



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ECUACIÓN CTS APLICADA A SISTEMAS DE NITRILOS-ALCOHOLES

TESIS

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

PRESENTA

Iván Ulises García Jiménez

Tutor:

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

Ciudad Universitaria, CD. MX.

2023





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

Resumen	1
Objetivos	1
Hipotesis	2
1. Introducción	3
1.1 Compuestos utilizados y sus usos.	3
1.2.1 Parámetros Intensivos	9
1.2.2 Ecuación de Estado	9
2. Fundamentos Teóricos	12
2.1 Equilibrio Termodinámico	12
2.2 Condición de equilibrio material	13
2.2.1 Potencial químico	13
2.2.2 Igualdad de potenciales químicos	13
2.3 Fugacidad de Lewis y la relación con el potencial químico	14
2.4 Relación entre el potencial químico y las fugacidades	16
2.4.1 Fugacidades	16
2.4.2 Actividad y Coeficiente de fugacidad	18
2.5 Cálculo de Fugacidades	20
2.6 Ecuación CTS	21
2.6.1 Parámetros de la ecuación CTS	23
2.6.2 Ecuación CTS para sustancias puras	23
2.6.3 Ecuación CTS para mezclas binarias	26
2.6.4 Fugacidades en mezclas multicomponentes	26
2.7 Reglas de Mezclado	28

2.8 Puntos de rocío y burbuja	28
3. Metodología	31
3.1 Algoritmo para sustancias puras.	31
3.2 Algoritmo para mezclas binarias.	33
4. Resultados y Discusiones	35
4.1 Parámetros Característicos de las Sustancias Puras	35
4.2 Presiones de Saturación y volúmenes molares del acetonitrilo y del metanol	35
4.3 Mezclas nitrilos y alcoholes	35
4.3.1 Mezcla de acetonitrilo-metanol en forma isotérmica e isobárica	35
5. Conclusiones y Recomendaciones	43
Simbología	44
Letras Griegas	46
Abreviaturas	47
Apéndice A – Hojas de Cálculo de Mathcad de los componentes puros	48
Apéndice B – Hojas de Cálculo de Mathcad de las mezclas binarias	54
Apéndice C – Comparación de Resultados obtenidos con ecuación CTS con datos experimentales	69
Apéndice D – Datos experimentales utilizados en la ecuación CTS de mezclas binarias	71
Apéndice E – Gráficas de mezclas del acetonitrilo con los otros compuestos de forma isotérmica e isobárica	73
Bibliografía	79

Resumen

Las Ecuaciones de Estado Cúbicas (EEC) son las herramientas más utilizadas en la industria química, para predicción de los estados de equilibrio termodinámico en sustancias puras y en mezclas. Su base fundamental de este tipo de ecuaciones es la ecuación de van der Waals (EVW), de la cual se han derivado 2 modelos emblemáticos altamente utilizados en ingeniería y son: Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Peng-Robinson (PR).

Estos modelos han permitido mejorar el tratamiento de hidrocarburos pesados, y la predicción del comportamiento cuantitativo y cualitativo de compuestos y mezclas de compuestos no polares. Su éxito radica en que son modelos matemáticamente sencillos, sin embargo, cuando se tratan de sustancias polares presentan algunos problemas. Estos problemas están relacionados a reglas de mezclado sofisticadas cuando están presentes compuestos polares que presentan puentes de hidrógeno o que tienen una estructura H, O y/o N, tales como son el caso de los nitrilos y los alcoholes. Para resolver estos problemas, en este trabajo se utilizará la ecuación CTS (Cubic Two State), la cual mediante termodinámica estadística deduce y agrega un término de asociación que contempla fuerzas de atracción por asociación fuerte. Además, esta ecuación ha demostrado tener muy buenos resultados para mezclas como alcohol-agua y alcohol-alcano, entre otros.

En resumen, para fines de demostración de lo anterior mencionado, en este trabajo será utilizada la ecuación CTS en una sustancia de referencia en la familia de los nitrilos, la cual será el acetonitrilo y 7 alcoholes, tanto de manera individual y después como mezcla binaria del acetonitrilo con cada uno de los alcoholes ya mencionados, para representar el comportamiento de equilibrio de fases, en este tipo de mezclas no ideales.

Objetivos

Objetivo General

Encontrar los parámetros de interacción binarios que ajusten la ecuación CTS a datos experimentales de equilibrio vapor-líquido de mezclas de nitrilos con alcoholes, encontrar relaciones entre dichos parámetros y la estructura molecular de las sustancias a estudiar.

Objetivos Particulares

- Elaboración de un algoritmo de cálculo claro para la realización del objetivo general.
- Manejo de lenguajes de programación para la realización de cálculos iterativos.
- Consulta bibliográfica de trabajos relacionados al proyecto presente.

Hipótesis

La ecuación CTS, como ecuación de estado y al tener adicionado un término de asociación, logrará representar las interacciones de mezclas binarias con asociaciones fuertes presentes en los sistemas acetonitrilo-alcoholes y será capaz de reproducir los diagramas vapor-líquido de estas mezclas con el ajuste de uno solo parámetro binario.

1. Introducción

Las Ecuaciones de Estado Cúbicas (EEC), son las herramientas más utilizadas en la industria química, para predicción de los estados de equilibrio termodinámico en sustancias puras y en mezclas. Su base fundamental de este tipo de ecuaciones es la ecuación de van der Waals (EVW), de la cual se han derivado 2 modelos emblemáticos altamente utilizados en ingeniería y son: Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Peng-Robinson (PR).

Estos modelos han permitido mejorar el tratamiento de hidrocarburos pesados, y la predicción del comportamiento cuantitativo y cualitativo de compuestos y mezclas no polares. Su éxito radica en que son modelos matemáticamente sencillos, sin embargo, cuando se tratan de sustancias polares presenta una desventaja.

Esta desventaja es que cuando en los compuestos polares se presentan puentes de hidrógeno o que tienen una estructura H, O y/o N, tales como son el caso de los nitrilos y los alcoholes. Para resolver estos problemas, en este trabajo se utilizará la ecuación CTS (Cubic Two State), la cual mediante termodinámica estadística deduce y agrega un término de asociación que contempla fuerzas de atracción y repulsión. Además de que se ha demostrado tener muy buenos resultados para mezclas como alcohol-agua y alcohol-alcano y que es un modelo que funciona con modelos no ideales tanto con sustancias puras y mezclas binarias.

En el siguiente capítulo será abordado a más detalle que es una ecuación de estado y su utilidad en los procesos químicos, además de presentar las 8 sustancias que hicieron importante la existencia de este trabajo de investigación.

1.1 Compuestos utilizados y sus usos.

Acetonitrilo

El acetonitrilo es un compuesto químico con la fórmula CH_3CN . Este líquido incoloro es el nitrilo orgánico más simple y se produce como subproducto de la producción de acrilonitrilo.

En el laboratorio, se utiliza como un solvente medio polar que es miscible con agua y una variedad de solventes orgánicos, pero no con hidrocarburos saturados. Tiene una fluidez conveniente y una constante dieléctrica alta de 38,8. Con un momento dipolar de 3,92 D, el acetonitrilo disuelve una amplia variedad de compuestos iónicos y no polares y es útil como fase móvil en HPLC y LC-MS. El

esqueleto $N\equiv C - C$ es lineal con una distancia $C\equiv N$ corta de 1.16 Å. El acetonitrilo fue preparado por primera vez en 1847 por el químico francés Jean-Baptiste Dumas.

El acetonitrilo se utiliza principalmente como disolvente en la purificación de butadieno en refinerías. En particular, el acetonitrilo se introduce en la parte superior de una columna de destilación llena de hidrocarburos, incluido el butadieno, y cuando el acetonitrilo cae por la columna, absorbe el butadieno que luego se envía desde la parte inferior de la torre a una segunda torre de separación. Luego se usa calor en la torre de separación para separar el butadieno.

Se usa ampliamente en aplicaciones de baterías debido a su permitividad relativamente alta y su capacidad para disolver electrolitos. Por razones similares, es un solvente popular en voltamperometría cíclica.

Su transparencia ultravioleta, corte UV, baja viscosidad y reactividad química lo convierten en una opción popular para la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

El acetonitrilo juega un papel importante como disolvente dominante utilizado en la producción de oligonucleótidos de ADN a partir de monómeros.

Industrialmente, se utiliza como disolvente para la fabricación de películas farmacéuticas y fotográficas.

El acetonitrilo ha sido utilizado en la desulfuración oxidativa como un disolvente de extracción para la remoción de componentes que contengan azufre de gasolina o de combustibles de Diesel. Este proceso es considerado como una nueva tecnología en la desulfuración profunda de combustibles, que incluye 2 etapas: oxidación en un primer paso y una extracción de líquido a final. El acetonitrilo es seleccionado como disolvente de extracción debido a su relativo bajo punto de ebullición (82 °C) y por su fácil separación de las sulfonas por destilación. Desde el punto de vista del diseño de proceso y el equilibrio líquido-líquido (LLE) para acetonitrilo bifásico, las temperaturas de reacción y separación también se pueden ajustar en función de la composición de acetonitrilo en un equilibrio líquido-líquido en sistemas de alcanos.

Metanol

El Metanol es un líquido incoloro, volátil e inflamable con un ligero olor alcohólico en estado puro. Con fórmula química CH_3OH , es un líquido altamente venenoso y nocivo para la salud. Es miscible

en agua, alcoholes, ésteres, cetonas y muchos otros solventes; además, forma muchas mezclas azeotrópicas binarias. Es poco soluble en grasas y aceites.

El metanol posee diversas aplicaciones en diferentes industrias, su uso más común es en la fabricación de anticongelantes, disolventes y combustibles. A su vez, es empleado para la producción de tintes, resinas, adhesivos, biocombustibles y aspartamo. Cuando es mezclado con el etanol, puede formarse uno de los compuestos químicos con mayor toxicidad para el consumo humano.

El metanol, también es empleado como combustible, cuando de junta con la gasolina, en este procedimiento el metanol logra alcanzar temperaturas muy elevadas, por lo cual debe de ser manejado con precaución.

Este compuesto químico es un elemento clave para el destilado en seco de la madera, además de estar presente como materia prima en los productos de uso doméstico (barnices, pintura de zapatos, limpiavidrios, solvente de lacas, etc.). El metanol es un disolvente industrial y se emplea como materia prima en la fabricación de formaldehído; se utiliza como anticongelante en vehículos, combustible de bombonas de camping-gas y disolvente de tintas.

Etanol

El etanol, también denominado alcohol, alcohol etílico y alcohol de grano y con fórmula química C_2H_5OH , es un líquido transparente e incoloro y el principal ingrediente de bebidas alcohólicas como cerveza, vino o brandi. Debido a que puede disolverse fácilmente en el agua y otros compuestos orgánicos, el etanol también es un ingrediente de una variedad de productos, desde productos de cuidado personal y belleza, hasta pinturas, barnices y combustibles.

Además de usarse con fines culinarios (bebida alcohólica), el etanol se utiliza ampliamente en muchos sectores industriales y en el sector farmacéutico, como excipiente de algunos medicamentos y cosméticos (es el caso del alcohol antiséptico 70° GL y en la elaboración de ambientadores y perfumes). Es un buen disolvente, y puede utilizarse como anticongelante. También es un desinfectante. Su mayor potencial bactericida se obtiene a una concentración de aproximadamente el 70 %.

La industria química lo utiliza como compuesto de partida en la síntesis de diversos productos, como el acetato de etilo (un disolvente para pegamentos, pinturas, etc.), éter dietílico, etc. También se aprovechan sus propiedades desinfectantes.

Se emplea como combustible industrial y doméstico. Este además contiene compuestos como la pirovidos exclusivamente a alcohol. Esta última aplicación se extiende también cada vez más en otros países para cumplir con el protocolo de Kyoto. Estudios del Departamento de Energía de EUA dicen que el uso en automóviles reduce la producción de gases de invernadero en un 85 %.

1-Propanol

1-Propanol es un líquido polar incoloro, inflamable y de baja viscosidad, semi volátil con un leve olor a alcohol, con fórmula química C_3H_8O . El producto es miscible con todos los disolventes comunes, como agua, alcoholes, cetonas, aldehídos, éteres, glicoles e hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

Se utiliza en la manufactura de anticongelantes, productos cosméticos como: lociones y productos refrescantes, como solvente para: lacas, gomas, hules, aceites esenciales, resinas naturales y sintéticas, creosota, entre otros; se utiliza también como limpiador de aparatos electrónicos y en la síntesis de glicerina, acetato de isopropilo y acetona, líquido para frenos y como antiséptico.

2-Propanol

El alcohol isopropílico (nombre IUPAC propan-2-ol; comúnmente conocido como isopropanol o 2-propanol) es un compuesto químico incoloro e inflamable (fórmula química $CH_3CHOHCH_3$) con un olor fuerte. Como grupo isopropilo unido a un grupo hidroxilo, es el ejemplo más simple de un alcohol secundario, donde el átomo de carbono del alcohol está unido a otros dos átomos de carbono. Es un isómero estructural de 1-propanol y etilmetiléter.

El isopropanol tiene una actividad desinfectante frente a determinados tipos de virus y gérmenes cuando se mantiene en altas concentraciones. Esto, unido a su limpia y sencilla aplicación, lo convierten en un producto idóneo para desinfectar y limpiar todo tipo de superficies. Además, es un producto que se puede utilizar en la exterminación de plagas y bacterias. Aunque no es una práctica habitual utilizar alcohol isopropílico para tal fin, sí que puede ser utilizado para esterilizar y desinfectar completamente cualquier tipo de objeto por medio de la inmersión.

2-Metil-2-Propanol

El 2-metil-2-propanol o tertbutanol (t-BuOH) es un alcohol terciario (el más sencillo de su serie homóloga). Su fórmula molecular es $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ y masa molecular de $74.123 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, también se le conoce como trimetil carbinol. Es uno de los cuatro isómeros del butanol. Su nombre IUPAC es el 2-metilpropan-2-ol.

Se utiliza como disolvente, en el etanol desnaturalizado, ingrediente en limpia pinturas y como intermedio químico para producir metil terbutil eter (MTBE) y etil terbutil eter (ETBE) mediante reacción con metanol y etanol, respectivamente. También, se utiliza para obtener terbutil hidroperóxido (TBHP) mediante reacción con peróxido de hidrogeno.

1-Butanol

El n-butanol, 1-butanol, n-butyl alcohol o butanol normal es un alcohol primario con una estructura de 4 carbonos y la fórmula química $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Los isómeros incluyen isobutanol, 2-butanol y tert-butanol. El butanol pertenece al grupo de los "alcoholes fusel" (del alemán "mala bebida"), que contienen más de dos átomos de carbono y tienen una considerable solubilidad en agua.

El n-butanol se presenta naturalmente como un producto secundario en la fermentación de azúcares y otros carbohidratos y está presente en muchos alimentos y bebidas. También es un agente aromatizante artificial autorizado en los Estados Unidos, utilizado en mantequilla, crema, frutas, ron, whisky, helados, dulces, productos horneados y licores. También se utiliza en una amplia variedad de productos de consumo.

El mayor uso del n-butanol es como intermedio industrial, especialmente para la fabricación de acetato de butilo (en sí mismo un saborizante artificial y disolvente industrial). Es un petroquímico hecho de propileno y generalmente se usa cerca del punto de fabricación.

El n-butanol se produce de forma natural como resultado de la fermentación de los carbohidratos en varias bebidas alcohólicas, como la cerveza, el brandy de uva, el vino y el whisky. Se ha encontrado en los volátiles del lúpulo, la yaca, la leche tratada térmicamente, el melón, el queso, la semilla de guisante y el arroz cocido. El n-butanol también se forma durante la fritura de aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, trilinoleína y trioleína.

El n-butanol es un componente natural de muchas bebidas alcohólicas, aunque en concentraciones bajas (pero variables). Se sabe (junto con alcoholes fusel similares) ser responsable de resacas severas, aunque los experimentos en modelos animales no proporcionan evidencia de esto.

El n-butanol se utiliza como ingrediente en sabores artificiales y procesados y para la extracción de proteínas sin lípidos de yemas de huevo, sabores naturales y aceites vegetales, la producción de extracto de lúpulo para la preparación de cerveza y como disolvente en la eliminación de pigmentos del concentrado de proteína de hoja de cuajada húmeda.

2-Butanol

El 2-butanol, o sec-butanol, es un compuesto orgánico con fórmula $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$. Este alcohol secundario es un líquido incoloro, inflamable, soluble en 3 partes de agua y completamente miscible con disolventes orgánicos. Se produce ampliamente principalmente como precursor del disolvente industrial metiletilcetona. El 2-butanol es quiral y, por tanto, se puede obtener como uno de los dos estereoisómeros denominados (R) - (-) - 2-butanol y (S) - (+) - 2-butanol.

Se utiliza como solvente directo y como intermediario de otros solventes para pinturas, gomas, barnices, etc., también se utiliza en la industria de perfumes, tintes, fluidos hidráulicos y agentes de flotación, saborizantes como intermediario; extracción de proteínas de harina de pescado y de compuestos vegetales para obtención de esencias frutales.

1.2 Utilidad de las ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado son en su mayoría ecuaciones fenomenológicas. Es decir, son ecuaciones que integran las relaciones entre magnitudes físicas determinadas experimentalmente. Las ecuaciones de estado son muy importantes ya que permiten el cálculo de propiedades termodinámicas (entalpía, entropía, c_p , entre otras) y equilibrio de fases (líquido-vapor, líquido-líquido).

Las ecuaciones de estado pueden estar explícitas en presión, es decir, tener como variables independientes el volumen, la temperatura y la composición. La ecuación pionera, como ya se mencionó, es la ecuación de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \tag{1.1}$$

donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura, v es el volumen molar y la a y b son parámetros característicos de cada fluido y son independientes de la temperatura. La constante “ a ” representa las interacciones moleculares atractivas y la constante “ b ” está relacionada con el volumen molecular.

De la ec. 1.1, se desprenden ecuaciones muy utilizadas en la industria, además de la ecuación CTS, que se verá con más detalle en el **subcapítulo 2.6**.

1.2.1 Parámetros Intensivos

Como expresa Callen [1], en virtud de nuestro interés en los procesos en los cambios asociados de los parámetros extensivos, podemos decir que estamos interesados en la forma diferencial de la ecuación fundamental:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (1.2)$$

que puede ser representada por su forma diferencial:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \dots, N_k} \quad (1.3)$$

Las derivadas parciales que aparecen en la ec. 1.3, se presentan con tal frecuencia que es conveniente introducir símbolos especiales para ellas. Estos símbolos reciben el nombre de parámetros intensivos y cuentan con la siguiente notación:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T, \text{ Temperatura} \quad (1.4)$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv p, \text{ Presión} \quad (1.5)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \dots, N_k} \equiv \mu_j, \text{ Potencial químico del componente } j \quad (1.6)$$

Con esta nueva notación, la ec. 1.3 se rescribe como:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_1 \cdot dN_1 + \dots + \mu_r \cdot dN_r \quad (1.7)$$

1.2.2 Ecuación de Estado

La ecuación de estado relaciona la presión (p), el volumen (V) y la temperatura (T) de un sistema físicamente homogéneo en el estado de equilibrio termodinámico $f(p, V, T) = 0$. La ecuación

denominada ecuación de estado térmica permite expresar la presión en términos de volumen y temperatura $p = p(V, T)$ y la definición de un trabajo elemental $\delta W = -pdV$ en un cambio infinitesimal del volumen del sistema dV . La ecuación de estado es una característica fundamental de una mezcla que hace posible la aplicación de los principios generales de la termodinámica a objetos físicos particulares. Así bien, tenemos un conjunto de relaciones funcionales:

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.8)$$

$$p = p(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.9)$$

$$\mu_i = \mu_i(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.10)$$

El conocimiento de una sola ecuación de estado no constituye un conocimiento completo de las propiedades termodinámicas de un sistema. Veremos, a continuación, que el conocimiento de todas las ecuaciones de estado de un sistema equivale al conocimiento de la ecuación fundamental y, por tanto, es termodinámicamente completo.

El hecho de que la ecuación fundamental deba ser homogénea de primer orden tiene implicaciones directas en la forma funcional de las ecuaciones de estado. Se sigue inmediatamente que las ecuaciones son homogéneas de orden cero. Es decir, la multiplicación de cada uno de los parámetros extensivos independientes por el escalar λ deja la función sin cambios.

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.11)$$

Por tanto, se deduce que la temperatura de una parte de un sistema es igual a la temperatura de todo el sistema. Esto ciertamente está de acuerdo con el concepto intuitivo de temperatura. La presión y los potenciales electroquímicos tienen la misma propiedad mostrada en la ec. 1.11, y junto con la temperatura se dice que son intensivos.

Para resumir la consideración anterior es conveniente adoptar una notación condensada. Denotamos los parámetros extensivos V, N_1, \dots, N_r por los símbolos X_1, X_2, \dots, X_r de manera que la relación fundamental toma la forma de:

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_r) \quad (1.12)$$

Los parámetros intensivos se designan como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1, X_2, \dots} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \dots, X_r) \quad (1.13)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{S, \dots, X_k, \dots} \equiv p_j = p_j(S, X_1, X_2, \dots, X_r) \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (1.14)$$

De donde:

$$dU = T \cdot dS + \sum_{j=1}^r p_j dX_j \quad (1.15)$$

Observar que el signo menos que aparece en la ec.1.15 pero no en la ec. 1.14. El formalismo de la termodinámica es invariante si se considera una presión negativa ($-p$), como parámetro intensivo, análogo a T y μ_r . Consecuentemente uno de los parámetros intensivos generales p_j de la ec. 1.14 es $-p$.

Para sistemas de un solo componente, la diferencial de la energía se escribe frecuentemente en términos de cantidades molares, y será mostrada a continuación:

$$u = u(s, v) \quad (1.16)$$

Donde:

$$s = S/N ; \quad v = V/N \quad (1.17)$$

Y, además:

$$u(s, v) = \frac{1}{N} \cdot U(S, N, V) \quad (1.18)$$

Así bien, tomando una variación infinitesimal de la ec. 1.16:

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} \cdot ds + \frac{\partial u}{\partial v} \cdot dv \quad (1.19)$$

Si se sabe que:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, N} = T \quad (1.20)$$

Y, análogamente:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p \quad (1.21)$$

Por lo tanto, la ecuación fundamental para una sustancia expresada en mol se expresa como:

$$du = T \cdot ds - p dv \quad (1.22)$$

2. Fundamentos Teóricos

En el presente capítulo serán presentados los fundamentos teóricos que fueron utilizados para la realización del presente trabajo, además de presentar algunas de las ecuaciones utilizadas y la presentación y explicación de nuestra ecuación principal de este proyecto la cual es la Ecuación CTS abordada a más detalle en el **subcapítulo 2.6**, así como sus parámetros de interacción tanto para sustancias puras y mezclas binarias.

2.1 Equilibrio Termodinámico

Un sistema se encontrará en equilibrio termodinámico cuando no sea capaz de experimentar un cambio desde un estado a otro de forma espontánea si no está sometido a ninguna interacción con el entorno. Por consiguiente, el sistema de por si no puede evolucionar, no puede cambiar de estado. El equilibrio termodinámico se divide en:

Equilibrio Térmico: se da se igualan las temperaturas de dos sistemas a partir de un contacto diatérmico, los cuales, en sus condiciones iniciales, presentaban diferentes temperaturas. Una vez que las temperaturas se equiparan se suspende el flujo de calor, llegando ambos cuerpos al mencionado equilibrio térmico. En general, se expresa como:

$$T_1 = T_2 \quad (2.1)$$

Equilibrio Mecánico: Es un estado en el que se cumple alguna de estas dos condiciones:

Un sistema está en total o parcial equilibrio mecánico cuando la suma de fuerzas y momentos sobre cada partícula del sistema es cero.

Un sistema está en equilibrio mecánico si su posición en el espacio de configuración es un punto en el que el gradiente de energía potencial es cero.

La segunda definición es más general y útil, especialmente en mecánica de medios continuos. En general, se expresa como:

$$p_1 = p_2 \quad (2.2)$$

Equilibrio Material: se alcanza cuando la composición química de un sistema permanece inalterable en el tiempo (aunque pueda ser diferente en las fases distintas de un sistema heterogéneo). En general, un sistema se considera en equilibrio termodinámico cuando se

encuentra en equilibrio térmico, mecánico y material simultáneamente. En general, se expresa como la igualdad de potenciales químicos o fugacidades de un mismo componente en distintas fases α y β :

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta \quad \text{o} \quad \hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (2.3)$$

2.2 Condición de equilibrio material

2.2.1 Potencial químico

El potencial químico del compuesto i , está definido como:

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} \quad (2.4)$$

El potencial químico es interpretado por Medeiros [2] como un cambio de energía interna provocado por un cambio de en la cantidad de sustancia i en un determinado experimento a $S, V, N_{j \neq i}$ constantes.

En otra interpretación se dice que el potencial químico está relacionado al cambio de potencial termodinámico (U, S, H, A o G), provocado por el cambio en la cantidad de un componente específico en un experimento que se hace con todas las demás variables naturales del potencial termodinámico constantes:

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{t,p,N_{j \neq i}} \quad (2.5)$$

En un análisis dimensional, se muestra que el potencial químico esta expresado en energía por cantidad de materia y es una variable intensiva. Por lo tanto, no pueden depender del tamaño del sistema.

2.2.2 Igualdad de potenciales químicos

En el subcapítulo 2.1, se expresó de manera general el equilibrio termodinámico. A continuación, se expresará más a detalle los equilibrios y más en específico la condición de equilibrio material.

La característica más importante del potencial químico es que proporciona una forma inequívoca para determinar cuándo un sistema alcanza el equilibrio material o cuando indica que habrá un flujo neto de materia entre porciones de un sistema.

El máximo de la función entropía S de un sistema aislado (2ª Ley) que tiene como variables independientes U_α , V_α , y N_i^α donde α y β son dos fases en equilibrio las condiciones necesarias:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial U_\alpha} = \frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial V_\alpha} = \frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P_\beta}{T_\beta} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial N_1^\alpha} = \frac{\hat{\mu}_1^\beta}{T_\beta} - \frac{\hat{\mu}_1^\alpha}{T_\alpha} = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

Así, $T_\alpha = T_\beta$, $P_\alpha = P_\beta$, $\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta$. Esta última igualdad representa la condición de equilibrio material.

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta, \text{ para cualquiera de los componentes } i \text{ de la mezcla} \quad (2.6)$$

Cuando un sistema alcanza el equilibrio material sin restricciones internas, los potenciales químicos de las sustancias se igualan en todas las partes que componen el sistema.

Para fines de ingeniería, es más conveniente emplear la fugacidad de Lewis que el potencial químico. La fugacidad está definida a partir de la relación,

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0}$$

donde el superíndice 0 indica un estado de referencia y \hat{f}_i es la fugacidad de la sustancia i en la mezcla. Para un gas ideal, $\hat{f}_i = y_i p$.

2.3 Fugacidad de Lewis y la relación con el potencial químico

Como nos dice Prausnitz [3], la regla de Lewis es una aproximación para calcular fugacidades en mezclas gaseosas. La suposición en la que se basa esta regla establece que, a temperatura y presión constantes, el volumen molar de la mezcla es una función lineal de la fracción molar. Esta suposición (Ley de Amagat) debe mantenerse no sólo a la presión de interés sino para todas las presiones hasta la presión de interés.

La fugacidad de un componente i en una mezcla gaseosa puede relacionarse con la fugacidad de una sustancia como gas puro i a la misma temperatura y presión, con la siguiente relación:

$$RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i \hat{f}_{i \text{ puro}}} = \int_0^p (\bar{v}_i - v_i) dp \quad (2.7)$$

Donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial de i y está definido de la siguiente manera:

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} \quad (2.8)$$

Según la ecuación de Amagat nos dice que $\bar{v}_i = v_i$ y suponiendo esta igualdad válida en todo en un intervalo de presiones $0 \rightarrow p$. La regla de Lewis de la fugacidad se deduce directamente de la ec. 2.7.

$$\hat{f}_i = y_i f_{i \text{ puro}} \quad (2.8)$$

O la forma equivalente:

$$\hat{\phi}_i = \phi_{i \text{ puro}} \quad (2.9)$$

donde $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad del compuesto i en la mezcla y $\phi_{i \text{ puro}}$ es el coeficiente de fugacidad del compuesto i puro. $\phi_{i \text{ puro}}$ y $f_{i \text{ puro}}$ se evalúan para el gas puro a la misma temperatura y presión de la mezcla. El coeficiente de fugacidad está definido como,

$$\hat{\phi}_i = \hat{f}_i / y_i p$$

En efecto, la regla de Lewis supone que a temperatura y presión constantes el coeficiente de fugacidad de i es independiente de la composición y de otros componentes de la mezcla.

Teniendo en cuenta el conocimiento en las fuerzas intermoleculares, se sabe que las desviaciones de comportamiento de gas ideal del componente i (medidas como ϕ_i) no solo dependen de la temperatura y presión, sino también de las cantidades relativas del componente i y de otros componentes (j, k, \dots). Además, reconocemos que ϕ_i debe depender de la naturaleza química de los otros componentes. Sin embargo, la regla de Lewis se usa frecuentemente por su simplicidad de cálculo.

Es de esperar que el volumen molar parcial de un componente i se aproxime al volumen molar de i puro a la misma presión y temperatura siempre y cuando las fuerzas intermoleculares experimentadas por una molécula i en la mezcla sean similares a las que experimenta en estado puro.

En términos más sencillos, cuando una molécula i se siente “como en casa” y “tiene compañía”, posee unas propiedades de la mezcla a las que tiene en estado puro. De lo anterior dicho, se deduce que para el componente i , la regla de Lewis de la fugacidad es:

- Siempre una buena aproximación a presiones suficientemente bajas cuando la fase gaseosa es casi ideal.
- Siempre una buena aproximación, a cualquier presión cuando i está presente en gran exceso (digamos, $y_i > 0.9$). La regla de Lewis se hace exacta en el límite $y_i \rightarrow 1$.
- Frecuentemente es una aproximación bastante buena en un amplio rango de composiciones y presiones cuando las propiedades físicas de todos los componentes son parecidas entre sí. (por ejemplo, tolueno-benceno).
- Casi siempre es una mala aproximación, a presiones altas y moderadas cuando las propiedades moleculares de los otros componentes son significativamente diferentes de las de i y cuando i no está presente en exceso. Cuando y_i es pequeña y las propiedades de i difieren mucho de las del componente dominante en la mezcla, el error introducido en la regla de Lewis puede ser muy grande.

Cuando se usa la regla de Lewis para un equilibrio Líquido-Vapor una de las dificultades en la práctica es el de introducir un estado hipotético. Suele suceder que a la temperatura de la mezcla la presión total (p) exceda a la presión de saturación (p°) del componente i puro. En este caso, el coeficiente de fugacidad del gas i puro ($\phi_{i \text{ puro}}$) a la temperatura y presión de la mezcla es ficticio porque el gas i puro no puede existir físicamente en estas condiciones.

El cálculo de $\phi_{i \text{ puro}}$ en estas condiciones, requiere hacer suposiciones sobre la naturaleza del gas hipotético puro y por consiguiente la utilización de la regla de Lewis puede aportar nuevas imprecisiones.

En resumen, la regla de Lewis de la fugacidad resulta atractiva por su conveniencia de cálculo, pero NO tiene validez general. Sin embargo, cuando se aplica a condiciones límite, suele proporcionar una buena aproximación.

2.4 Relación entre el potencial químico y las fugacidades

2.4.1 Fugacidades

La fugacidad de una sustancia en una mezcla está representada por \hat{f}_i . La relación de potencial químico y fugacidad es:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i(T, p, x_0) + RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i(T, p, x_0)} \quad (2.10)$$

También puede ser escrita como:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i(T, p, x_0) = RT \cdot [\ln \hat{f}_i(T, p, \mathbf{x}) - \ln \hat{f}_i(T, p_0, x_0)] \quad (2.11)$$

Esta nueva expresión es una transformación del potencial químico. A una temperatura dada, la diferencia de los potenciales químicos es proporcional a la diferencia de los logaritmos de las fugacidades. Los subíndices cero corresponden a la presión y a la composición de un estado de referencia arbitrario. El estado de referencia debe de tener la misma temperatura del sistema, al contrario de la presión y la composición que pueden ser diferentes. Para que la expresión de la definición de fugacidad éste de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\hat{\mu}_i^\#(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, p_0) + RT \cdot \ln \frac{x_i p}{p_0} \quad @T, \mathbf{x} \quad (2.12)$$

Lewis estipuló una condición límite para la función fugacidad, es decir, en condiciones de presiones extremadamente bajas, cuando los gases se comportan como ideales, la fugacidad de una sustancia en una mezcla es igual a su presión parcial, y es la siguiente:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i(T, p, \mathbf{x}) = x_i \cdot p \quad (2.13)$$

La fugacidad conserva una importantísima propiedad de igualdad en todas las posiciones de un sistema en equilibrio. Tomaremos un sistema en equilibrio que está compuesto por 2 fases, α y β , por lo tanto, su expresión sería:

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta \quad (2.14)$$

Los potenciales químicos y fugacidades en los estados de referencia serán señalados con un superíndice 0. Sustituyendo la relación entre fugacidad y potencial químico, de la ec. 2.11 y la ec. 2.14, tendremos:

$$\hat{\mu}_i^0 + RT(\ln \hat{f}_i^\alpha - \ln \hat{f}_i^0) = \hat{\mu}_i^0 + RT(\ln \hat{f}_i^\beta - \ln \hat{f}_i^0) \quad (2.15)$$

Después de cancelar términos se llega a la conclusión que:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (2.16)$$

Las fugacidades de las sustancias en diferentes fases también son iguales a lo largo del sistema. La fugacidad preserva esta importante propiedad del potencial químico.

2.4.2 Actividad y Coeficiente de fugacidad

Como nos explica Medeiros [2], una de las técnicas más empleado en el desarrollo de teorías termodinámicas es la cuantificación de desviaciones con respecto a un modelo que tiene propiedades conocidas. En el cálculo de fugacidades no es diferente.

Están definidas algunas funciones que miden la desviación a un estado de referencia bien caracterizado en sus propiedades termodinámicas. La primera de estas funciones es la actividad de una sustancia en una mezcla. Está definida como la razón entre la fugacidad del compuesto en la mezcla y la fugacidad de esta misma sustancia en un determinado estado de referencia.

$$a_i(T, p, \mathbf{x}) = \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x}_0)} \quad a_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \quad (2.17)$$

La actividad indica que tan diferente es la fugacidad en la mezcla real, de la fugacidad en la mezcla de referencia. Por ejemplo, si la referencia es la sustancia pura a las mismas T y p del sistema, la actividad es:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (2.18)$$

Si la referencia es el estado de gas ideal a la misma temperatura, presión y composición del sistema real, la actividad toma el nombre de *coeficiente de fugacidad*:

$$\hat{\phi}_i(T, p, \mathbf{x}) = \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{x_i p} \quad \hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (2.19)$$

Es importante recordar que la fugacidad de una sustancia en fase gas ideal es igual a su presión parcial (ec. 2.13) y, por lo tanto, $\hat{\phi}_i^\# = 1$. El coeficiente de fugacidad se puede emplear tanto para la fase vapor como para fase líquida.

Otra referencia muy utilizada en termodinámica es la *solución ideal*, que por definición es la disolución en donde las fugacidades son proporcionales a las concentraciones. Si estas concentraciones están expresadas por fracciones molares:

$$\hat{f}_i^+ = x_i \cdot f_i \quad (2.20)$$

El superíndice + es una abreviación de solución ideal. Las desviaciones de las fugacidades con respecto a las de la solución ideal se definen como coeficientes de actividad:

$$\gamma_i(T, p, \mathbf{x}) = \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{x_i f_i(T, p)} \quad \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.21)$$

A partir de la combinación de las ec. 2.18 y 2.21, la actividad de una sustancia en solución, si la referencia es la sustancia pura, está dada por:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (2.22)$$

En otros textos presentan la actividad como una “concentración corregida” por un coeficiente de actividad. Sin embargo, no hay que perder de vista que la actividad mide una desviación al comportamiento de la sustancia en un estado de referencia.

Es importante tener claro lo que se necesita calcular para resolver las ecuaciones de equilibrio material: las fugacidades. Si la referencia es el gas ideal:

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

Si la referencia es la sustancia pura:

$$\hat{f}_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i \quad (2.24)$$

Estos dos enfoques, conocidos como “*f*” y “*gamma*” son empleados en la solución de problemas de equilibrio termodinámico. Y el término de “*f*” será explorado de mejor forma en el subcapítulo 2.5

Ahora, para relacionar el coeficiente de fugacidad con una ecuación de estado explícita en presión, es necesario poner las expresiones como función de la variable independiente v . A continuación haremos este cambio de variables. A las condiciones p , T y \mathbf{x} del sistema tiene un volumen molar v . Entonces, el potencial químico de los compuestos, dadas T , p y \mathbf{x} , es:

$$\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, p, \mathbf{x}) + RT \ln \hat{\phi}_i \quad (2.25)$$

Para un gas ideal, el volumen v corresponde una presión de $p^* = RT/v$. Entonces:

$$\hat{\mu}_i^\#(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, p^*, \mathbf{x}) + RT \ln \frac{p}{p^*} \quad \text{y/o} \quad \hat{\mu}_i^\#(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z \quad (2.26)$$

Al combinar las ecs. 2.25 y 2.26. Entonces:

$$\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z + RT \ln \hat{\phi}_i \quad (2.27)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x})}{RT} - \ln z \quad (2.28)$$

Para la ecuación de estado CTS, objeto de este trabajo que veremos en detalle en la sección 2.6, $\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_i^{srk} + \hat{\mu}_i^{asoc}$, por lo tanto:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\hat{\mu}_i^{srk} - \hat{\mu}_i^\#}{RT} + \frac{\hat{\mu}_i^{asoc}}{RT} - \ln z \quad (2.29)$$

La primera parte del lado derecho de la ec. 2.29 es la expresión para determinar el coeficiente de fugacidad a partir de la ecuación SRK. El segundo término es el determinado para la ecuación de estado que describe la asociación, en este caso la ecuación CTS.

2.5 Cálculo de Fugacidades

La definición matemática de las propiedades residuales es la siguiente:

$$M^R = M - M^\# \quad (2.30)$$

donde M es cualquier propiedad y los superíndices $\#$ y R hacen referencia a gas ideal y residual, respectivamente. A continuación, mostraré una ecuación de las propiedades residuales más usada, la energía de Gibbs residual:

$$\frac{G_i^R}{RT} = \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp \quad (2.31)$$

Con la ec. 2.30 es posible calcular la energía de Gibbs residual parcial molar para el componente i de una mezcla, siendo la siguiente:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - G_i^\# = RT \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i \cdot p} \right) \quad (2.32)$$

La relación adimensional $\frac{\hat{f}_i}{x_i \cdot p}$ es una propiedad definida como coeficiente de fugacidad y representada por el símbolo ϕ_i , como en la siguiente ecuación:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \cdot p} \quad (2.33)$$

Al combinar las ecs. 2.31, 2.32 y 2.33, se obtiene la siguiente relación:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \int_0^p (Z_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (2.34)$$

Con la definición dada por la ec. 2.34, suele presentar desventaja de ser incompatible con algunas ecuaciones de estado que están explícitas en presión, por lo que se requiere un reacomodo para que

dicha definición pueda usar con este tipo de ecuaciones de estado. Mediante el uso del algebra la ec. 2.34, se expresa como:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (2.35)$$

Para resolver la ec.2.55 en el cálculo de $\hat{\phi}_i$ se requiere primero resolver $\frac{\partial p}{\partial N_i}$ a partir de una ecuación de estado explícita en presión. Además, esta expresión puede simplificarse para un componente puro, resultando en la siguiente expresión:

$$\ln \hat{\phi}(T, v) = (z - 1) - \ln z + \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{v} - \frac{p}{RT} \right] dv \quad (2.36)$$

Una vez calculado $\hat{\phi}_i$, se puede ecuacionar el equilibrio líquido-vapor. Las ecuaciones de equilibrio material quedan de la siguiente manera:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L \cdot x_i \cdot p \quad (2.37)$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V \cdot y_i \cdot p \quad (2.38)$$

Si se cumple la siguiente igualdad, se dice que el sistema está en equilibrio material:

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_i = \hat{\phi}_i^V \cdot y_i \quad i = 1,2 \quad (2.39)$$

2.6 Ecuación CTS

La principal limitación de las ecuaciones cúbicas, como puede ser la de van de Waals (VdW), Peng-Robinson (PR) o Soave-Redlich-Kwong (SRK), es que no presentan buena descripción, con las reglas de mezclado convencionales, para sistemas que son de interés en la industria química. Tal es el caso de las que se interaccionan mediante puentes de hidrógeno o por dipolos fuertes, sustancias que tienen en su estructura H, O y/o N, como es el caso del agua, alcoholes y los nitrilos.

Para resolver estos problemas, se presentó la ecuación CTS (Cubic Two State)[4], la cual mediante termodinámica estadística se deduce y se agrega un término de asociación a las ecuaciones cúbicas tradicionales, tanto para sustancias puras y mezclas:

$$p(\mathbf{x}, T, v) = \frac{RT}{v-b(\mathbf{x})} - \frac{a(\mathbf{x}, T)}{v[v+b(\mathbf{x})]} + p^{as}(\mathbf{x}, v, T) \quad (2.40)$$

La idea central de la ecuación de CTS, es agregar los efectos de asociación como una contribución adicional a la ec. SRK. Se desarrolló esta expresión para cuantificar el efecto de la asociación a la

contribución de la energía de Helmholtz como una función explícita en la temperatura y densidad. El resultado fue una ecuación de estado con 5 parámetros, 3 de ellos relacionados a la parte no específica (repulsión y atracción dispersiva) y 2 más relacionados con la asociación. Si la asociación está ausente, la CTS se reducirá a la ecuación SRK.

Como se mencionó anteriormente la ecuación de estado CTS cuenta con un parámetro de presión de asociación presentado como $p^{as}(\mathbf{x}, v, T)$ en la ec. 2.40, el cual modela el efecto de las interacciones específicas en la presión total de un sistema. Se expresa de manera general como:

$$p^{as} = -RT \cdot \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}}{v[\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}]} \quad (2.41)$$

Esta ecuación se puede usar tanto para sustancias puras y para mezclas, y se presentarán a continuación:

- Para sustancias puras:

$$p^{as} = -\frac{RT}{v} \cdot \frac{v_{11} \cdot f_{11}}{v + v_{11} \cdot f_{11}} \quad (2.42)$$

- Para mezclas binarias:

$$p^{as} = -\frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v + x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}} + x_2 \frac{x_1 v_{12} f_{12} + x_2 v_{22} f_{22}}{v + x_1 v_{12} f_{12} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (2.43)$$

Al integrar esta p^{as} en la ec. 2.40, o en la expresión general de la ecuación CTS, tanto para sustancias puras y mezclas binarias, se obtienen las siguientes 2 expresiones:

- Ecuación CTS para sustancias puras:

$$p(\mathbf{x}, T, v) = \frac{RT}{v-b(x)} - \frac{a(x, T)}{v[v+b(x)]} - \frac{RT}{v} \cdot \frac{v_{11} \cdot f_{11}}{v + v_{11} \cdot f_{11}} \quad (2.44)$$

- Ecuación CTS para mezclas binarias:

$$p(\mathbf{x}, T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v + x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}} + x_2 \frac{x_1 v_{12} f_{12} + x_2 v_{22} f_{22}}{v + x_1 v_{12} f_{12} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (2.45)$$

Donde para ambos casos el parámetro de: $f_{ij}(T) = e^{\left(\frac{-E_{ij}}{RT}\right)} - 1$ (2.46)

A continuación, se presentarán a detalle el significado de los parámetros de la ecuación CTS.

2.6.1 Parámetros de la ecuación CTS

Los parámetros antes mencionados con los siguientes: $a_0, b, c_1, -\frac{E_{11}}{R}$ y v_{11} . A continuación, se presentará su significado físico:

- a_0 (parámetro de atracción por fuerzas de van der Waals), b (co-volumen de van der Waals) y c_1 (parámetro en término de la energía), estos 3 parámetros pertenecen a originalmente a la ecuación SRK y no toman en cuentas las interacciones específicas de asociación.
- $f_{ij}(T) = e^{\left(\frac{-E_{ij}}{RT}\right)} - 1$: Denominado como función de Mayer y aparece en mecánica estadística.
- E_{ij} : Es la energía de asociación, cuantifica la intensidad de la interacción entre las moléculas $i-j$. Para interacciones fuertes la energía de asociación es pequeña (negativa) siendo cero para algunas sustancias donde no existen interacciones específicas.
- v_{11} : Es el parámetro que representa el volumen de asociación, cuantificando el espacio disponible de una molécula para que se lleve a cabo las interacciones específicas.

2.6.2 Ecuación CTS para sustancias puras

Para obtener la presión de saturación (p^o), la densidad molar (ρ), se debe usar la ec. 2.36 donde se sustituye la ecuación de estado CTS para sustancias puras (ec. 2.44) en la integral y más específico en la presión. Sin embargo, para facilidad de cálculo, la ec. 2.44 será colocada de la siguiente forma:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{a(T)}{RT} \cdot \frac{1}{v[v+b]} - \frac{v_{11} \cdot f_{11}}{v(v+v_{11} \cdot f_{11})} \quad (2.47)$$

Esto se hace debido el volumen molar no depende ni de la temperatura, ni de la presión. Solo depende de las constantes de interacción. Al observar que en la ec. anterior, hay 2 términos que son muy parecidos entre sí, se le aplica una modificación utilizando fracciones parciales:

$$\frac{1}{v(v+b)} - \frac{v_{11}f_{11}}{v(v+v_{11}f_{11})} \Rightarrow \frac{1}{v(v+c_1)} - \frac{v_{11}f_{11}}{v(v+c_2)} \quad (2.48)$$

Donde:

$$c_1 = b$$

$$c_2 = v_{11}f_{11}$$

Al ser igual se puede escoger entre c_1 y c_2 para su resolución, nosotros usamos c_1 , por lo que:

$$\frac{1}{v(v+c_1)} = \frac{\alpha}{v} + \frac{\beta}{v+c_1} \rightarrow v(v+c_1) = \frac{\alpha}{v} + \frac{\beta}{v+c_1} \quad (2.49)$$

Al cancelarse los términos y agruparse:

$$v[\alpha + \beta] = 0 \quad \longrightarrow \quad \therefore \alpha = \frac{1}{c_1} \rightarrow \beta = -\frac{1}{c_1} \quad (2.50)$$

$$1[\alpha \cdot c_1 - 1] = 0$$

Lo anterior, puede ser sustituido tanto para c_1 y c_2 , ya que ambas se resuelven de la misma forma, por lo que:

- Para c_1 , donde $c_1 = b$: $\frac{1}{v(v+c_1)} = \frac{\alpha}{v} + \frac{\beta}{v+c_1} \rightarrow \frac{1}{c_1 \cdot v} - \frac{1}{c_1} \cdot \frac{1}{v+c_1}$
 $\therefore \frac{1}{b} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right)$
- Para c_2 , donde $c_2 = v_{11}f_{11}$: $\frac{1}{v(v+c_2)} = \frac{\alpha}{v} + \frac{\beta}{v+c_2} \rightarrow \frac{1}{c_2 \cdot v} - \frac{1}{c_2} \cdot \frac{1}{v+c_2}$
 $\therefore \frac{1}{v_{11}f_{11}} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+v_{11}f_{11}} \right)$

Por lo tanto, la ec. 2.47 con las modificaciones pertinentes, queda de la siguiente manera:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b(x)} - \frac{a(x,T)}{RT} \cdot \frac{1}{b} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right) - \frac{v_{11}f_{11}}{v_{11}f_{11}} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+v_{11}f_{11}} \right) \quad (2.51)$$

Observé que el último puede ser cancelado, por lo que:

$$\begin{aligned} \frac{p}{RT} &= \frac{1}{v-b(x)} - \frac{a(x,T)}{RT} \cdot \frac{1}{b} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right) - \frac{\cancel{v_{11}f_{11}}}{\cancel{v_{11}f_{11}}} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+v_{11}f_{11}} \right) \rightarrow \\ \frac{p}{RT} &= \frac{1}{v-b(x)} - \frac{a(x,T)}{RT} \cdot \frac{1}{b} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right) - \frac{1}{v} + \frac{1}{v+v_{11}f_{11}} \end{aligned} \quad (2.52)$$

La ec. 2.47 ya puede ser sustituida en la ec. 2.44, derivando la siguiente expresión:

$$\ln \hat{\phi}(T, v) = (z - 1) - \ln z + \int_{\infty}^v \frac{1}{v} - \left[\frac{1}{v-b} - \frac{a(T)}{b \cdot RT} \cdot \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right) - \frac{1}{v} + \frac{1}{v+v_{11}f_{11}} \right] \quad (2.53)$$

La resolución de la integral es la siguiente:

$$\begin{aligned} &\int_{\infty}^v \frac{1}{v} - \int_{\infty}^v \frac{1}{v-b} + \frac{a(T)}{b \cdot RT} \left[\int_{\infty}^v \frac{1}{v} - \int_{\infty}^v \frac{1}{v+b} \right] + \int_{\infty}^v \frac{1}{v} - \int_{\infty}^v \frac{1}{v+v_{11}f_{11}} \rightarrow \\ &\ln v \Big|_{\infty}^v - \ln(v-b) \Big|_{\infty}^v + \frac{a(T)}{b \cdot RT} [\ln v - \ln(v+b)] \Big|_{\infty}^v + \ln v - \ln(v-v_{11}f_{11}) \Big|_{\infty}^v \rightarrow \\ &\therefore \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + \frac{a(T)}{RT} \cdot \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) + \ln \left(\frac{v}{v+v_{11}f_{11}} \right) \end{aligned} \quad (2.54)$$

Al sustituir el resultado de la integral (ec. 2.54) en la ec. 2.53:

$$\ln \hat{\phi}(T, v) = (z - 1) - \ln z + \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + \frac{a(T)}{RT} \cdot \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) + \ln \left(\frac{v}{v+v_{11}f_{11}} \right) \quad (2.55)$$

Para el sencillo uso de la ec. 2.55, es recomendable usar las correlaciones dadas Medeiros en su artículo sobre la ecuación CTS [4]. Transformando la ec. 2.55 en:

$$\ln \hat{\phi}(T, v) = (z - 1) - \ln z + \ln \left(\frac{z}{z-B} \right) + \frac{A}{B} \cdot \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) + \ln \left(\frac{z}{z+C} \right) \quad (2.56)$$

$$\text{Donde: } A = \frac{p \cdot a}{(RT)^2} \quad B = \frac{p \cdot b}{RT} \quad C = \frac{p \cdot v_{11} f_{11}}{RT}$$

Esto a su vez puede ser convertida en una ecuación de 4to grado:

$$d_4 \cdot z^4 + d_3 \cdot z^3 + d_2 \cdot z^2 + d_1 \cdot z + d_0 = 0 \quad (2.57)$$

Donde:

$$d_0 = -B \cdot C(A + B)$$

$$d_1 = C[A - B(B + 1)] - A \cdot B$$

$$d_2 = A - B(B + 1)$$

$$d_3 = C - 1$$

$$d_4 = 1$$

$$\text{Donde también: } A = \frac{p \cdot a}{(RT)^2} \quad B = \frac{p \cdot b}{RT} \quad C = \frac{p \cdot v_{11} f_{11}}{RT}$$

De las 4 raíces obtenidas mediante un programa de cálculo siendo en este caso Mathcad, se toman solo 2. La raíz mayor representara el valor de la z de vapor (z_V) y la raíz menor representara la z del líquido (z_L). Donde ambas z deberán ser sustituidas en la ec. 2.56, para obtener el coeficiente de fugacidad ($\hat{\phi}$) a una temperatura y una presión dada:

$$\ln \hat{\phi}(T, v) = (z_L - 1) - \ln z_L + \ln \left(\frac{z_L}{z_L-B} \right) + \frac{A}{B} \cdot \ln \left(\frac{z_L}{z_L+B} \right) + \ln \left(\frac{z_L}{z_L+C} \right) \quad (2.58)$$

$$\ln \hat{\phi}(T, v) = (z_V - 1) - \ln z_V + \ln \left(\frac{z_V}{z_V-B} \right) + \frac{A}{B} \cdot \ln \left(\frac{z_V}{z_V+B} \right) + \ln \left(\frac{z_V}{z_V+C} \right) \quad (2.59)$$

Con ayuda del Mathcad, el cual ajustará los valores obtenidos en las ecs. 2.58 y 2.59, para que cumpla la igualdad del coeficiente de fugacidades ($\hat{\phi}$) visto en la ec. 2.39. Si dicha igualdad se cumple, se obtendría el valor de la presión de saturación (p°) a la Temperatura y presión dada. Ahora para el cálculo de la densidad molar (ρ), se utilizará el valor de (p°) recién obtenido, además de la temperatura y la presión ya establecidas, con la siguiente ecuación:

$$\rho(T) = \frac{p^\circ(T)}{z_L(p^\circ(T), T) \cdot R \cdot T} \quad (2.60)$$

2.6.3 Ecuación CTS para mezclas binarias

Primero, para fines de fácil cálculo se utilizarán las siguientes relaciones:

$$s_1 = x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12} \quad (2.61)(2.62)$$

$$s_2 = x_1 v_{12} f_{12} + x_2 v_{22} f_{22}$$

Con este cambio nuestra ec. 2.45, se transformará en:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{RT}{v} \left(\frac{x_1 s_1}{v+s_1} + \frac{x_2 s_2}{v+s_2} \right) \quad (2.63)$$

Si ahora multiplicamos toda la ec. 2.63 por v/RT :

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT} \frac{1}{v+b} - \frac{x_1 s_1}{v+s_1} - \frac{x_2 s_2}{v+s_2} \quad (2.64)$$

Y al multiplicar y dividir cada término por p/RT :

$$Z = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{z+B} - \frac{x_1 s_1}{z+s_1} - \frac{x_2 s_2}{z+s_2} \quad (2.65)$$

$$\text{Donde: } A = \frac{p \cdot a}{(RT)^2} \quad B = \frac{p \cdot b}{RT} \quad S_1 = \frac{p \cdot s_1}{RT} \quad S_2 = \frac{p \cdot s_2}{RT}$$

Ahora se realizará el álgebra para tornar la ec. 2.65 en un polinomio en z (buscando poner todos los términos bajo un mismo denominador e igualar a cero). El resultado será:

$$d_5 \cdot z^5 + d_4 \cdot z^4 + d_3 \cdot z^3 + d_2 \cdot z^2 + d_1 \cdot z + d_0 = 0 \quad (2.66)$$

Donde:

$$d_0 = -S_1 S_2 B (A + B)$$

$$d_1 = -B^2 (x_1 S_1 + x_2 S_2 + S_1 S_2) - AB (S_1 + S_2) + S_1 S_2 (A - B)$$

$$d_2 = (S_1 + S_2) [A - B(B + 1)] - AB$$

$$d_3 = A - B(B + 1) - x_2 S_1 - x_1 S_2 + S_1 S_2$$

$$d_4 = S_1 + S_2 - 1$$

$$d_5 = 1$$

De las 5 raíces obtenidas mediante un programa de cálculo siendo en este caso Mathcad, se toman solo 2. La raíz mayor en la región donde $v > b$ representará el valor de la z de vapor y la raíz menor en esta misma región representará la z del líquido.

Ahora tomando en cuenta la ec. 2.19:

$$\frac{\hat{\mu}_i^{srk} - \hat{\mu}_i^\#}{RT} = \frac{B'_i}{B} (z - 1) + \ln\left(\frac{z}{z-B}\right) + \frac{A}{B} \left(\frac{A'_i}{A} - \frac{B'_i}{B}\right) \ln \frac{z}{z+B} \quad (2.67)$$

$$\frac{\hat{\mu}_1^{asoc}}{RT} = \ln\left(\frac{z}{z+S_1}\right) - \frac{p}{RT} \left(\frac{x_1 v_{11} f_{11}}{z+S_1} + \frac{x_2 v_{12} f_{12}}{z+S_2}\right) \quad (2.68)$$

$$\frac{\hat{\mu}_2^{asoc}}{RT} = \ln\left(\frac{z}{z+S_2}\right) - \frac{p}{RT} \left(\frac{x_1 v_{12} f_{12}}{z+S_1} + \frac{x_2 v_{22} f_{22}}{z+S_2}\right) \quad (2.69)$$

Al combinar la ec. 2.67 con la ec. 2.68 y 2.69 respectivamente obtendremos las siguientes expresiones para el cálculo de las fugacidades:

$$\ln \hat{\phi}_i = \hat{\mu}_i^{srk} + \hat{\mu}_i^{asoc} - \ln z \quad (2.70)$$

Al igual que con las sustancias puras, al obtener las raíces del polinomio de 5to. grado, hay 3 raíces que no tienen significado físico. Por lo que la raíz mayor en la región donde $v > b$ representa la z del vapor (z_V) y la raíz menor representa la z del líquido (z_L). Ambas z son sustituidas en la ec. 2.70, y se obtendrán 4 coeficientes de fugacidad, debido al ser una mezcla binaria y que ambas tienen una parte en el líquido y otra en el vapor, siendo las siguientes expresiones:

$$\hat{\phi}_{1L} = e^{(\hat{\mu}_1^{srk} + \hat{\mu}_1^{asoc} - \ln z_L)} \quad (2.71)$$

$$\hat{\phi}_{2L} = e^{(\hat{\mu}_2^{srk} + \hat{\mu}_2^{asoc} - \ln z_L)} \quad (2.72)$$

$$\hat{\phi}_{1V} = e^{(\hat{\mu}_1^{srk} + \hat{\mu}_1^{asoc} - \ln z_V)} \quad (2.73)$$

$$\hat{\phi}_{2V} = e^{(\hat{\mu}_2^{srk} + \hat{\mu}_2^{asoc} - \ln z_V)} \quad (2.74)$$

Con los coeficientes de fugacidad, utilizará la siguiente correlación para el cálculo de las presiones de saturación:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_{iL}}{\hat{\phi}_{iV}} \quad (2.75)$$

Con la ayuda de Mathcad, se aplicará un método iterativo en donde el valor correcto que haga, que las siguientes funciones objetivo sea igual o muy cercana a cero. Si eso se cumple, ese valor será la presión de saturación. Este algoritmo será explicado de mejor manera en el **subcapítulo 3.2**:

$$K_1 = \frac{\hat{\phi}_{1L}}{\hat{\phi}_{1V}} - 1 \quad (2.76)$$

$$K_2 = \frac{\hat{\phi}_{2L}}{\hat{\phi}_{2V}} - 1 \quad (2.77)$$

2.6.4 Fugacidades en mezclas multicomponentes

Para calcular los coeficientes de fugacidad para una mezcla multicomponente empleando la ecuación CTS, se utiliza la siguiente expresión:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{v}{v-b(x)} + \left(\frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right) \cdot \frac{1}{v-b(x)} + \frac{1}{b(x) \cdot RT} \left\{ \left[\left(\frac{1}{N} \cdot \frac{\partial N^2 a}{\partial N_i} \right) - \frac{a(x,T)}{b(x)} \cdot \left(\frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right) \right] \cdot \ln \frac{v}{v-b(x)} - \left(\frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right) \cdot \frac{a(x,T)}{v-b(x)} \right\} + \ln \frac{v}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} - \sum_j \frac{x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \quad (2.78)$$

El cálculo de fugacidades para una mezcla multicomponente en un estado de equilibrio líquido-vapor, se requiere determinar los volúmenes o el factor de compresibilidad de ambas fases mediante una ecuación de estado. Esto se vio reflejado en el **subcapítulo 2.6.3**, con el uso de la ecuación CTS en una mezcla binaria.

2.7 Reglas de Mezclado

Generalmente cuando se habla de un fluido, no hay mayores problemas y los coeficientes (a , b , etc.) que se hallan son suficientes; pero cuando se habla de mezcla de 2 fluidos o más componentes, deben usarse las reglas de mezclado para hallar las constantes de dicha mezcla.

Todas las reglas de mezclado ofrecen parámetros de interacción binarios ajustables, tal como la regla cuadrática la cual únicamente ofrece 2 parámetros para un sistema binario. El parámetro de mezcla b , los parámetros son usados para ajustar el parámetro de la mezcla.

La ecuación cúbica, a bajas densidades, debe coincidir con la ecuación viral truncada en el segundo término. Así, una regla de mezclado para $a(T)$ y b deben ser compatibles con la regla cuadrática exacta para el segundo coeficiente virial. Una manera suficiente para que esto suceda es que:

$$a(T, x) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T) \quad (2.79)$$

$$b(x) = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.80)$$

Es necesario definir los parámetros a_{ij} y b_{ij} . Para que las reglas de las ecs. 2.79 y 2.80 se cumplan para sustancias puras, $a_{ii}=a_i$ y $b_{ii}=b_i$, donde a_i y b_i son los parámetros correspondientes a la sustancia i pura. Los coeficientes cruzados tienen expresiones similares a las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot para potenciales intermoleculares con geometría esférica: el diámetro característico de un par es el promedio aritmético de los diámetros de los compuestos y la energía es el promedio geométrico:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (2.81)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2.82)$$

El parámetro k_{ij} presente en la ec. 2.82, es el parámetro de interacción binaria, se introdujo para corregir las desviaciones en cuanto a los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor. Si el fundamento de las reglas se aproxima a la realidad, este parámetro debe tener un valor cercano a cero, hecho que se observa en mezclas de sustancias no polares con tamaños similares. La combinación de las ecuaciones de las ecs. 2.80 y 2.81, da como resultado una regla más sencilla para la obtención de una regla más sencilla para la obtención de b :

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.83)$$

Las ecs. 2.79, 2.80, 2.81 y 2.82 son conocidas como reglas de van der Waals. Como se ha mencionado, estas reglas deben ser usadas en mezclas de compuestos que solo interaccionan a través de fuerzas de dispersión, es decir, moléculas no polares. Para sistemas donde estén presentes moléculas polares son necesarias reglas más sofisticadas, que incluyen el concepto de energías de exceso.

Para nuestro proyecto usaremos las siguientes reglas de combinación y mezclado:

$$a = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 a_{12} \quad (2.84)$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (2.85)$$

$$\varepsilon_{12} = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \quad (2.86)$$

$$v_{12} = \min(v_{11}, v_{22}) \quad (2.87)$$

2.8 Puntos de rocío y burbuja

En un equilibrio líquido-vapor, existe una medida que nos indica la tendencia de un componente i a pertenecer a la fase líquida o a la fase vapor y la porción de dicho componente en cada una de las fases. Esta es llamada la relación de equilibrio K y está definido como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.88)$$

Además, esta relación es una herramienta numérica que nos ayuda para el cálculo de puntos de burbuja y/o rocío.

Para el cálculo de los puntos de burbuja y rocío, Prausnitz [3], recomienda el uso de funciones objetivo-lineales para evitar problemas de convergencia. Siendo las más usadas las siguientes:

Temperatura de Burbuja:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left[\sum_{i=1}^N (k_i \cdot x_i)\right] \quad (2.89)$$

Temperatura de Rocío:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{k_i}\right)\right] \quad (2.90)$$

Presión de Burbuja:

$$G\left(\frac{1}{p}\right) = \ln\left[\sum_{i=1}^N (k_i \cdot x_i - 1)\right] \quad (2.91)$$

Presión de Rocío:

$$G\left(\frac{1}{p}\right) = \ln\left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{k_i} - 1\right)\right] \quad (2.92)$$

Siguiendo el enfoque de $\hat{\phi}_L - \hat{\phi}_V$, el cálculo de los puntos de burbuja y de rocío, resulta en la resolución simultánea de la ec. 2.19 de cada uno de los componentes en ambas fases, además del uso de las relaciones por Prausnitz [3] antes mencionadas.

Para este proyecto fue usado el programa de Mathcad para el cálculo de los puntos de rocío y burbuja mediante la resolución de los métodos numéricos representados por las ecuaciones y relaciones antes mencionadas, estos algoritmos de cálculo serán presentado en el capítulo 3.

3. Metodología

En este capítulo será presentado el algoritmo de cálculo utilizado para obtener los resultados de presión de saturación (p°) y los volúmenes molares (v). En el caso de las sustancias puras que serán abordadas en el **subcapítulo 3.1**, se explicará a detalle las ecuaciones utilizadas, los estimados iniciales y las funciones objetivo.

En el subcapítulo 3.2 se mostrará la estrategia de minimización utilizada para la obtención de los parámetros de interacción binaria entre el acetonitrilo y otras 7 sustancias (k_{ij}). A pesar de que se tomaron en cuenta 2 tipos de datos experimentales (isotérmico e isobárico), los cálculos son relativamente similares, con la diferencia que o la presión o la temperatura quedarán fijas, dependiendo el caso.

3.1 Algoritmo para sustancias puras.

Para el inicio de nuestro trabajo, fue necesario primero la obtención de los parámetros de las sustancias puras de la ecuación CTS [4] de cada una de las 8 sustancias, como los son a_0 , b , c_1 , $-\frac{E_{11}}{R}$ y v_{11} , que fueron empleadas en los cálculos programados en el programa de Mathcad, las ecuaciones y las expresiones vistas en el **subcapítulo 2.6.2**.

El algoritmo de cálculo programado en Mathcad para la obtención de las presiones de saturación y los volúmenes molares se muestra en la Figura 3.1.

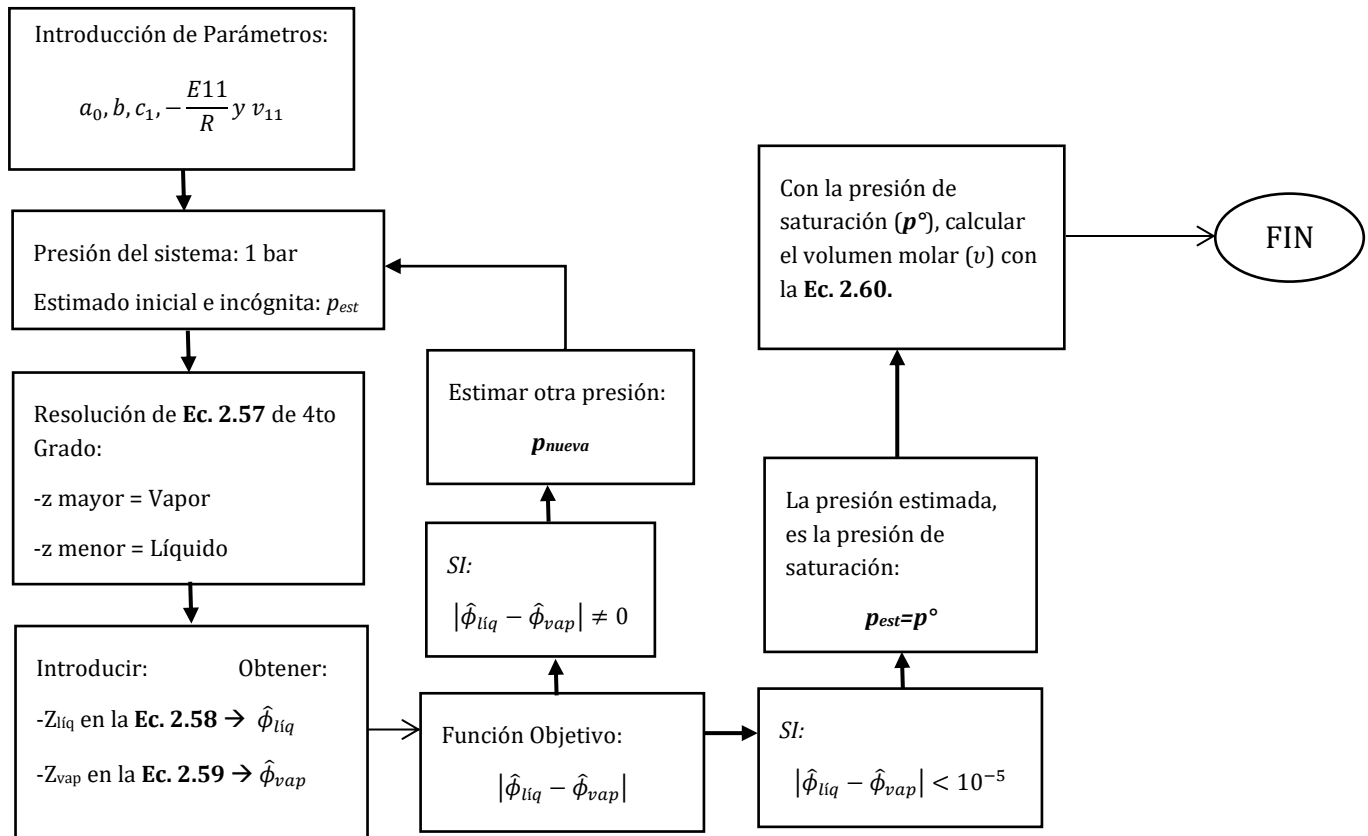


Figura 3.1 – Algoritmo de cálculo de la presión de saturación y de los volúmenes molares para una sustancia pura.

Es importante observar que la *presión nueva* calculada es sustituida en la ec. 2.57 donde se realiza el cálculo para la obtención de las raíces de z . Además, la menor y la tercera raíz que obtenemos en la ecuación de 4to grado se desprecia ya que no tienen ningún significado físico.

Para la ecuación CTS, a altas presiones de saturación y altas temperaturas, podrían existir problemas en la convergencia, ya que los cálculos pueden arrojar resultados erróneos o simplemente el algoritmo puede no convergir. Como última observación, la obtención de las presiones de saturación y de los volúmenes molares se realizó para un intervalo de temperaturas entre 300-450 K. La hoja de cálculo Mathcad con este algoritmo programado se presenta en el **Apéndice A**.

3.2 Algoritmo para mezclas binarias.

Para las mezclas binarias, primero fue necesario obtener datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para mezclas de acetonitrilo con las 7 sustancias mencionadas en el **subcapítulo 1.1**. Estos datos fueron obtenidos desde el programa ASPEN PLUS, en una herramienta (NIST) incluida en el programa. Fueron extraídos 2 paquetes de datos experimentales, debido a que se tienen 2 casos (Isotérmicos e Isobáricos).

Para la obtención de los parámetros interacción binaria entre el acetonitrilo con los alcoholes, a través de la minimización de errores, se empleó los parámetros característicos, a_0 , b , c_1 , $-\frac{E_{11}}{R}$ y v_{11} anteriormente determinados para todas las sustancias. Al ser un equilibrio líquido-vapor, fueron empleadas reglas de mezclado lo que implica calcular las fugacidades de las sustancias, tanto para el líquido como como para el vapor. Se calcularon la presión y la temperatura de burbuja para cada sistema, según el caso isotérmico o isobárico, utilizando las ecs. 2.89 y 2.91.

Para el ajuste, se determinó el valor de k_{ij} a través de la minimización de una función error, donde buscamos que esta función error sea un valor sea muy cercano a cero (10^{-5}).

$$\sum \left(\frac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{exp}} \right)^2 \quad \text{Isotérmicos} \quad (3.1)$$

$$\sum \left(\frac{T_{exp} - T_{cal}}{T_{exp}} \right)^2 \quad \text{Isobáricos} \quad (3.2)$$

Como se mostró anteriormente en las ecs. 3.1 y 3.2, existe una función error diferente dependiendo el caso el cual se está estudiando.

Vale la pena enfatizar que se asumió un estimado inicial sin importar el caso debe de ser una de las composiciones; para los estimados de los parámetros binarios se buscó que la función objetivo tuviera un valor bajo. Sin esta estimación, algunas veces, no se lograba una correlación razonable de la ecuación CTS con los puntos de burbuja experimentales.

Todo esto fue programado de igual manera en el programa de Mathcad, utilizando las ecuaciones de los **subcapítulos 2.6.3, 2.6.4, 2.6.5 y 2.8**. La figura 3.2 muestra el algoritmo de cálculo empleado.

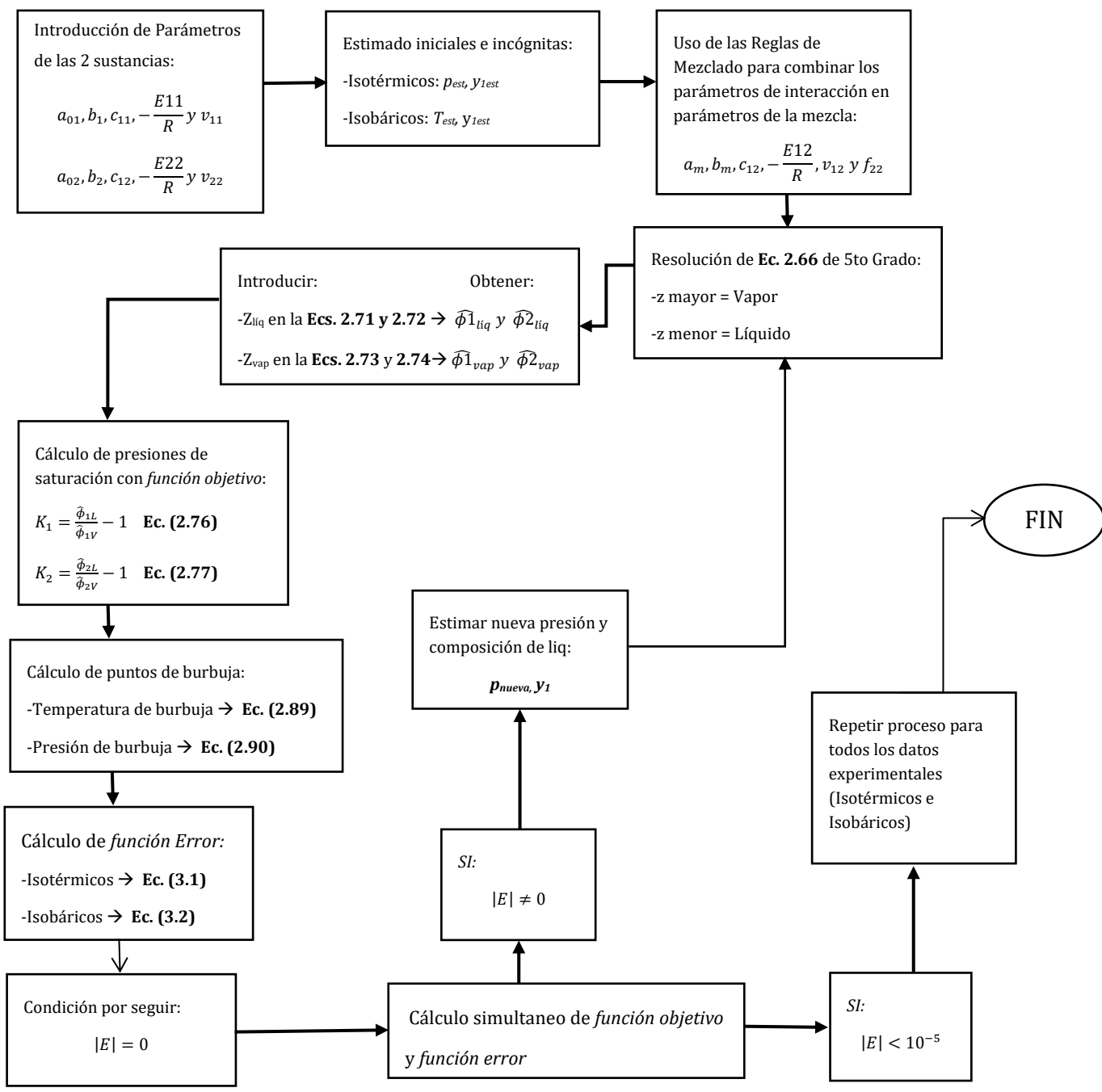


Figura 3.2 – Algoritmo de cálculo de minimización de k_{ij} mediante una *función objetivo* y una *función error* utilizando métodos numéricos.

En el **Apéndice B** se presenta la hoja de cálculo Mathcad correspondiente a este algoritmo.

4. Resultados y Discusiones

En este capítulo serán presentados los resultados de los cálculos realizados con los algoritmos anteriormente mencionados. En la primera sección, serán presentados los parámetros característicos de las 8 sustancias (acetonitrilo y alcoholes). Los parámetros de la interacción entre alcoholes y el acetonitrilo se determinó a partir de los datos experimentales de las mezclas del acetonitrilo con los 7 alcoholes. Estos últimos forman puentes de hidrógeno (**subcapítulo 1.1**) y mezclas no ideales con el nitrilo y, según planteado en la **hipótesis**, estas mezclas pueden ser representadas por la ecuación CTS.

En el subcapítulo 4.2, se mostrarán los datos de la presión de saturación y volúmenes molares, obtenidos mediante el uso de la ecuación CTS para sustancias puras, en este caso el acetonitrilo, mostrando igualmente sus gráficas para conocer el comportamiento de estas.

En el subcapítulo 4.3, se mostrarán los valores de k_{ij} , haciendo énfasis en la convergencia, así como el acercamiento de nuestros resultados con los datos experimentales, observando también de manera gráfica el ajuste, como en el anterior subcapítulo.

4.1 Parámetros Característicos de las Sustancias Puras

A continuación, mostraremos los parámetros a ser utilizados en la ecuación CTS para las sustancias puras, en la Tabla 4.1. Estos fueron obtenidos en el artículo de Medeiros y Téllez-Arredondo [4], agregando además la Temperatura crítica (T_c) utilizada también en el cálculo.

Tabla 4.1 – Parámetros característicos de la ecuación CTS.

<i>Sustancia</i>	$a_0, Pa\ m^6\ mol^{-2}$	$b, m^3/mol$	c_1	$E_{11}/R, K$	$v_{11}, m^3/mol$	T_c, K
Acetonitrilo	0.666977	4.26417×10^{-5}	0.83507	1354.82	1.68004×10^{-5}	545.5
Metanol	0.5105	3.178×10^{-5}	0.5137	2405	6.958×10^{-7}	512.6
Etanol	0.8409	4.737×10^{-5}	0.6332	2493	5.03×10^{-7}	513.92
1-Propanol	1.257	6.319×10^{-5}	0.7775	2396	5.615×10^{-7}	536.767
2-Propanol	1.218	6.43×10^{-5}	0.9106	2168	6.672×10^{-7}	508.268
2-Metil-2-Propanol	1.6106	8.04×10^{-5}	0.9766	2239	3.551×10^{-7}	506.106
1-Butanol	1.745	7.977×10^{-5}	0.8815	2333	5.944×10^{-7}	562.09
2-Butanol	1.706	3.18×10^{-5}	0.513	2405	6.96×10^{-7}	512.6

4.2 Presiones de Saturación y volúmenes molares del acetonitrilo y del metanol

Para la evaluación de la ecuación CTS para sustancias puras, se tomaron como ejemplo el acetonitrilo y el metanol, ya que se requería evaluarla primero en la sustancia de referencia y después en uno de los alcoholes para comprobar si el funcionamiento de esta ecuación era eficiente antes de utilizarlas en las mezclas binarias. A continuación, se mostrará las gráficas de los resultados obtenidos de la ecuación comparados con los datos experimentales. Las tablas de los resultados, así como los datos experimentales serán mostrados en el **Apéndice C**.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan las tendencias gráficas del acetonitrilo.

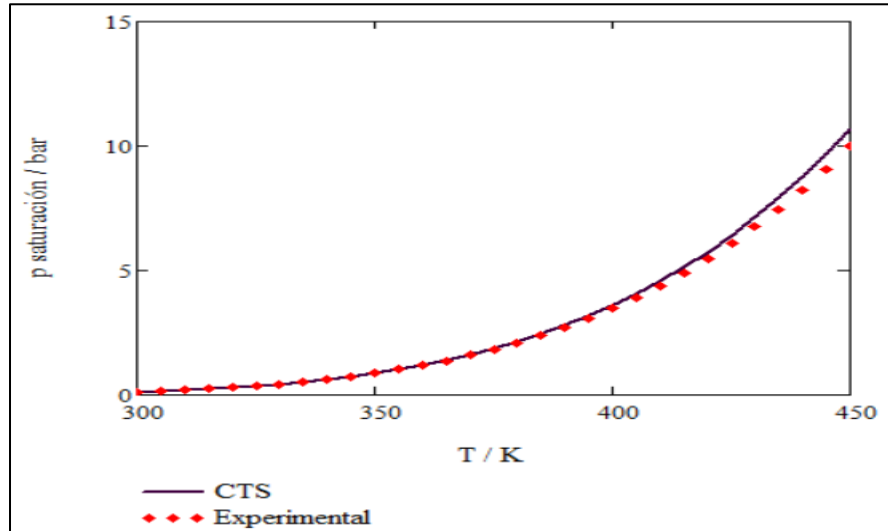


Figura 4.1 – Presiones de saturación del acetonitrilo obtenida con la ec, CTS comparada con datos experimentales.

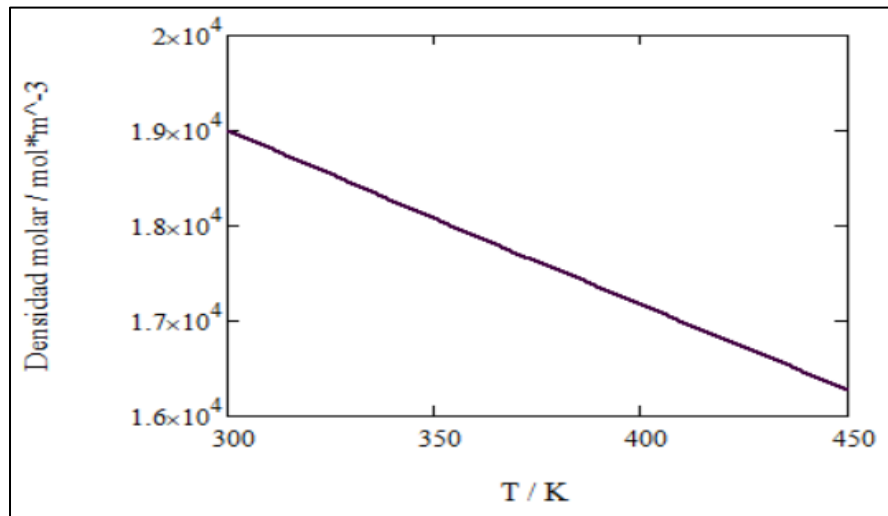


Figura 4.2 – Densidades molares del acetonitrilo obtenidas con la ec, CTS.

Las Figuras 4.3 y 4.4 presentan las tendencias gráficas del metanol.

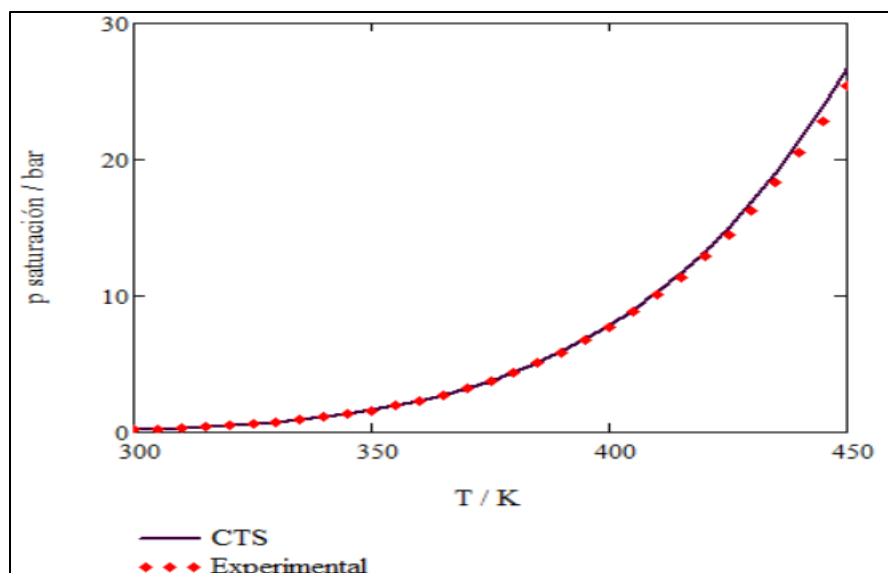


Figura 4.3 – Presiones de saturación del metanol obtenidas con la ec. CTS comparada con datos experimentales.

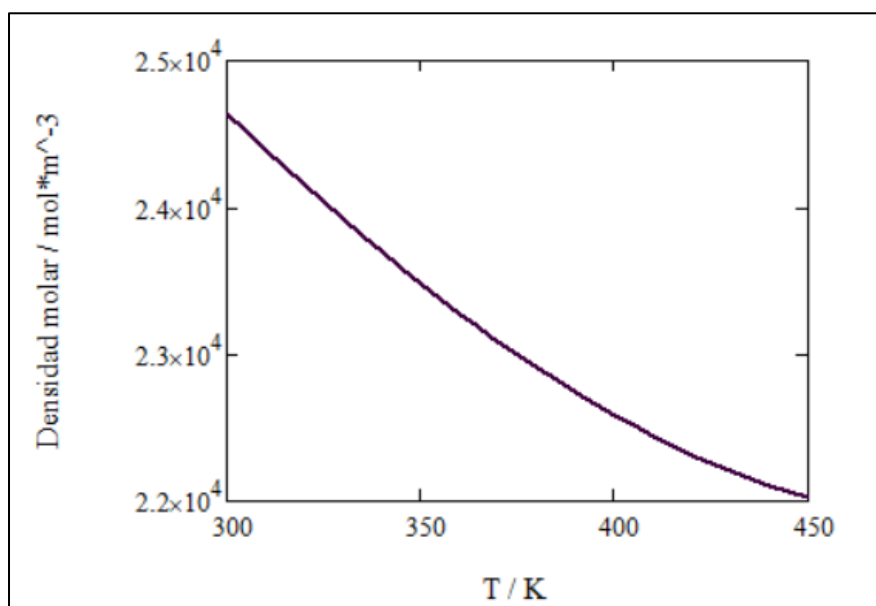


Figura 4.4 – Densidades molares del metanol obtenidas con la ec. CTS.

Como podemos observar en la Figura 4.1, la ecuación CTS logra representar las presiones de saturación del acetonitrilo de una buena manera. Sin embargo, observamos que, al aumentar la temperatura, comienzan las desviaciones. Vale la pena resaltar que, si siguiéramos aumentando la temperatura, hasta llegar a los 500 K, no obtendríamos resultados congruentes.

Al observar el comportamiento del metanol, podemos notar que el ajuste sigue siendo bueno, sin importar que sus interacciones intermoleculares en su mayoría sean puentes de hidrogeno. A pesar de la obtención de estos buenos resultados, al igual que pasa con el acetonitrilo, cuando sobrepasamos la barrera de los 500 K la concordancia no sería congruente.

4.3 Mezcla de nitrilos y alcoholes

Como se ha mencionado anteriormente, se usaron 2 tipos de paquetes de datos experimentales para la evaluación de la ecuación CTS; estos fueron obtenidos para las mezclas de acetonitrilo con los alcoholes antes mencionados de forma isotérmica e isobárica. En las tablas 4.2 y 4.3 se mostrarán los resultados para k_{ij} , en ambos casos, con sus respectivos valores de desviación. La desviación promedio absoluta (AAD %) se calcula con las siguientes ecuaciones:

$$AAD\% = \frac{100}{N(p_{exp})_{Datos}} \cdot \sum_{i=0}^{N(p_{exp})_{Datos}-1} \left(\frac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{exp}} \right)^2 \quad \text{Isotérmicos} \quad (4.1)$$

$$AAD\% = \frac{100}{N(T_{exp})_{Datos}} \cdot \sum_{i=0}^{N(T_{exp})_{Datos}-1} \left(\frac{T_{exp} - T_{cal}}{T_{exp}} \right)^2 \quad \text{Isobáricos} \quad (4.2)$$

Tabla 4.2 – Ajuste de k_{ij} para datos isotérmicos y desviación promedio absoluta (AAD %)

Mezcla Binaria	k_{ij}	AAD %	
Acetonitrilo-Metanol	0.1145	3.4794	
Acetonitrilo-Etanol	0.0971	0.9228	→ Valor menor
Acetonitrilo-(1-Propanol)	0.0722	4.8630	
Acetonitrilo-(2-Propanol)	0.064	6.7053	
Acetonitrilo-(2-Metil-2-Propanol)	0.1115	2.9512	
Acetonitrilo-(1-Butanol)	0.098	1.2826	
Acetonitrilo-(2-Butanol)	0.0832	6.8862	→ Valor mayor

Tabla 4.3 – Ajuste de k_{ij} para datos isobáricos y desviación promedio absoluta (AAD %)

Mezcla Binaria	k_{ij}	AAD %	
Acetonitrilo-Metanol	0.124943265	0.3029	
Acetonitrilo-Etanol	0.09838766	0.0808	→ Valor menor
Acetonitrilo-(1-Propanol)	0.086820405	0.1044	
Acetonitrilo-(2-Propanol)	0.096029978	0.1225	
Acetonitrilo-(2-Metil-2-Propanol)	0.104210857	0.1696	
Acetonitrilo-(1-Butanol)	0.190843054	1.1199	→ Valor mayor
Acetonitrilo-(2-Butanol)	0.130596376	0.4220	

Al comparar ambas tablas podemos observar que en la mejor forma donde se ajusta nuestra k_{ij} comparando los valores de desviación promedio es de la forma isobárica ya que no se obtienen valores superiores al 3%, siendo lo contrario en los datos isotérmicos donde se logra alcanzar un valor cercano al 7%. Sin embargo, son valores aceptables ya que se considera valores menores al

10% de ADD% como valores aceptables. Esto significa también que nuestros valores de k_{ij} cerca de 10^{-2} son considerados como una muy buena señal.

Por conveniencia de esta tesis, en los siguientes subcapítulos serán mostrados los resultados obtenidos para ambos casos para la mezcla de **acetonitrilo-metanol**. En el **apéndice D** serán mostrados los datos experimentales usados en la ecuación CTS para mezcla binaria (subcapítulo 2.6.3).

Las gráficas de los resultados para los demás compuestos y mezclas con el acetonitrilo serán mostradas en el **apéndice E y F**.

4.3.1 Mezcla de acetonitrilo-metanol en forma isotérmica e isobárica

A continuación, se mostrarán las gráficas, donde en la primera se observarán las composiciones de los datos experimentales comparadas con las obtenidas con la ecuación CTS y en la segunda se observarán los puntos de rocío obtenidos dependiendo el caso igualmente comparándolos con los obtenidos con los datos experimentales. Se mostrarán 2 sistemas, de metanol-acetonitrilo y etanol-acetonitrilo.

- *Isobárico:*

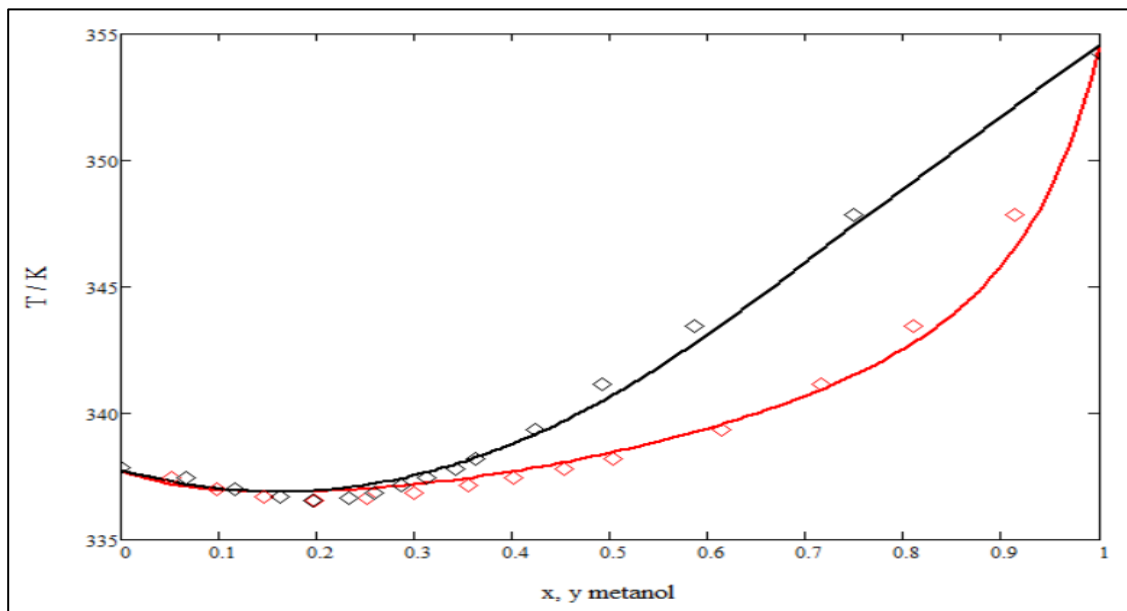


Figura 4.5 – Composiciones experimentales y obtenidas con la ecuación CTS de forma isobárica.

Mezcla acetonitrilo-metanol a 1 bar.

- *Isotérmico:*

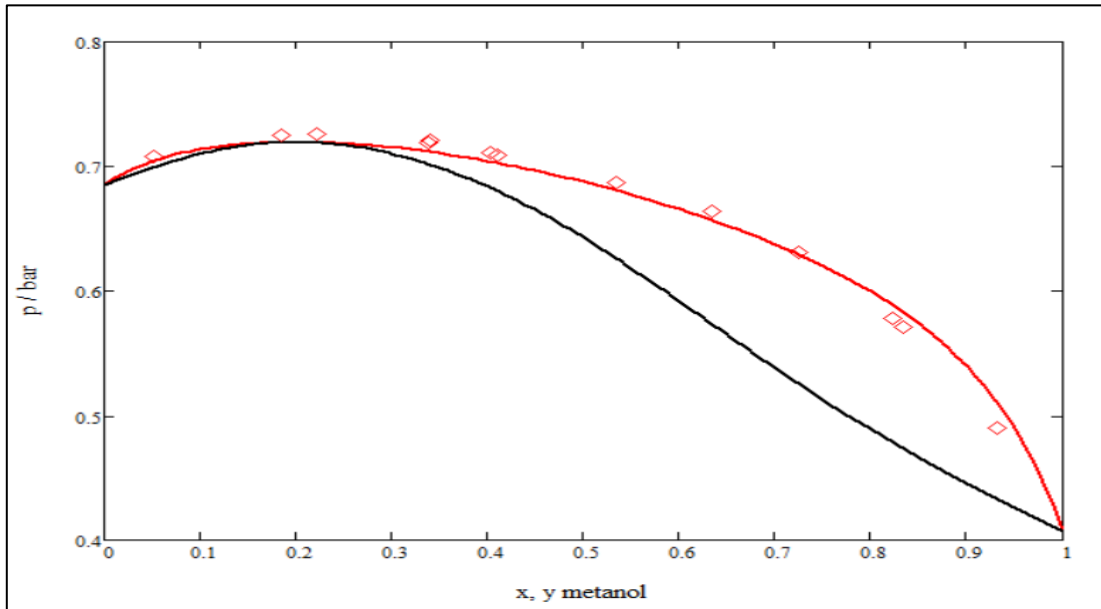


Figura 4.6 – Composiciones experimentales y obtenidas con la ecuación CTS de forma isotérmica.
Mezcla acetonitrilo-metanol/ 328.14 K.

- *Isobárico:*

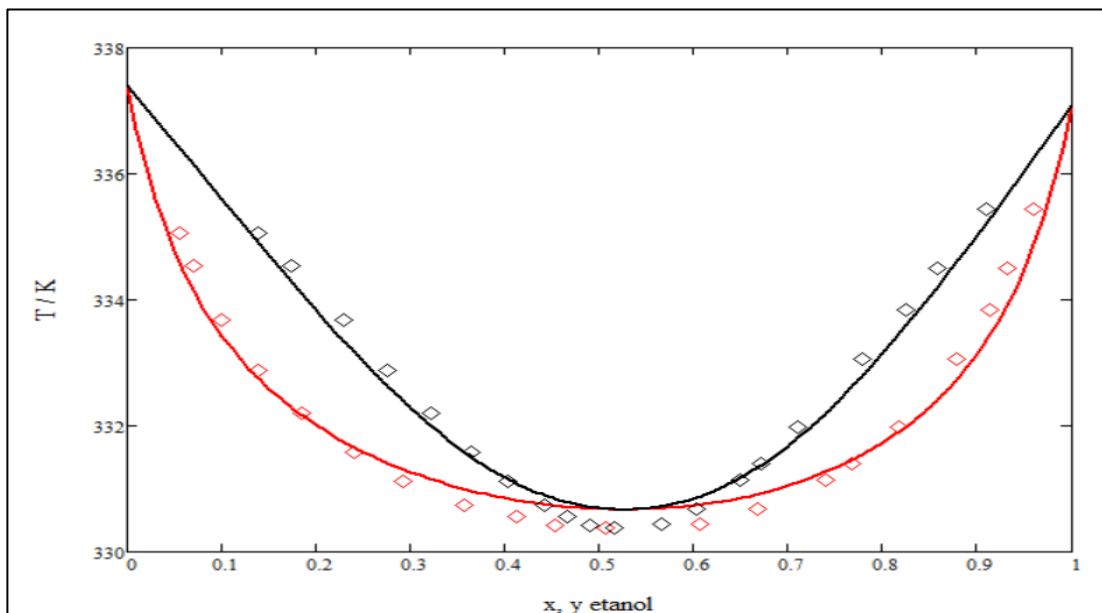


Figura 4.7 – Composiciones experimentales y obtenidas con la ecuación CTS de forma isobárica.
Mezcla acetonitrilo-etanol a 0.56 bar.

- Isotérmico:

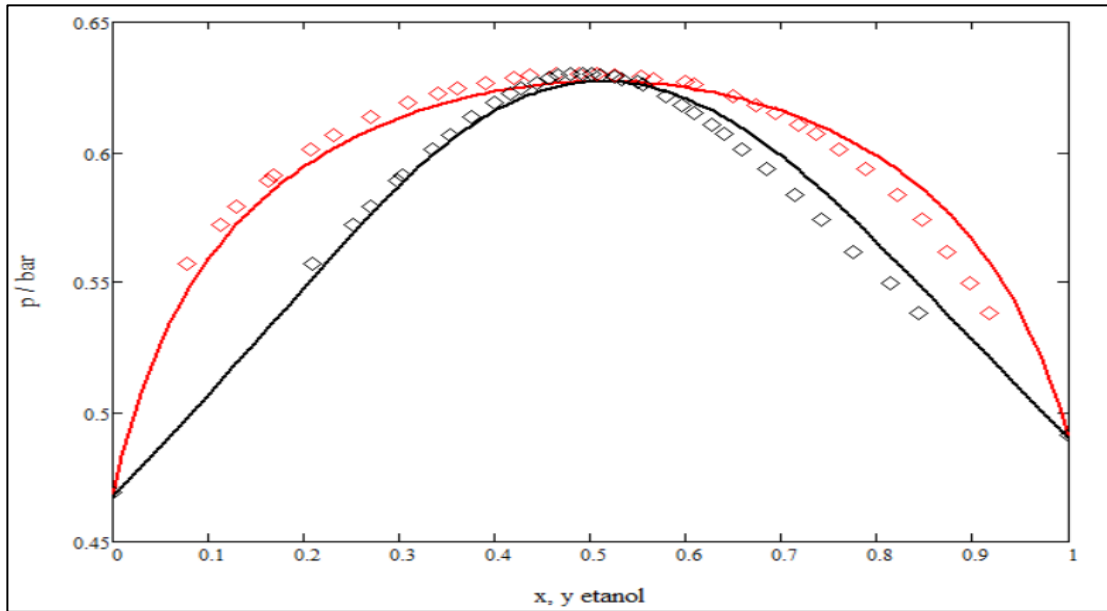


Figura 4.8 – Composiciones experimentales y obtenidas con la ecuación CTS de forma isotérmica. Mezcla acetoniitrilo-etanol a 333.15 K.

A continuación, se mostrarán las gráficas comparativas entre el ADD% mejor y peor de forma isotérmica e isobárica.

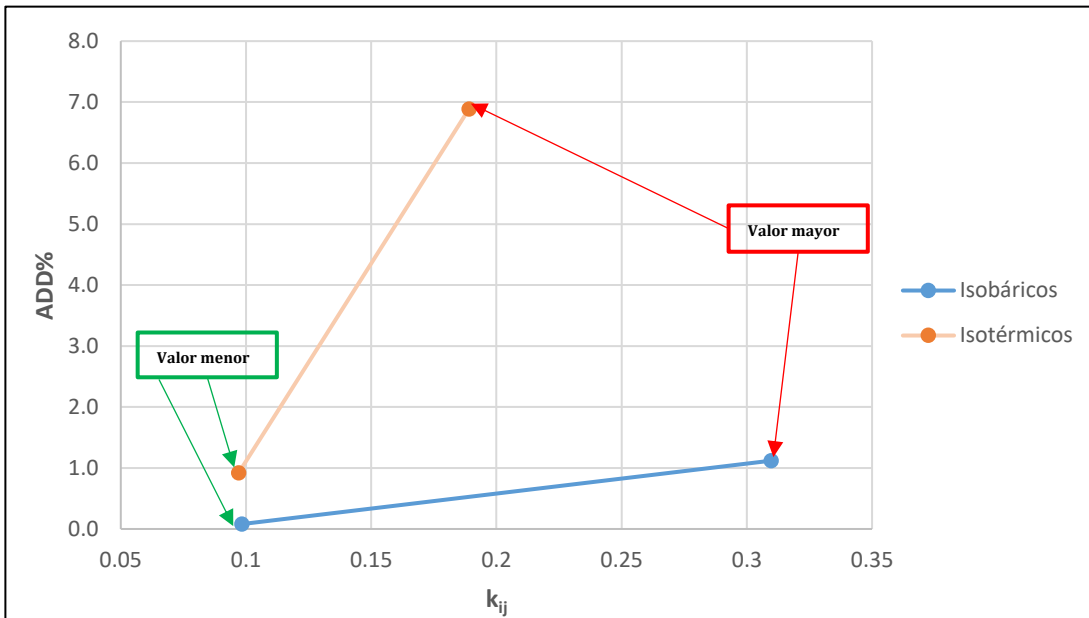


Figura 4.9 – Comparativa de %ADD mejor y peor de forma isobárica e isotérmica.

Como se puede observar en las gráficas, los datos isobáricos contienen el valor menor de ADD% y los datos isotérmicos contiene el valor más alto de ADD%.

Esto puede deberse al avance del valor de k_{ij} , debido a que mientras en los datos isotérmicos el valor está en un rango aproximado de 0.1 a 0.2, su valor de ADD% llega hasta el 7%. Mientras que para los datos isobáricos el valor de k_{ij} está aproximadamente entre 0.1 a 0.35, su valor de ADD% llega hasta el 3% aproximadamente. Esto quiere decir que mientras el valor de k_{ij} se vea más alterado o en su defecto si las interacciones moleculares son mayores, el valor de ADD% o error se disminuirá.

5. Conclusiones y Recomendaciones

La ecuación CTS es y puede ser muy útil para aplicarla en procesos reales en la industria, ya que predice de muy buena manera los equilibrios de fase para el acetonitrilo y sus mezclas con algunos alcoholes, mostrando correlaciones y ajustes muy buenos.

A pesar de que, para algunas sustancias, se observó un error del orden de 7%, las desviaciones obtenidas pueden ser consideradas aceptables; son sustancias difíciles de tratar y para este tipo de mezclas es normal obtener estos resultados. La concordancia fue muy buena a temperaturas inferiores a 450 K en el caso de sustancias puras.

Para el acetonitrilo se observó que hay una relación directa entre los parámetros característicos de la ecuación CTS y su estructura molecular, considerando el significado físico de los parámetros de la ecuación CTS.

Como conclusión, podemos afirmar que la hipótesis propuesta al principio de este trabajo de investigación se cumplió.

Finalmente se recomienda ampliar la metodología usada en esta tesis, para diferentes y otras mezclas de nitrilos-alcoholes. También, que esta metodología sea probada con mezclas que tengan más de 2 componentes y que esta ecuación pueda ser utilizada directamente en la industria.

Simbología

a_0	Parámetro atractivo constante ecuación cúbica
a_i	Parámetro correspondiente de sustancia pura de las reglas de mezclado
a_{ij}	Parámetro de la regla de mezclado
A	Energía libre de Helmholtz
$ADD\%$	Desviación promedio absoluta
b	Parámetro repulsivo ecuación cúbica
b_i	Parámetro correspondiente de sustancia pura de las reglas de mezclado
b_{ij}	Parámetro de la regla de mezclado
c_1	Parámetro del factor acéntrico ecuación cúbica
c_i	Coficiente
d_i	Coficiente
$ E $	Error
E_{ij}	Energía de asociación ecuación CTS
f	Fugacidad
f_i	Fugacidad del componente i
f_0	Fugacidad en el estado de referencia
\hat{f}_i^α	Fugacidad del componente i en la fase α de una mezcla
\hat{f}_i^+	Fugacidad ideal del componente i
f_{ij}	Parámetro compuesto de asociación
G	Energía de Gibbs
$G_i^\#$	Energía ideal de Gibbs del componente i
G_i^R	Energía de residual Gibbs del componente i

G	Entalpía
$H_i^\#$	Entalpía ideal del componente i
H_i^R	Entalpía residual del componente i
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria
K_i	Correlación
N	Vector de cantidades de sustancias molares
N_i	Cantidad de sustancia molar del componente i
N_j	Cantidad de sustancia molar del componente j
p	presión
p°	Presión de saturación
p^{as}	Presión de asociación
p_{cal}	Presión calculada
p_{est}	Presión estimada
p_{exp}	Presión experimental
p_{nueva}	Presión nueva de estimación
R	Constante universal de los gases
S	Entropía
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_{cal}	Temperatura calculada
T_{est}	Temperatura estimada
T_{exp}	Temperatura experimental
U	Energía interna
v_{11}	Volumen característico de asociación CTS

v	Volumen molar
V	Volumen
\mathbf{x}	Vector de composiciones de una mezcla
x_i	Fracción mol del líquido del componente i
y_i	Fracción mol del vapor del componente i
y_{est}	Fracción mol del vapor estimada para CTS del componente i
z	Factor de compresibilidad
z_i	Composición de la mezcla
$z_{líq}$	Composición del líquido
z_{vap}	Composición del vapor

Letras Griegas

α	Fase hipotética de un sistema heterogéneo
β	Fase hipotética de un sistema heterogéneo
$\hat{\phi}_i^\alpha$	Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase α de una mezcla
$\hat{\phi}_{iL}$	Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida de una mezcla
$\hat{\phi}_{i_{líq}}$	Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida de una mezcla
$\hat{\phi}_{iV}$	Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor de una mezcla
$\hat{\phi}_{i_{vap}}$	Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor de una mezcla
$\hat{\mu}_i^\alpha$	Potencial químico del componente i en la fase α de una mezcla
$\hat{\mu}_i^\#$	Potencial químico ideal del componente i de una mezcla
$\hat{\mu}_i^{asoc}$	Potencial químico ideal del componente i de una mezcla
$\hat{\mu}_i^{srk}$	Potencial químico de Soave-Redlich-Kwong del componente i de una mezcla

Abreviaturas

as	Asociación
asoc	Asociación
cal	Calculada
CTS	Potencial químico ideal del componente i de una mezcla
est	Estimada
exp	Experimental
SRK	Potencial químico ideal del componente i de una mezcla
PR	Potencial químico de Soave-Redlich-Kwong del componente i de una mezcla
L	Líquido
líq	Líquido
V	Vapor
vap	Vapor

Apéndice A – Hojas de Cálculo de Mathcad de los componentes puros

A.1- Hoja de cálculo del acetonitrilo

Acetonitrilo

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

$$T_c = 545.5 \text{K}$$

$$a_0 = 0.666977 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b = 4.26417 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_1 = 0.835070$$

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

$$v_{11} = 1.68004 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$E_{11} = 1354.82 \text{K}$$

$$f_{11}(T) = \left(\exp\left(\frac{E_{11}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$\text{Tr}(T) = \frac{T}{T_c}$$

$$a(T) = a_0 \cdot [1 + c_1 \cdot (1 - \text{Tr}(T)^{0.5})]^2$$

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

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

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

$$\text{coefs}(T, p) = \begin{bmatrix} -B(T, p) \cdot C(T, p) \cdot (A(T, p) + B(T, p)) \\ C(T, p) \cdot [A(T, p) - B(T, p) \cdot (B(T, p) + 1)] - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) \cdot (B(T, p) - 1) \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{polyroots}(\text{coefs}(300.14 \text{K}, 1 \text{bar})) = \begin{pmatrix} -0.023 \\ 2.109 \times 10^{-3} \\ 0.041 \\ 0.919 \end{pmatrix}$$

$$z_L(T, p) = \text{polyroots}(\text{coefs}(T, p))_1$$

$$z_L(300.14 \text{K}, 1 \text{bar}) = 2.109 \times 10^{-3}$$

$$z_L(T, p) = \text{polyroots}(\text{coefs}(T, p))_1$$

$$z_L(300.14 \text{K}, 1 \text{bar}) = 2.109 \times 10^{-3}$$

$$z_V(T, p) = \text{polyroots}(\text{coefs}(T, p))_3$$

$$z_V(300.14 \text{K}, 1 \text{bar}) = 0.919$$

$$\Phi_L(T, p) = \exp\left(\ln\left(\frac{z_L(T, p)}{z_L(T, p) + C(T, p)}\right) + z_L(T, p) - 1 - \ln(z_L(T, p)) + \ln\left(\frac{z_L(T, p)}{z_L(T, p) - B(T, p)}\right) + \ln\left(\frac{z_L(T, p)}{z_L(T, p) + B(T, p)}\right) \cdot \frac{A(T, p)}{B(T, p)}\right)$$

$$\Phi_V(T, p) = \exp\left(\ln\left(\frac{z_V(T, p)}{z_V(T, p) + C(T, p)}\right) + z_V(T, p) - 1 - \ln(z_V(T, p)) + \ln\left(\frac{z_V(T, p)}{z_V(T, p) - B(T, p)}\right) + \ln\left(\frac{z_V(T, p)}{z_V(T, p) + B(T, p)}\right) \cdot \frac{A(T, p)}{B(T, p)}\right)$$

$$\Phi_L(300.14 \text{K}, 1 \text{bar}) = 0.127$$

$$\Phi_V(300.14 \text{K}, 1 \text{bar}) = 0.927$$

$$\text{Diffug}(T, p) := \Phi_V(T, p) - \Phi_L(T, p)$$

$$p_0 := 0.1 \text{bar} \quad p_s(T) := \text{root}(\text{Diffug}(T, p_0), p_0)$$

$$p_s(300.14 \text{K}) = 0.128 \cdot \text{bar}$$

$$\rho(T) := \frac{p_s(T)}{z_L(T, p_s(T)) \cdot R \cdot T}$$

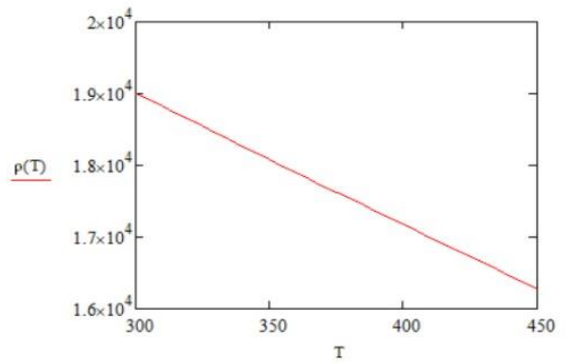
$$\rho(300.14 \text{K}) = 1.9 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

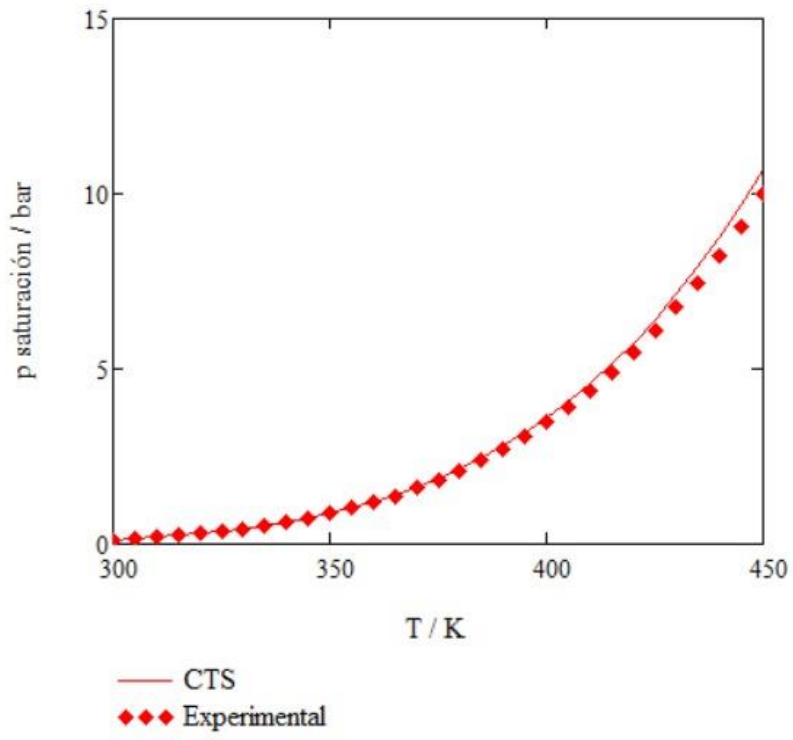
$$T_w := 300 \text{K}..305 \text{K}..450 \text{K}$$

psexp :=	0.129	bar	Texp :=	300	K
	0.161			305	
	0.200			310	
	0.246			315	
	0.300			320	
	0.364			325	
	0.439			330	
	0.526			335	
	0.626			340	
	0.741			345	
	0.872			350	
	1.020			355	
	1.189			360	
	1.379			365	
	1.592			370	
	1.830			375	
	2.096			380	
	2.390			385	
	2.717			390	
	3.076			395	
3.472	400				
3.906	405				
4.382	410				
4.900	415				
5.465	420				
6.080	425				
6.746	430				
7.467	435				
8.246	440				
9.087	445				
9.993	450				

ps(T) =	
0.127	bar
0.159	
0.197	
0.243	
0.298	
...	

ρ(T) =	
1.9·10 ⁴	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
1.891·10 ⁴	
1.882·10 ⁴	
1.873·10 ⁴	
1.864·10 ⁴	
1.854·10 ⁴	
1.845·10 ⁴	
1.836·10 ⁴	
1.827·10 ⁴	
1.817·10 ⁴	
1.808·10 ⁴	
1.799·10 ⁴	
1.79·10 ⁴	
1.781·10 ⁴	
1.771·10 ⁴	
...	





A.2- Hoja de cálculo del metanol

Metanol

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad T_c = 512.6\text{K} \quad a_0 = 0.5105 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^6}{\text{mol}^2} \quad b = 31.78 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 = 0.5137 \quad \text{bar} = 10^5 \text{Pa}$$

$$v_{11} = 0.6958 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad E_{11} = 2405\text{K}$$

$$f_{11}(T) = \left(\exp\left(\frac{E_{11}}{T}\right) - 1 \right) \quad \text{Tr}(T) = \frac{T}{T_c} \quad a(T) = a_0 \left[1 + c_1 \cdot (1 - \text{Tr}(T))^{0.5} \right]^2$$

$$B(T, p) = \frac{p \cdot b}{R \cdot T} \quad A(T, p) = \frac{p \cdot a(T)}{(R \cdot T)^2} \quad C(T, p) = \frac{p \cdot v_{11} \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T}$$

$$\text{coefs}(T, p) = \begin{bmatrix} -B(T, p) \cdot C(T, p) \cdot (A(T, p) + B(T, p)) \\ C(T, p) \cdot [A(T, p) - B(T, p) \cdot (B(T, p) + 1)] - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) \cdot (B(T, p) - 1) \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{polyroots}(\text{coefs}(350\text{K}, 1\text{bar})) = \begin{pmatrix} -9.026 \times 10^{-3} \\ 1.463 \times 10^{-3} \\ 0.016 \\ 0.968 \end{pmatrix}$$

$$z_L(T, p) = \text{polyroots}(\text{coefs}(T, p))_1 \quad z_L(350\text{K}, 1\text{bar}) = 1.463 \times 10^{-3}$$

$$z_L(T, p) = \text{polyroots}(\text{coefs}(T, p))_1 \quad z_L(350\text{K}, 1\text{bar}) = 1.463 \times 10^{-3}$$

$$z_V(T, p) = \text{polyroots}(\text{coefs}(T, p))_3 \quad z_V(350\text{K}, 1\text{bar}) = 0.968$$

$$\Phi_L(T, p) = \exp\left(\ln\left(\frac{z_L(T, p)}{z_L(T, p) + C(T, p)}\right) + z_L(T, p) - 1 - \ln(z_L(T, p))\right) + \ln\left(\frac{z_L(T, p)}{z_L(T, p) - B(T, p)}\right) + \ln\left(\frac{z_L(T, p)}{z_L(T, p) + B(T, p)}\right) \cdot \frac{A(T, p)}{B(T, p)}$$

$$\Phi_V(T, p) = \exp\left(\ln\left(\frac{z_V(T, p)}{z_V(T, p) + C(T, p)}\right) + z_V(T, p) - 1 - \ln(z_V(T, p))\right) + \ln\left(\frac{z_V(T, p)}{z_V(T, p) - B(T, p)}\right) + \ln\left(\frac{z_V(T, p)}{z_V(T, p) + B(T, p)}\right) \cdot \frac{A(T, p)}{B(T, p)}$$

$$\Phi_L(350\text{K}, 1\text{bar}) = 1.539$$

$$\Phi_V(350\text{K}, 1\text{bar}) = 0.971$$

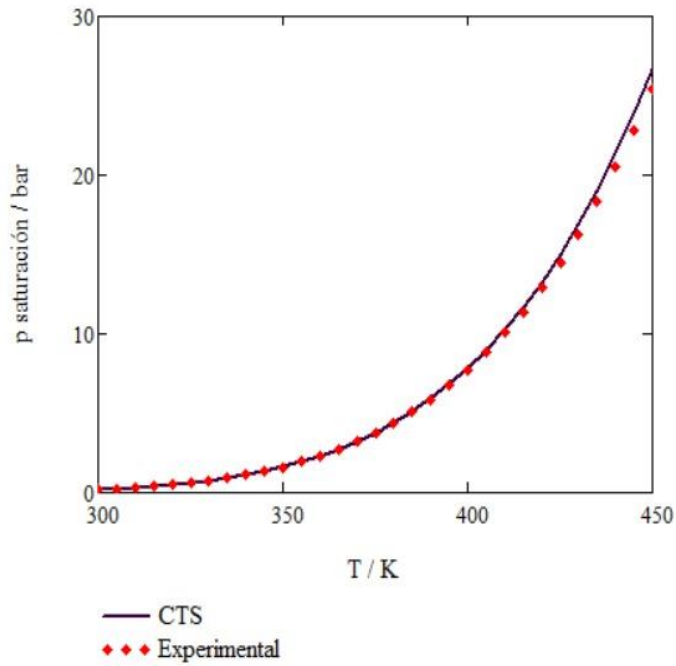
$$\text{Diffug}(T, p) := \Phi_V(T, p) - \Phi_L(T, p)$$

$$p_0 := 0.5\text{bar}$$

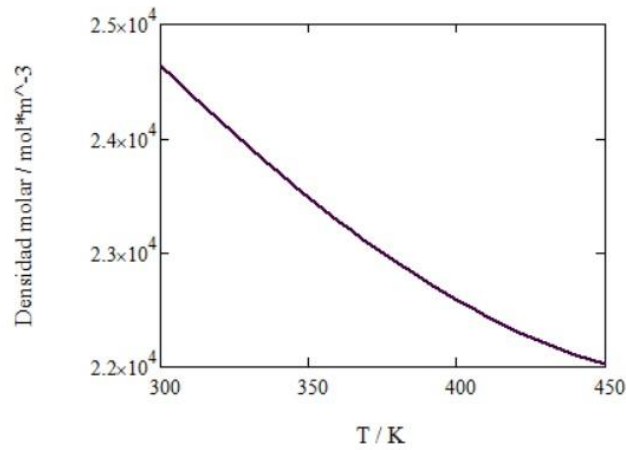
$$p_{\text{ss}}(T) := \text{root}(\text{Diffug}(T, p_0), p_0)$$

$$p_{\text{ss}}(350\text{K}) = 1.615\text{-bar} \quad \rho(T) := \frac{p_{\text{ss}}(T)}{z_L(T, p_{\text{ss}}(T)) \cdot R \cdot T}$$

$$\rho(350\text{K}) = 2.349 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$



0.186	300
0.240	305
0.306	310
0.386	315
0.484	320
0.602	325
0.743	330
0.911	335
1.11	340
1.34	345
1.61	350
1.93	355
2.29	360
2.71	365
3.19	370
3.74	375
4.36	380
5.06	385
5.85	390
6.74	395
7.73	400
8.83	405
10.1	410
11.4	415
12.9	420
14.5	425
16.3	430
18.3	435
20.5	440
22.8	445
25.4	450



$$\rho(350\text{K}) = 2.349 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$T_{\text{min}} = 300\text{K} \dots 305\text{K} \dots 450\text{K}$$

	0	
0	0.186	
1	0.239	
2	0.305	
3	0.385	
4	0.482	
5	0.6	
6	0.741	
7	0.909	·bar
8	1.107	
9	1.341	
10	1.615	
11	1.933	
12	2.302	
13	2.727	
14	3.215	
15	...	

	0	
0	2.464·10 ⁴	
1	2.452·10 ⁴	
2	2.44·10 ⁴	
3	2.428·10 ⁴	
4	2.416·10 ⁴	
5	2.404·10 ⁴	
6	2.392·10 ⁴	
7	2.381·10 ⁴	mol
8	2.37·10 ⁴	m ³
9	2.359·10 ⁴	
10	2.349·10 ⁴	
11	2.338·10 ⁴	
12	2.328·10 ⁴	
13	2.318·10 ⁴	
14	2.309·10 ⁴	
15	...	

Apéndice B – Hojas de Cálculo de Mathcad de las mezclas binarias

B.1- Hoja de cálculo de mezcla acetonitrilo-metanol isobárico

Compuesto = Acetonitrilo-Metanol

0. Unidades

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

+

1. Constantes, Propiedades Críticas

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

$$T_{c1} \equiv 545.5 \cdot \text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 512.6 \cdot \text{K}$$

1.1 Temperatura Reducida

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

2. Ecuación CTS

2.1 Parámetros de asociación

$$a_{o1} \equiv 0.666977 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 4.26417 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.83507$$

$$\epsilon_1 \equiv 1354.82 \text{K}$$

$$v_{11} \equiv 1.68004 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

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

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

$$c_{12} \equiv 0.5137$$

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

$$v_{22} = 6.958 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

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

2.3 Reglas de Mezclado

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\epsilon_{12} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$$

$$v_{12} = \min(v_{11}, v_{22})$$

$$f_{11}(T) = v_{11} \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_1}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{12}(T) = v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{22}(T) = v_{22} \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_2}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{21}(T) = f_{12}(T)$$

2.4 Parámetros Adimensionales

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

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

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

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

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

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

$$c_5 = 1$$

$$c_4(T, p, x_1, x_2) = x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c_3(T, p, x_1, x_2, k) = \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \end{cases}$$

$$-(x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2)$$

$$\begin{aligned}
 \alpha(T, p, s_1, s_2, k) = & \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, s_1) \\ z \leftarrow \alpha(T, p, s_1, k) \\ s_1 \leftarrow s_1 \\ s_2 \leftarrow s_2 \\ (-s_2 b^2 - s_1 b^2 + z b + b^2 + s_1 b^2 g_{21} + b^2 s_2 g_{22} + b^2 s_1 g_{11} + s_2 b^2 g_{12} + b s_1 g_{21} + b s_2 g_{22} + b s_1 g_{11} + b s_2 g_{12} - a s_1 g_{21} - a s_2 g_{22} - a s_1 g_{11} - a s_2 g_{12}) \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha(T, p, s_1, s_2, k) = & \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, s_1) \\ z \leftarrow \alpha(T, p, s_1, k) \\ s_1 \leftarrow s_1 \\ s_2 \leftarrow s_2 \\ (-s_2 b^3 - s_1 b^3 + z b + b^2 + s_1 b^2 g_{21} + b^2 s_2 g_{22} + b^2 s_1 g_{11} + s_2 b^2 g_{12} + b s_1 g_{21} + b s_2 g_{22} + b s_1 g_{11} + b s_2 g_{12} - a s_1^2 g_{21} - a s_1 g_{11} s_2 g_{22} - a s_2 g_{12} s_1 g_{21} - a s_2^2 g_{12} g_{22} - a b s_1 g_{21} + a b s_2 g_{22} + a b s_1 g_{11} + a b s_2 g_{12} - s_1^2 b^3 g_{21} - s_1 b^3 s_2 g_{22} - s_2 b^3 s_1 g_{11} - s_2^2 b^3 g_{12}) \end{cases}
 \end{aligned}$$

2.7 Fugacidades y presión de saturación

$$\mu_{\text{srk}_1}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} b_m \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ a_m \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{1p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{1p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - b_m} + \ln\left(\frac{v}{v - b_m}\right) + \frac{1}{b_m \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + b_m}\right) \cdot \left(am + da - \frac{am \cdot db}{b_m}\right) - \frac{am \cdot db}{b_m \cdot R \cdot T \cdot (v + b_m)} \end{cases}$$

$$\mu_{\text{srk}_2}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} b_m \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ a_m \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{2p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{2p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - b_m} + \ln\left(\frac{v}{v - b_m}\right) + \frac{1}{b_m \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + b_m}\right) \cdot \left(am + da - \frac{am \cdot db}{b_m}\right) - \frac{am \cdot db}{b_m \cdot R \cdot T \cdot (v + b_m)} \end{cases}$$

$$\mu_{\text{as}_1}(T, v, x_1) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{11}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{12}(T)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

$$\mu_{\text{as}_2}(T, v, x_1) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{21}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{21}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{\text{srk}_1}(T, v, x_1, k) + \mu_{\text{as}_1}(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, k) = \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu \text{srk}_2(T, v, x_1, k) + \mu \text{as}_2(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

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

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

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

$$p0 = 0.07 \text{bar}$$

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

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

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

$$pbu(T, x_1, k) := \begin{cases} p \leftarrow 0.07 \text{bar} \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ y_1 \leftarrow ip \cdot x_1 \cdot P_{S1}(T) \\ \text{while } \left| x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-8} \\ \quad \left| \begin{array}{l} ip \leftarrow \text{root}(Fpb(T, ip, x_1, y_1, k), ip) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) \end{array} \right. \\ \quad \left(\begin{array}{l} \frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \\ y_1 \end{array} \right) \end{cases}$$

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

$$ypb(T, x_1, k) := pbu(T, x_1, k)_1$$

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

$$FTb(iT, p, x_1, y_1, k) = \ln[x_1 K_1(iT, p, x_1, y_1, k) + (1 - x_1) K_2(iT, p, x_1, y_1, k)]$$

$$Tbu(p, x_1, k) := \begin{cases} T \leftarrow 350K \\ y_1 \leftarrow \frac{x_1 \cdot P_{s1}(T)}{p} \\ \hline iT \leftarrow T \\ \text{while } |\ln[x_1 K_1(iT, p, x_1, y_1, k) + (1 - x_1) K_2(iT, p, x_1, y_1, k)]| \geq 1 \cdot 10^{-10} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTb(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1(iT, p, x_1, y_1, k) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} iT \\ K \\ y_1 \end{array} \right) \end{cases}$$

$$Tb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k)_0 \cdot K$$

$$yTb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k)_1$$

Datos Experimentales

$x_e :=$	0 0.052 0.098 0.146 0.198 0.252 0.3 0.354 0.402 0.452 0.502 0.614 0.716 0.81 0.914 1	$y_e :=$	0 0.066 0.116 0.162 0.196 0.232 0.258 0.286 0.312 0.342 0.362 0.424 0.492 0.586 0.748 1	$T_e :=$	337.85 337.45 337 336.7 336.55 336.65 336.85 337.15 337.45 337.8 338.2 339.35 341.15 343.45 347.85 354.25	K	$p_e := 1.013\text{bar}$
----------	---	----------	--	----------	--	-----	--------------------------

$$kk := -1$$

$$\text{err}(k) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te})-1} \left(\frac{\text{Te}_i - \text{Tb}(\text{pe}, \text{xe}_i, k)}{\text{Te}_i} \cdot 100 \right)^2$$

$$\text{err}(\text{kk}) = 2.0670783378$$

$$\text{kk} = -0.1$$

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

$$\text{k0} := \text{kk}$$

$$\text{err}(\text{kk}) = 2.621927 \times 10^{-1}$$

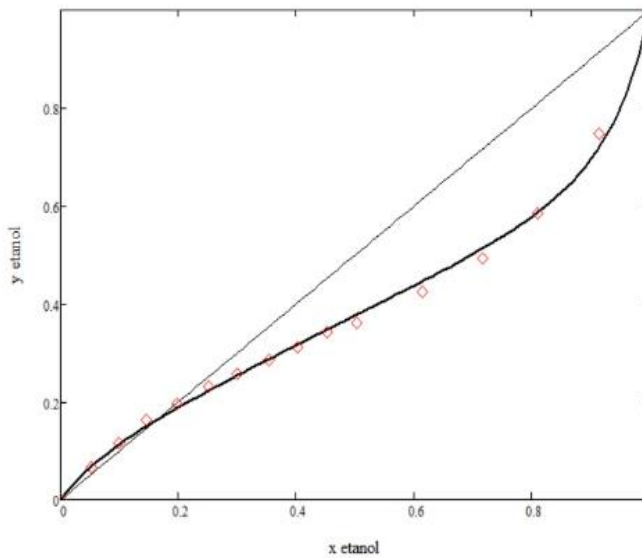
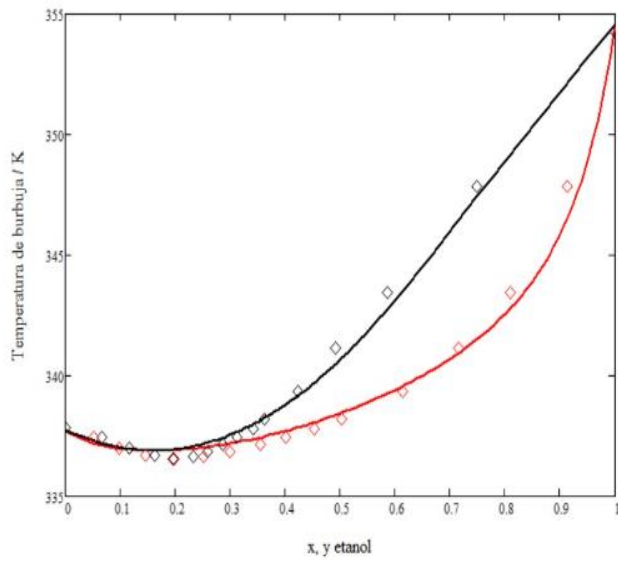
$$\text{kk} = -0.1249432653$$

$$\text{k0} = -0.1249432653$$

$$\text{xx} := 0.0, 0.01 \dots 1$$

$$\text{AAD}(k) := \frac{100}{\text{rows}(\text{Te})} \cdot \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te})-1} \left| \frac{\text{Te}_i - \text{Tb}(\text{pe}, \text{xe}_i, k)}{\text{Te}_i} \right|$$

$$\text{AAD}(\text{kk}) = 0.3029059802$$



B.2- Hoja de cálculo de mezcla acetonitrilo-metanol isotérmico

Compuesto = Acetonitrilo-Metanol

0. Unidades

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

1. Constantes, Propiedades Críticas

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

$$T_{c1} \equiv 545.5 \cdot \text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 512.6 \cdot \text{K}$$

1.1 Temperatura Reducida

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

+

2. Ecuación CTS

2.1 Parámetros de asociación

$$a_{o1} \equiv 0.666977 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \quad b_1 \equiv 4.26417 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_{11} \equiv 0.83507$$

$$\epsilon_1 \equiv 1354.82 \text{K} \quad v_{11} \equiv 1.68004 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_2 \equiv 2405 \text{K} \quad v_{22} \equiv 6.958 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

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

2.3 Reglas de Mezclado

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\epsilon_{12} \equiv \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \quad v_{12} \equiv \min(v_{11}, v_{22})$$

$$f_{11}(T) \equiv v_{11} \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_1}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{22}(T) \equiv v_{22} \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon_2}{T}\right) - 1 \right) \quad f_{21}(T) \equiv f_{12}(T)$$

2.4 Parámetros Adimensionales

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

$$\gamma_{11}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{12}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{22}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{21}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}$$

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

$$c5 \equiv 1$$

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

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

$$c(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ -(x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2) \end{cases}$$

$$c(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ -(x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2) \end{cases}$$

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

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

$$z_1(T, p, y_1, k) = \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2 \quad v_1(T, p, y_1, k) = z_1(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad \rho_1(T, p, y_1, k) = \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k)}$$

$$z_v(T, p, y_1, k) = \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4 \quad v_v(T, p, y_1, k) = z_v(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad \rho_v(T, p, y_1, k) = \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k)}$$

2.7 Fugacidades y presión de saturación

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

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

$$\mu_{as1}(T, v, x_1) = \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f11(T) + (1 - x_1) \cdot f12(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f11(T)}{v + x_1 \cdot f11(T) + (1 - x_1) \cdot f12(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f12(T)}{v + x_1 \cdot f12(T) + (1 - x_1) \cdot f22(T)}$$

$$\mu_{as2}(T, v, x_1) = \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f21(T) + (1 - x_1) \cdot f22(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f21(T)}{v + x_1 \cdot f11(T) + (1 - x_1) \cdot f12(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f22(T)}{v + x_1 \cdot f12(T) + (1 - x_1) \cdot f22(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{srk_1}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_1}(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{srk_1}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_1}(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{srk_2}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_2}(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{srk_2}(T, v, x_1, k) + \mu_{as_2}(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

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

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

$$p0 \equiv 0.07 \text{bar}$$

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

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

$$pbu(T, x_1, k) := \begin{cases} p \leftarrow 0.5 \text{bar} \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ y_1 \leftarrow ip \cdot x_1 \cdot p_{s1}(T) \\ \text{while } \left| x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-10} \\ \quad \left| \begin{array}{l} ip \leftarrow \text{root}(Fpb(T, ip, x_1, y_1, k), ip) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \\ y_1 \end{array} \right) \end{cases}$$

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

$$ypb(T, x_1, k) := pbu(T, x_1, k)_1$$

$$FTb(iT, p, x_1, y_1, k) \equiv \ln[x_1 K_1(iT, p, x_1, y_1, k) + (1 - x_1) K_2(iT, p, x_1, y_1, k)]$$

$$FTb(iT, p, x_1, y_1, k) \equiv \ln[x_1 K_1(iT, p, x_1, y_1, k) + (1 - x_1) K_2(iT, p, x_1, y_1, k)]$$

$$Tbu(p, x_1, k) := \begin{cases} T \leftarrow 350\text{K} \\ y_1 \leftarrow \frac{x_1 P_{s1}(T)}{p} \\ iT \leftarrow T \\ \text{while } \left| \ln[x_1 K_1(iT, p, x_1, y_1, k) + (1 - x_1) K_2(iT, p, x_1, y_1, k)] \right| \geq 1 \cdot 10^{-10} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTb(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1(iT, p, x_1, y_1, k) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} iT \\ K \\ y_1 \end{array} \right) \end{cases}$$

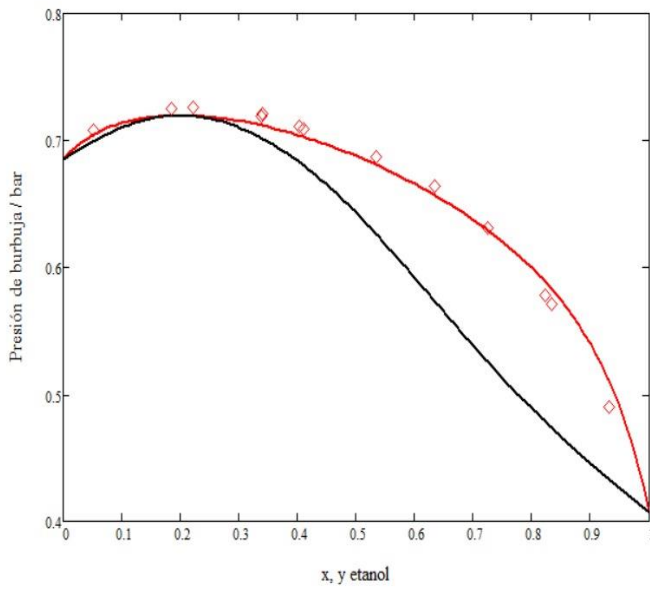
$$Tb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k)_0 \cdot K$$

$$yTb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k)_1$$

Datos Experimentales

$$xe := \begin{pmatrix} 0.051 \\ 0.184 \\ 0.222 \\ 0.339 \\ 0.341 \\ 0.403 \\ 0.41 \\ 0.534 \\ 0.634 \\ 0.724 \\ 0.822 \\ 0.833 \\ 0.932 \end{pmatrix} \quad ye := \begin{pmatrix} \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \\ \text{"_"} \end{pmatrix} \quad Te := 328.14\text{K} \quad pe := \begin{pmatrix} 70770 \\ 72510 \\ 72650 \\ 71940 \\ 72060 \\ 71090 \\ 70950 \\ 68740 \\ 66420 \\ 63070 \\ 57820 \\ 57100 \\ 49050 \end{pmatrix} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$kk := -0.09709937$$



`kk := -0.09709937`

$$\text{err}(k) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(pe)-1} \left(\frac{pe_i - Pb(Te, xe_i, k)}{pe_i} \cdot 100 \right)^2$$

`err(kk) = 206.3333250301`

`kk := Minimize(err, kk)`

`k0 := kk`

`err(kk) = 3.268922 × 101`

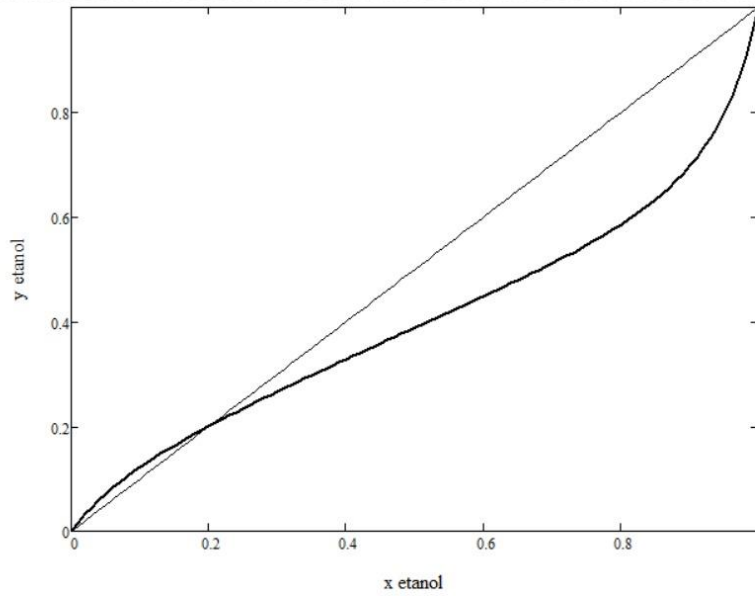
`kk = -0.1144503052`

`k0 = -0.1144503052`

`xx := 0.0, 0.01.. 1`

$$\text{AAD}(k) := \frac{100}{\text{rows}(pe)} \cdot \sum_{i=0}^{\text{rows}(pe)-1} \left| \frac{pe_i - Pb(Te, xe_i, k)}{pe_i} \right|$$

`AAD(kk) = 3.4793838525`



Apéndice C – Comparación de Resultados obtenidos con ecuación CTS con datos experimentales

A continuación, en la Tabla C.1 se presentarán los resultados obtenidos para el acetonitrilo.

Tabla C.1 – Presiones de saturación y densidades molares del acetonitrilo a dif. Temperaturas.

<i>Temperatura, K</i>	<i>p°calculada, bar</i>	<i>ρ calculada, mol/m³</i>	<i>p°experimental, bar</i>
300	0.127	19000	0.128
305	0.159	18910	0.160
310	0.197	18820	0.199
315	0.243	18730	0.244
320	0.298	18640	0.298
325	0.362	18540	0.361
330	0.437	18450	0.435
335	0.525	18360	0.519
340	0.626	18270	0.617
345	0.743	18170	0.729
350	0.877	18080	0.856
355	1.03	17990	0.999
360	1.204	17900	1.16
365	1.401	17810	1.34
370	1.622	17710	1.54
375	1.871	17620	1.77
380	2.149	17530	2.02
385	2.459	17440	2.29
390	2.803	17350	2.59
395	3.184	17260	2.92
400	3.604	17170	3.28
405	4.067	17080	3.67
410	4.576	16990	4.10
415	5.132	16900	4.55
420	5.741	16810	5.04
425	6.404	16720	5.57
430	7.125	16630	6.14
435	7.908	16540	6.74
440	8.756	16460	7.38
445	9.674	16370	8.07
450	10.664	16280	8.79

A continuación, en la tabla C.2 se mostrarán los resultados obtenidos para el metanol.

Tabla C.2 – Presiones de saturación y densidades molares del metanol a dif. Temperaturas.

<i>Temperatura, K</i>	<i>p°calculada, bar</i>	<i>ρ calculada, mol/m³</i>	<i>p°experimental, bar</i>
300	0.186	24640	0.186
305	0.239	24520	0.240
310	0.305	24400	0.306
315	0.385	24280	0.386
320	0.482	24160	0.484
325	0.6	24040	0.602
330	0.741	23920	0.743
335	0.909	23810	0.911
340	1.107	23700	1.11
345	1.341	23590	1.34
350	1.615	23490	1.61
355	1.933	23380	1.93
360	2.302	23280	2.29
365	2.727	23180	2.71
370	3.215	23090	3.19
375	3.772	23000	3.74
380	4.405	22910	4.36
385	5.122	22820	5.06
390	5.932	22740	5.85
395	6.843	22660	6.74
400	7.864	22580	7.73
405	9.005	22510	8.83
410	10.276	22440	10.1
415	11.689	22380	11.4
420	13.256	22320	12.9
425	14.989	22260	14.5
430	16.901	22200	16.3
435	19.008	22150	18.3
440	21.325	22110	20.5
445	23.868	22060	22.8
450	26.653	22020	25.4

Apéndice D – Datos experimentales utilizados en la ecuación CTS de mezclas binarias

D.1- Datos Isobáricos

Tabla D.1 – Datos experimentales de la mezcla acetonitrilo-metanol de forma isobárica

No.	Fracción mol líquida Acetonitrilo	Fracción mol líquida Metanol	Temperatura (K)	Fracción mol vapor Acetonitrilo	Fracción mol vapor Metanol	Presión Total (N/m ²)	Presión Total (kPa)
1	0	1	337.85	0	1	101320	101.32
2	0.052	0.948	337.45	0.066	0.934	101320	101.32
3	0.098	0.902	337	0.116	0.884	101320	101.32
4	0.146	0.854	336.7	0.162	0.838	101320	101.32
5	0.198	0.802	336.55	0.196	0.804	101320	101.32
6	0.252	0.748	336.65	0.232	0.768	101320	101.32
7	0.3	0.7	336.85	0.258	0.742	101320	101.32
8	0.354	0.646	337.15	0.286	0.714	101320	101.32
9	0.402	0.598	337.45	0.312	0.688	101320	101.32
10	0.452	0.548	337.8	0.342	0.658	101320	101.32
11	0.502	0.498	338.2	0.362	0.638	101320	101.32
12	0.614	0.386	339.35	0.424	0.576	101320	101.32
13	0.716	0.284	341.15	0.492	0.508	101320	101.32
14	0.81	0.19	343.45	0.586	0.414	101320	101.32
15	0.914	0.086	347.85	0.748	0.252	101320	101.32
16	1	0	354.25	1	0	101320	101.32

D.2- Datos Isotérmicos

Tabla D.2 – Datos experimentales de la mezcla acetonitrilo-metanol de forma isotérmica

No.	Fracción mol líquida Acetonitrilo	Fracción mol líquida Metanol	Temperatura (K)	Fracción mol vapor Acetonitrilo	Fracción mol vapor Metanol	Presión Total (N/m ²)	Presión Total (kPa)
1	0.051	0.949	328.14	-	-	70770	70.77
2	0.184	0.816	328.14	-	-	72510	72.51
3	0.222	0.778	328.14	-	-	72650	72.65
4	0.339	0.661	328.14	-	-	71940	71.94
5	0.341	0.659	328.14	-	-	72060	72.06
6	0.403	0.597	328.14	-	-	71090	71.09
7	0.41	0.59	328.14	-	-	70950	70.95
8	0.534	0.466	328.14	-	-	68740	68.74
9	0.634	0.366	328.14	-	-	66420	66.42

10	0.724	0.276	328.14	-	-	63070	63.07
11	0.822	0.178	328.14	-	-	57820	57.82
12	0.833	0.167	328.14	-	-	57100	57.1
13	0.932	0.068	328.14	-	-	49050	49.05

Apéndice E – Gráficas de mezclas del acetonitrilo con los otros compuestos de forma isotérmica e isobárica.

E.1- Datos Isobáricos.

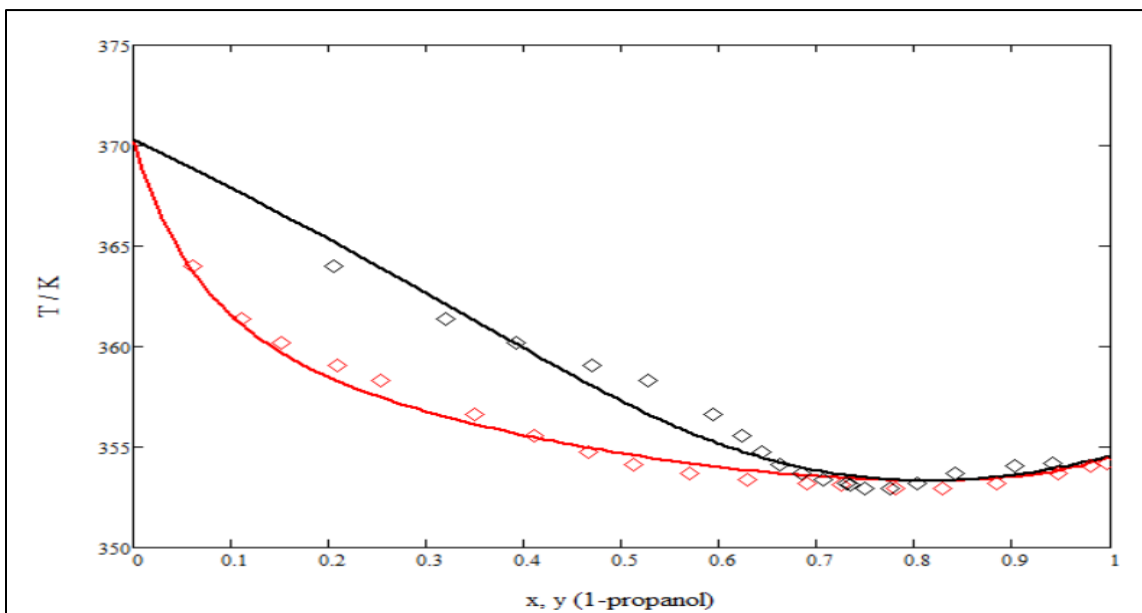


Figura E.1 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo - (1-Propanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isobárica a 1 bar.

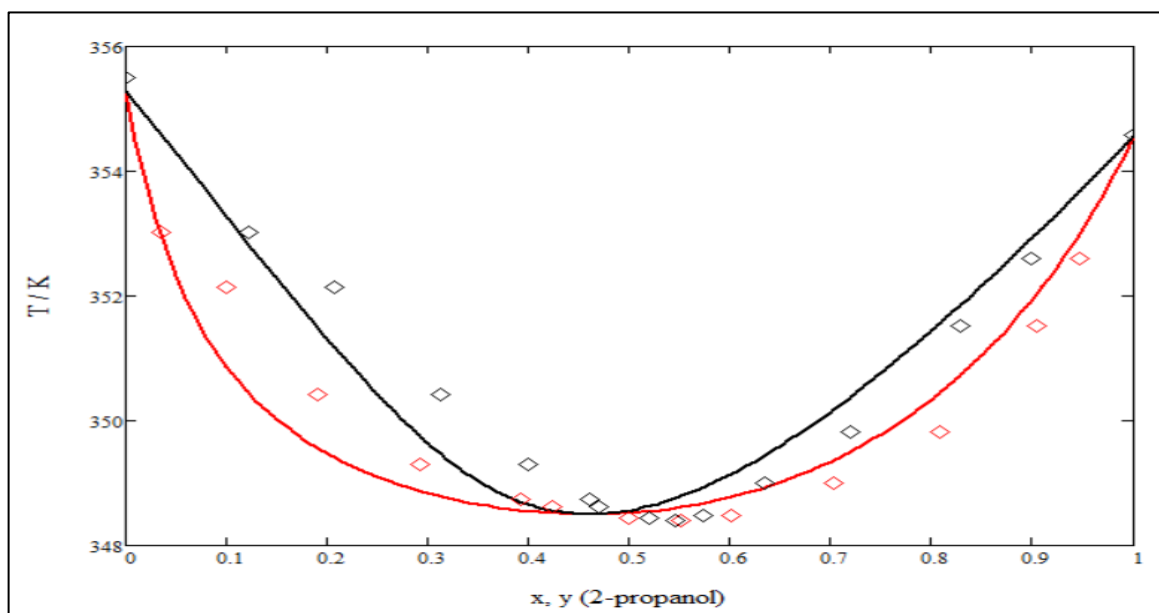


Figura E.2 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo - (2-Propanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isobárica a 1 bar.

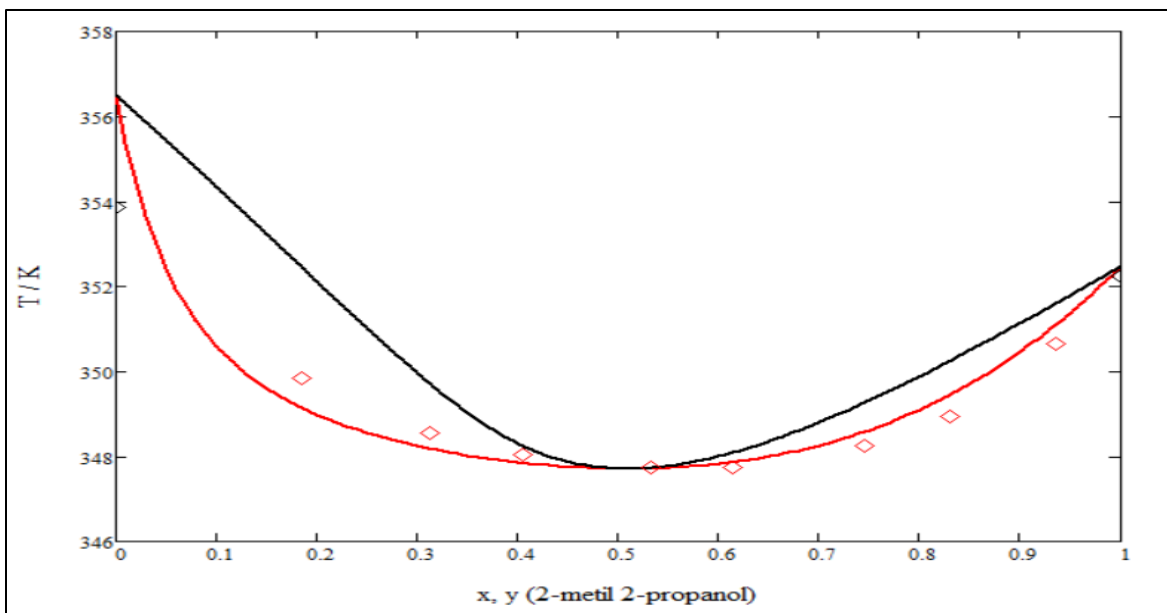


Figura E.3 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo – (2-Metil,2-propanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isobárica a 0.95 bar.

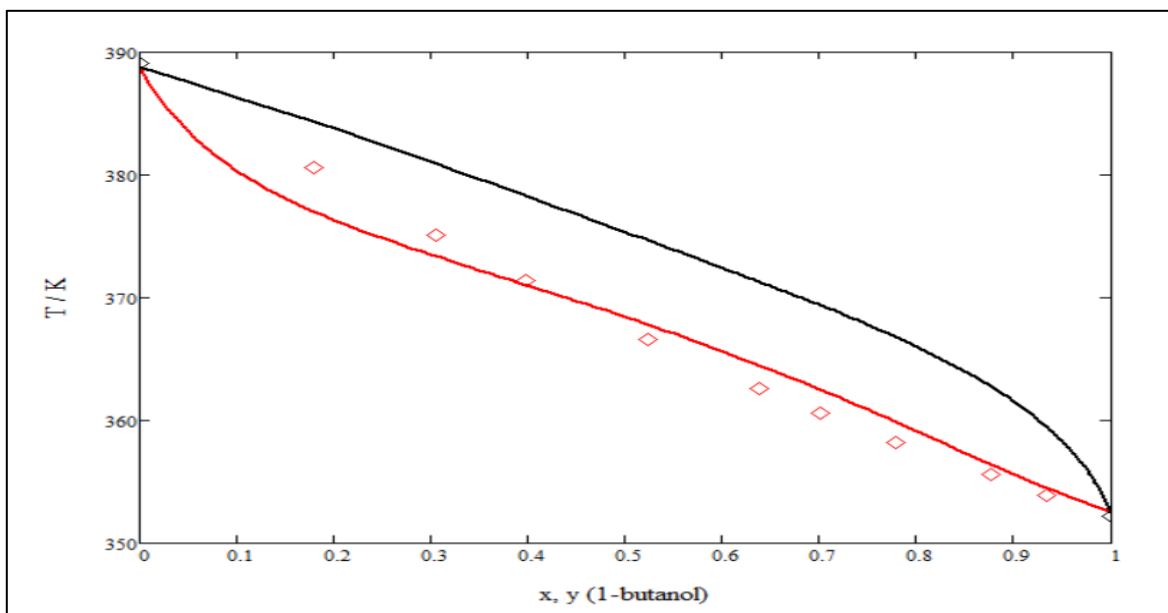


Figura E.4 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo – (1-Butanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isobárica a 0.95 bar.

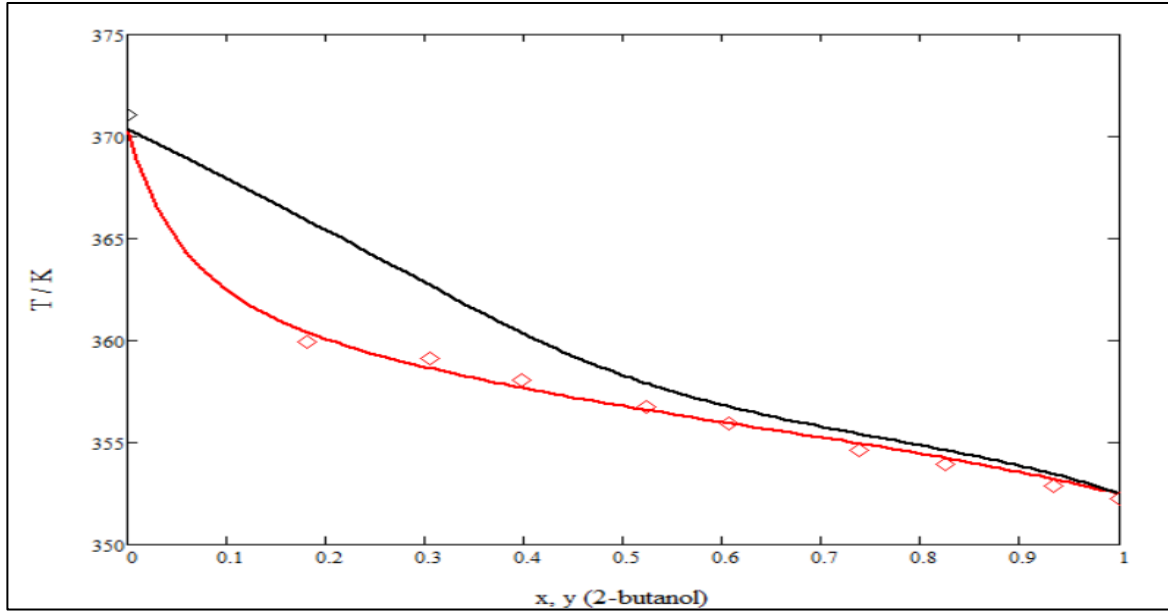


Figura E.5 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo – (2-Butanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isobárica 0.95 bar.

E.2- Datos Isotérmicos.

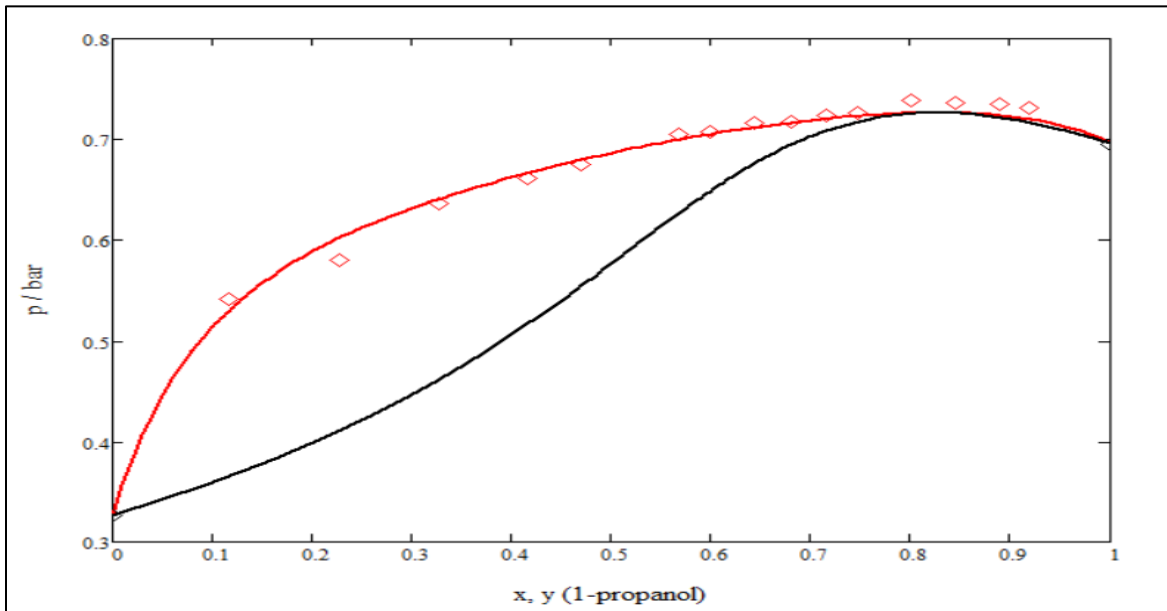


Figura E.7 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo-(1-Propanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isotérmica a 343.13 K.

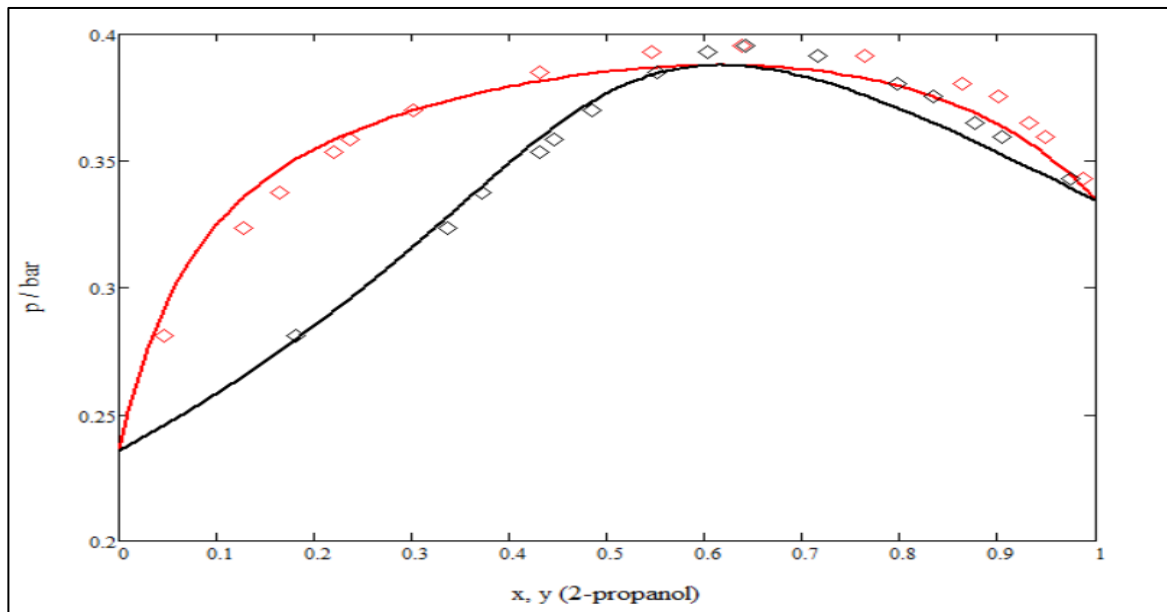


Figura E.8 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo - (2-Propanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isotérmica a 322.99 K.

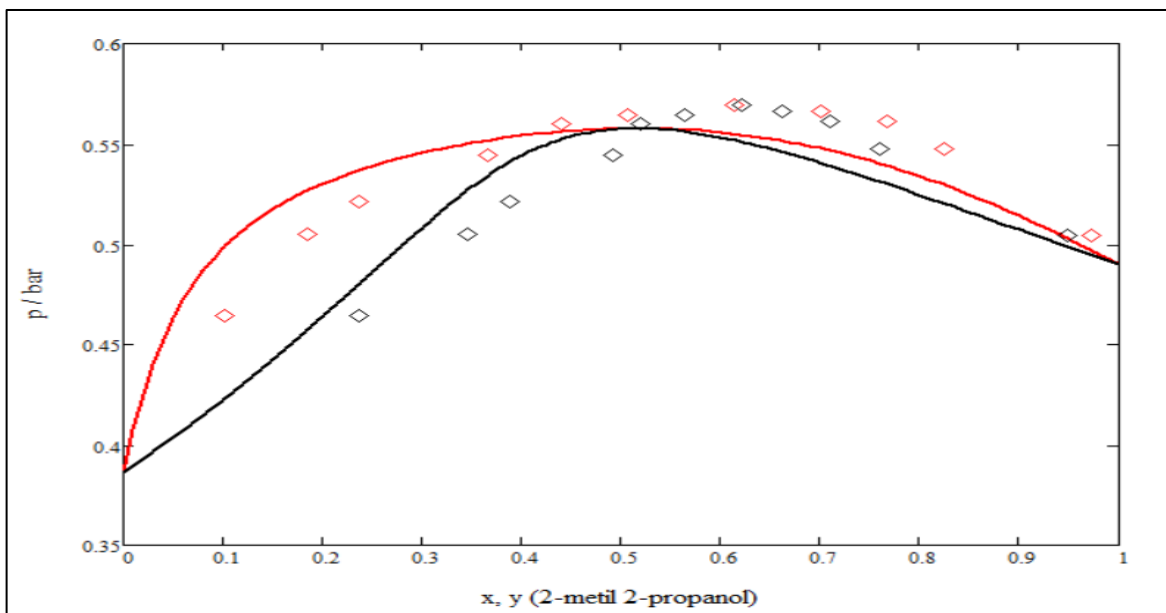


Figura E.9 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo – (2-Metil,2-propanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isotérmica a 333.13 K.

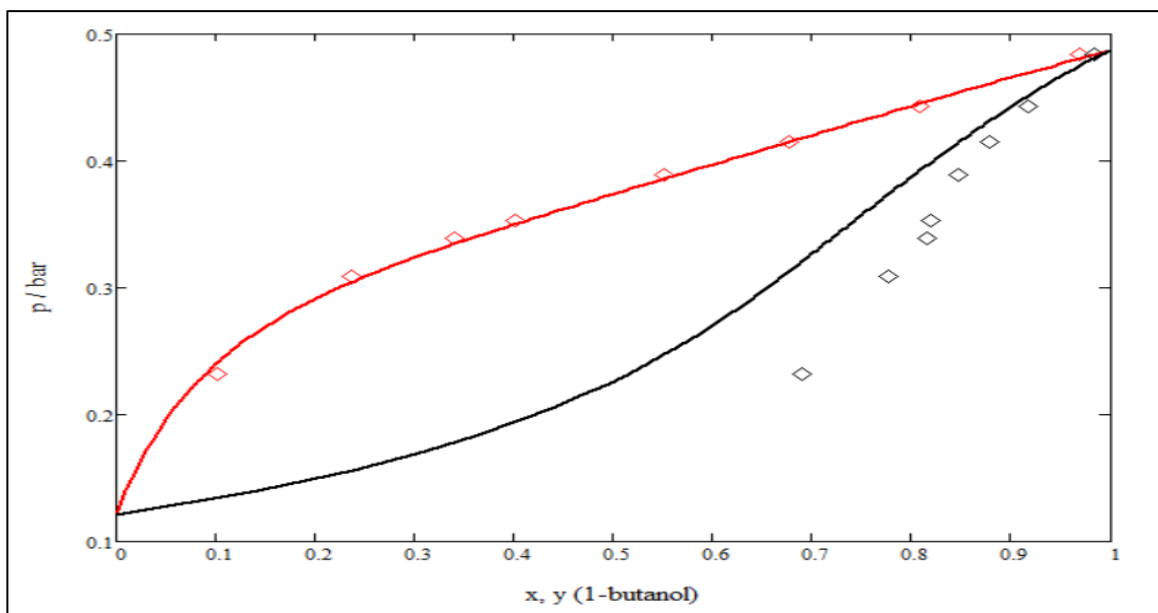


Figura E.10 – Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo – (1-Butanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isotérmica a 332.98 K.

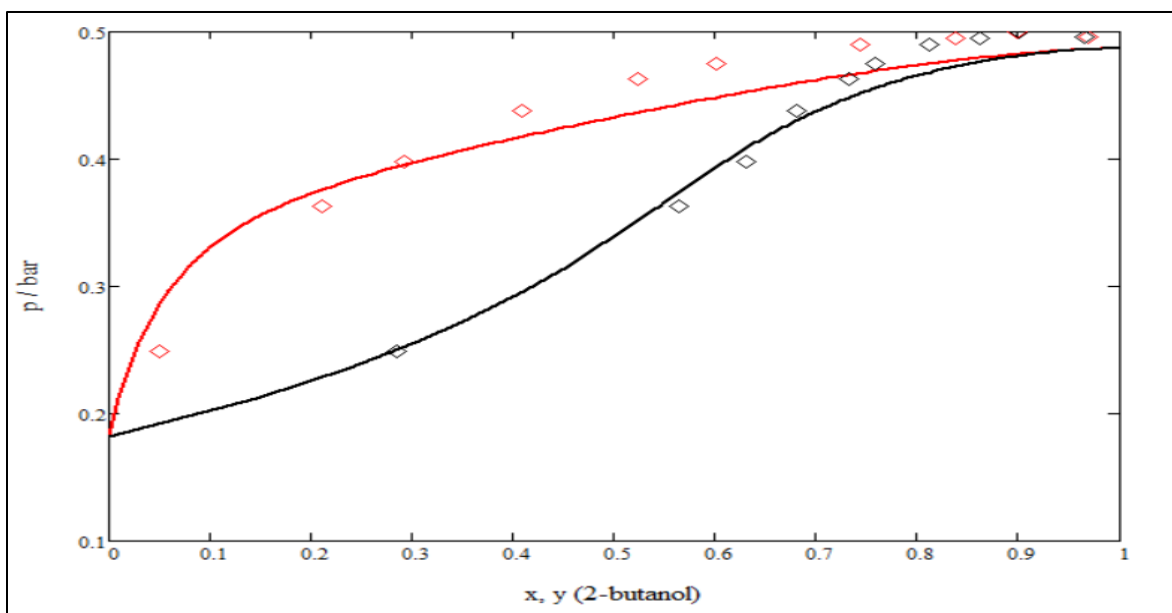


Figura E.11 - Composiciones experimentales de la mezcla acetonitrilo - (2-Butanol) y obtenidas con la ecuación CTS de forma isotérmica a 332.98 K.

Bibliografía

- [1] H.B. Callen (1985) *“Thermodynamics and an introduction to thermostatistics”*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [2] Medeiros, M. (2017) *“Equilibrio de Fases y Químico”*. Ciudad de México: UNAM.
- [3] Prausnitz, J.M. Lichtenthaler, R.N. Gomes de Azevedo, E (1999) *“Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”*. Nueva Jersey, EE. UU.: Prentice Hall.
- [4] Medeiros, M. & Téllez-Arredondo, P., (2008) *“Cubic Two-State Equation of State Associating Fluids”*. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 5723-5733.
- [3]. Zhang, Y.; Yu, D.; Guo, F.; Shen, Y.; Zhou, J.; Li, Z.; Li, Q. J. Chem. Eng. Data, 2016, 61, 2202-2208 Vapor Liquid Equilibria Measurement of (Methanol + Ethanenitrile + Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide)-Based Ionic Liquids at 101.3 kPa.
- [4]. Nagata, I.; Katoh, K.; Koyabu, J. Thermochim. Acta, 1981, 47, 225-233 Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing acetonitrile.
- [5]. Dohnal, V.; Vesely, F.; Holub, R.; Pick, J. Collect. Czech. Chem. Commun., 1982, 47, 3177 Liquid-vapour equilibrium and heats of mixing in the ethanol-acetonitrile system.
- [6]. Compostizo, A.; Crespo-Coly'n, A.; Rubio, R. G. J. Chem. Eng. Data, 2009, 54, 613-618 Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing 1-Chlorobutane, Ethanol, or Acetonitrile.
- [7]. Qian, G.-f.; Liu, W.; Wang, L.-t.; Wang, D.-c.; Song, H. J. Chem. Thermodyn., 2013, 67, 241-246 (Vapour + liquid) equilibria in the ternary system (acetonitrile + n-propanol + ethylene glycol) and corresponding binary systems at 101.3 kPa.
- [8]. Ravi Prasad, A.; Venkateswara Rao, K. Can. J. Chem. Eng., 1986, 64, 813-9 Vapor-Liquid Equilibria of Acetonitrile-1-Propanol Mixtures.
- [9]. Zhu, W.; Qing, L.; Liu, B.; Cai, X.; Fan, Z. Fluid Phase Equilib., 2016, 409, 383-387 Effect of imidazolium-based ionic liquid on vapor-liquid equilibria of 2-propanol + acetonitrile binary system at 101.3 kPa.
- [10]. Nagata, I.; Katoh, K. Thermochim. Acta, 1980, 39, 45-62 Ternary liquid-liquid equilibria for acetonitrile + ethanol + cyclohexane and acetonitrile + 2-propanol + cyclohexane.
- [11]. Prasad, T. E. V.; Kumar, A.; Naresh, S.; Prasad, D. H. L. J. Chem. Thermodyn., 2007, 39, 202-205 Excess Gibbs free energies of the binary mixtures of acetonitrile with butanols at 94.83 kPa.
- [12]. Nagata, I. J. Chem. Thermodyn., 1989, 21, 225-229 Isothermal (vapor + liquid) equilibria of (2-methylpropan-2-ol + acetonitrile) and (2-methylpropan-2-ol + acetonitrile + benzene).
- [13]. Prasad, T. E. V.; Kumar, A.; Naresh, S.; Prasad, D. H. L. J. Chem. Thermodyn., 2007, 39, 202-205 Excess Gibbs free energies of the binary mixtures of acetonitrile with butanols at 94.83 kPa.

- [14]. Nagata, I. *Thermochim. Acta*, 1987, 112, 187-195 Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Mixtures Formed by 1-Butanol, Acetonitrile, and Benzene.
- [15]. Prasad, T. E. V.; Kumar, A.; Naresh, S.; Prasad, D. H. L. *J. Chem. Thermodyn.*, 2007, 39, 202-205 Excess Gibbs free energies of the binary mixtures of acetonitrile with butanols at 94.83 kPa.
- [16]. Nagata, I. *Thermochim. Acta*, 1989, 140, 355-364 Isothermal vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures formed by acetonitrile, 2-butanol and benzene.