamiento reversible de su frontera). Para sistemas abiertos que intercambian materia con sus alrededores la ec. 2.1 toma la siguiente forma:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} dN_i \quad (2.2)$$

donde N_j se refiere a la cantidad de materia de todos los componentes, a excepción de la cantidad de materia del componente i . La derivada que aparece del lado derecho de la ec. 2.2 define el potencial químico:

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} \quad (2.3)$$

Entonces, la ec. 2.2 se puede reescribir como:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.4)$$

El potencial químico rige la transferencia de masa entre las fases que componen un sistema termodinámico.

2.2 Condiciones de equilibrio termodinámico

En el estado de equilibrio se cumple la regla de las fases de Gibbs. En esta regla se establece cuántas son las propiedades intensivas que deberán ser especificadas para fijar el estado de equilibrio:

$$F = c - \pi + 2 \quad (2.5)$$

Donde F es el número de grados de libertad, c es el número de sustancias y π el número de fases. Para que un sistema se encuentre en equilibrio, se deben cumplir 3 condiciones generales:

- Equilibrio térmico

La temperatura debe ser la misma en cada una de las fases.

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad (2.6)$$

- Equilibrio mecánico.

Las presiones deben ser iguales en todas las fases.

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\pi \quad (2.7)$$

- Equilibrio material

El potencial químico de cada una de las sustancias debe ser igual en cada una de las fases.

$$\hat{\mu}_i^1 = \hat{\mu}_i^2 = \dots = \hat{\mu}_i^\pi \quad (2.8)$$

2.3 Potencial químico y su relación con la fugacidad

La dependencia con la presión del potencial químico, a temperatura y composición constantes, se puede expresar mediante la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j} \quad (2.9)$$

Para un gas ideal puro, tomando en cuenta que $\left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j} = \frac{RT}{p}$:

$$\hat{\mu}_i^\#(T, p) = \mu_i^\#(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.10)$$

El superíndice # hace referencia al gas ideal. El subíndice 0 indica un estado de referencia escogido arbitrariamente y R es la constante universal de los gases. Esta expresión permite determinar el potencial químico de una sustancia que se comporta como gas ideal. A partir de esta ecuación, Lewis propuso relacionar el potencial químico con una función auxiliar, como lo es la fugacidad, y de esta manera describir el cambio del potencial químico para sistemas no ideales a partir de la siguiente ecuación:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0)} \quad (2.11)$$

Lewis también impuso una condición límite para la fugacidad, cuando la presión tiende a cero. A presiones muy bajas, mezclas o sustancias puras se comportan de manera ideal:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = x_i p \quad (2.12)$$

Si la referencia es el gas ideal la ec. 2.11 se convierte en:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, p_0, \mathbf{x}) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{x_i p_0} \quad (2.13)$$

2.4 Ecuaciones de estado

Es de gran utilidad una ecuación de estado que pueda dar una descripción precisa del comportamiento $pVTx$ de los fluidos. Una ecuación debe tener la particularidad de ser aplicable a líquidos y gases y no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas en su aplicación. Las ecuaciones cúbicas son las más sencillas, capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores. La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por J.D. van der Waals en 1873 [3]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.14)$$

Donde v es el volumen molar, a es el parámetro dispersivo y b es el co-volumen.

Para usos de ingeniería, las ecuaciones más empleadas son las modificaciones a esta ecuación. Entre las más destacadas se encuentran la de Redlich-Kwong (RK), la RK modificada por Soave (SRK) y la de Peng-Robinson (PR). En éstas, el parámetro dispersivo a es una función de la temperatura. Tienen la siguiente forma general:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\varepsilon b)(v+\sigma b)} \quad (2.15)$$

donde σ y ε son factores diferentes para cada tipo de ecuación.

Para la determinación del coeficiente de fugacidad, se necesita calcular el factor de compresibilidad (z). Esta ecuación, escrita para la compresibilidad tiene la forma:

$$z = \frac{z}{z - B} - \frac{A}{(z + \varepsilon B)(z + \sigma B)} \quad (2.16)$$

donde:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad (2.17)$$

$$B = \frac{pb}{RT} \quad (2.18)$$

Para sustancias puras a y b pueden ser evaluados a partir de las propiedades críticas de las sustancias:

$$a_0 = \Psi \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (2.19)$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.20)$$

La dependencia de a_i con respecto a la temperatura, propuesta por Soave, es la siguiente:

$$a_i(T) = a_0 \left[1 + c_i \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right]^2 \quad (2.21)$$

$$c_i = c_0 + c_1 \omega + c_2 \omega^2 \quad (2.22)$$

Los parámetros específicos para cada ecuación se encuentran en la tabla 2.1 y en la tabla 2.2.

Tabla 2.1 – Constantes para el cálculo de a y b de las ecuaciones cúbicas

Ecuación	Ψ	Ω	c_0	c_1	c_2	Ref.
van der Waals	27/64	1/8	0	0	0	[2]
Soave-Redlich-Kwong	0.4275	0.0866	0.48	1.574	-0.176	[2]
Peng-Robinson	0.4572	0.0778	0.3746	1.542	-0.2699	[2]

Tabla 2.2 – Parámetros de la forma general de las ecuaciones cúbicas.

Ecuación	ε	Σ
van der Waals	0	0
Redlich-Kwong	0	1
Soave-Redlich-Kwong	0	1
Peng-Robinson	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$

Las ecuaciones cúbicas generales fallan cuando se aplican a mezclas de líquidos que presentan interacciones altamente direccionales, como en el caso de los enlaces de hidrógeno (asociación). En este caso, es necesario usar otro tipo de ecuaciones que tomen en consideración la asociación, ecuaciones tales como la CPA [5] o la CTS [6]. En este trabajo, para el cálculo de las solubilidades mutuas, se usará la ecuación de estado CTS, descrita en el siguiente capítulo.

2.5 Cálculo de fugacidades con ecuaciones de estado

El cálculo de fugacidades se puede realizar con dos enfoques diferentes, a saber: (i) ecuaciones de estado, (ii) modelo de solución. En este trabajo, el enfoque empleado fue el primero. A continuación, se demuestra como relacionar la fugacidad con una ecuación de estado.

El coeficiente de fugacidad es una variable que mide la desviación de la fugacidad del comportamiento de gas ideal. Está definido como:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (2.23)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se puede obtener la relación de la fugacidad con diversas ecuaciones de estado. Diferenciando la ec. 2.11:

$$d\hat{\mu}_i = RTd\hat{f}_i \quad (2.24)$$

El coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$ y la fugacidad están relacionado por:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i x_i p \quad (2.25)$$

Lo que implica en:

$$d\ln\hat{f}_i = d\ln\hat{\phi}_i + d\ln p \quad (2.26)$$

La presión aparece como variable independiente y no el volumen. Para evitar este inconveniente se usa la siguiente relación:

$$p = \frac{zRT}{v} \quad (2.27)$$

$$d(\ln p) = d(\ln z) - d(\ln v) \quad (2.28)$$

La siguiente relación de Maxwell une el potencial químico con el volumen:

$$d\hat{\mu}_i = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} dV \quad (2.29)$$

Combinando las ecs. 2.29, 2.28 y 2.24

$$RT \left[d(\ln \hat{\phi}_i) + d(\ln z) - \frac{dV}{V} \right] = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} dV \quad (2.30)$$

Reescribiendo la ec. 2.30 e integrando desde la condición de gas ideal hasta la del sistema:

$$\ln \hat{\phi}_i(T, v, \mathbf{x}) = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{v} - \frac{N}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} \right] dv - \ln z \quad (2.31)$$

Esta expresión permite el cálculo del coeficiente de fugacidad usando una ecuación de estado¹. Como se mencionó anteriormente, para obtener la fugacidad bastará con sustituir directamente la ecuación de estado en 2.31.

2.6 Equilibrio líquido-líquido

Cuando dos líquidos se mezclan en diferentes proporciones a ciertas condiciones de temperatura y presión, se pueden producir dos fases líquidas de diferente composición en equilibrio termodinámico. A este fenómeno se conoce como equilibrio líquido-líquido (ELL). La solución del problema del ELL se hace a través de la solución de las ecuaciones de igualdad de fugacidades [2]. La idea aquí es calcular fugacidades usando ecuaciones de estado. Se define la razón de partición de un componente entre dos fases como:

$$K_i(T, p, \mathbf{x}^\alpha, \mathbf{x}^\beta) = \frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha} = \frac{\hat{\phi}_i^\alpha(T, p, \mathbf{x}^\alpha)}{\hat{\phi}_i^\beta(T, p, \mathbf{x}^\beta)} \quad (2.32)$$

donde α y β se refieren a fases volumétricas.

¹ El desarrollo completo de la expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad con la ecuación CTS se presenta en el apéndice A.

Para determinar la composición en el equilibrio, se usa la ecuación de Rachford-Rice o ecuación del flash que a continuación se presenta. Sea un sistema con cantidad total de materia F y con composición $\mathbf{z} = (z_1, z_2 \dots z_c)$. Sean L^α y L^β las cantidades molares de las fases líquidas en equilibrio, con composiciones \mathbf{x}^α y \mathbf{x}^β . Combinando las ecuaciones de equilibrio y balance materiales, se llega a:

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{L^\beta}{F}(K_i - 1)} = 0 \quad (2.33)$$

El equilibrio líquido-líquido no es afectado por la presión de manera considerable en condiciones lejanas al punto crítico. Para aplicar la ec. 2.33 basta con garantizar que la presión se encuentra por arriba de la presión de burbuja. Esta ecuación es empleada para la determinación de las fases en equilibrio.

En el siguiente capítulo, se presentarán las ecuaciones que se usarán para el cálculo de equilibrio líquido-líquido con la ecuación CTS. Ésta está ideada para sistemas que tienen interacciones altamente direccionales. También se mostrarán las reglas de mezclado empleadas en el presente trabajo.

Referencias

- [1] J.M. Praustnitz, R.N. Lichtenchaler, E. Gomes de Azevedo, Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. 3ª Ed. Prentice Hall. España 2000, capítulo 1 y 2.
- [2] M. Medeiros, Notas sobre Equilibrios de Fases y Químico, UNAM (2015), capítulos 1, 3,5, 7, 8 y 10.
- [3] Smith, Van-Ness, Abbot, Introducción a la termodinámica en ingeniería Química. 7ª Ed. Mc Graw-Hill, 2000, capítulo 3.
- [4] W.N. Martínez-López, Tesis de Ingeniera química, Facultad de Química. UNAM, Distrito Federal, México (2013).
- [5] G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, I.V. Yakoumis, D.P. Tassios, Ind. Eng. Chem.Res. 35 (1996) 4310-4318.
- [6] M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 5723-5733.

3. Ecuación de estado CTS

En este capítulo se presenta la ecuación de estado CTS [1] y la regla de mezclado que se usará para correlacionar el equilibrio líquido-líquido. Primero se hace una breve descripción de los orígenes de la CTS, así como sus fundamentos teóricos. Se explica el significado de los términos y parámetros de esta ecuación, se presentan las expresiones para el cálculo de las fugacidades, las reglas de mezclado de van der Waals y al final la función que se usará para corregir el término dispersivo.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, las ecuaciones cúbicas de estado tienen un amplio campo de aplicación y han sido empleadas extensivamente en la simulación de procesos químicos. La simplicidad matemática de estas ecuaciones las hace una opción muy atractiva para los numerosos cálculos requeridos en muchas aplicaciones; sin embargo, estas ecuaciones cuentan con un gran inconveniente, ya que para la correcta predicción de las propiedades *PVT* de fluidos que presentan asociación, tales como enlaces de hidrógeno, requieren de reglas de mezclado no triviales con muchos parámetros. Debido a esto, se han propuesto ecuaciones con términos explícitos de asociación, basados en la teoría de red o en modelos de perturbación estadísticos. Uno de los esquemas más recientes de asociación es el modelo de dos estados TSAM (Two-state association model). Este es capaz de describir el efecto de la asociación en las propiedades de los líquidos, lo que lo hace adecuado para acoplarse con una ecuación de estado que represente la contribución física (no específica) a la presión total.

3.1 Origen de la ecuación CTS

Las ideas principales de TSAM fueron empleadas para desarrollar una expresión para la ecuación fundamental de energía de Helmholtz de asociación, por Medeiros y Tellez-Arredondo [1]. La dependencia con la temperatura y el volumen es explícitas. La expresión resultante para la energía de asociación de Helmholtz es:

$$\frac{A^{as}(N, V, T)}{k_B T} = \sum_i N_i \ln \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (3.1)$$

Por las relaciones termodinámicas primarias, se llega directamente a las contribuciones de la asociación a la presión y al potencial químico:

$$p^{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (3.2)$$

$$\frac{\mu_i^{as}(\mathbf{x}, v, T)}{RT} = \ln \left[\frac{v}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \right] - \sum_i \frac{x_i v_{ij} f_{ij}}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \quad (3.3)$$

donde:

$$f_{ij} = \exp(-E_{ij}/RT) - 1 \quad (3.4)$$

y $\mathbf{x}=(x_1, x_2...)$ es el vector de fracciones molares.

Siguiendo la aproximación de Kontongeorgis [3], que la energía de Helmholtz se debe principalmente a dos contribuciones una física y una de asociación, el término de asociación fue acoplado a la ecuación de estado SRK, dando origen a la ecuación CTS. La expresión para la CTS es:

$$p(\mathbf{x}, v, T) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{x})} - \frac{a(\mathbf{x}, T)}{v(v + b(\mathbf{x}))} + p^{as}(\mathbf{x}, v, T) \quad (3.5)$$

Si no hay asociación, la CTS se reduce a la SRK. Para compuestos puros que se auto-asocian y sus mezclas binarias con sustancias que no se asocian, como es el caso de sistemas agua-hidrocarburo, esta ecuación es de cuarto grado, con una raíz negativa sin significado. Es polinómica en volumen (o en compresibilidad) y es capaz de describir presiones de vapor y el volumen molar de líquidos que forman puentes de hidrógeno. Esta ecuación es también capaz de describir el equilibrio líquido-vapor de mezclas de compuestos asociativos con hidrocarburos. La ecuación CTS está constituida de un término repulsivo y de dos atractivos: uno por dispersión y uno por asociación.

El desarrollo completo del modelo se encuentra en la referencia [1]. Como puede observarse, la CTS es matemáticamente simple porque puede reducirse a una forma de polinomio y puede resolverse por métodos numéricos que determinan sus raíces. Esto hace que sea altamente competitiva en comparación con otras ecuaciones de estado. Para sistemas binarios, donde sólo una sustancia es capaz de formar puentes de hidrógeno, como es el caso de los sistemas agua-hidrocarburos, la CTS asume la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} - \frac{RT}{v} \frac{x_1^2 v_{11} f_{11}}{v + x_1 v_{11} f_{11}} \quad (3.6)$$

3.2 Significado físico de los parámetros

La presión dada por la ecuación CTS se divide en tres términos. El primer término es denominado término repulsivo, que está relacionado al co-volumen (b). El segundo término es el atractivo por dispersión en donde a está relacionada a las fuerzas de atracción (fuerzas de dispersión o de vdW). El término final es atractivo por asociación, donde v_{ij} es el volumen característico de asociación del

par $i-j$. Este último está relacionado con el tamaño de la molécula. El valor de v_{ij} siempre será positivo y entre más grande, mayor será la posibilidad de asociación entre moléculas. La función f_{ij} está relacionada a la energía de asociación de una molécula i con una molécula j . E_{ij} es la energía que se desprendería debido a la formación de un puente de hidrógeno. Entre mayor sea la energía intermolecular de asociación, E_{ij} tiene un valor absoluto mayor, este parámetro es siempre negativo. El fenómeno de asociación provoca que se formen agregados moleculares; esto impide el movimiento libre de las moléculas que forman parte del agregado. Debido a esto hay menos colisiones, disminuyendo la presión total del sistema. Este hecho coincide con el signo negativo de la contribución de asociación a la presión total del sistema.

La siguiente tabla presenta los diferentes parámetros necesarios para el cálculo del ELL con la ecuación CTS. Estas constantes fueron determinadas en trabajos previos.

Tabla 3.1 – Parámetros de la ecuación CTS

Sustancia	T_c (K)	Ref.	a_0 ($\text{Pam}^6\text{mol}^{-2}$)	$b \times 10^5$ ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}$)	c_1	$v_{as} \times 10^6$ ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}$)	$-E_{as}/R$ (K)	Ref.
Agua	647.3	[13]	0.303	1.470	0.563	1.422	2062	[1]
Pentano	469.7	[13]	1.823	9.131	0.802			[4]
Hexano	507.6	[13]	2.340	10.800	0.869			[4]
Heptano	540.2	[13]	2.888	12.500	0.934			[4]
Octano	568.7	[13]	3.475	14.220	1.004			[4]
Nonano	594.6	[13]	4.096	15.990	1.064			[4]
Decano	617.7	[13]	4.758	17.770	1.112			[4]
Undecano	638.7	[13]	5.429	19.600	1.175			[4]
2-Metilpentano	497.7	[14]	2.282	10.740	0.830			[7]
2,2,4-Trimetilpentano	543.8	[14]	3.224	13.930	0.871			[7]
Ciclohexano	553.6	[13]	2.126	9.040	0.743			[6]
Benceno	562.2	[13]	1.790	7.540	0.770			[5]
Tolueno	591.8	[13]	2.320	9.210	0.830			[5]
<i>o</i> -Xileno	617.1	[13]	2.920	10.900	0.880			[5]
<i>m</i> -Xileno	630.3	[13]	2.100	10.900	0.880			[5]
<i>p</i> -Xileno	616.2	[13]	2.830	11.100	0.750			[5]
1,3,5-Trimetilbenceno	637.3	[15]	3.480	12.500	0.940			[5]
Etilbenceno	617.2	[13]	2.870	10.900	0.880			[5]
Butilbenceno	660.5	[15]	4.050	14.170	0.970			[5]
Estireno	636.0	[13]	2.660	9.480	0.820			[5]

3.3 Reglas de mezclado de van der Waals

De acuerdo a la teoría de un fluido, la forma pvT de las ecuaciones cúbicas es la misma para sustancias puras y mezclas. En el caso de las mezclas, a y b dependen de la composición. Estas dependencias están dadas por las reglas de combinación y mezclado. Entre las reglas de mezclado más utilizadas se encuentran las de van der Waals. Éstas se usan por lo regular en mezclas de compuestos que sólo interaccionan a través de fuerzas de dispersión (moléculas no polares).

Los parámetros $a(T)$ y b son dependientes de la composición. Una forma de estimarlos es hacerlos compatibles con la regla cuadrática exacta para el segundo coeficiente virial. Una condición suficiente, pero no necesaria es que:

$$a(T, \mathbf{x}) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T) \quad (3.7)$$

$$b(\mathbf{x}) = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.8)$$

Cuando $i=j$ entonces $a_{ii} = a_i$ y $b_{ii} = b_i$, donde a_i y b_i son los parámetros para sustancias puras. Para los parámetros cruzados, van der Waals sugirió las siguientes reglas de combinación:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.9)$$

El parámetro k_{ij} , conocido como parámetro de interacción binaria, corrige el promedio geométrico dado por la ec. 3.9. Para mezclas de sustancias no polares, este parámetro es muy cercano al cero. Para el co-volumen:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3.10)$$

De la combinación de las ecs 3.8 y 3.10 se obtiene una regla de mezclado más sencilla para b .

$$b(\mathbf{x}) = \sum_i x_i b_i \quad (3.11)$$

3.4 Determinación de raíces y fugacidades

La ecuación CTS puede ser reescrita como función de la compresibilidad. En una mezcla donde sólo una sustancia se asocia, la ecuación 3.6 multiplicada por v/RT asume la forma:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT(v+b)} - \frac{x_1 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} \quad (3.12)$$

Multiplicando y dividiendo los numeradores y denominadores de los términos del lado derecho de esta ecuación por p/RT :

$$z = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{z+B} - \frac{x_1 C}{z+x_1 C} \quad (3.13)$$

donde:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad (3.14)$$

$$B = \frac{pb}{(RT)} \quad (3.15)$$

$$C = \frac{pv_{as}f_{as}}{RT} \quad (3.16)$$

La ec. 3.13 puede ser reescrita en forma de polinomio:

$$z^4 + z^3(x_1 C - 1) + z^2[A - B(B+1)] + z[Ax_1 C - Bx_1 C(B+1) - AB] - Bx_1 C(A+B) = 0 \quad (3.17)$$

En cuanto a sus raíces, la interpretación es similar a la que se hace para las cúbicas convencionales; conforme a lo demostrado por Reynoso, Tellez y Medeiros [12], son posibles dos casos: (i) se presentan tres raíces reales mayores que el co-volumen; la raíz menor corresponderá a la fase líquida y la mayor a la fase vapor; (ii) sólo hay una raíz real positiva mayor que el co-volumen, lo cual indica que únicamente está presente una fase, gas o líquido.

Una vez que se obtuvo el factor de compresibilidad, se puede calcular el coeficiente de fugacidad. Para mezclas binarias, el cálculo de la fugacidad de la sustancia que se asocia (subíndice 1) está dada por la expresión:

$$\ln\phi_1(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B'_1}{z-B} + \ln\frac{z}{z-B} + \frac{A}{B}\left(\frac{A'_1}{A} - \frac{B'_1}{B}\right)\ln\left(\frac{z}{z+B}\right) - \frac{AB'_1}{B(z+B)} + \ln\frac{z}{z-x_1 C} - \frac{x_1 C}{z-x_1 C} - \ln z \quad (3.18)$$

Para la sustancia que no se asocia (subíndice 2):

$$\ln\phi_2(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B'_2}{z-B} + \ln\frac{z}{z-B} + \frac{A}{B}\left(\frac{A'_2}{A} - \frac{B'_2}{B}\right)\ln\left(\frac{z}{z+B}\right) - \frac{AB'_2}{B(z+B)} - \ln z \quad (3.19)$$

Donde A'_i y B'_i están definidos por:

$$A'_i = \frac{pa'_i}{(RT)^2} \quad (3.20)$$

$$B'_i = \frac{pb'_i}{RT} \quad (3.21)$$

$$a'_i = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} N^2 a \right)_{T, N_j} \quad (3.22)$$

$$b'_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} N b \right)_{N_j} \quad (3.23)$$

Las derivadas de Nb y N^2a con respecto a N_i van a depender de las reglas de combinación y de mezclado. Para las reglas convencionales de van der Waals, se puede demostrar que:

$$b'_i = b_i \quad (3.24)$$

$$a'_i = 2 \sum_{j=1}^c x_j a_{ij} \quad (3.25)$$

Las demostraciones de estas ecuaciones se encuentran en el Apéndice A.

3.5 Regla de mezclado no convencional

El principal problema de sistemas agua-hidrocarburo, es que las reglas de mezclado convencionales no pueden describir bien la solubilidad de hidrocarburos en agua. Esto se debe principalmente a que el efecto hidrofóbico no se encuentra bien representado. Es un hecho que las interacciones agua-agua son diferentes en presencia de un soluto hidrofóbico. Para superar este problema, se han propuesto diversas reglas de mezclado para correlacionar las solubilidades mutuas de agua-hidrocarburos, produciendo mejores predicciones en comparación con las reglas convencionales de van der Waals.

Para el uso con ecuaciones cúbicas, Kabadi y Danner [9], Michel et al. [10] y Nasrifar y Moshfeghian [11] han presentado correcciones para el término dispersivo agua-agua (una función para cuantificar el efecto de la presencia de hidrocarburos). Sin esta corrección, las solubilidades calculadas de los hidrocarburos en agua son extremadamente menores que las medidas experimentalmente. En el caso de la ecuación de estado CPA, la corrección no necesita ser tan drástica, ya que como se muestra en los estudios publicados por Oliveira et al. [5] y Yakoumis et al. [6], las predicciones con las reglas convencionales de mezclado son relativamente razonables.

La corrección para el parámetro dispersivo agua-agua propuesta por Danner y Kabadi está dada por:

$$(a_1)_{\text{efectivo}} = a_1(T) \beta_{12}(x_2) \quad (3.26)$$

Donde x_2 es la fracción molar del soluto y β_{12} es una función de corrección que contempla la presencia de un soluto. Michel et al. [10] sugirieron una función que tiende a uno en ausencia de soluto. La función propuesta es:

$$\beta_{12}(T) = 1 + \delta_{12}(T)x_2 \exp(-\alpha x_2) \quad (3.27)$$

Para utilización con la ecuación CPA, esta función fue escogida por Medeiros [2] con $\alpha=10$, por su simplicidad. Para estimar la dependencia δ_{12} con la temperatura, la función que mejor se ajustó a los datos experimentales tiene la forma:

$$\delta_{12}(T) = \tau + \eta \ln(T) \quad (3.28)$$

En este trabajo, se tomó esta propuesta para la aplicación en la ecuación CTS. La función de corrección, entonces, queda dada por:

$$\beta_{12}(T) = 1 + (\tau + \eta \ln(T))x_2 \exp(-\alpha x_2) \quad (3.29)$$

Por lo tanto, las derivadas definidas en la Ec. 3.22 se calculan como:

$$a'_1 = x_1 a_1 [2\beta(x_2) - x_1 x_2 \beta'(x_2)] + 2x_2 a_{12} \quad (3.30)$$

$$a'_2 = 2[x_2 a_2 + x_1 a_{12}] + x_1^3 a_1 \beta'(x_2) \quad (3.31)$$

Donde $\beta'(x_2)$ es:

$$\beta'(x_2) = (\tau + \eta \ln(T)) \exp[-\alpha(x_2)](1 - \alpha x_2) \quad (3.32)$$

En el siguiente capítulo se abordará la termodinámica de interfaces y cómo se emplea la ecuación de estado CTS para el cálculo de tensiones interfaciales.

Referencias

- [1] M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 5723–5733.
- [2] M. Medeiros, Fluid Phase Equilibria. 368 (2014) 5–13.
- [3] G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, I.V. Yakoumis, D.P. Tassios, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4310–4318.
- [4] M.B. Oliveira, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, A.J. Queimada, Fluid Phase Equilib. 267 (2008) 83–91.
- [5] M.B. Oliveira, J.A.P. Coutinho, A.J. Queimada, Fluid Phase Equilib. 258 (2007) 58–66.
- [6] I.V. Yakoumis, G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, E.M. Hendriks, D.P. Tassios, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 4175–4182.
- [7] M. Medeiros, Fluid Phase Equilibria. 392 (2015) 65–73.
- [8] Milton Medeiros, Notas sobre Equilibrios de Fases y Químico, UNAM (2015), capítulo 13.

- [9] V.N. Kabadi, R.P. Danner, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24 (1985) 537–541.
- [10] S. Michel, H.H. Hooper, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* 45 (1989) 173–189.
- [11] K. Nasrifar, M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equilib.* 193 (2002) 261–275.
- [12] R. Reynoso-Lopez, P. Tellez-Arredondo, M. Medeiros, *Fluid Phase Equilibria.* 297 (2010) 98–106.
- [13] Smith, Van-Ness, Abbot "Introducción a la termodinámica en ingeniería Química" 7ª Ed Mc Graw-Hill, 2000, 726-727.
- [14] E.W. Lemmon, A.R.H Goodwin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29 (2000) 27.
- [15] R.H.Perry. "Perry's Chemical Engineer's Handbook". 8ª Ed. Mc. Graw-Hill. (1994), tabla 2-141.

4. Termodinámica de interfaces y Teoría Gradiente de Interfaces No Homogéneas

En este capítulo se abordan los fundamentos teóricos de las interfaces, desde sus primeras descripciones, hasta la Teoría Gradiente de Interfaces No Homogéneas (TGINH). Se explica también la aproximación de la regla de Amagat, lo cual facilita el cálculo de tensiones al reducir un grado de libertad el problema. Además, se presentan las expresiones que se usaron en el cálculo de tensiones interfaciales y espesores interfaciales.

La tensión interfacial se define como el trabajo para incrementar el tamaño de la interfase entre dos fases adyacentes, y se refiere a la interfase líquido-líquido y líquido-sólido. Para la interfase líquido-gas se suele usar el término tensión superficial. Para la interfase sólido-gas el término comúnmente empleado es energía libre superficial.

De acuerdo a esta definición, el trabajo superficial está dado por:

$$dW = \sigma da \tag{4.1}$$

donde W es el trabajo, σ es la tensión interfacial y a es el área de la superficie.

Desde el punto de vista de la termodinámica, existen dos aproximaciones para la descripción de la interfase: la primera fue formulada en 1878 por Gibbs, donde se asigna a la interfase un volumen nulo, pero con características fisicoquímicas que la hacen diferente a las fases volumétricas. La segunda fue propuesta en 1940 por Guggenheim, la cual considera a la interfase como una fase adicional con volumen. La figura 4.1 presenta un diagrama simplificado de estas dos propuestas.

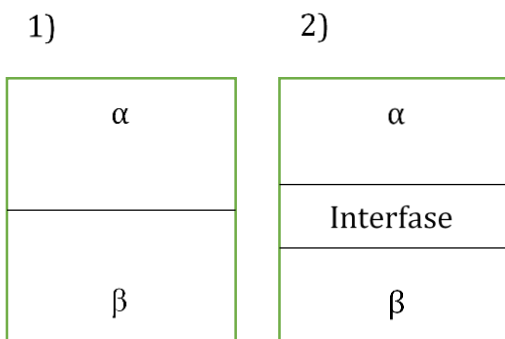


Figura 4.1 - 1) Modelo Gibbs, 2) Modelo Guggenheim

En realidad, el modelo de Guggenheim es más parecido a la realidad: la interfase es la región tridimensional de transición entre diferentes fases. Sin embargo, la interfase no es una fase homogénea; en ella las propiedades cambian en diferentes posiciones. El espesor de esta región es

de unas pocas moléculas [3]. Las propiedades termodinámicas del modelo de Gibbs se definen a continuación (se considera σ para designar a las propiedades correspondientes a la interfase):

1) El volumen total del sistema.

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma \quad (4.2)$$

Si $V^\sigma=0$

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (4.3)$$

2) La energía interna total del sistema.

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad (4.4)$$

3) La entropía total del sistema.

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad (4.5)$$

4) Cantidad de materia del componente i en el sistema

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma \quad (4.6)$$

Para un sistema bifásico, es necesario añadir la contribución a la energía interna debido a un cambio de área superficial. La ecuación fundamental para la energía interna tiene un término adicional debido al trabajo superficial:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \hat{\mu}_i dN_i + \sigma da \quad (4.7)$$

Siguiendo la relación termodinámica, la ecuación fundamental para la energía de Helmholtz es:

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \hat{\mu}_i dN_i + \sigma da \quad (4.8)$$

La energía de Helmholtz está relacionada con el gran potencial por $\omega = A - \sum_{i=1}^c \hat{\mu}_i N_i$. Entonces:

$$d\omega = -SdT - pdV + \sigma da - \sum_{i=1}^c N_i d\hat{\mu}_i \quad (4.9)$$

La tensión interfacial está relacionada a los potenciales termodinámicos según las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{S,V,N} \quad (4.10)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{T,V,N} \quad (4.11)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial \omega}{\partial a} \right)_{S,V,\mu} \quad (4.12)$$

Al alcanzar el equilibrio, U , A o ω deben ser mínimos; esto significa que el área de la superficie tiende a un mínimo y que la tensión interfacial es una propiedad intensiva positiva.

El gran potencial y la energía de Helmholtz están relacionadas con la TGINH como se presenta a continuación.

4.1 Teoría Gradiente de Interfaces No Homogéneas (TGINH)

Se han utilizado diversos enfoques para estimar las propiedades interfaciales. Uno de ellos es la TGINH. Van der Waals fue el primero en introducir esta teoría. En 1958 Cahn y Hilliard [4] reformularon la teoría de van der Waals [5], determinando el término de exceso de energía debido a los gradientes de concentración en la interfase. Cahn y Hilliard asumieron que la densidad de energía libre de Helmholtz de un fluido no homogéneo es función de la densidad molar y de sus derivadas con respecto a la posición, y que estas variables son independientes. Además, asumieron que el gradiente de densidades es pequeño comparado con el valor recíproco de la distancia intermolecular. Bongiorno et al. [7] y Poser y Sanchez [8] generalizaron el modelo de Cahn y Hilliard para sistemas multicomponentes.

Muchas combinaciones de ecuaciones de estado con la TGINH han sido publicadas. Entre ellas están la de Peng-Robinson [9,10], familia SAFT [9], Cubic Plus Association (CPA) [11], entre otras.

Bajo las premisas de la TGINH, la energía de Helmholtz puede ser extendida en series de Taylor alrededor del estado homogéneo y truncado después del término de segundo orden:

$$A = \int_V \left[a_0(\boldsymbol{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \right] dV \quad (4.13)$$

donde A es la energía de Helmholtz del sistema, $\boldsymbol{\rho}$ es el vector de las densidades parciales, a_0 es la energía molar Helmholtz por unidad de volumen para una fase homogénea, c_{ij} es llamado parámetro de influencia de la interfase no homogénea y V es el volumen total del sistema.

Cuando un sistema alcanza el equilibrio termodinámico, la energía de Helmholtz de este volumen es mínima. Del cálculo variacional, se puede demostrar que deben cumplirse las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\sum_{i=1}^n c_{ij} \frac{d^2 \rho_i}{dz^2} = \frac{\partial}{\partial \rho_i} \Delta \omega \quad (4.14)$$

Donde $\Delta \omega$ es la diferencia del gran potencial, por unidad de volumen, entre el bulto y la interfase:

$$\Delta \omega(\rho) = a_0(\rho) - \sum_{i=1}^2 \rho_i \mu_i(\rho^\alpha) + p^\alpha \quad (4.15)$$

De acuerdo a las ecuaciones anteriores, se demuestra en [1] que las tensiones interfaciales pueden calcularse con:

$$\sigma = \int_{\rho_n^\alpha}^{\rho_n^\beta} \left(2 \Delta \omega \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} \right)^{\frac{1}{2}} d\rho_n \quad (4.16)$$

La TGINH permite a través de una ecuación de estado o un modelo solución el cálculo de tensiones interfaciales, de acuerdo con las variables de la ecuación anterior: potenciales químicos, densidades y presiones. La teoría es adecuada para usar en conjunto con una ecuación de estado en el cálculo de las tensiones interfaciales. Sin embargo, para evaluar la ec. 4.16 es necesario resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales dadas por la ec. 4.14. Para simplificar el cálculo, se usó la aproximación de la regla de Amagat (volumen de mezclado igual a cero) en la determinación de perfiles de densidades locales en la interfase, tal como propuso Medeiros [1]. Esto hace que la determinación de la tensión interfacial sea similar que en modelos solución.

4.2 Regla de Amagat

Para evaluar σ , se asume que el fluido de la interfase obedece la regla de Amagat, es decir, que el volumen de exceso de la mezcla es igual a cero. Esta suposición evita consumir tiempo solucionando el sistema de ecuaciones diferenciales dado por la ec. 4.14. Si se considera esta hipótesis, las densidades locales están relacionadas por:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\rho_i}{\rho_i^0} = 1 \quad (4.17)$$

donde $\rho_i^0 = \rho_i(T, p, x_i = 1)$ son las densidades de la sustancia i pura, a T y p del sistema. Esta misma suposición está implícita cuando la TGINH se combina con modelos de exceso de energía de Gibbs, ya que, en este caso, normalmente se asume que el volumen no depende de la presión. Con esta aproximación, la densidad de una de las especies puede ser estimada a partir de las otras por:

$$\rho_n = \rho_i^0 - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\rho_n^0}{\rho_i^0} \rho_i \quad (4.18)$$

c_{ij} es una función débil de las densidades locales (Cornelisse et al. [12,13]). De acuerdo con esta teoría, la tensión interfacial para sistemas binarios se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\sigma(T, p) = \sqrt{2\kappa_{11}(T, p)} \int_{\rho_1^\alpha}^{\rho_1^\beta} \sqrt{\Delta\omega(T, p, \rho_1)} d\rho_1 \quad (4.19)$$

donde:

$$\kappa_{11}(T, p) = c_{22} \left(\frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right)^2 - 2c_{12} \left(\frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right) + c_{11} \quad (4.20)$$

La ec. 4.19 es similar a la desarrollada en el marco de la energía de Gibbs, con la única diferencia que κ_{ij} es función de la presión y la temperatura. Para el parámetro c_{12} , se emplea la media geométrica de los parámetros de influencia puros:

$$c_{12} = (1 - l_{12}) \sqrt{c_{11} c_{22}} \quad (4.21)$$

Donde l_{12} es un parámetro binario ajustable. El desarrollo completo de estas ecuaciones se encuentra en la referencia [1].

4.3 Cálculo de parámetros de influencia para una sustancia pura

Para determinar el parámetro κ_{11} de la ec. 4.20 es necesario el conocimiento de los parámetros de influencia de las sustancias puras c_{11} y c_{22} . Para tal fin, se usa la expresión empírica propuesta por Queimada et al. [14]:

$$\frac{c_{ii}(T, \rho)}{a(T)b^{2/3}} = A + B(1 - T_r) + C(1 - T_r)^2 \quad (4.22)$$

donde c_{ii} es el parámetro de influencia para la sustancia pura, a es el parámetro de dispersión, b es el co-volumen, T_r es la temperatura reducida (T/T_c), A , B y C son constantes. Estas tres últimas pueden ser estimadas a partir de la tensión superficial de las sustancias puras. El primer paso es aplicar la TGINH a datos de tensión superficial. En este caso, el parámetro de influencia puede ser calculado por:

$$c_{ii}(T, \rho) = \left(\frac{\sigma_{\text{exp}}}{\int_{\rho_v}^{\rho_l} \sqrt{2(\rho[\mu(\rho) - \mu_s] - [p(\rho) - p_s])} d\rho} \right)^2 \quad (4.23)$$

Donde $\mu(\rho)$ es el potencial químico, μ_s es el potencial a la presión de saturación. Después de obtener el c_{ii} a diversas temperaturas, se realiza el ajuste de la ec. 4.22 con el fin de obtener las constantes. Los parámetros usados en el presente trabajo se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 – Constantes de la ec. 4.22

Sustancia	$A \times 10^{16}$ (mol ^{2/3})	$B \times 10^{16}$ (mol ^{2/3})	$C \times 10^{16}$ (mol ^{2/3})	Ref.
Pentano	0.855	-0.839	0.265	[2]
Hexano	0.697	-0.401	-0.013	[2]
Heptano	0.699	-0.483	0.087	[2]
Octano	0.724	-0.702	0.247	[2]
Nonano	0.549	-0.081	-0.312	[2]
Decano	0.493	0.039	-0.401	[2]
Undecano	0.436	0.153	-0.474	[2]
2-Metilpentano	0.754	-0.306	-0.463	[1]
2,2,4-Trimetilpentano	0.639	0.108	-0.820	[1]
Ciclohexano	0.473	0.586	-0.718	[1]
Benceno	0.903	-0.920	0.365	[1]
Tolueno	0.435	0.639	-1.115	[1]
<i>o</i> -Xileno	0.512	0.290	-0.753	[1]
<i>m</i> -Xileno	0.419	0.550	-0.965	[1]
<i>p</i> -Xileno	0.860	-0.093	-0.673	[1]
Etilbenceno	0.541	0.255	-0.758	[1]

Para el caso del agua, debido a su comportamiento más complejo, se ajustó una curva cúbica, en vez de la cuadrática dada por la ec. 4.22, resultando en:

$$\frac{c_{ii}}{ab^{2/3}} = 9.882(1-T_r)^3 - 12.517(1-T_r)^2 + 4.5087(1-T_r) + 0.1222 \quad (4.24)$$

Los resultados del ajuste se presentan en la figura 4.2. Los datos de tensiones superficiales se tomaron de la base de datos CDATA [15]. El intervalo de temperaturas fue $0.45 < T_r < 0.93$.

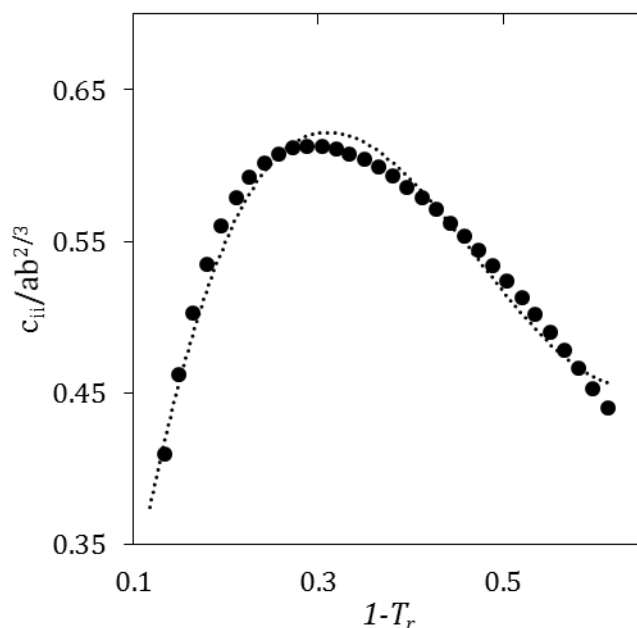


Figura 4.2 – Parámetro de influencia del agua.

4.4 Perfil de densidad.

Dada una ecuación de estado y los parámetros de influencia para sustancias puras, la TGINH provee una forma para la predicción de las propiedades interfaciales (tensión interfacial y el perfil de densidades). El perfil de densidades puede ser determinado integrando la ec. 4.14 [16]:

$$t_0 = z - z_0 = \int_{\rho_0}^{\rho} \sqrt{\frac{\kappa_{11}}{2\Delta\omega(\rho)}} d\rho \quad (4.25)$$

Donde t_0 , z_0 y ρ_0 son el espesor interfacial, la coordenada y la densidad escogidas arbitrariamente como origen. Para el presente trabajo se tomó como referencia la fase orgánica donde $z_0=0$.

En el siguiente capítulo se presentan todos los cálculos desarrollados, así como un análisis de los mismos.

Referencias

- [1] M.Medeiros, Fluid Phase Equilibria. 392 (2015) 65–73.
- [2] M.B. Oliveira, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, A.J. Queimada, Fluid Phase Equilib. 267 (2008) 83–91.
- [3] Levine, I. N., Fisicoquímica, 4^a Ed, McGraw-Hill, 1996, capítulo 13.

- [4] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
- [5] J. Rowlinson, *J. Stat. Phys.* 20(1979) 197-244.
- [6] M.P. Gayosso-Fernández, Tesis de maestría, Facultad de Química. UNAM, Distrito Federal, México, 2015.
- [7] V. Bongiorno, L.E. Scriven, H.T. Davis, *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1976) 462–475.
- [8] C.I. Poser, I.C. Sanchez, *Macromolecules.* 14 (1981) 361–370.
- [9] K.A.G. Schmidt, G.K. Folas, B. Kvamme, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 230–237.
- [10] Y.X. Zuo, E.H. Stenby, *J. Colloid Interface Sci.* 182 (1996) 126–132.
- [11] S. Khosharay, F. Varaminian, *Korean, J. Chem. Eng.* 30 (2013) 724–732.
- [12] P.M.W. Cornelisse, M. Wijtkamp, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 150–151 (1998) 633–640.
- [13] P.M.W. Cornelisse, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Int. J. Thermophys.* 19 (1998) 1501–1509.
- [14] A.J. Queimada, C. Miqueu, I.M. Marrucho, G.M. Kontogeorgis, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.* 228–229 (2005) 479–485.
- [15] CDATA: Database of Thermodynamics 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.
- [16] C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Graciaa, J. Lachaise, *Fluid Phase Equilibria.* 207 (2003) 225–246.

5. Resultados y discusión.

En este capítulo, se presentan los resultados, así como la discusión de los mismos. Se usó la ecuación CTS para correlacionar datos experimentales de solubilidades mutuas agua-hidrocarburos. Los cálculos se realizaron usando el programa MathCad. Se usó la siguiente función objetivo para determinar los parámetros de interacción de las reglas de mezclado:

$$F(\Omega) = \frac{1}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left(\frac{w_1^{exp} - w_1^{CTS}(\Omega)}{w_1^{exp}} \right)^2 + \frac{1}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left(\frac{x_2^{exp} - x_2^{CTS}(\Omega)}{x_2^{exp}} \right)^2 \quad (5.1)$$

donde los subíndices 1 y 2 hacen referencia al agua y al hidrocarburo, respectivamente. Los símbolos x y w indican fracciones molares en la fase orgánica y acuosa, respectivamente. Ω es el vector que contiene los parámetros que deben ajustarse. Los valores de a_0 , b y c_i para todos los compuestos aquí presentados y los parámetros de asociación para el agua se encuentran en la tabla 5.1. Las desviaciones entre las solubilidades calculadas y medidas se determinaron con las siguientes ecuaciones.

$$AAD_1 = \frac{100}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left| \frac{w_1^{exp} - w_1^{CTS}(\Omega)}{w_1^{exp}} \right| \quad (5.2)$$

$$AAD_2 = \frac{100}{\#datos} \sum_1^{\#datos} \left| \frac{x_2^{exp} - x_2^{CTS}(\Omega)}{x_2^{exp}} \right| \quad (5.3)$$

La estrategia que se siguió en el cálculo de solubilidades para los diferentes sistemas agua-hidrocarburos, es la siguiente.

- CTS con regla de mezclado vdW. En este caso $\Omega=(k_{12})$, es decir, sólo se ajusta un parámetro para describir ambas solubilidades;
- CTS con regla de mezclado MM, $\Omega=(k_{12},\tau,\eta)$. Todos los parámetros son ajustados, substancia por substancia;
- CTS con regla de mezclado MM, $\Omega=(\tau,\eta)$. El parámetro k_{12} se mantuvo constante para las familias homólogas de alcanos y aromáticos. Este se toma como el promedio observado en el paso anterior;
- CTS con regla de mezclado MM, sin ajuste. Se buscó una relación entre τ , η y el número de carbonos de los alcanos.

A continuación, se describen los resultados de cada uno de estos pasos.

5.1 CTS con regla de mezclado de vdW

En primera instancia, se calcularon las solubilidades mutuas usando las reglas de mezclado y combinación de vdW. De esta manera, el único parámetro ajustable es el de interacción binaria, k_{12} . Esta constante, como se mencionó anteriormente, corrige las desviaciones de la regla del promedio geométrico para el parámetro dispersivo de la parte física de la ecuación CTS.

Los valores obtenidos para k_{12} , para diferentes sistemas agua-hidrocarburos, se presentan en la tabla 5.1. Cabe resaltar que k_{12} resultó ser siempre positivo. Como se puede observar en esta tabla y en la figura 5.1, la ecuación CTS puede correlacionar de manera adecuada la solubilidad del agua en la fase rica en hidrocarburo usando las reglas de mezclado de vdW. Mientras que para las solubilidades del hidrocarburo en la fase acuosa no se observa dicho comportamiento. Esto está relacionado al efecto hidrofóbico, ya que el agua cambia su estructura alrededor del hidrocarburo, especialmente a bajas temperaturas.

Tabla 5.1 – Parámetros de interacción binarios con las reglas de van der Waals

Sustancia	k_{12}	AAD ₁	AAD ₂	Ref.
Pentano	0.325	-	100	[4]
Hexano	0.277	13	100	[4]
Heptano	0.291	15	100	[4]
Octano	0.298	10	100	[4]
Nonano	0.278	-	100	[4]
Decano	0.300	5.2	100	[4]
Undecano	0.285	1.0	-	[4]
2-Metilpentano	0.318	-	100	[4]
2,2,4-Trimetilpentano	0.282	16	100	[4]
Ciclohexano	0.373	11	100	[4]
Benceno	0.071	9.4	100	[3]
Tolueno	0.090	12	100	[3]
<i>o</i> -Xileno	0.061	6.7	100	[3]
<i>m</i> -Xileno	0.121	22	100	[3]
<i>p</i> -Xileno	0.092	7.9	100	[3]
1,3,5 Trimetilbenceno	0.110	9.0	100	[3]
Etilbenceno	0.039	18	100	[3]
Butilbenceno	0.103	13	100	[3]
Estireno	0.049	6.1	100	[3]
Desviación promedio		11	100	

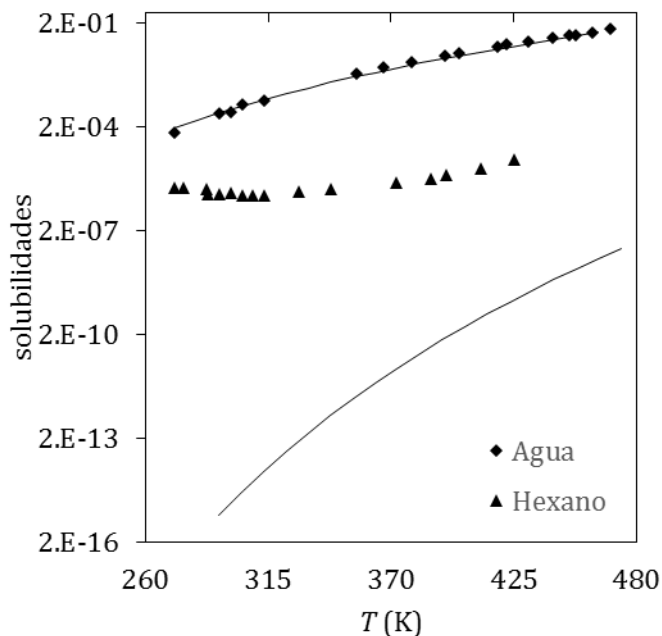


Figura 5.1 – Solubilidades mutuas con las reglas de vdW.

Como se puede observar en la figura 5.1, usando la regla de vdW, la correlación de la fracción molar del agua en la fase orgánica es bastante buena con sólo ajustar el parámetro de interacción binaria. Por otra parte, el uso de esta regla subestima la solubilidad del hidrocarburo. La desviación es de varios órdenes de magnitud, del orden de 10^{10} veces menor que las reportadas experimentalmente.

5.2 CTS con regla de mezclado MM

De acuerdo con los resultados anteriores, la regla de mezclado vdW es insuficiente para predecir solubilidades del hidrocarburo en la fase acuosa. Es por ello que se necesita una regla más sofisticada. La propuesta del presente trabajo fue emplear la regla de mezclado MM [1] descrita en el capítulo 3. Esta regla corrige el parámetro dispersivo agua-agua debido a la presencia de hidrocarburo, por medio de la siguiente relación:

$$(a_1)_{ef} = a_1 [1 + (\tau + \eta \ln T) x_2 \exp(-\alpha x_2)] \quad (5.4)$$

donde a_1 es el parámetro dispersivo agua-agua, el subíndice *ef* indica efectivo, τ , η y $\alpha=10$ son los parámetros de la regla MM, T es la temperatura y x_2 la fracción del hidrocarburo.

Para correlacionar las solubilidades hidrocarburo-agua fue necesario obtener los parámetros k_{12} , η y τ . Los parámetros que se obtuvieron se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 5.2 – Parámetros encontrados ajustando k_{12} , η y τ

Sustancia	k_{12}	τ	η	AAD_1	AAD_2	Ref.
Pentano	0.325	12.247	-1.683	-	13	[4]
Hexano	0.277	14.123	-1.966	13	14	[4]
Heptano	0.291	15.747	-2.148	15	17	[4]
Octano	0.299	16.485	-2.178	10	15	[4]
Nonano	0.278	19.997	-2.729	-	0.0	[4]
Decano	0.300	23.452	-3.213	5.2	0.01	[4]
Undecano	0.318	23.548	-3.152	0.9	-	[4]
2-Metilpentano	0.318	5.772	-0.836	6.0	4.5	[4]
2,2,4-Trimetilpentano	0.318	13.861	-1.872	-	14	[4]
Ciclohexano	0.282	18.265	-2.478	16	3.3	[4]
Benceno	0.074	4.919	-0.688	9.7	8.1	[3]
Tolueno	0.091	6.457	-0.880	12	12	[3]
<i>o</i> -Xileno	0.061	9.229	-1.340	6.7	9.0	[3]
<i>m</i> -Xileno	0.121	6.380	-0.773	22	8.1	[3]
<i>p</i> -Xileno	0.093	8.439	-1.121	7.9	11	[3]
1,3,5 Trimetilbenceno	0.110	8.068	-1.018	8.9	7.5	[3]
Etilbenceno	0.039	8.940	-1.038	18	6.8	[3]
Butilbenceno	0.103	9.899	-1.273	13	8.9	[3]
Estireno	0.050	5.772	-0.836	6.0	4.5	[3]
Desviación promedio				11	8.7	

En esta tabla se aprecia que la correlación de la solubilidad del agua en el hidrocarburo sigue siendo considerablemente buena. Con esta regla, se logra una correcta estimación de la solubilidad del hidrocarburo en la fase acuosa con un error de alrededor del 8.7%; los valores que se obtuvieron de k_{12} son prácticamente los mismos que se alcanzaron usando la regla de vdW. A partir de estos resultados, se observa también que τ y η están relacionados. Adicionalmente, estos resultados permiten apreciar que las k_{12} son similares dentro de las familias n-alcános (~ 0.3) y aromáticos (~ 0.08). En la figura 5.2 se muestra gráficamente la mejor descripción de las solubilidades mutuas con la regla MM.

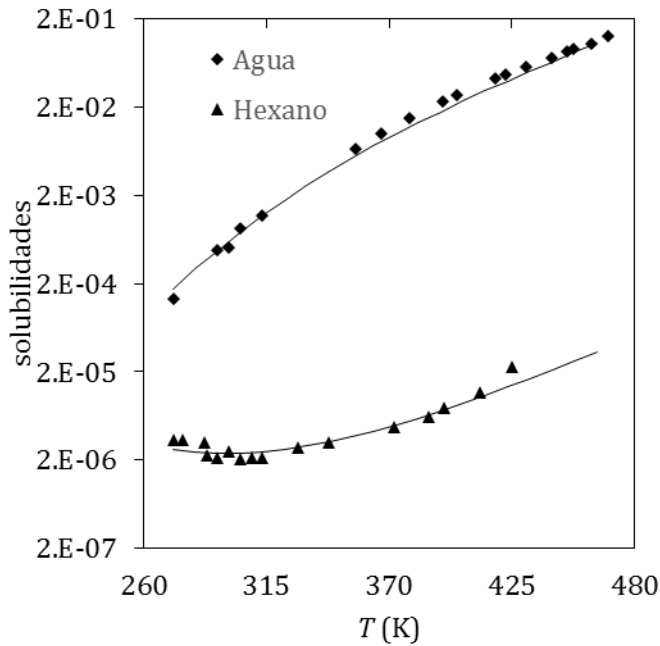


Figura 5.2 – Solubilidades mutuas con la regla de mezclado MM.

Los diagramas para los demás compuestos se presentan en el apéndice B.

Para los hidrocarburos aquí estudiados, se encontró que existe una relación entre τ y η . La razón de esta correlación no es clara; sin embargo, esta relación es bastante útil, ya que sólo sería necesario un parámetro adicional para calcular las solubilidades del hidrocarburo en agua. La figura 5.3 muestra una relación lineal entre estos parámetros. La función de correlación observada es:

$$\tau = -7.1411\eta - 0.577 \quad (5.5)$$

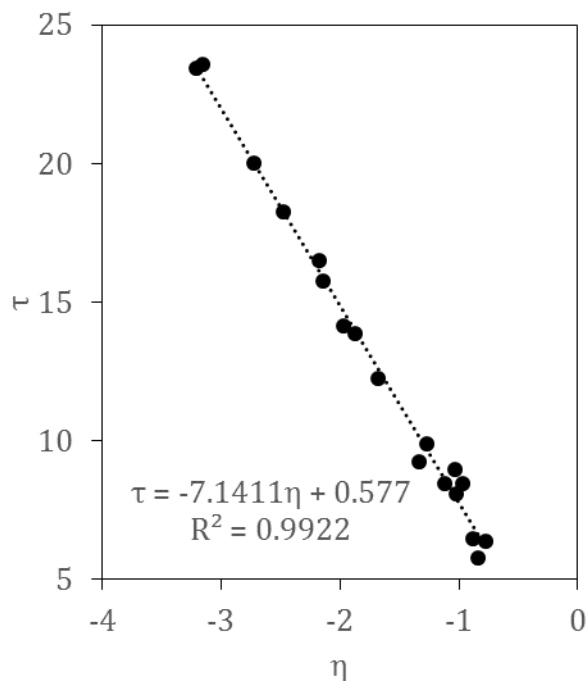


Figura 5.3 – Relación entre τ y η

Para reducir el número de parámetros ajustables, se buscó relacionar las constantes obtenidas en los ajustes presentados con la familia y con el tamaño del hidrocarburo. La primera observación fue que k_{12} toma un valor constante dentro de una familia. Entonces, se tomó k_{12} constante e igual al promedio: 0.295 para los alcanos y 0.082 para los aromáticos. Se rehicieron las regresiones, y las constantes τ y η obtenidas se presentan en las tablas 5.3 y 5.4.

Tabla 5.3 – Parámetros para alcanos, con $k_{12}=0.295$

Sustancia	τ	η	#C ^(a)	AAD ₁	AAD ₂	Ref.
2-Metilpentano	13.638	-1.856	6	-	14	[4]
2,2,4-Trimetilpentano	18.400	-2.486	8	15	3.3	[4]
Pentano	11.999	-1.664	5	-	13	[4]
Hexano	14.305	-1.980	6	16	14	[4]
Heptano	15.788	-2.151	7	16	17	[4]
Octano	16.435	-2.174	8	10	15	[4]
Nonano	20.252	-2.749	9	-	0.0	[4]
Decano	23.380	-3.208	10	5.1	0.0	[4]
Undecano	23.611	-3.146	11	5.3	-	[4]
Desviación promedio				11	9.5	

(a) #C se refiere al número de carbonos.

Tabla 5.4 – Parámetros para aromáticos, con $k_{12}=0.082$

Sustancia	τ	η	#C ^(a)	AAD ₁	AAD ₂	Ref.
Benceno	4.973	-0.691	6	12	8.1	[3]
Tolueno	1.829	-0.105	7	13	49	[3]
<i>o</i> -Xileno	9.432	-1.351	8	14	9.0	[3]
<i>m</i> -Xileno	5.966	-0.746	8	26	8.2	[3]
<i>p</i> -Xileno	8.349	-1.116	8	11	11	[3]
1,3,5 Trimetilbenceno	7.742	-0.997	9	18	7.5	[3]
Etilbenceno	9.391	-1.064	8	24	6.8	[3]
Butilbenceno	9.638	-1.257	10	21	8.9	[3]
Estireno	6.047	-0.849	8	22	4.5	[3]
Desviación promedio				18	14	

(a) #C se refiere al número de carbonos.

Las solubilidades del agua en el hidrocarburo siguen siendo correlacionadas de forma satisfactoria; las desviaciones son ligeramente mayores que usando una k_{12} específica, por componente. Los parámetros nuevos obtenidos η y τ , especialmente en el caso de los alcanos, guardan una relación lineal con el número de carbonos de la cadena. Las figuras 5.4 y 5.5 ilustran este hecho.

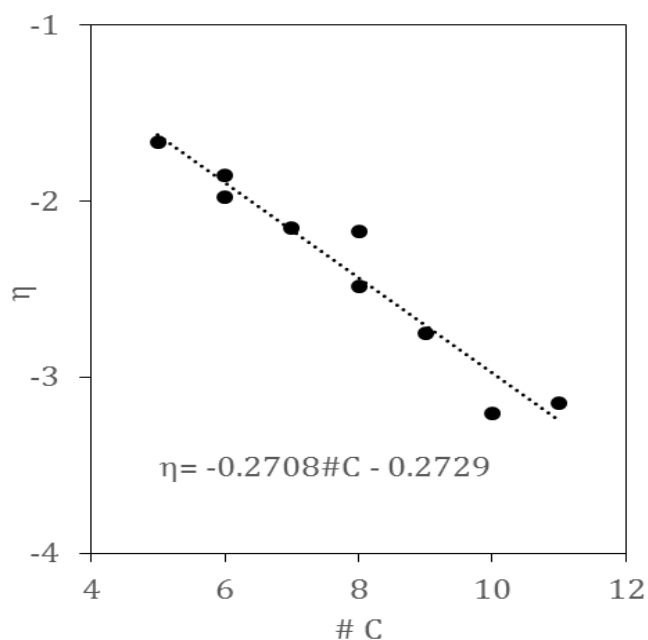


Figura 5.4 – Relación entre η y número de carbonos para n-alcanos y para alcanos ramificados.

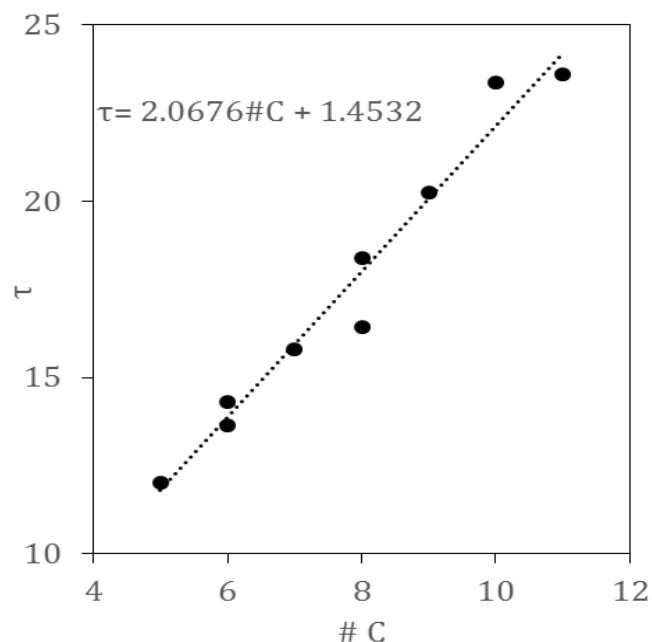


Figura 5.5 – Relación entre τ y número de carbonos para n-alcanos y para alcanos ramificados.

Las relaciones encontradas son:

$$\eta = -0.2708\#C - 0.2729 \quad (5.6)$$

$$\tau = 2.0676\#C + 1.4532 \quad (5.7)$$

Gracias a estas ecuaciones es posible, a partir del número de carbonos, hacer predicciones de las solubilidades mutuas para diferentes sistemas sin tener que determinar parámetros. La tabla 5.5 presenta los resultados con este enfoque totalmente predictivo. Como era de esperarse, las desviaciones se incrementan, pero sus valores todavía se encuentran en magnitudes razonables y menores de 30%. La figura 5.6 ilustra gráficamente la predicción para el caso del n-hexano.

Tabla 5.5 – Solubilidades usando la relación con el número de carbonos

Sustancia	Regla predictiva		
	<i>AAD</i> ₁	<i>AAD</i> ₂	Ref.
Pentano	-	15	[4]
Hexano	16	23	[4]
Heptano	16	33	[4]
Octano	11	30	[4]
Nonano	-	23	[4]
Decano	5.1	33	[4]
Undecano	5.3	-	[4]
2-Metilpentano	-	17	[4]
2,2,4-Trimetilpentano	15	64	[4]
Promedio	11	30	

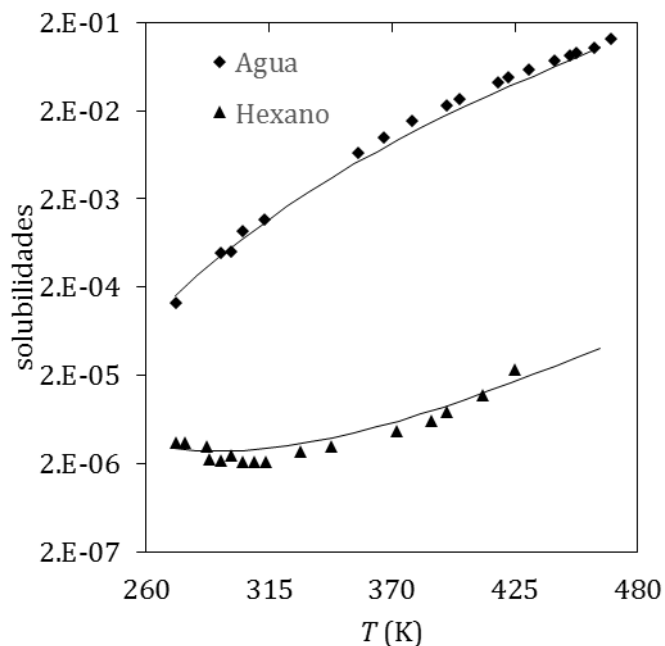


Figura 5.6 – Solubilidades mutuas calculadas con enfoque predictivo

5.3 Predicciones

Para probar la calidad del método predictivo propuesto, se seleccionaron sustancias para las cuales no se realizó ningún ajuste. Estas se presentan en la tabla 5.6, con sus respectivos parámetros.

Tabla 5.6 – Parámetros para sustancias puras

Sustancia	T_c (K) ⁽¹²⁾	a_0 (Pam ⁶ mol ⁻²) ⁽²⁾	$b \times 10^5$ (m ³ mol ⁻¹) ⁽²⁾	c_1 ⁽²⁾
3-Metilpentano	504.6	2.281	10.626	0.825
2,2-Dimetilpentano	520.5	2.742	12.449	0.861
2,3-Dimetilpentano	537.3	2.781	12.217	0.871
3,3-Dimetilpentano	536.4	2.840	12.239	0.810
2-Metilhexano	530.4	2.891	12.528	0.884
3-Metilhexano	535.2	2.888	12.317	0.870
3-Metilheptano	563.6	3.386	13.942	0.950

Partiendo de las ecs. 5.6 y 5.7 se calcularon las solubilidades mutuas. Las desviaciones se presentan en la tabla 5.7.

Tabla 5.7 – Solubilidades usando la relación entre η y el número de carbonos y entre τ y el número de carbonos para n-alcanos y para alcanos ramificados.

Sustancia	Alcano en agua		Ref.
	error%	error%	
3-Metilpentano	15	26	[4]
2,2-Dimetilpentano	56	-	[4]
2,3-Dimetilpentano	29	4.1	[4]
3,3-Dimetilpentano	4.1	-	[4]
2-Metilhexano	5.4	22	[4]
3-Metilhexano	21	16	[4]
3-Metilheptano	106	-	[4]
Desviación promedio	34	17	

$$error\% = 100\% \times \left| \frac{x_{exp} - x_{cal}}{x_{exp}} \right| \quad (5.8)$$

Los resultados son bastante satisfactorios; los datos calculados no sólo son del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura, sino que también son muy similares, considerando la incertidumbre asociada a los datos experimentales. Ésta se estima en un 30% [15]. Esto representa un alcance importante ya que con estas relaciones se podría predecir buenos estimados para las solubilidades del hidrocarburo, sin necesidad de tener datos experimentales. En las figuras 5.7 y 5.8 se ilustra el caso del 3,3-dimetilpentano y del 3-metilhexano. Para los demás compuestos los diagramas se presentan en el apéndice B.

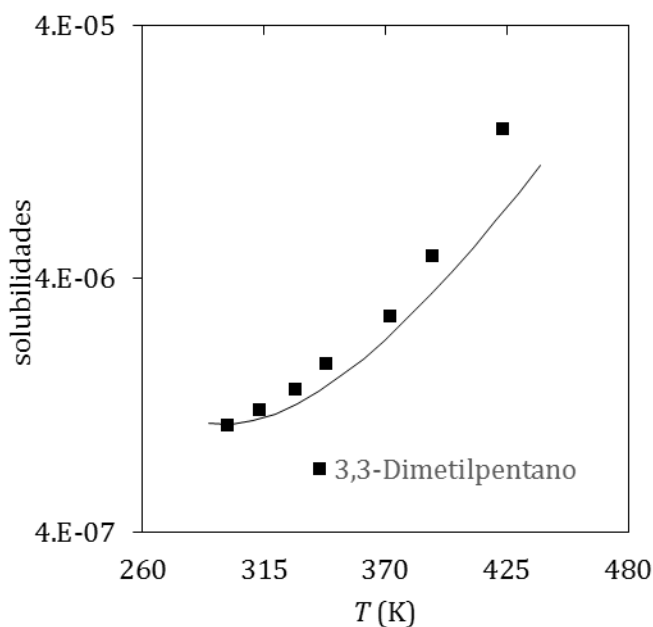


Figura 5.7 – Solubilidad del 3,3-Dimetilpentano en agua.

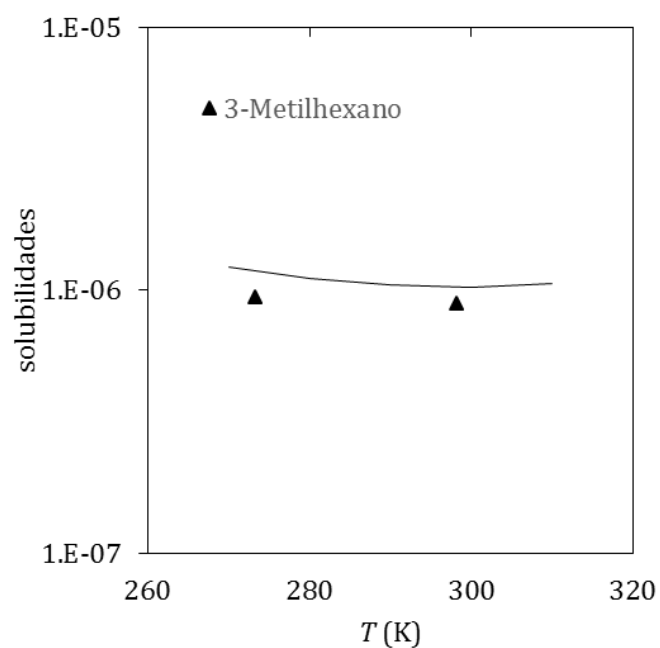


Figura 5.8 – Solubilidad del 3-Metilhexano en agua.

5.4 Tensiones interfaciales y parámetros binarios.

Con los parámetros de influencia del agua y de los hidrocarburos puros, se puede calcular la corrección a la regla del promedio geométrico dada por la ec. 4.21, para las mezclas binarias. Se ajustó el parámetro binario l_{12} mediante los datos experimentales, con la siguiente función objetivo:

$$F(l_{12}) = \frac{1}{\#datos} \sum \left(\frac{\sigma_{exp} - \sigma_{cal}}{1 \text{mN.m}^{-1}} \right)^2 \quad (5.9)$$

De la serie de datos experimentales, se buscó el parámetro de interacción binaria que minimizara esta función. Los parámetros se presentan en la tabla 5.8. Cabe notar que todos los parámetros para estas mezclas binarias son positivos y del orden de alrededor de 0.2-0.3.

Tabla 5.8 – Parámetros binarios

Sustancia	l_{12}	AAD mN/m	Ref.
Pentano	0.277	-	[5]
Hexano	0.307	0.13	[6-8]
Heptano	0.297	0.09	[6-8]
Octano	0.298	0.07	[6-8]
Nonano	0.305	0.08	[6-8]
Decano	0.298	0.08	[6-7]
Undecano	0.306	0.05	[8]
2-Metilpentano	0.297	0.04	[9]
2,2,4-Trimetilpentano	0.289	0.15	[9]
Ciclohexano	0.251	0.31	[10]
Benceno	0.222	0.14	[10]
Tolueno	0.223	0.10	[10]
<i>o</i> -Xileno	0.242	-	[5]
<i>m</i> -Xileno	0.216	-	[5]
<i>p</i> -Xileno	0.206	-	[5]
Etilbenceno	0.261	-	[5]
Desviación promedio		0.11	

Se pudo correlacionar adecuadamente las tensiones interfaciales. Se observa que la desviación promedio es pequeña (promedio de 0.11 mN/m). La figura 5.9 presenta la comparación de los datos experimentales con los datos calculados (líneas continuas). Con las constantes l_{12} , se pueden predecir las tensiones interfaciales en un amplio intervalo de temperaturas. Para las demás sustancias, los diagramas correspondientes se presentan en el Apéndice C.

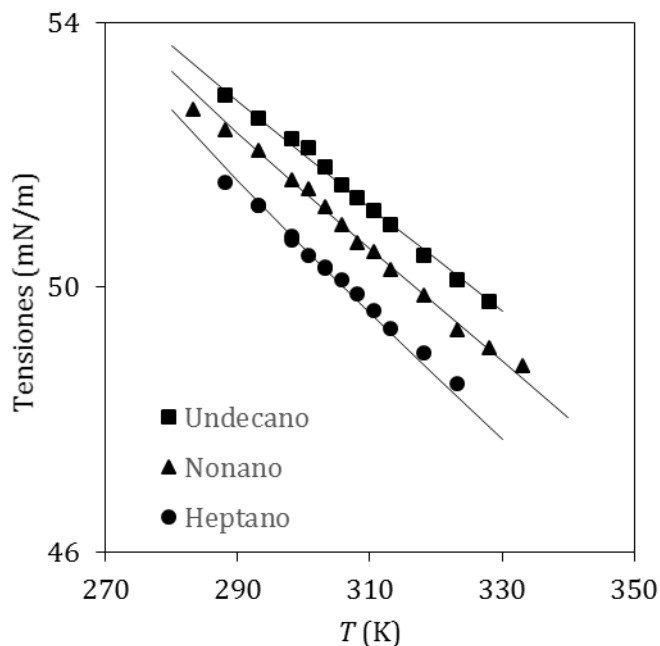


Figura 5.9 – Tensiones interfaciales calculadas con l_{12}

5.5 Perfil de densidades

Los cálculos de los perfiles de densidades (concentraciones) se realizaron a 298.15K y 1bar. Los espesores interfaciales para los diferentes alcanos aquí presentados van desde alrededor de 5 hasta los 8 ångströms y son muy similares que los presentados en otros trabajos [11, 13].

Tabla 5.9 – Espesor interfacial.

Sustancia	$t_0 / \text{Å}$	$t_0[\text{Å}]^{(13)} \pm 0.2\text{Å}$
Pentano	5.498	-
Hexano	5.732	3.5
Heptano	5.506	4.2
Octano	5.409	5.5
Nonano	5.487	4.5
Decano	5.244	4.6
Undecano	5.410	-
2-Metilpentano	5.590	-
2,2,4-Trimetilpentano	5.520	-
Ciclohexano	5.178	-
Benceno	7.586	-
Tolueno	6.748	-
<i>o</i> -Xileno	6.858	-
<i>m</i> -Xileno	6.020	-
<i>p</i> -Xileno	6.252	-
Etilbenceno	7.152	-

Los espesores experimentales reportados por Mitrinovc [11] por medio de la reflectividad de rayos X son del mismo orden de magnitud que los calculados con la TGINH, incluso muy similares que los predichos por esta teoría.

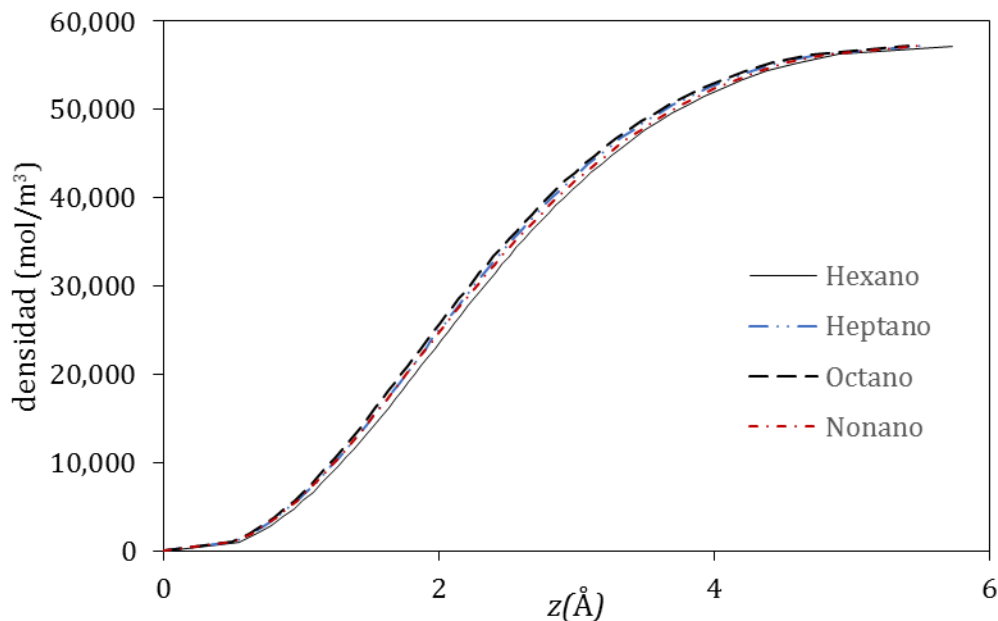


Figura 5.10 – Perfiles de densidad de n-alcenos.

De acuerdo a la figura 5.10 los espesores para los n-alcenos calculados con TGINH son prácticamente iguales para todos ellos. Esta misma tendencia se observa para los compuestos aromáticos, teniendo estos últimos mayor espesor. Como se puede observar en la figura 5.11, el espesor interfacial aumenta conforme aumenta la temperatura. Este es el comportamiento esperado de acuerdo con la literatura [13]. Los diagramas para los perfiles de densidad para las demás sustancias se presentan en el apéndice D.

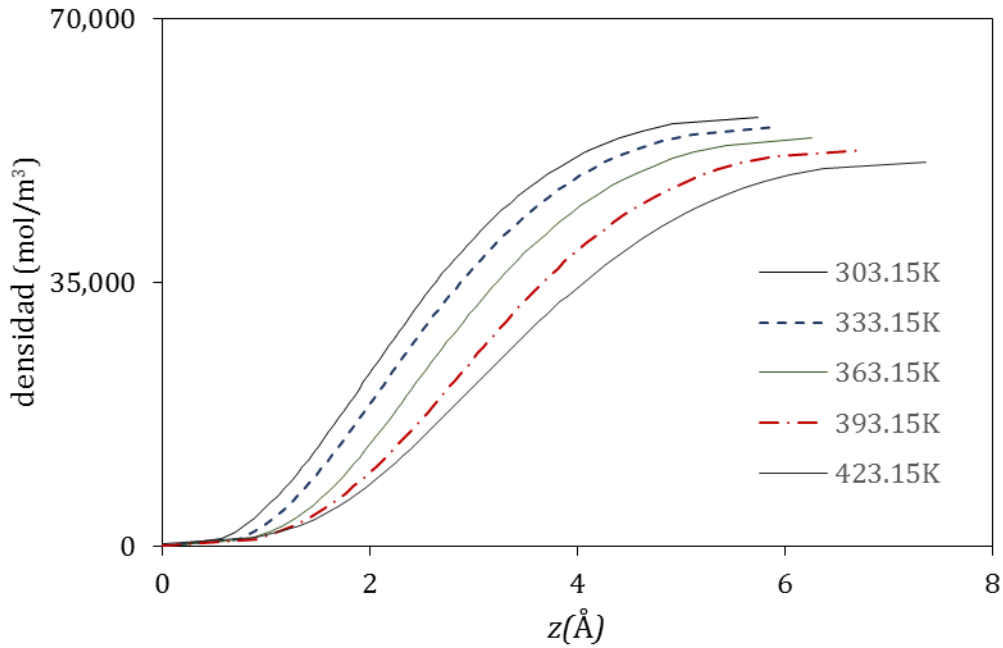


Figura 5.11 – Perfil de densidades para sistema Agua-Hexano a diferentes temperaturas.

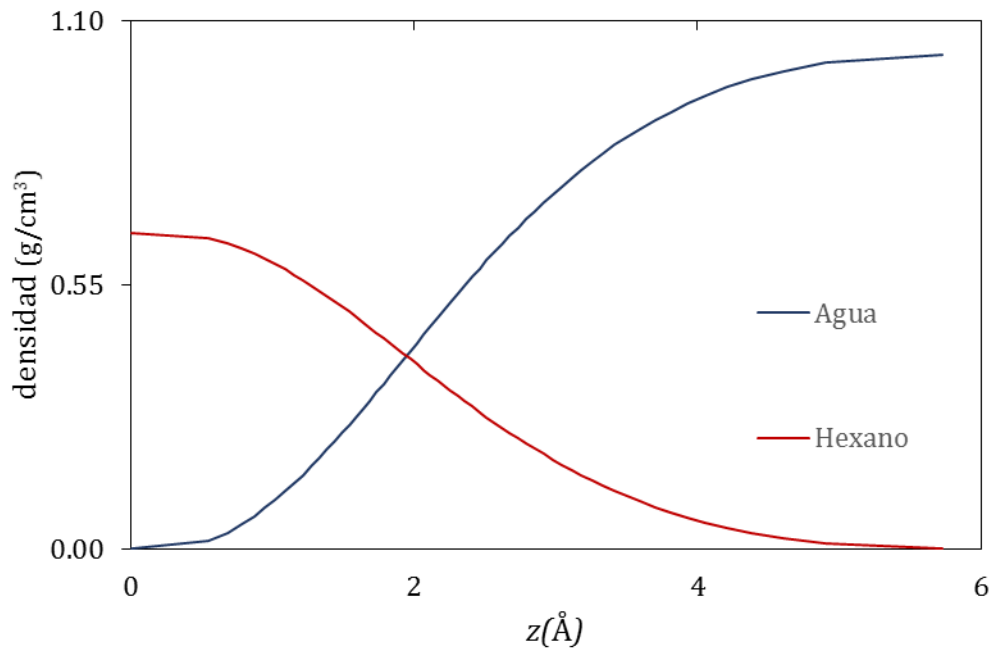


Figura 5.12 – Perfil de densidades para o sistema Agua-Hexano a 298.15K e 1 bar.

Referencias

[1] M. Medeiros, Fluid Phase Equilibria 368 (2014) 5–13.

- [2] M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, *Ind.Eng. Chem. Res.*47 (2008), 5723-5733.
- [3] M. Góral, B. Wisniewska-Gocłowska, A. Maczynski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 33(2004) 1159–1188.
- [4] Maczynski A, Wisniewska-Gocłowska B, Goral M, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 33 (2004) 549-577.
- [5] A.A. Freitas, F.H. Quina, F.A. Carroll, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7488–7493.
- [6] M.H. Ghatee, H. Ghazipour, *Fluid Phase Equilib.* 377 (2014) 76–81.
- [7] S. Zeppieri, J. Rodríguez, A.L. López de Ramos, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1086–1088.
- [8] R. Aveyard, D.A. Haydon, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 2255–2261.
- [9] C.G. Aranda-Bravo, A. Romero-Martínez, A. Trejo, J. Águila-Hernández, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1476–1483.
- [10] K. Motomura, H. Iyota, N. Ikeda, M. Aratono, *J. Colloid Interface Sci.* 226 (1998) 26–36.
- [11] D.M.Mitrinovic, A.M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M.L. Scholossman, *Phys. Rev. Lett*, 85, 582-585 (2000).
- [12] E.W. Lemmon, A.R.H Goodwin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29 (2000) 27.
- [13] J.L. Rivera, C. McCabe, P.T. Cummings, *Physical Review E* 67 (2003) 011603-1-11.
- [14] C. Landra, M.A. Satyro, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 525–534.

6. Conclusiones

La ecuación CTS con las reglas de combinación y mezclado de vdW únicamente pueden describir la solubilidad del agua en la fase hidrocarburo. Es necesario usar una regla de mezclado más sofisticada. Con la regla empleada en este trabajo, se pudo correlacionar adecuadamente las solubilidades mutuas. Para los compuestos aquí cubiertos, se encontró una relación clara entre los parámetros de esta regla de mezclado.

De acuerdo con los resultados obtenidos, los parámetros de interacción binaria k_{12} son similares para cada familia de compuestos. Para n-alcanos y alcanos ramificados y para aromáticos, este parámetro puede asumirse como 0.295 y 0.082, respectivamente. Al usar estos parámetros de interacción promedio, se obtuvo una buena estimación de las solubilidades del agua.

Se observó que los parámetros del modelo están relacionados con el tamaño de las cadenas, para los alcanos. Se determinaron las respectivas relaciones lineales. Las solubilidades predichas son bastante razonables. Para compuestos que no se utilizaron en las regresiones, la desviación promedio fue de 34%. Sólo es necesario saber el número de carbonos para obtener buenas predicciones.

Para el cálculo de tensiones interfaciales, se usó la combinación TGINH-CTS y la aproximación de Amagat. Esta última facilitó el cálculo de las tensiones interfaciales, reduciendo el problema en un grado de libertad. Se calcularon los parámetros binarios a partir de las tensiones interfaciales experimentales. Los resultados obtenidos fueron buenos, la desviación promedio observada es pequeña (alrededor de 0.11 mN/m). Este parámetro permite estimar las tensiones interfaciales en un amplio intervalo de temperaturas.

Los espesores interfaciales y perfiles de densidad calculados se encuentran dentro de la magnitud de los datos reportados en la literatura.

La principal aportación de este trabajo es la presentación de una nueva metodología para la determinación conjunta de las solubilidades mutuas y tensiones interfaciales entre agua e hidrocarburos: la combinación de la ecuación de estado CTS, la regla de mezclado MM, la TGINH, y la aproximación de Amagat.

En perspectiva este trabajo puede ampliarse a mezclas multicomponentes, empezando por mezclas ternarias agua-hidrocarburo-tensoactivo, ya que estos sistemas son de gran interés en recuperación mejorada de hidrocarburos.

Simbología

dU	Cambio de la energía interna
dS	Cambio de la entropía
dV	Cambio del volumen
T	Temperatura
p	Presión
μ_i	Potencial químico de la sustancia i
\hat{f}_i	Fugacidad en un estado de referencia
f_i	Fugacidad de la sustancia i
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de la sustancia i
x_i	Fracción molar del componente i
Z	Factor compresibilidad
A	Parámetro de dispersión de la ecuación CTS
B	Co-volumen de Van de Waals
p_c	Presión crítica
T_c	Temperatura crítica
Ω	Factor acéntrico
R	Constante universal de los gases
v_{as}	Volumen característico de asociación
E_{as}	Energía de asociación
k_{12}	Parámetro de interacción binaria
τ, η	Parámetros de la regla de mezclado
l_{12}	Parámetro de interacción binaria de la TGINH
t_0	Espesor interfacial intrínseco
c_{ij}	Parámetro de influencia
ρ_i	Densidad de la sustancia i
z	Coordenada en la interfase
σ	Tensión interfacial

Superíndices

CTS	Calculada con CTS
exp	Datos experimentales
α, β	Fases de equilibrio

Subíndices

- 1 fase acuosa
- 2 fase orgánica

Abreviaturas

CTS	Cubic Two-State
vdW	Van der Waals
ELL	Equilibrio líquido-líquido
SRW	Soave-Redlich-Kwong
MM	Medeiros M.
TGINH	Teoría Gradiente de Interfaces No Homogéneas
TFD	Teoría del Funcional de Densidad
PR	Peng-Robinson
TGL	Teoría del Gradiente Lineal
APACT	Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory
CPA	Cubic Plus Association

Apéndice A Compresibilidad y fugacidad con la ecuación CTS

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (\text{A.1})$$

Se multiplica la ecuación anterior por v/RT .

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT(v+b)} - \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{\left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (\text{A.2})$$

Esta ecuación se multiplica por $\frac{P}{RT}$

$$z = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{(z+B)} - \sum_i x_i \frac{C}{[z+C]} \quad (\text{A.3})$$

$$z(z-B)(z+B)(z+C) = z(z+B)(z+C) - A(z-B)(z+C) - \sum_i x_i C(z-B)(z+B) \quad (\text{A.4})$$

Si sólo se asocia un componente.

$$z^4 + (x_1 C - 1)z^3 + [x_1 C(x_1 - 1) + A - B(B+1)]z^2 + [A(x_1 C - B) - x_1 B C(B+1)]z - x_1 B C(A + x_1 B) = 0 \quad (\text{A.5})$$

Para el cálculo del coeficiente de fugacidad es necesario integrar la ec. 2.31.

Multiplicando la ecuación CTS por N/N

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} + \frac{N^2 a}{Nb} \left[\frac{1}{V + Nb} - \frac{1}{V} \right] - NRT \sum_i x_i \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{\left[V + N \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \right] \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \frac{N}{RT} \left(\frac{\partial P_{CTS}}{\partial N_i} \right)_{T,P,N} &= \frac{1}{v-b} + \frac{b'_i}{(v-b)^2} + \frac{a}{RTb} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) \left(\frac{a'_i}{a} - \frac{b'_i}{b} \right) - \frac{a}{RTb} \left(\frac{1}{(v+b)^2} \right) b'_i \\ &- \sum_i x_i \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{\left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \right] - \sum_i x_i \left[\frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{\left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\ln \hat{\phi}_i(T, v, \mathbf{x}) = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{v} - \frac{N}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} \right] dv - \ln z \quad (\text{A.8})$$

Integrando

$$\ln \phi_i(T, v, \mathbf{x}) = \left[\begin{aligned} &\ln v - \ln(v-b) + \frac{b'_i}{v+b} + \frac{a}{RTb} \left(\frac{a'_i}{a} - \frac{b'_i}{b} \right) \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) - \frac{a}{RTb(v+b)} b'_i \\ &+ \sum_i x_i \ln \left[\frac{v}{\left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \right] - \sum_i x_i \left[\frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{\left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \right] \end{aligned} \right] \quad (\text{A.9})$$

Multiplicando por $\frac{P}{RT}$ y si sólo se asocia un componente.

Considerando que:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad B = \frac{pb}{(RT)} \quad C = \frac{pv_{as} f_{as}}{RT}$$

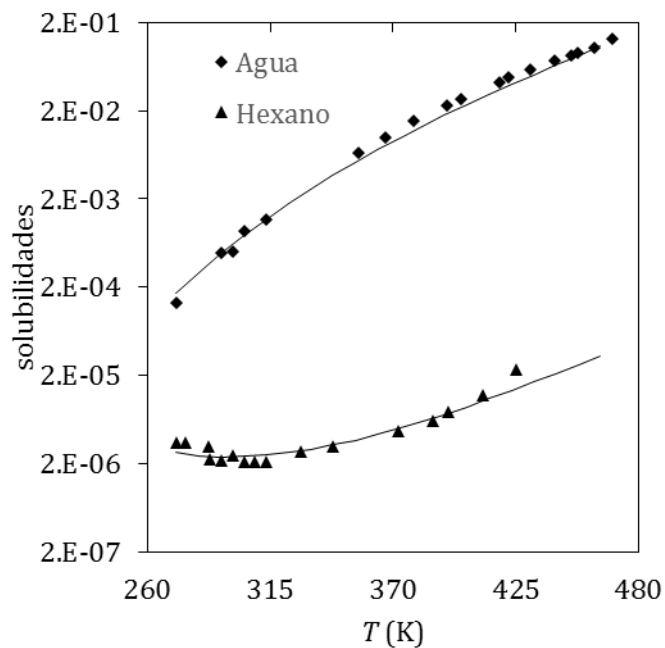
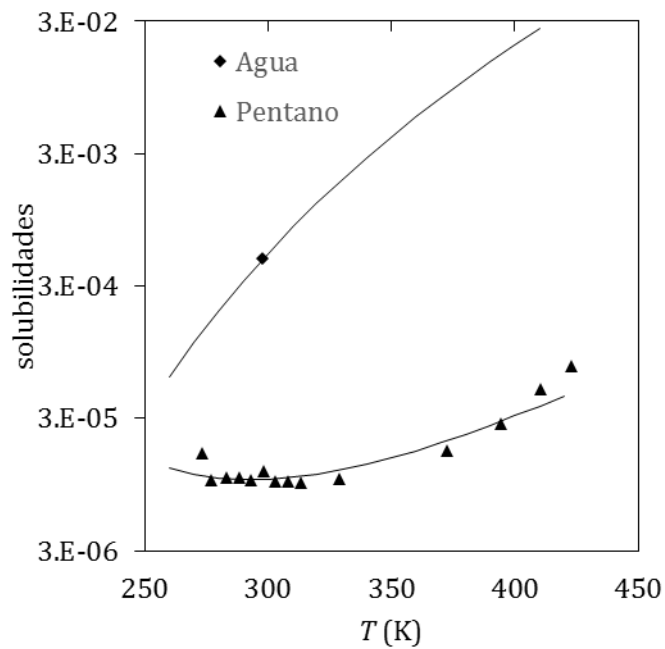
$$\phi_i(T, v, \mathbf{x}) = \exp \left[\begin{array}{l} \ln\left(\frac{z}{z+B}\right) + \frac{B'_i}{z+B} + \frac{A}{B}\left(\frac{A'_i}{A} - \frac{B'_i}{B}\right) \ln\left(\frac{z}{z+B}\right) - \frac{A}{B(z+B)} B'_i + x_1 \ln\left[\frac{z}{[z+x_1 C]}\right] \\ -x_1 \left[\frac{x_1 C}{[z+x_1 C]}\right] \end{array} \right] \quad (\text{A.10})$$

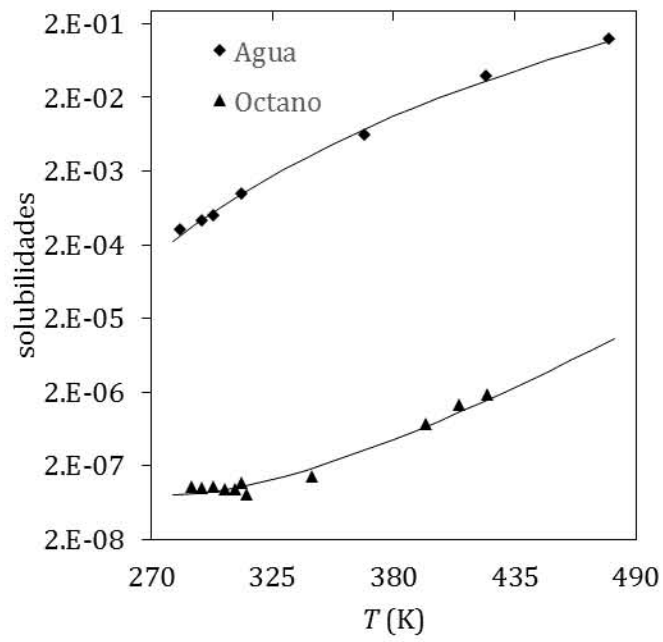
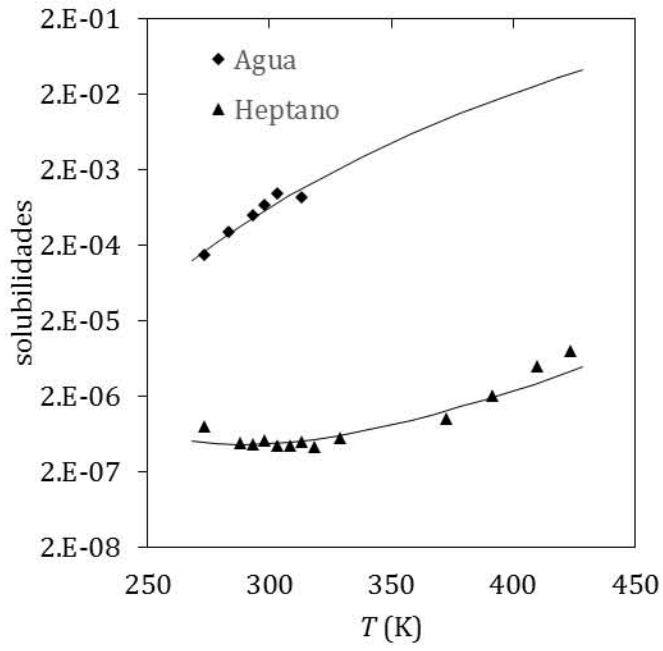
Apéndice B Diagramas de solubilidades mutuas

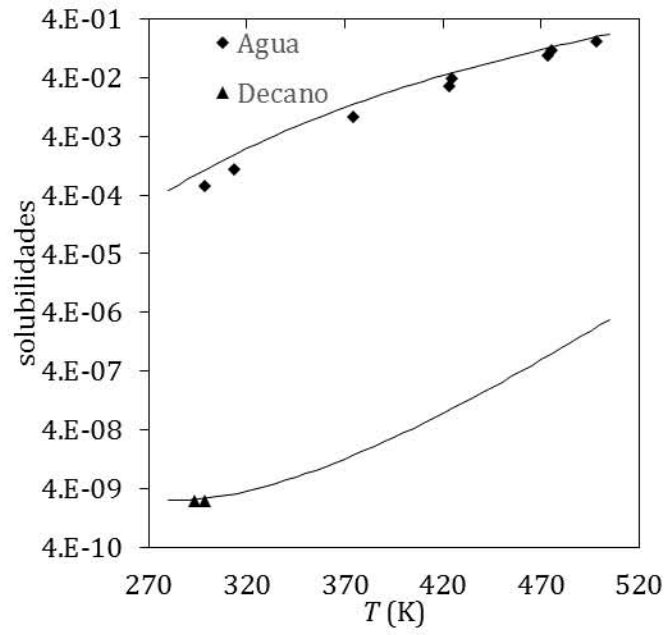
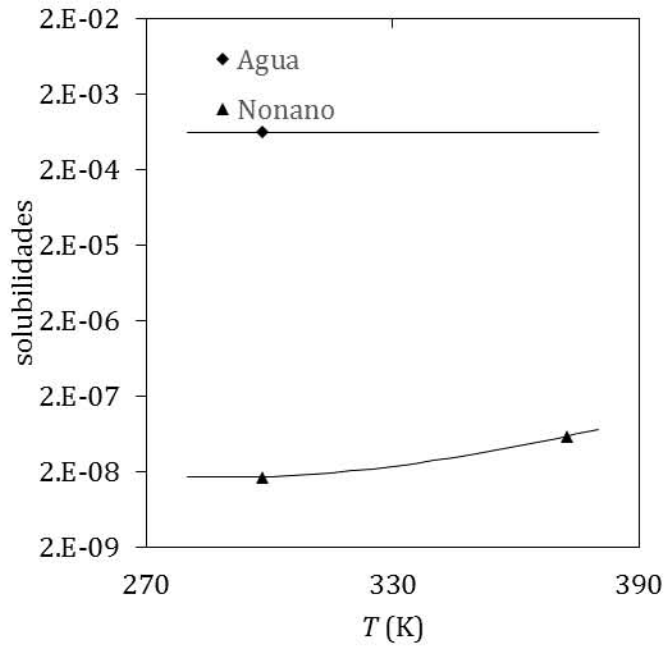
Rombos: datos experimentales del agua en la fase de hidrocarburo

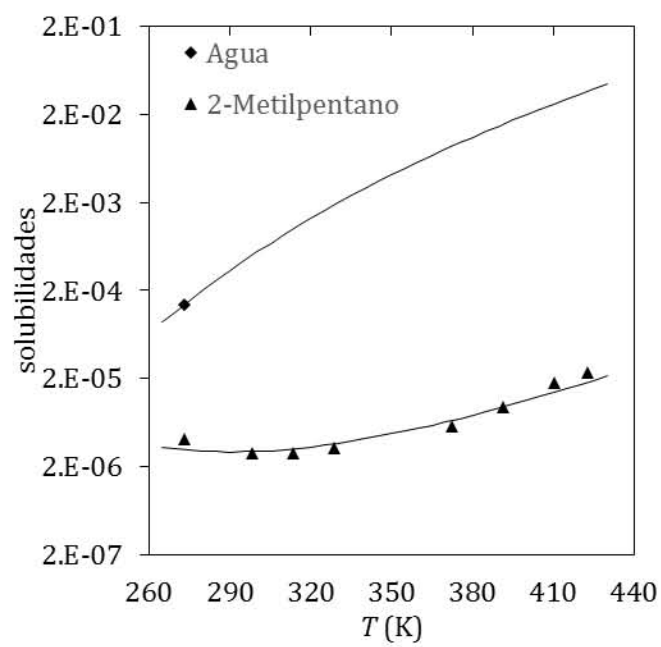
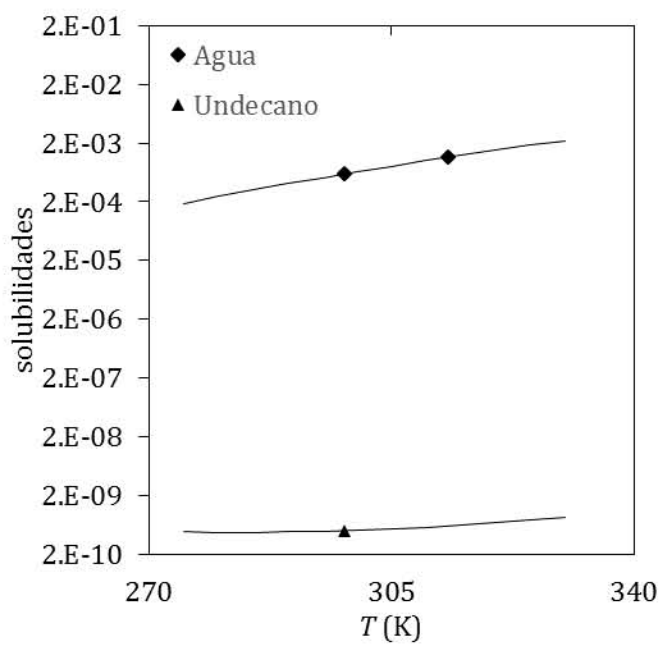
Triángulos: datos experimentales del hidrocarburo en la fase acuosa

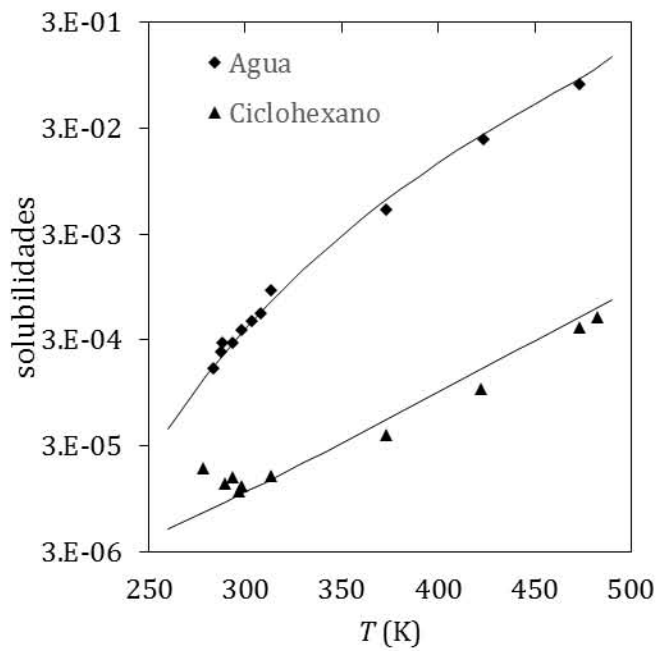
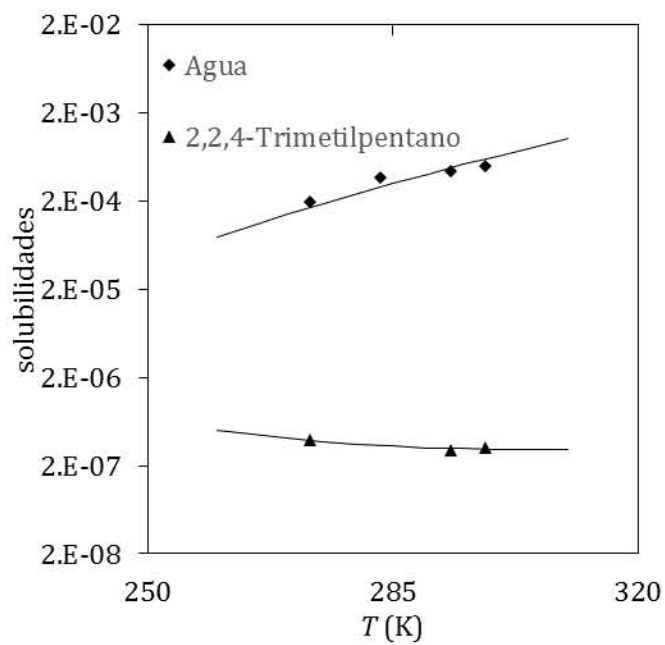
Líneas continuas: CTS con regla de mezclado.

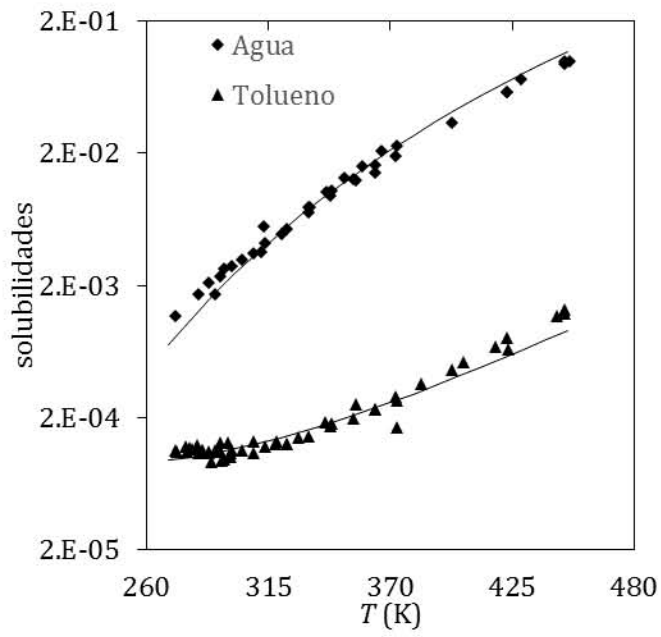
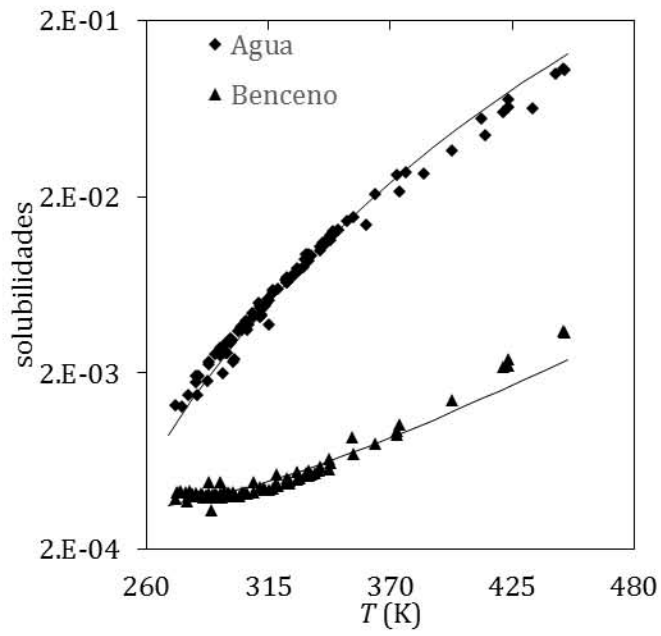


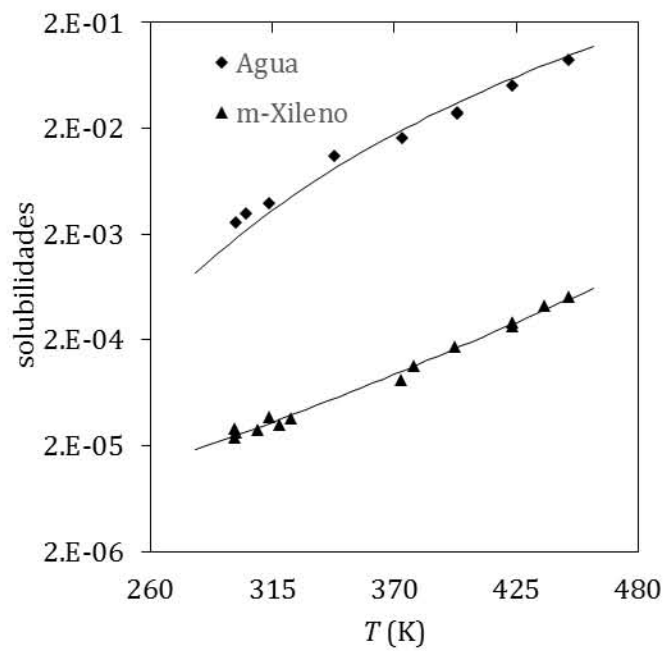
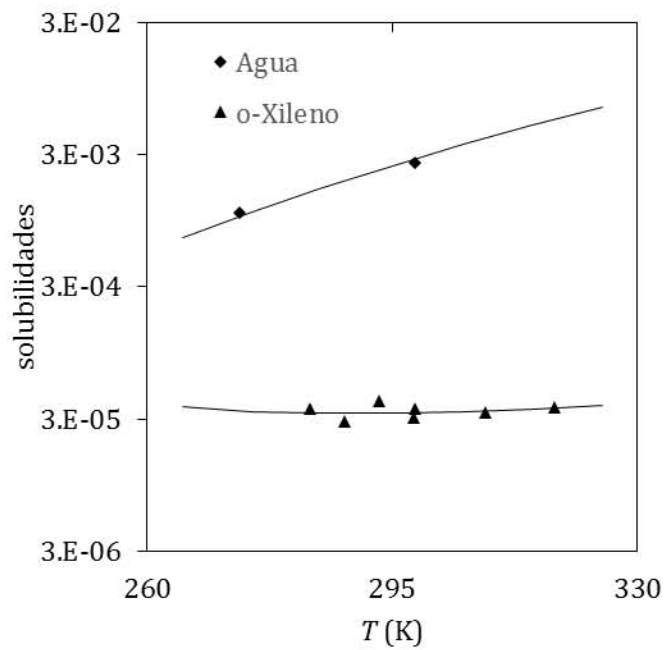


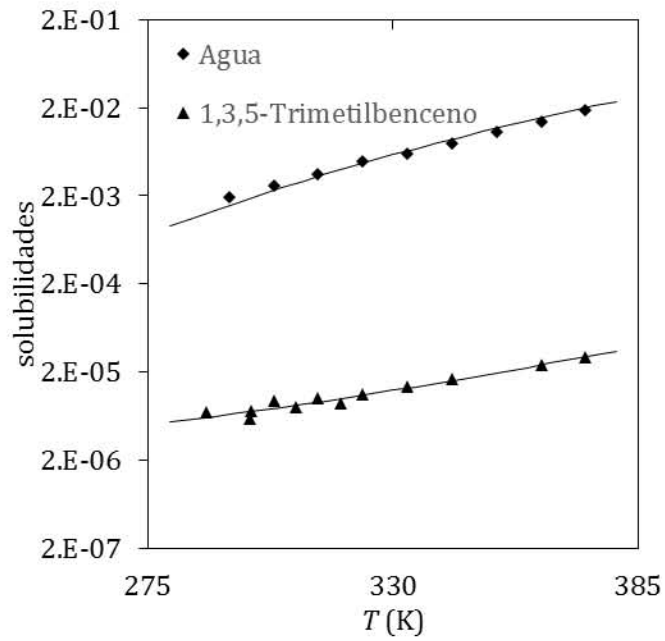
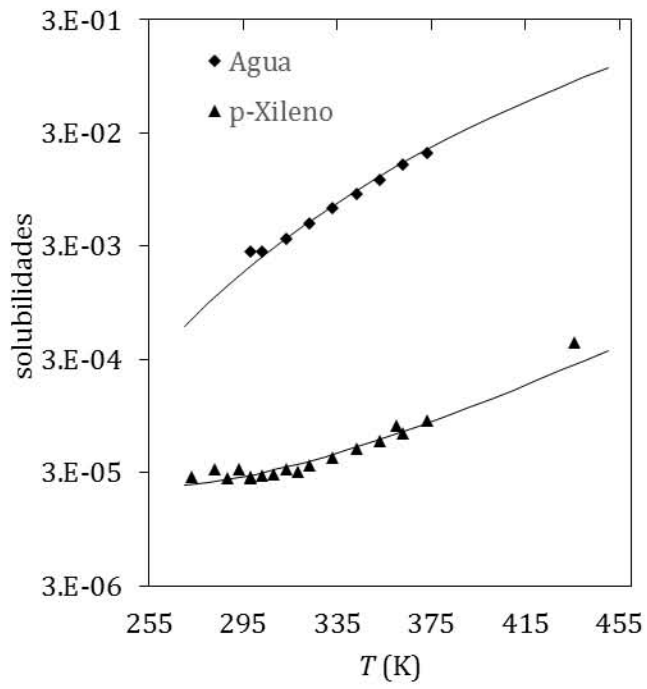


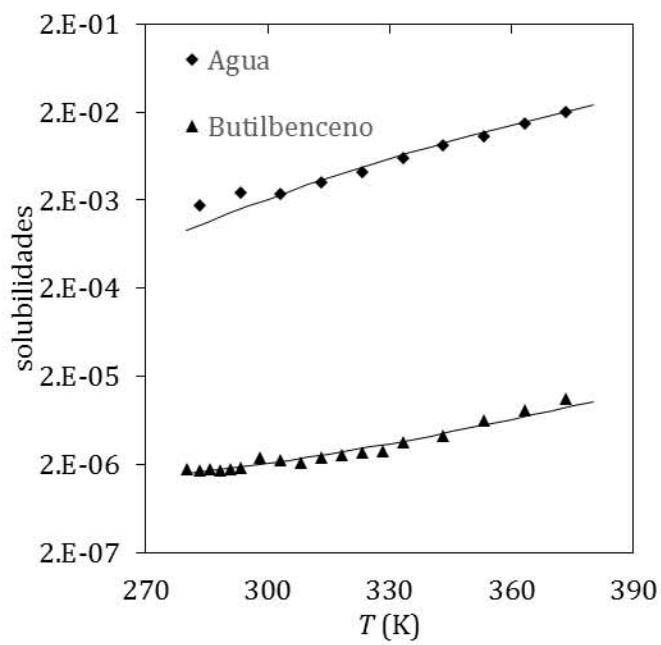
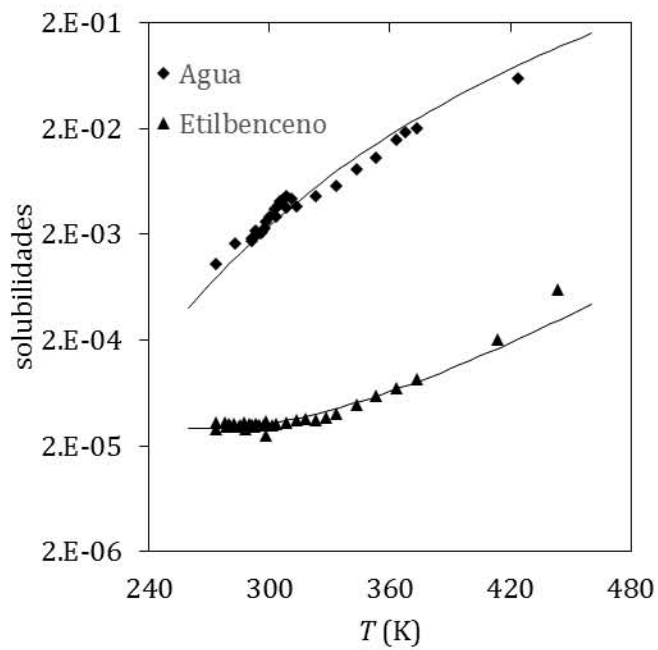


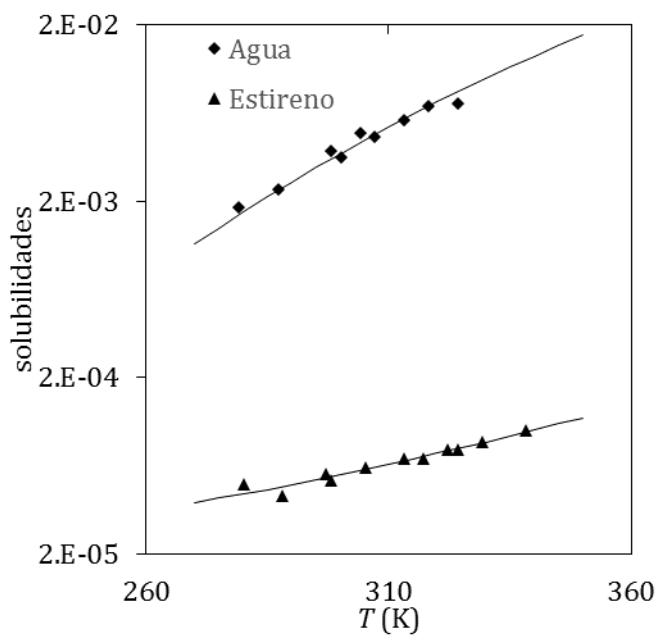




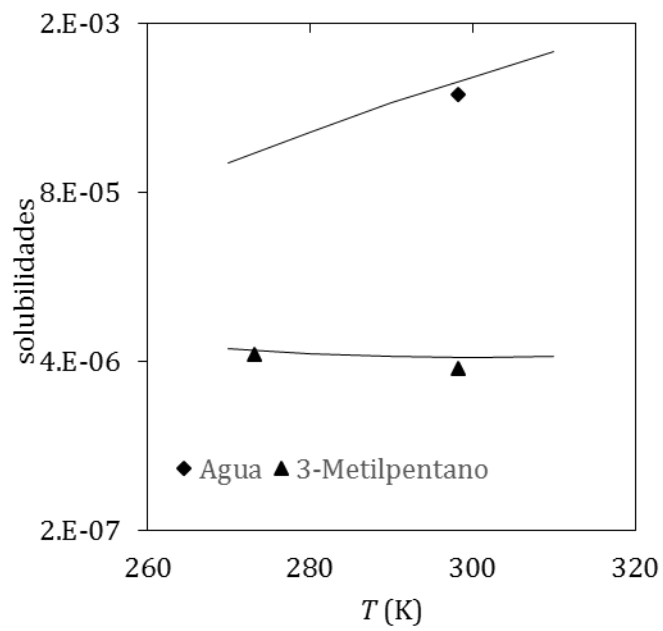


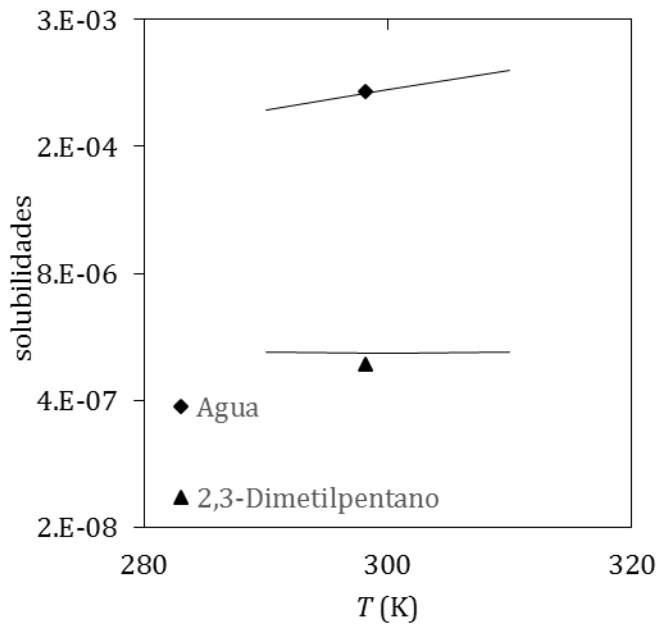
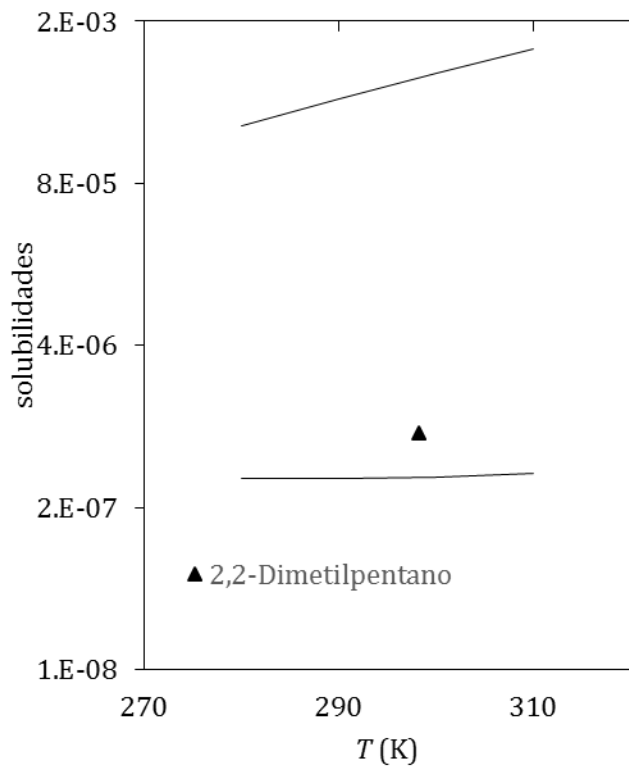


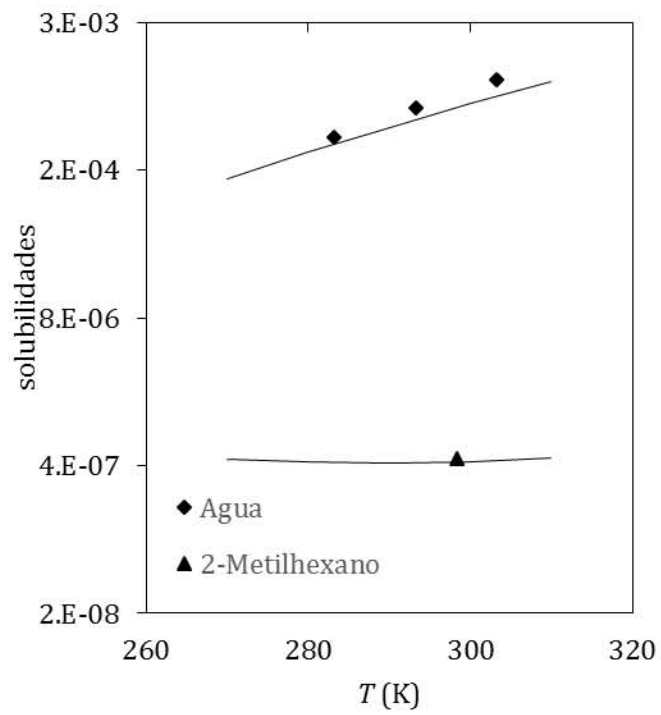
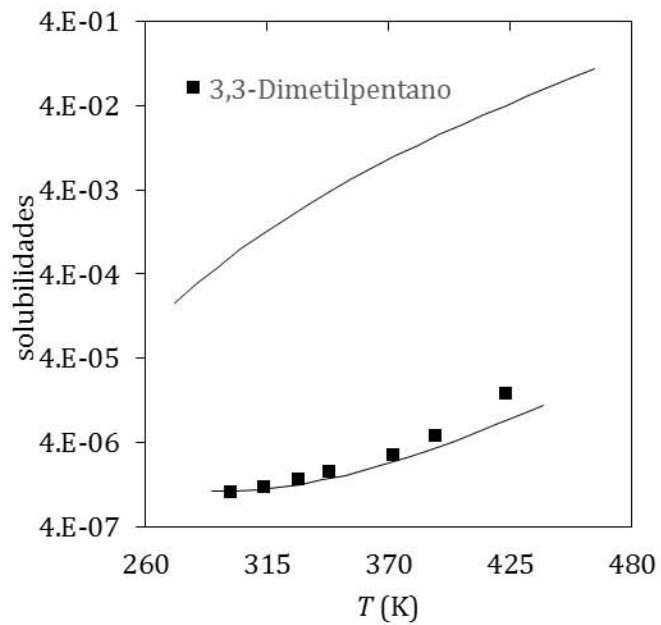


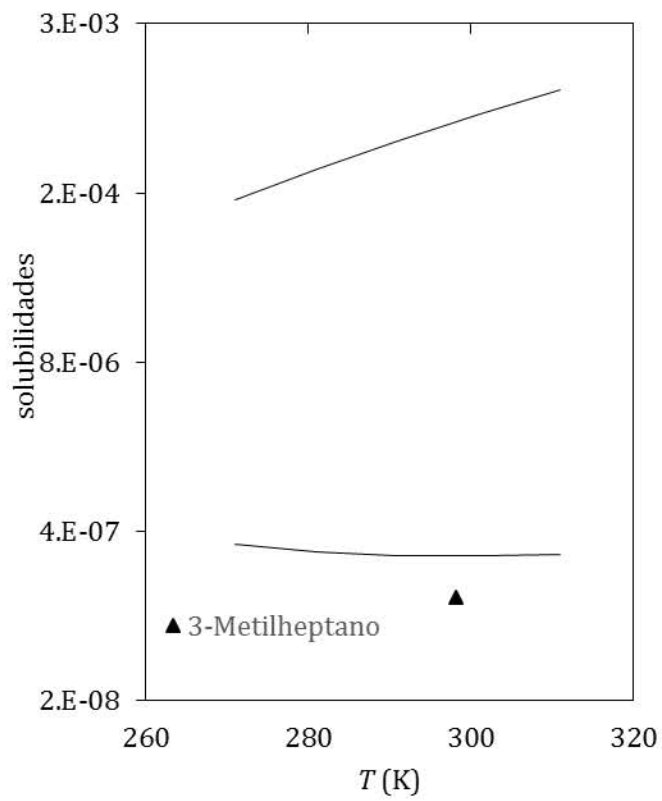
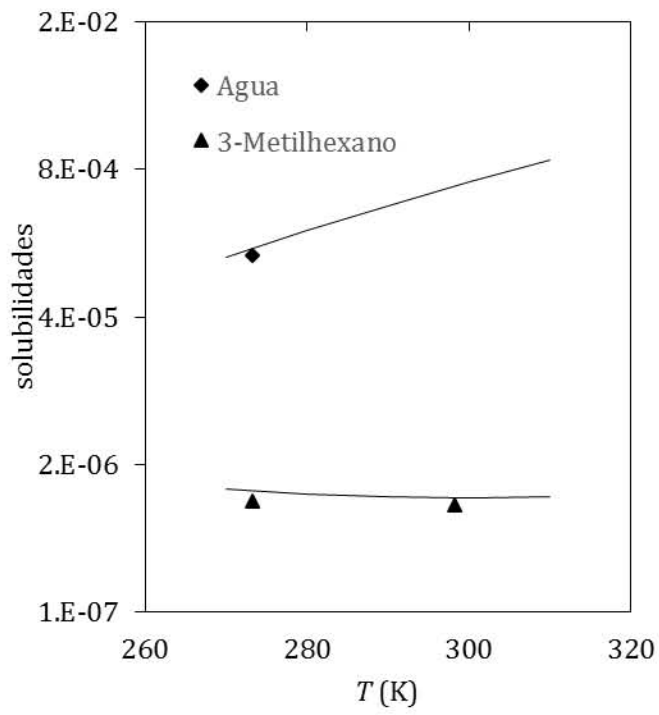


Solubilidades predichas a partir del número de carbonos.









Apéndice C Diagramas de tensiones interfaciales

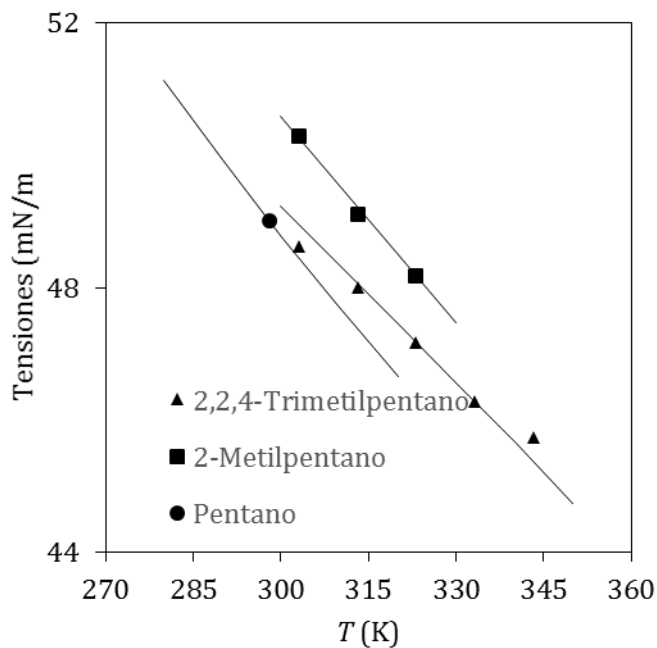


Figura C.1 – Tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas usando, TGINH, CTS y la regla de mezclado Medeiros M de n-pentano y pentanos ramificados.

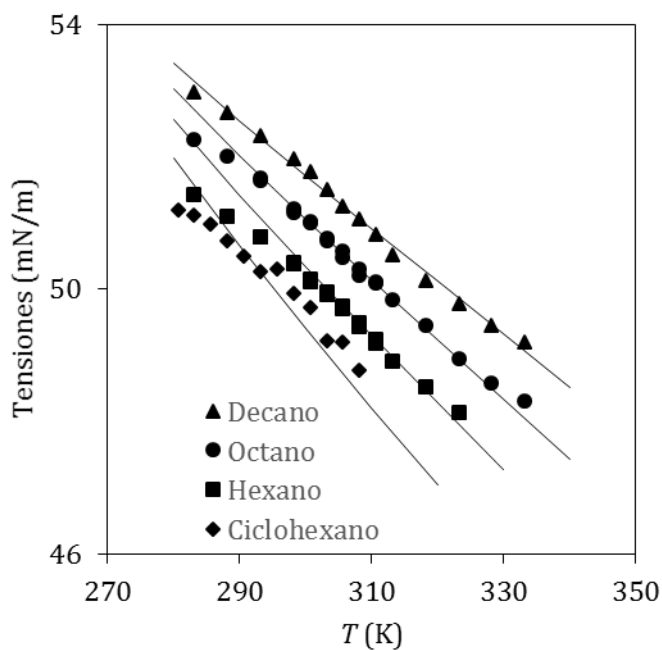


Figura C.2 – Tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas usando, TGINH, CTS y la regla de mezclado Medeiros M de n-alcenos pares y ciclohexano.

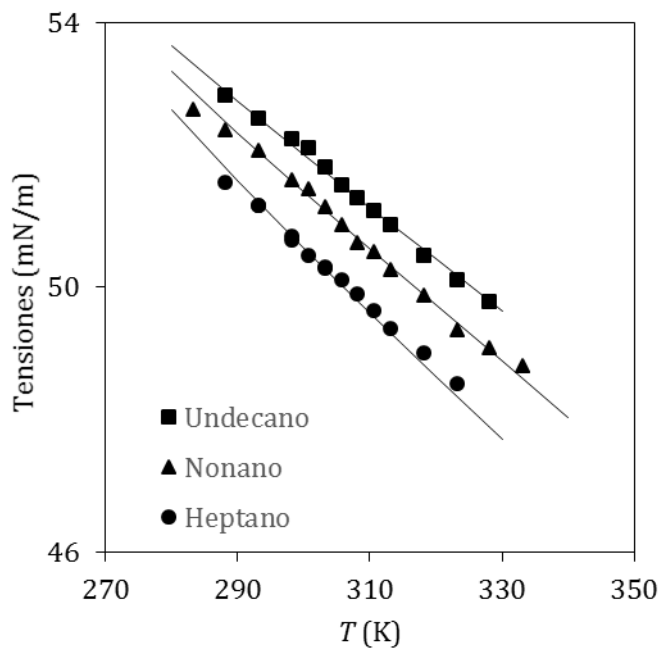


Figura C.3 – Tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas usando, TGINH, CTS y la regla de mezclado Medeiros M de n-alcenos nones.

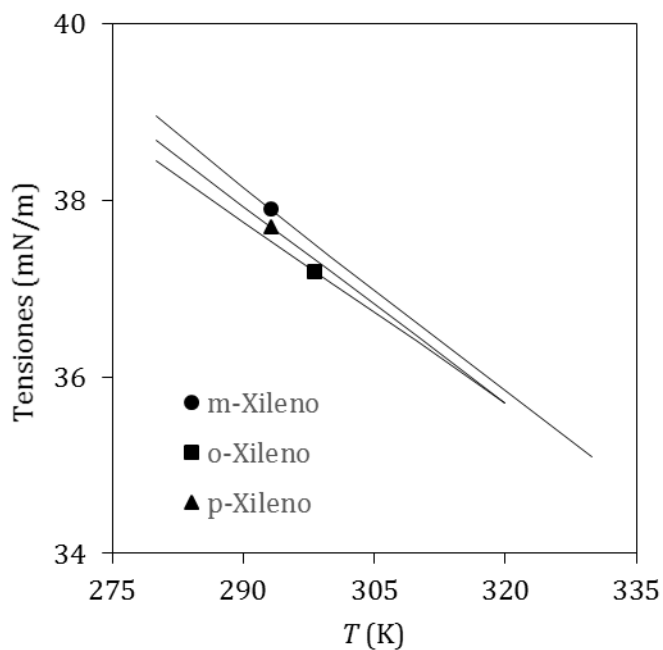


Figura C.4 – Tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas usando, TGINH, CTS y la regla de mezclado MM .

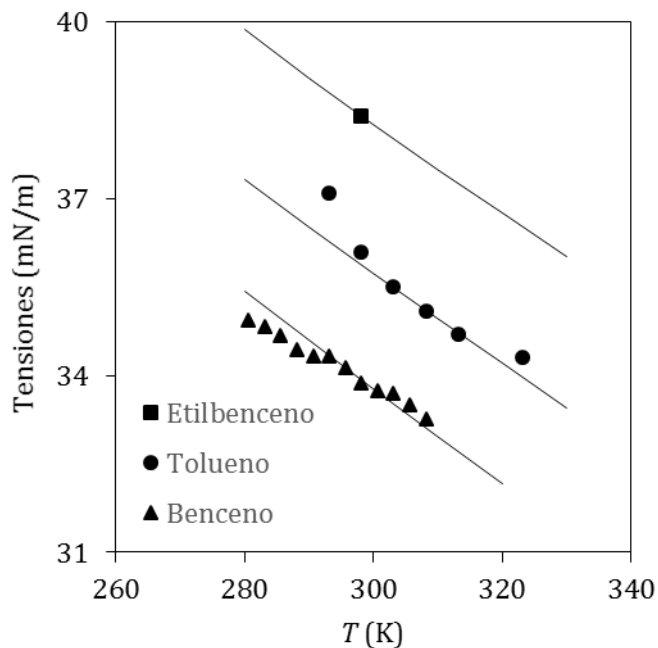


Figura C.5 – Tensiones interfaciales calculadas a 1 bar y diferentes temperaturas usando, TGINH, CTS y la regla de mezclado Medeiros M de alcanos aromáticos.

Apéndice D Diagramas de perfiles de densidad

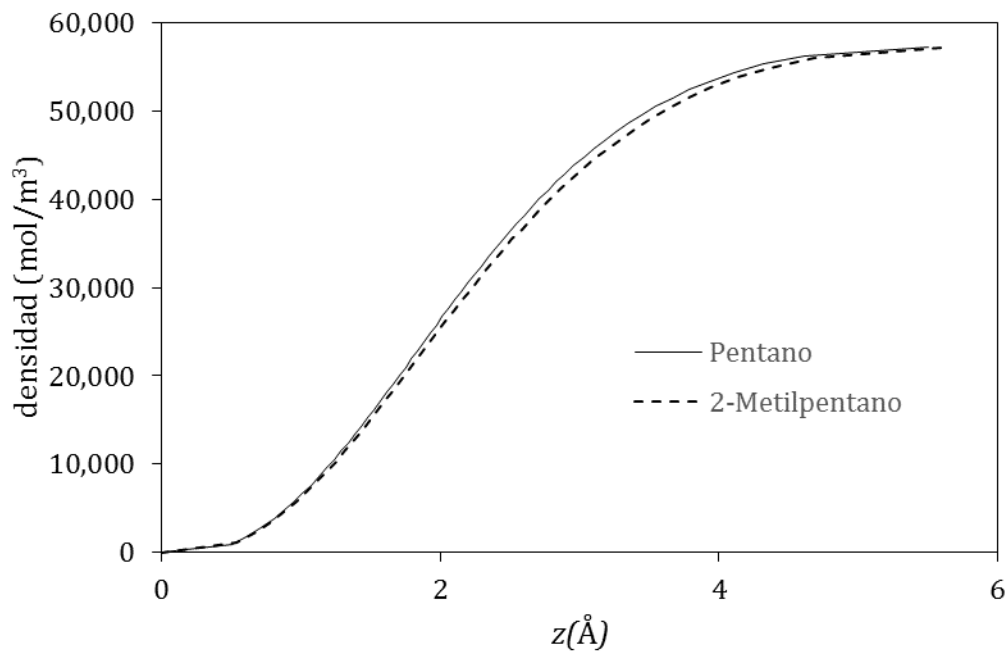


Figura D.1 – Perfil de densidades calculados a 1 bar y 298.15K con TGINH, CTS y regla de mezclado Medeiros M de Pentano y 2-Metilpentano.

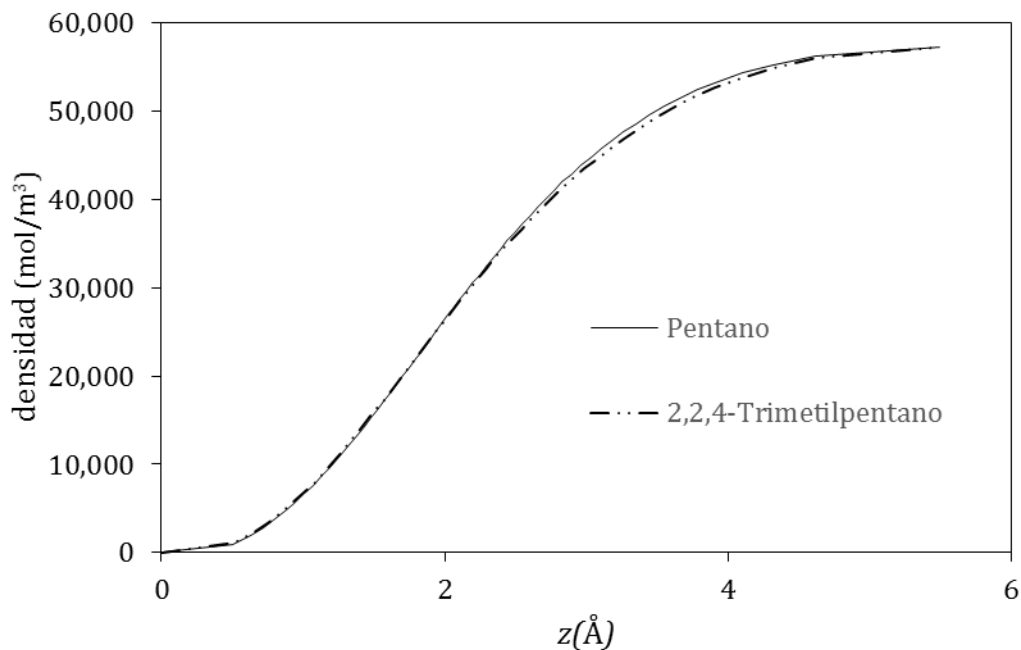


Figura D.2 – Perfil de densidades calculados a 1 bar y 298.15K con TGINH, CTS y regla de mezclado Medeiros M de Pentano y 2,2,4-Trimetilpentano.

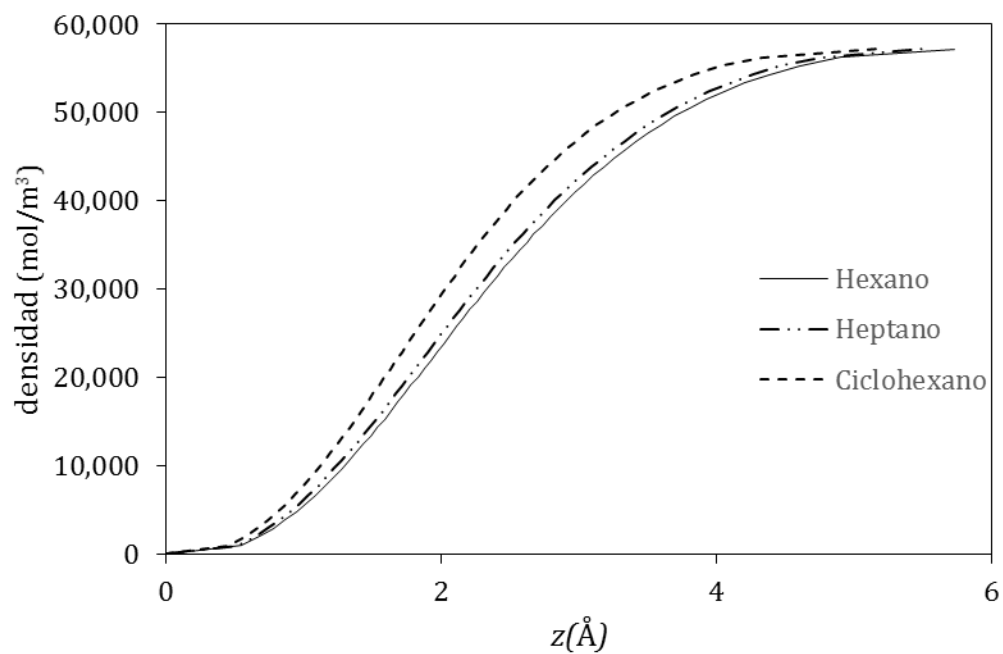


Figura D.3 – Perfil de densidades calculados a 1 bar y 298.15K con TGINH, CTS y regla de mezclado Medeiros M de n-C₆, n-C₇ y ciclohexano.

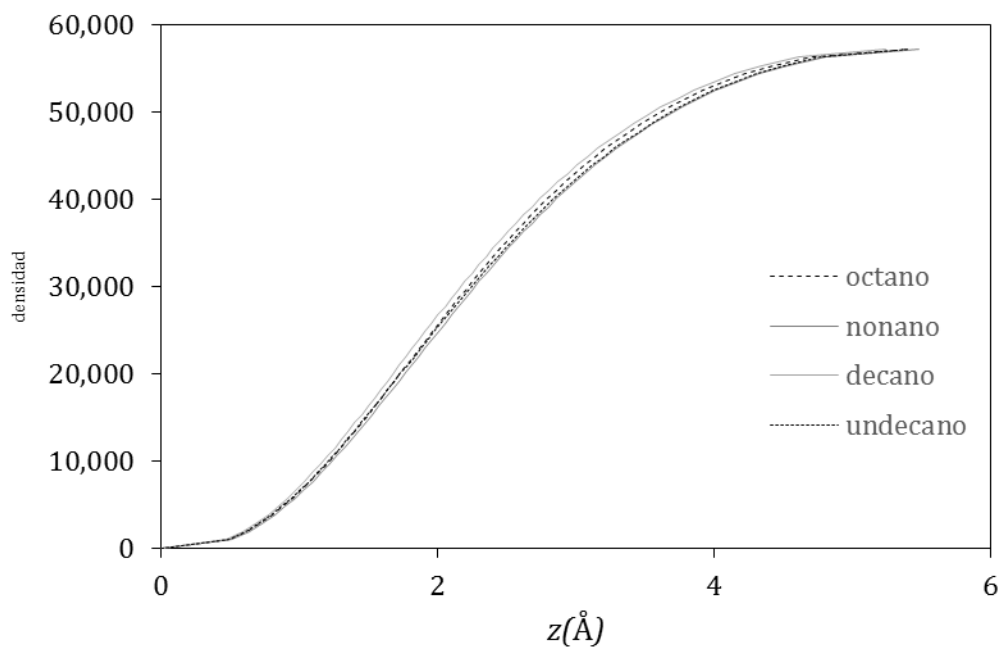


Figura D.4 – Perfil de densidades calculadas a 1 bar y 298.15K con TGINH, CTS y regla de mezclado Medeiros M de n-C₈ hasta n-C₁₁.

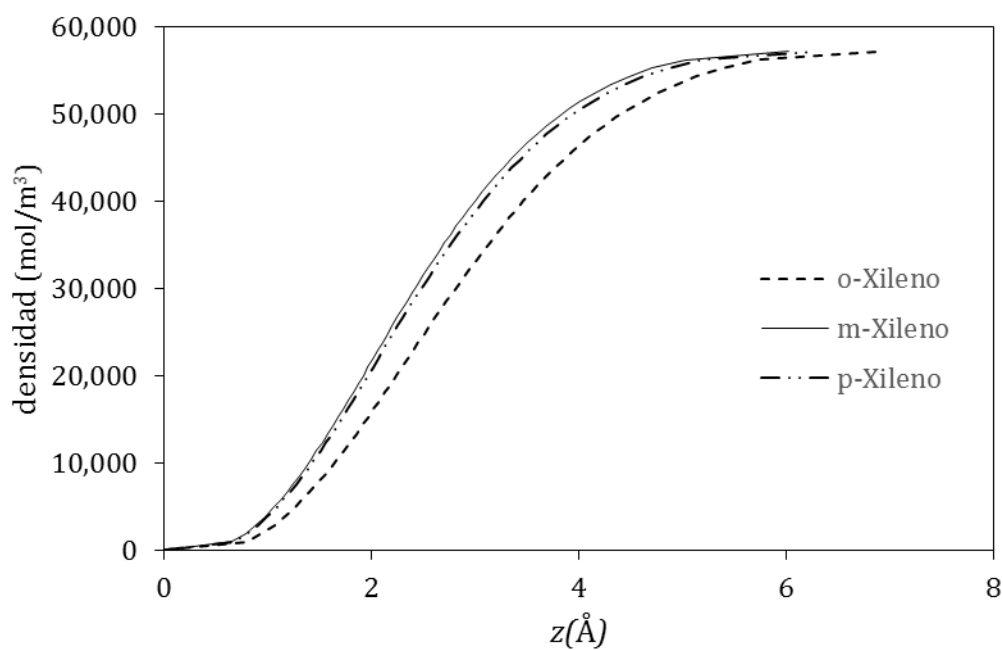


Figura D.5 – Perfil de densidades calculados a 1 bar y 298.15K con TGINH, CTS y regla de mezclado Medeiros M de Xilenos.

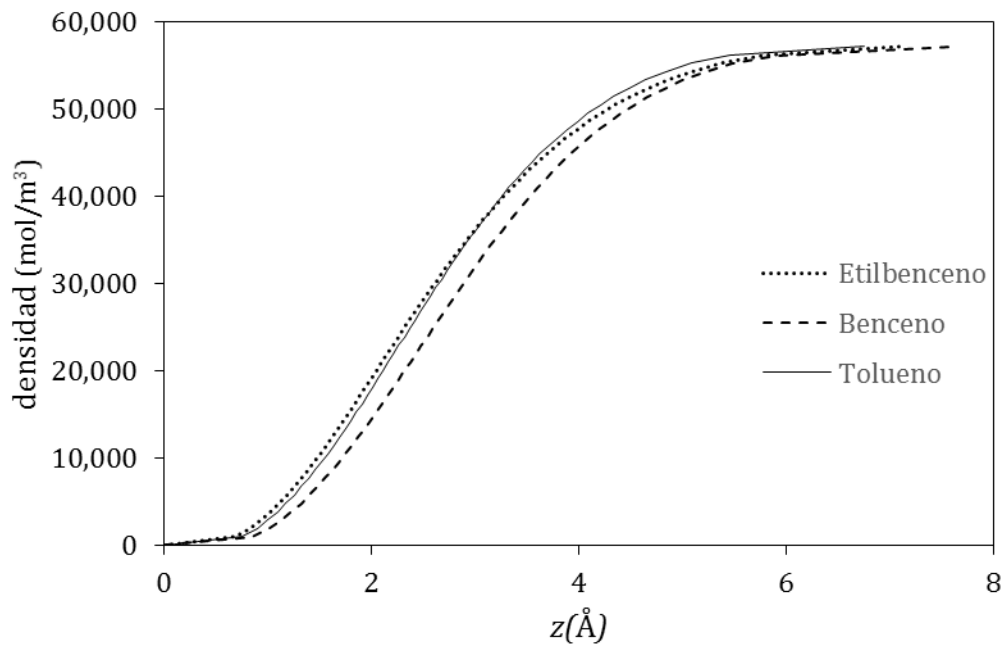


Figura D.6 – Perfil de densidades calculados a 1 bar y 298.15K con TGINH, CTS y regla de mezclado Medeiros M de alcanos aromáticos.