



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS CON
ASOCIACIONES CRUZADAS A TRAVÉS
DE LA ECUACIÓN DE ESTADO *CTS*”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

PABLO TÉLLEZ ARREDONDO

TUTOR:

DR. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASÍN
Secretario: Dr. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ
Vocal: Dr. ENRIQUE RODOLFO BAZUA RUEDA
1er. Suplente: Dr. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
2do. Suplente: Dr. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

DEPTO. DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.
EDIFICIO "B", 1ER PISO, CUBÍCULO B-106.

TUTOR DE TESIS:

Dr. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS:

Deseo hacer explícito mi agradecimiento a *Milton* por darme la oportunidad de colaborar en parte de sus trabajos (desde luego el siguiente párrafo también lo incluye) y a *CONACyT* por el apoyo económico recibido durante la elaboración de este trabajo a través de su Programa de Becas para Estudios Posgrado.

Durante estos dos años no sólo intente enriquecerme en el área de ingeniería si no también en la personal (parte importante para la finalización de este proyecto) y en este rubro debería pronunciar bastantes nombres pero para ser congruente conmigo mismo no lo haré. En cambio les diré a todas esas personas que han aportaron en mi vida que se los agradeceré de la forma que más me gusta: *con una sonrisa y un abrazo sincero*, cada día, y les aseguro que lo sabrán y nunca pasaran por alto en mi vida.

En busca del Sueño de sueños...

Contenido

| | |
|--|-----------|
| Introducción. | vi |
| I. Fuerzas intermoleculares. Asociación. | 1 |
| II. Ecuaciones de Estado. | 2 |
| II.1. Fluidos simples. | 2 |
| II.2. Fluidos complejos. Asociados. | 5 |
| II.3. Reglas de Mezclado. | 7 |
| III. Modelo de Asociación de Dos Estados Canónico (<i>TSAM-NVT</i>). | 11 |
| III.1 Sentido físico. | 16 |
| IV. Ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State, <i>CTS</i>). | 18 |
| IV.1. Parámetros del componente puro. | 19 |
| IV.2. Forma matemática. | 19 |
| IV.2.1. Componente puro. | 21 |
| IV.2.2. Mezclas. | 21 |
| IV.3. Regla de Mezclado. Asociaciones cruzadas. | 22 |
| IV.4. Parámetro de interacción binaria. | 26 |
| V. Equilibrio de fases. | 28 |
| V.1. Equilibrio líquido-vapor. | 29 |
| V.2. Cálculo de φ con la <i>CTS</i> | 31 |
| V.3 Datos experimentales de sistemas binarios con asociaciones cruzadas. | 33 |
| VI. Resultados y análisis. | 38 |
| VI.1. <i>CTS</i> /Componente auto-asociado. | 38 |
| VI.2. <i>CTS</i> /Mezclas con asociaciones cruzadas. | 46 |
| VII. Conclusiones y futuros trabajos. | 59 |
| Referencias. | 61 |
| Programa. | 63 |

| | |
|--|-----------|
| Apéndice “A”. Cálculo del Equilibrio líquido-vapor utilizando la ecuación de estado <i>CTS</i>. Mezcla binaria Metanol – 1-Butanol. | 64 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Apéndice “B”. Diagramas de fase <i>P-x, y</i> y <i>T-x, y</i>. Sistemas binarios con asociaciones cruzadas utilizando la <i>CTS</i>. | 76 |
|---|-----------|

| | |
|----------------------------------|-----|
| Agua - Metanol. | 77 |
| - Etanol. | 81 |
| - 1-Propanol. | 86 |
| - 1-Butanol. | 88 |
| - 1-Pentanol. | 91 |
| - 1-Hexanol. | 91 |
| - 1-Octanol. | 92 |
| Cloroformo - Metanol. | 92 |
| - Etanol. | 94 |
| - 1-Propanol. | 95 |
| - 1-Butanol. | 95 |
| Metanol - Etanol. | 96 |
| - 1-Propanol. | 98 |
| - 1-Butanol. | 99 |
| - 1-Pentanol. | 100 |
| - 1-Hexanol. | 100 |
| - 1-Decanol. | 100 |
| Etanol - 1-Propanol. | 101 |
| - 1-Butanol. | 102 |
| - 1-Pentanol. | 103 |
| - 1-Hexanol. | 103 |
| - 1-Decanol. | 103 |
| 1-Propanol - 1-Butanol. | 104 |
| - 1-Pentanol. | 105 |
| - 1-Hexanol. | 105 |
| - 1-Decanol. | 106 |
| 1-Butanol - 1-Pentanol. | 107 |
| - 1-Hexanol. | 107 |
| 1-Pentanol - 1-Hexanol. | 107 |
| 1-Hexanol - 1-Heptanol. | 107 |
| - 1-Octanol. | 108 |
| 1-Octanol - 1-Nonanol. | 108 |
| 1-Nonanol - 1-Decanol. | 109 |
| 1-Decanol - 1-Dodecanol. | 109 |

Introducción

Las ecuaciones de estado juegan un papel importante en Ingeniería Química ya que son ampliamente usadas para el análisis, diseño, simulación y optimización de procesos industriales. Su importancia radica en su implementación en el cálculo de equilibrio de fases (equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido) y de propiedades termodinámicas (entalpía y entropía) de sustancias puras y mezclas, en amplios rangos de temperatura, presión y composición. Por esta razón a lo largo de la historia se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar una ecuación de estado capaz de contemplar la mayor cantidad de especies y sus mezclas (generalidad), sin olvidar que posea una sencilla estructura matemática adecuada para cálculos ingenieriles.

Las investigaciones modernas centran sus esfuerzos en presentar ecuaciones de estado que describan fielmente la naturaleza de los fluidos. El comportamiento cualitativo y cuantitativo de las propiedades macroscópicas (termodinámicas) de un fluido son resultado de la coexistencia de sus fuerzas intermoleculares: repulsivas y atractivas. Existen un gran número de modelos capaces de explicar dicha coexistencia pero sólo los modelos que no representan grandes dificultades numéricas son implementados en ingeniería. Los ejemplos más usados y representativos son las dos ecuaciones de estado cúbicas de: Soave-Redlich-Kwong (*SRK*) y Peng-Robinson (*PR*). Ellas representan un compromiso entre generalidad y sencillez permitiendo describir con adecuada precisión el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras y mezclas de compuestos no polares.

Para fluidos complejos como los polares o aquellos capaces de formar puentes de hidrogeno (asociados), las ecuaciones cúbicas de *SRK* y *PR* tienen resultados no satisfactorios, en su forma original. Diversas modificaciones se han hecho para convertirlas en ecuaciones más generales. En el caso de componentes puros se ha intentado mejorar la función que da la dependencia con la temperatura al parámetro atractivo intermolecular. Para mezclas se han propuesto diferentes reglas de mezclas y la obtención de los parámetros correspondientes de la mezcla. El motivo por el cual, en su forma original, estas ecuaciones no son capaces de representar fluidos complejos, es por la manera unificada de representar las diversas fuerzas intermoleculares atractivas (dispersiva, dipolo-dipolo y/o de puentes de hidrógeno) en el parámetro energético "*a*".

Los puentes de hidrógeno tienen un considerable efecto sobre las propiedades de un fluido tanto a nivel microscópico (estructura molecular) como en el macroscópico (propiedades termodinámicas). Cuando una sustancia presenta fuerza específica de asociación el sistema se

vuelve difícil de describir. Por ello se recurre a modelos con fundamento físico-teórico. Una de las ecuaciones más reconocidas en el mundo científico para este tipo de fluidos son las que hacen uso de la Teoría Estadística de Fluidos Asociados (Statistical Associating Fluid Theory, *SAFT*) pero su implementación en cálculos ingenieriles es inoperable por su compleja estructura matemática.

Una de las principales aportaciones de este trabajo será presentar un modelo para describir el fenómeno de asociación a través de la esencia del Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, *TSAM*). Este modelo proporcionará la contribución de asociación a un sistema de referencia que contemple las fuerzas de repulsión y atracción del tipo dispersivo (se propondrá utilizar la ecuación de estado de *SRK* para este fin). El resultado conllevará a la aparición de la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State, *CTS*). Esta será aplicada al cálculo del equilibrio líquido-vapor de especies asociadas y sus mezclas con excelentes resultados. La *CTS* es un modelo preciso y sencillo para su implementación en cálculos ingenieriles.

I. Fuerzas intermoleculares. Asociación

Si se desea proponer una útil ecuación de estado, además de entender las limitaciones y virtudes de las ya existentes, es necesario comprender a nivel molecular el sistema en estudio, es decir, comprender las fuerzas intermoleculares que son las que dan las características cualitativas y cuantitativas de todas las propiedades a nivel macroscópico (propiedades termodinámicas), como son: densidad, volatilidad y solubilidad. Esta es la razón por la cual a continuación se hace un pequeño resumen acerca de las fuerzas intermoleculares prestando especial atención a la asociación, motivo de este trabajo.

En un fluido real pueden existir diferentes fuerzas intermoleculares que coexisten. Existen interacciones *repulsivas* que tienen su origen en la repulsión entre nubes electrónicas cuando las moléculas están suficientemente próximas (se dice que son de muy corto alcance). A medida que la distancia intermolecular aumenta, las interacciones atractivas empiezan a ser importantes (se dice que son de largo alcance). Las principales interacciones atractivas son: *dispersiva*, *electrostática* y *específicas*. La interacción dispersiva tiene su origen en las fluctuaciones instantáneas de carga electrónica (cuánticas) en las moléculas, mientras que la interacción electrostática (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, *etc.*) surge de la existencia de momentos multipolares permanentes en las moléculas. Una característica común de la interacción dispersiva y electrostática es que existen por pequeñas que sean, a cualquier distancia y/o orientación intermolecular. Esta es la diferencia esencial con respecto a las *interacciones específicas*. El ejemplo más representativo de interacción específica es el puente de hidrógeno ya que su formación se produce bajo ciertas condiciones de orientación relativa muy concreta de las moléculas, de ahí el adjetivo *específica*; se dice, en consecuencia, que el puente de hidrógeno (interacción específica) es una interacción atractiva *altamente direccional*, además de ser muy fuerte.

La existencia de interacciones específicas está íntimamente relacionada al fenómeno de *asociación molecular (formación de agregados moleculares)*. Así, cuando dos o más moléculas se encuentran unidas por puentes de hidrógeno se dice que están *asociadas*. Como ya se mencionó, el puente de hidrógeno es uno de los ejemplos más representativos de interacción específica pero existen otros de diversa índole como es el caso de la *correlación de orientaciones moleculares* [1] en moléculas de cadena larga como en los n-alcanos, o el *orden anti-paralelo de corto alcance* [2] en líquidos como el nitrobenzono. Estas dos interacciones en cambio son débiles, aún así deben ser contempladas para el mejor entendimiento del comportamiento real de un fluido.

En este trabajo cuando se hable de la fuerza específica de asociación nos referiremos particularmente al puente de hidrogeno.

II. Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado (equation of state, *EoS*) es una relación matemática entre presión (P), temperatura (T), volumen (V) y composición (x) que caracterizan un sistema (fluido real). En la Industria Química juega un importante papel para el cálculo de propiedades termodinámicas (entalpía, entropía o capacidad calorífica a presión constante) y equilibrio de fases (equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido). Además, el cálculo del equilibrio de fases con ecuaciones de estado presenta grandes ventajas que serán explicadas en el Capítulo V.

Cálculos de equipos como intercambiadores de calor, bombas, compresores o torres de destilación serían imposibles sin una general, precisa y sencilla ecuación de estado. Estas tres características son fundamentales para aplicarla en cálculos ingenieriles: *general* para describir la mayor cantidad de sustancias puras y mezclas, *precisa* en las estimaciones cuantitativas de las propiedades termodinámicas y equilibrio de fases, y finalmente, *sencilla* estructura matemática que facilite su uso en cálculos intensos donde la variable tiempo es prioritaria.

Al mejorar la generalidad se trae como consecuencia que la precisión sea buena para los sistemas que contempla describir la ecuación de estado. Pero esto no pasa, generalmente, con la sencillez. Es verdad que en las últimas décadas el avance computacional ha experimentado pasos agigantados, pero en el área de ingeniería las estimaciones obtenidas de cálculos rápidos y sencillos son muy valoradas.

A continuación se hará un resumen de las ecuaciones de estado existentes y las más usadas en ingeniería.

II.1. Fluidos simples

Para fluidos reales simples, es decir, que sólo presentan repulsiones y atracciones del tipo dispersiva, se han presentado un gran número de ecuaciones de estado. La primera capaz de representar cualitativamente la coexistencia del equilibrio líquido-vapor fue la ecuación de estado de Van der Waals en 1873:

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

La ecuación (II.1) es una suma de dos contribuciones: la primera, que cuantifica el aumento de la presión debido a las repulsiones intermoleculares; y la segunda, que cuantifica la disminución de la presión debido a las atracciones intermoleculares (la versión original unifica todas las interacciones atractivas). Donde R es la constante universal de los gases y v es el volumen molar. La ecuación (II.1) posee dos parámetros (a y b) característicos de cada fluido independientes de temperatura. La constante a es una representación global de todos los efectos de interacción energética atractiva intermolecular. Y el parámetro b cuantifica el volumen molecular, también conocido como covolumen. Dados los valores de a y b para un fluido en particular, se puede calcular la presión como una función del volumen para varios valores de T .

La Figura II.1 representa un diagrama P-v esquemático que muestra tres isothermas obtenidas de la ecuación (II.1). El “domo” (línea llena) representa los estados de líquido y de vapor saturados. Para la isoterma $T > T_c$, la presión es una función monótonicamente decreciente conforme aumenta el volumen molar. La isoterma crítica (marcada como T_c) contiene una inflexión horizontal en “C” característica del punto crítico. Para la isoterma $T < T_c$, la presión decrece en forma rápida en la región de líquido subenfriado conforme v aumenta; después cruza la línea de líquido saturado, llega a un mínimo, se eleva a un máximo y a continuación decrece, cruza la línea de vapor saturado y continúa hacia abajo dentro de la región de vapor sobrecalentado. Las isothermas experimentales no exhiben esta transición uniforme de líquido saturado a vapor saturado; más bien contiene un segmento horizontal dentro de la región de dos fases donde el líquido y el vapor saturados coexisten en diferentes proporciones a la presión de saturación o de vapor (P^s). Este comportamiento, que se muestra mediante la línea punteada de la Figura II.1, es no analítico, y se acepta como una conducta inevitable, no realista de las ecuaciones de estado en la región de dos fases.

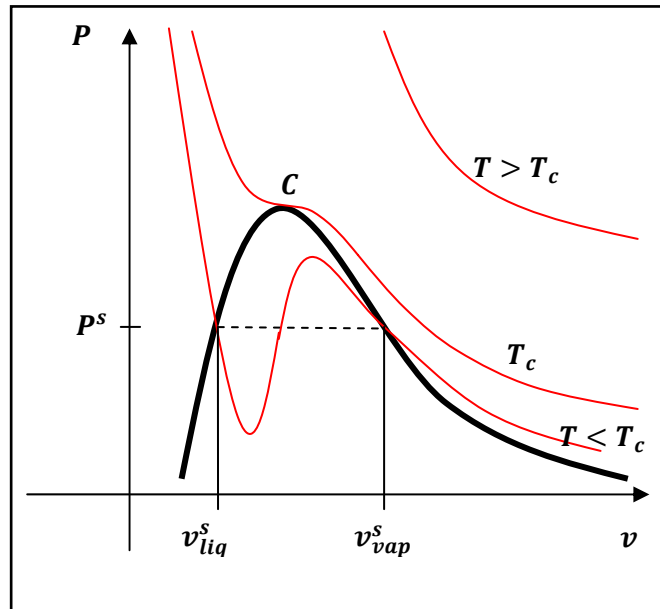


Figura II.1. Isothermas proporcionadas por una ecuación de estado cúbica.

La ecuación (II.1) es cúbica con respecto al volumen por lo que posee tres raíces (dada una presión y temperatura), de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de v físicamente significativos siempre son reales, positivos y mayores que la constante b . Para una isoterma a $T > T_c$ la Figura II.1 muestra que sólo hay una solución real para v a cualquier valor positivo de P . Para la isoterma crítica ($T = T_c$), esto también es cierto, excepto a la presión crítica (P_c), donde existen tres raíces iguales al volumen crítico (v_c). Para la isoterma a $T < T_c$, la ecuación puede exhibir una o tres raíces reales, dependiendo de la presión. Si exhibe tres raíces, aunque estas sean reales y positivas, sólo las raíces donde la presión es igual a la de saturación ($P = P^s$), es decir, v_{liq}^s y v_{vap}^s son estados estables, conectados por la parte horizontal de la isoterma real. La otra raíz, que está entre los dos valores de volumen, no tiene significado físico.

Como se observó, la ecuación de estado cúbica de Van der Waals tiene la capacidad de predecir cualitativamente los fenómenos relacionados con las fases fluidas y con la transición de éstas, pero resulta deficiente en la predicción cuantitativa. La razón principal es debido a la unificación de todas las fuerzas atractivas en un sólo parámetro atractivo independiente de temperatura. Debido a esta razón se han presentado varias modificaciones tanto en la parte repulsiva como en la atractiva. Sadus y Wei [3] hacen un resumen acerca de las diferentes propuestas que modifican la parte repulsiva, la atractiva o ambas, agregando parámetros ajustables de manera que se obtienen mejores resultados cuantitativos.

Las modificaciones de la ecuación (II.1) más ampliamente usadas en la industria química son las ecuaciones de estado propuestas por Soave-Redlich-Kwong (*SRK*) [4] en 1972 y Peng-Robinson (*PR*) [5] en 1976, ya que satisfacen los requerimientos de precisión en cálculos de equilibrio de fases y sencillez al ser ecuaciones cúbicas y requerir un mínimo de información para la sustancia pura (propiedades críticas y el factor acéntrico de Pitzer) para calcular los parámetros a y b .

Las ecuaciones de estado cúbicas de *SRK* y *PR* no modifican la contribución repulsiva de la ecuación (II.1) pero si proponen dos modificaciones sustanciales en la contribución atractiva:

- Distinta dependencia con respecto al volumen molar sin destruir la naturaleza cúbica de la ecuación de estado.
- La dependencia del parámetro energético a con la temperatura y el factor acéntrico de Pitzer (ω).

La forma de la ecuación de estado cúbica de *SRK* es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (II.2)$$

Mientras que la de *PR* es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v + b)} \quad (II.3)$$

En donde:

$$a(T) = a_o \alpha(T) \quad (II.4a)$$

$$a_o = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (II.4b)$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r(T)})]^2 \quad (II.4c)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (II.5)$$

Con $T_r(T) = T/T_c$, temperatura reducida. Las constantes a_o y b se obtienen a través del mismo procedimiento [6] propuesto por Van der Waals, utilizando el punto de inflexión horizontal de la isoterma crítica en el punto crítico, donde se puede imponer las siguientes condiciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (II.6)$$

Y resolviendo el sistema de ecuaciones que se forma con la ecuación (II.6) y alguna de las ecuaciones de estado cúbicas con $P = P_c$ y $T = T_c$ (sin tomar en cuenta la función $\alpha(T)$, la cual no aplica en la ecuación de estado de Van der Waals). Los valores de Ω_a y Ω_b se encuentran en la Tabla II.1 al igual que el parámetro m , función de ω , con una estructura particular para cada ecuación de estado (*EoS*).

Tabla II.1. Valores de las constantes Ω_a y Ω_b , y el parámetro m para cada *EoS* cúbica.

| Modelo | Ω_a | Ω_b | m |
|---------------|------------|------------|--|
| Van der Waals | 27/64 | 1/8 | - |
| <i>SRK</i> | 0.42748 | 0.08664 | $0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2$ |
| <i>PR</i> | 0.45724 | 0.07779 | $0.378893 + 1.4897153 \omega - 0.17131848 \omega^2 + 0.0196554 \omega^3$ |

- : No aplica para la *EoS* de Van der Waals.

Las ecuaciones de estado cúbicas de *SRK* y *PR* describen adecuadamente las propiedades de un gran número de compuestos *no polares* y sus mezclas. Los resultados obtenidos con ambas ecuaciones son muy similares aunque la de *PR* es ligeramente mejor en la predicción de volúmenes en la fase líquida.

Existen otras propuestas de ecuaciones de estado, además de las tipo Van der Waals, obtenidas a través de modelos de la mecánica estadística para fluidos sin asociación. Su principal representante es la ecuación de estado obtenida de la Teoría de Cadena Dura Perturbada [7] (Perturbed Hard-Chain Theory, *PHCT*) propuesta por Beret y Prausnitz en 1975. Esta ecuación de estado es capaz de representar muy bien fluidos que contengan moléculas de cadena corta y larga, tanto en la fase vapor como en la líquida. Su principal defecto es su complejidad matemática, por esta razón se presentó una "simplificación" llamada *SPHCT* [8] por Kim y col., en 1986. Pero desafortunadamente, para la ingeniería química, las expresiones matemáticas resultantes son complejas para implementarlas en los cálculos cotidianos.

II.2. Fluidos complejos. Asociados

Para fluidos complejos, es decir, que presentan fuerzas intermoleculares electrostáticas o de asociación, los resultados no son buenos cuando se utilizan las ecuaciones de estado cúbicas de *SRK* y *PR*, en su forma original. Por esta razón, diversas modificaciones se han implementado intentando no destruir su naturaleza cúbica. Los esfuerzos se han centrado en modificar la función $\alpha(T)$ la cual estrictamente no posee una explicación teórica.

Bazúa-Rueda y col. [9] hicieron un estudio comparativo sobre un número respetable de modelos de la función $\alpha(T)$ utilizados en ingeniería en las ecuaciones de estado cúbicas *SRK* y *PR*, de donde se concluyo:

- No hay una diferencia significativa entre las ecuaciones de estado de *SRK* y *PR* en la predicción de propiedades *PVT* (presión de vapor y volúmenes molares de líquido y vapor saturado) cuando se usan las propuestas de una función $\alpha(T)$ común para las dos ecuaciones.
- Cuando la función $\alpha(T)$ tiene tres parámetros ajustables la predicción es muy buena especialmente para componentes polares. Para modelos con un mayor número de parámetros la predicción, por razones obvias, produce mejores resultados.
- Para modelos con el mismo número de parámetros ajustables no tienen diferencia significativa en la predicción.
- *Ningún parámetro ajustable en cualquier modelo de $\alpha(T)$ propuesto tiene sentido físico tangible.*

Uno de los sistemas más difíciles de representar son los *fluidos asociados*. Existe un gran número de sustancias puras y sistemas multicomponente con la capacidad de asociarse en la naturaleza, y muchos utilizados especialmente en la ingeniería química. El agua es uno de ellos (también lo son los alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos y el cloroformo) y el más representativo e importante en la industria química al ser utilizado en procesos de separación, intercambio de calor, disoluciones y reacciones químicas. Muchos fluidos asociados son usados en la síntesis de medicamentos y cosméticos, también como solventes, combustibles y medios en procesos de separación. En esta última aplicación cabe destacar un ejemplo de la industria petrolera relacionada con el sistema multicomponente compuesto principalmente por $H_2S-CO_2-H_2O$ -Alcanolamina en el proceso de “endulzamiento de gas natural”, proceso importante en México pues nuestros yacimientos contienen gran cantidad de gases ácidos (H_2S-CO_2) que deben ser eliminados para la comercialización del gas natural. Este sistema en especial será motivo de un estudio a profundidad en futuros trabajos.

Por esas razones se han hecho grandes esfuerzos de representación a través de modelos con fundamento teórico alejándose de la tendencia de modificar la función $\alpha(T)$. La referencia [10] hace un buen resumen de los tres enfoques existentes con el fin de describir dichos fluidos:

- i) *Teoría Química*. Basada en la formación de nuevas especies; como resultado de ello cuantifica el número de diversos oligómeros (unión de varios monómeros en una estructura más grande y compleja), los cuales son función de densidad, temperatura, composición y la fuerza de asociación. En la Teoría Química, el balance de masa y el equilibrio químico son resueltos simultáneamente.
- ii) *Teoría Quasiquímica*. Cuantifica el número de enlaces formados entre segmentos de diferentes moléculas que ocupan sitios adyacentes de una celda. El número de

enlaces, más que el número de oligómeros, son los que determinan el grado de asociación.

- iii) *Teoría de Perturbación*. Cuantifica la energía total del enlace de hidrogeno a través de la mecánica estadística. Una función del potencial intermolecular es usado para describir los puentes de hidrogeno entre dos sitios. El número de sitios enlazados por partícula es un parámetro indispensable, característico de cada molécula.

El enfoque con mayor aceptación es la Teoría de Perturbación y sus principales representantes son las ecuaciones de estado que hacen uso de:

- Teoría Estadística de Fluidos Asociados [10,11] (Statistical Associating Fluid Theory, *SAFT*) propuesta por Huang y Radosz en 1990, además de sus diversas modificaciones.
- Teoría de Cadena Anisotropica Asociada [12,13] (Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory, *APACT*) propuesta por Ikonomou y Donohue en 1986.

Ambas ecuaciones son no-cúbicas pero describen muy bien componentes puros y mezclas asociadas. La *SAFT* es la ecuación de estado más reconocida y utilizada en el ambiente científico ya que es muy precisa para describir el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido utilizando un sólo parámetro de interacción binario. Desafortunadamente inoperable para cálculos en Ingeniería Química debido a su complejidad matemática (cálculos con ella requieren mucho tiempo computacional).

Recientemente se ha presentado un nuevo enfoque para describir el fenómeno de asociación a través de un modelo estadístico simple llamado *Modelo de Asociación de Dos Estados [14]* (Two-State Association Model, *TSAM*). La propuesta originalmente permitió obtener una expresión simple para la función de partición en el colectivo isotérmico isobárico *NPT* con la que fue posible, a través de relaciones termodinámicas, obtener la contribución de asociación para algunas propiedades de líquidos: capacidad calorífica a presión constante [14], presión de vapor [15], coeficiente de expansión térmica [16] y compresibilidad isotérmica [16]. Las concordancias con los datos experimentales fueron muy buenas. Sin embargo, en su versión original, el *TSAM* no tomaba en cuenta los efectos de presión por lo que era incapaz de expresar la dependencia con esta variable.

La propuesta de este trabajo es usar la esencia del Modelo de Asociación de Dos Estados para obtener la ecuación fundamental en términos de la energía libre de Helmholtz para la asociación a través del colectivo canónico *NVT*.

II.3. Reglas de Mezclado

Si se desea que la misma ecuación de estado usada para sustancias puras sea utilizada para mezclas, es necesario, en muchas ocasiones, suponer la existencia de un fluido hipotético que caracteriza a la mezcla semejante a un compuesto puro. Esta suposición es la llamada Teoría de un

Fluido (*T1F*), para después hallar un camino satisfactorio para encontrar los parámetros de la mezcla a través de los parámetros de los puros, Reglas de Mezclados (*RM*).

En un principio las *RM* se desarrollaron para el cálculo de los parámetros *a* y *b* de las ecuaciones de estado cúbicas pero es posible usar su estructura matemática para aplicarla a nuevos modelos, como se hará en capítulos posteriores.

La Regla de Mezclado clásica de Van der Waals es cuadrática en composición, con la siguiente forma:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (II.7)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (II.8)$$

Donde a_m y b_m corresponden a los parámetros de la mezcla en la ecuación de estado cúbica. La propuesta original de Van der Waals fue determinar el parámetro b_{ij} a través de la media aritmética del tamaño efectivo de los pares de moléculas y el parámetro a_{ij} a partir de la media geométrica entre los atractivos moleculares de las sustancias puras. Es comúnmente utilizado la adición de un parámetro de interacción binaria (k_{ij}) para calcular a_{ij} con el fin de mejorar la predicción del equilibrio líquido-vapor tal como lo hicieron por primera vez Zudkevitch y Joffe [17]. Finalmente las expresiones para a_{ij} y b_{ij} son:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (II.9)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (II.10)$$

k_{ij} , en principio, no deben tener ningún tipo de dependencia con T, P o composición, y es un parámetro de ajuste obtenido a partir de datos experimentales. Cuando se presentó por primera vez la k_{ij} en las reglas de mezclado “*era*” un parámetro espurio, es decir, sin ningún sentido físico. Actualmente su objetivo final sigue siendo el mismo aunque se ha demostrado que tiene una interpretación física precisa y es posible predecir sus valores en las ecuaciones de estado como lo hizo Haslam y col. [18] para una ecuación de estado del tipo *SAFT* calculando el equilibrio de fases de algunas mezclas binarias con componentes no-polares y agua con razonables resultados cuantitativos, en especial para las mezclas no polares. De su desarrollo es claro explicar al parámetro de interacción binaria como *una medida de la asimetría energética de pareja* debida a la diferente naturaleza (estructura molecular, tamaño y la coexistencia de las fuerzas atractivas) entre los integrantes de la pareja. Por esta razón en las mezclas binarias de alcanos lineales la k_{ij} aumenta a medida que la cadena de uno de sus integrantes de la mezcla aumenta cuando el otro componente permanece constante (la asimetría se incrementa debido al tamaño principalmente). Por esta razón se espera que cuanto mayor sea la asimetría de pareja mayor sea el valor de la k_{ij} .

Nuevamente, la Regla de Mezclado (*RM*) de Van der Waals es buena para mezclas de compuestos simples pero para fluidos complejos es necesario presentar nuevas estructuras. Existe un gran número de *RM* pero es posible hacer la siguiente clasificación [19]:

1. *Regla de mezclado clásica (RMC)*. Aquí se encuentran las formas similares a la Regla de Mezclado cuadrática de Van der Waals, ecuaciones (II-7) y (II-8). El máximo de parámetros ajustables en esta regla de mezclado es dos.
2. *Regla de mezclado con composición local (RMCL)*. Este tipo de reglas consideran que la ecuación de estado predice propiedades en exceso y en principio estas cantidades deben tener valores semejantes a los que arrojan los modelos derivados de la teoría de composición local de líquidos. El modelo derivado de teoría de líquidos debe permitir la flexibilidad necesaria para que el ensamble con la ecuación sea el apropiado.
3. *Regla de mezclado dependiente de la densidad (RMDD)*. En este tipo de modelos se encuentran aquellas expresiones que incorporan dentro de las reglas de mezclado una dependencia con respecto de la densidad. Este tipo de reglas destruyen la naturaleza cúbica de la ecuación de estado presentando una solución numérica complicada.
4. *Regla de mezclado dependiente de composición (RMDC)*. Estos modelos se basan en las modificaciones más simples de la regla de mezclado clásica. En términos generales la ecuación (II.7) es corregida por una función dependiente de composición y de parámetros de ajuste. Este tipo de reglas son confiables en cuanto a sus capacidades de predicción.
5. *Regla de mezclado independiente de densidad (RMID)*. La principal característica de este tipo de reglas de mezclado es cumplir con la condición teórica estipulada por la termodinámica estadística que consiste en que la ecuación de estado presente un segundo coeficiente virial cuadrático en composición, además de evitar el problema de la in-varianza, así como mejorar la capacidad de predecir sistemas complejos. La Regla de Mezclado (*RM*) cuadrática en composición de Van der Waals cumple las dos primeras características pero no la última, como ya se había comentado.

La característica de las *RM* del tipo *RMID* que permite a la ecuación de estado (*EoS*) presentar el segundo coeficiente virial cuadrático en composición (B_m) es importante poseerla ya que le permitiría a la *EoS* representar bien la fase vapor, en especial a bajas temperaturas. Además es una *RM* con fundamento teórico [20]:

$$B_m = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (II.11)$$

Donde B_{ij} es el segundo coeficiente virial de la interacción entre una molécula del tipo i con otra del tipo j . Es posible obtener las B_{ij} a través de funciones de potenciales intermoleculares. Por lo tanto, se espera que modelos con esta característica sean adecuados para describir el comportamiento de fluidos reales.

Algunas de las reglas de mezclado más representativas y utilizadas en Investigación e Ingeniería fueron analizadas minuciosamente para su comparación en el trabajo realizado por Bazúa-Rueda y col. [21] para sistemas que contenían especies polares y no polares. El resultado fue encontrar que la mejor regla de mezclado para sistemas multicomponente era una que involucraba la teoría de composición local, desarrollada por Wong y Sandler, utilizando el modelo de Wilson para la energía de Helmholtz en exceso. El éxito de esta combinación se atribuye a las características teóricas que se involucran en la construcción de esta regla de mezclado y la representación de la no idealidad de la fase líquida que contribuye el modelo de Wilson. Es importante hacer notar que esa Regla de Mezclado (RM) engloba todas las interacciones atractivas (dispersivas, electrostáticas y de asociación) en el parámetro energético a .

Para este trabajo será de vital importancia proponer una RM sencilla que permita la descripción de fluidos complejos aplicada al modelo que se desarrollara en los próximos capítulos.

III. Modelo de Asociación de Dos Estados Canónico (*TSAM-NVT*)

El Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, *TSAM*) esencialmente dice: “En términos microscópicos, la asociación puede ser modelada considerando que las moléculas individuales pueden estar solamente en dos clases de estados: asociadas o en monómeros; con un nivel energético característico cada uno, dependiendo si ellas son o no son parte de los agregados moleculares” [14]. Él será aplicado al colectivo canónico *NVT* a través de su función de partición y de esta forma se obtendrá el Modelo de Asociación de Dos Estados Canónico, *TSAM-NVT*.

Primeramente se propone que la energía libre de Helmholtz (A) de un fluido asociado puede ser dividida en una suma de tres contribuciones: gas ideal (A^{id}), no específica o física (A^{ns}) y asociación (A^{as}).

$$A = A^{id} + A^{ns} + A^{as} \quad (III.1)$$

Con el fin de aislar la contribución debida a la asociación se propondrá la existencia de un “gas ideal asociado”. Este fluido hipotético no contempla la fuerza de repulsión ni la de atracción del tipo dispersivo, solamente podrá interactuar a nivel molecular a través de la fuerza específica de asociación. En otras palabras se asume que el término A^{ns} no existe.

La aproximación del campo medio para este gas ideal asociado es:

$$Q(N, V, T) = \prod_i \frac{(q_i)^{N_i}}{N_i!} \quad (III.2)$$

Donde:

Q : Función de partición canónica *NVT* total para un fluido de gas ideal asociado.

q_i : Función de partición canónica *NVT* de una partícula i de un fluido de gas ideal asociado.

N_i : Número de partículas del tipo i .

El objetivo de este desarrollo no es obtener Q sino obtener la función de partición canónica *NVT* de una partícula i debida a la asociación (q_i^{as}), que será obtenida más adelante haciendo uso de q_i .

La función de partición canónica *NVT* de una partícula i se expresa como:

$$q_i = \sum_k e^{-\beta(E_i)_k} \quad (III.3)$$

Donde: $\beta = 1/k_B T$ y k_B = Constante de Boltzman. La sumatoria corre sobre cada microestado k , compatible con un determinado macroestado.

Haciendo uso del Modelo de Asociación de Dos Estados, se propone que la molécula i sólo puede residir en dos clases de estados de energía, como se dijo anteriormente, una clase donde la molécula i está asociada con energía igual a $(E_i)_{k_{as}}$ (energía en el estado de asociación en el microestado k_{as}), y otro clase donde la molécula no está asociada con una energía igual a $(E_i)_{k_{nas}}$ (energía en el estado de no asociación en el microestado k_{nas}). Así, la función de partición canónica NVT , se puede reescribir como:

$$q_i = \sum_{k_{as}} e^{-\beta(E_i)_{k_{as}}} + \sum_{k_{nas}} e^{-\beta(E_i)_{k_{nas}}} \quad (III.4)$$

Es importante remarcar que el número de microestados asociados k_{as} y los no asociados k_{nas} son igual al número total de microestados k :

$$k = k_{as} + k_{nas} \quad (III.5)$$

La partícula i puede asociarse con cualquier tipo de partícula j capaz de formar agregados moleculares, incluyéndose ella misma, por lo que el primer término del lado derecho de la ecuación (III.4) se puede reescribir, obteniéndose:

$$q_i = \sum_j \sum_{k_{as}} e^{-\beta(E_i)_{k_{as},j}} + \sum_{k_{nas}} e^{-\beta(E_i)_{k_{nas}}} \quad (III.6)$$

La cantidad $(E_i)_{k_{as},j}$ representa la energía en un estado de asociación en el microestado k_{as} de la partícula i con la partícula j . Se propone que esta energía se puede dividir en dos contribuciones energéticas:

$$(E_i)_{k_{as},j} = (E_i)_{as_{k_{as},j}} + (E_i)_{nas_{k_{as},j}} = E_{i,j} + (E_i)_{nas_{k_{as},j}} \quad (III.7)$$

Donde:

$(E_i)_{as_{k_{as},j}}$ ó $E_{i,j}$: Contribución energética de asociación característica del microestado asociado k_{as} de la partícula i con la partícula j . Su nombre será: “Energía de asociación de la pareja i - j ”, la cual se considerará constante, independiente del microestado asociado y sólo dependerá de la interacción i - j . Cuantificará la intensidad del enlace de asociación.

$(E_i)_{nas_{k_{as},j}}$: Contribución energética de no asociación característica del microestado asociado k_{as} de la partícula i con la partícula j . Esta sería la energía que tendría este estado si no estuviera asociado y por lo tanto tiene una gran similitud con la energía en un estado de no asociación en algún microestado k_{nas} . De su magnitud se hablará más adelante.

Si observamos con detalle la diferencia energética principal entre un estado asociado y otro no asociado es sólo la contribución energética de asociación $E_{i,j}$.

Sustituyendo la ecuación (III.7) en la (III.6) se obtiene:

$$q_i = \sum_j \sum_{k_{as}} (e^{-\beta E_{i,j}} \cdot e^{-\beta(E_i)nas_{k_{as},j}}) + \sum_{k_{nas}} e^{-\beta(E_i)k_{nas}} \quad (III.8)$$

Ahora, cualquier sumatoria en el siguiente cero, representa todos los microestados de asociación k_{as} cuantificando sólo la contribución energética de no asociación:

$$\sum_j \sum_{k_{as}} e^{-\beta(E_i)nas_{k_{as},j}} - \sum_j \sum_{k_{as}} e^{-\beta(E_i)nas_{k_{as},j}} = \sum_{k_{as}} e^{-\beta(E_i)nas_{k_{as}}} - \sum_{k_{as}} e^{-\beta(E_i)nas_{k_{as}}}$$

Si utilizamos este cero en la ecuación (III.8) se obtiene:

$$\begin{aligned} q_i &= \sum_j \sum_{k_{as}} [(e^{-\beta E_{i,j}} - 1) \cdot e^{-\beta(E_i)nas_{k_{as},j}}] + \sum_k e^{-\beta(E_i)nas_k} \\ &= \sum_j \left[(e^{-\beta E_{i,j}} - 1) \cdot \sum_{k_{as}} e^{-\beta(E_i)nas_{k_{as},j}} \right] + \sum_k e^{-\beta(E_i)nas_k} \end{aligned} \quad (III.9)$$

Ahora, considerando que la contribución energética de no asociación en cualquier microestado asociado o no asociado vale cero, por el sólo hecho de no estar asociado:

$$(E_i)nas_{k_{as},j} = 0 \quad \text{y} \quad (E_i)nas_k = 0$$

La ecuación (III.9) se convierte en:

$$q_i = \sum_j \omega_{i,j} (e^{-\beta E_{i,j}} - 1) + W_i \quad (III.10)$$

Donde:

W_i : Número total de microestados, asociados y no asociados de la partícula i .

$\omega_{i,j}$: Número de microestados asociados de la partícula i con una partícula j .

Ahora bien, la función de partición de una partícula para el fluido de gas ideal asociado q_i se puede dividir en dos contribuciones, una debido al gas ideal y otra debido a la asociación:

$$q_i = q_i^{id} q_i^{as} \quad (III.11)$$

Aplicando nuevamente la esencia del Modelo de Asociación de Dos Estados en la función de partición de la partícula i como gas ideal, se obtiene:

$$q_i^{id} = \sum_k e^{-\beta(E_i)nas_k} = W_i \quad (III.12)$$

La ecuación (III.12) se obtiene fácilmente por similitud con la ecuación (III.4), pero al ser un gas ideal no contiene los microestados asociados.

Sustituyendo la ecuación (III.12) en (III.11) y despejando q_i^{as} :

$$q_i^{as} = 1 + \frac{\sum_j \omega_{ij}(e^{-\beta E_{ij}} - 1)}{W_i} \quad (III.13)$$

Donde $\omega_{ij} = \omega_{i,j}$ y $E_{ij} = E_{i,j}$. Estos dos cambios de notación son simplemente para facilitar la escritura de las ecuaciones posteriores.

Asumiendo que W_i puede aproximarse al volumen configuracional espacio fase de una partícula i en el estado de gas ideal, se obtiene:

$$W_i = \int_{\text{todo el espacio}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{\Omega}_i = c_i V \quad (III.14)$$

\mathbf{r}_i y $\mathbf{\Omega}_i$ son el vector de posición en el espacio y el vector de grados de libertad internos y rotacionales, respectivamente, de la partícula i .

Similarmente para ω_{ij} :

$$\omega_{ij} = \int_{\text{asociación alrededor de } j} d\mathbf{r}_i d\mathbf{\Omega}_i = c_{ij} V_{ij} \quad (III.15)$$

Donde:

c_i : Constante relacionada con la integral sobre los grados de libertad internos y rotacionales de la partícula i .

c_{ij} : Constante relacionada con la integral sobre los grados de libertad internos y rotacionales de la partícula i en asociación con la partícula j .

V : Volumen total que ocupa una partícula del fluido asociado.

V_{ij} : Volumen característico de la interacción de pareja i - j , proporcional al número de sitios de asociación en la partícula i .

Es posible escribir la ecuación (III.11) siempre y cuando las dos contribuciones (*id* y *as*) sean independientes lo cual, estrictamente, no es completamente cierto ya que probablemente algunos grados de libertad rotacionales o conformacionales del gas ideal estarán impedidos cuando la partícula se asocie haciendo que algunos microestados sean imposibles. Además, por el mismo hecho, el número total de microestados asociados y no asociados (W_i) no es exactamente el volumen configuracional espacio fase de un gas ideal, ecuación (III.14).

Ahora bien, es posible escribir una relación entre ω_{ij} y W_i :

$$\frac{\omega_{ij}}{W_i} = \frac{c_{ij} V_{ij}}{c_i V} = \frac{N_j v_{ij}}{V} \quad (III.16)$$

Donde N_j es el número de partículas del tipo j y v_{ij} es el “volumen característico de asociación de la pareja $i-j$ ”. Este último parámetro tiene dos características importantes:

- i) Contiene la razón c_{ij}/c_i que cuantifica la fracción de las orientaciones o conformaciones internas compatibles con la asociación de la partícula i con la j . Cuanto más grande sea esta razón mayor será la asociación.
- ii) Proporciona la característica de direccionalidad de la asociación cuantificando el volumen alrededor de los sitios de asociación de la interacción $i-j$.

Utilizando la ecuación (III.16), la ecuación (III.13) se reescribe como:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \quad (III.17)$$

La ecuación (III.17) es la función de partición de una partícula i capaz de asociarse con cualquiera del tipo j , incluyéndose ella misma. La q_i^{as} ahora es función \mathbf{N} , V y T . Entonces la función de partición canónica de asociación Q_{as} , es:

$$Q_{as}(\mathbf{N}, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} = \prod_i \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \right]^{N_i} \quad (III.18)$$

Y la energía libre de Helmholtz de asociación estará dada por:

$$\begin{aligned} A_{as}(\mathbf{N}, V, T) &= -k_B T \ln Q_{as}(\mathbf{N}, V, T) \\ &= -k_B T \sum_i N_i \ln \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij} \right] \end{aligned} \quad (III.19)$$

Donde $f_{ij} = e^{-\beta E_{ij}} - 1 = e^{-\frac{E_{asij}}{RT}} - 1$. Esta función aparece comúnmente en desarrollos de Mecánica Estadística, llamada *Función de Mayer*.

Además:

E_{asij} : Energía de asociación característica de la interacción $i-j$ por cada mol.

R : Constante general de los gases.

Reescribiendo la ecuación (III.19) en términos de la energía libre de Helmholtz molar a_{as} , se obtiene:

$$a_{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \ln \left[1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j v_{asij} f_{ij} \right] \quad (III.20)$$

Donde:

v_{asij} : Volumen de asociación característica de la interacción $i-j$ por cada mol.

x_i ó x_j : Fracción mol del componente i ó j en la mezcla.

v : Volumen molar de la mezcla.

Tanto la ecuación (III.19) como (III.20) representan la energía libre de Helmholtz debida a la asociación, resultado buscado al inicio de este apartado, y con ella es posible obtener cualquier propiedad termodinámica a través de relaciones exactas.

Utilizando la ecuación (III.20) en la relación termodinámica $P_{as}(\mathbf{x}, v, T) = -\left(\frac{\partial a_{as}}{\partial v}\right)_{T, \mathbf{x}}$, se obtiene:

$$P_{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{asij} f_{ij}}{v \left[v + \sum_j x_j v_{asij} f_{ij} \right]} \quad (III.21)$$

La ecuación (III.21) representa la contribución a la presión debida a la asociación para una mezcla en donde una o más especies tienen la capacidad de asociarse.

Es importante notar que en la ecuación (III.21) aparecen términos que cuantifican la asociación cruzada (asociación entre moléculas de diferente tipo) en los parámetros binarios E_{asij} y v_{asij} , donde implícitamente se considera la interacción $i-j$ igual a la $j-i$, es decir, la asociación cruzada es simétrica.

También se debe remarcar que la ecuación (III.21) posee la versatilidad de contemplar la auto-asociación en mezclas donde sólo existe un componente con la capacidad de asociarse. Los parámetros respecto a los componentes que no tienen capacidad de asociación y los cruzados valen cero, por lo que sólo aparecerán los del componente puro $E_{asii} = E_{as}$ y $v_{asii} = v_{as}$.

Para un componente puro con la capacidad de asociarse la ecuación (III.21) se reduce en:

$$P_{as}(v, T) = -\frac{RT v_{as} f}{v[v + v_{as} f]} \quad (III.22)$$

Donde $v_{as} f = v_{asii} f_{ii}$.

Se puede demostrar fácilmente que la P_{as} para un componente puro, ecuación (III.22), es diferente a la P_{as} para una mezcla donde existe sólo un componente con la capacidad de asociación, ya que en el segundo caso existe la dependencia con composición, intrínseca en la ecuación (III.21).

III.1 Sentido físico del modelo

La contribución de asociación a la presión total del sistema será disminuirla, por esta razón las ecuaciones (III.21) y (III.22) siempre tendrán un valor negativo y valdrán cero cuando no haya asociación. Este hecho se puede explicar desde un punto de vista microscópico: las moléculas al

formar agregados restringen su libre movimiento, que trae como consecuencia una menor presión. De un análisis rápido de dichas ecuaciones se puede desprender que:

- Si se aumenta la temperatura en un proceso isocórico se provocará un aumento de la P_{as} . La energía suministrada hace que las moléculas tengan mayor movilidad y con ello se puedan romper los agregados moleculares.
- Si se aumenta del volumen molar en un proceso isotérmico se provocará un aumento de la P_{as} , algo esperado. Si las moléculas están más alejadas, éstas no podrán interactuar para formar agregados.

Durante el desarrollo del Modelo de Asociación de Dos Estados Canónico (*TSAM-NVT*) aparecieron de forma natural los dos parámetros característicos de asociación, los cuales tienen un sentido físico preciso:

- Energía de asociación de la interacción $i-j$ (E_{asij}): Cuantifica la intensidad de la interacción de asociación entre la pareja $i-j$. La E_{asij} es siempre negativa cuando hay asociación y cuanto más negativa mayor será la intensidad, provocando que el valor de la P_{as} disminuya. Es esperado que para moléculas polares su valor sea muy negativo como para los alcoholes o el agua, mientras que para las poco polares su valor sea cercano a cero (cloroformo).
- Volumen de asociación de la interacción $i-j$ (v_{asij}): cuantifica la facilidad de que suceda la interacción de asociación entre la pareja $i-j$. Esta posibilidad de enlace es debida a impedimentos de orientación y posición, puramente. Este parámetro es el que le da el carácter direccional al puente de hidrogeno. El v_{asij} siempre es positivo y cuanto más grande mayor será la facilidad de enlace, provocando que el valor de la P_{as} disminuya. Es esperado que para moléculas impedidas estéricamente, como alcoholes de cadena larga o ramificada, su valor sea más pequeño en comparación con las moléculas que no lo son (agua o cloroformo).

Por último, si $i \neq j$ entonces los parámetros miden la asociación cruzada mientras que si $i = j$ miden la auto-asociación.

IV. Ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State, CTS)

La nueva ecuación de estado para fluidos asociados será obtenida a través de la suma de dos contribuciones:

1. Contribución no específica o física: Describe la fuerza intermolecular de repulsión y la de atracción del tipo dispersiva.
2. Contribución de asociación: Describe la fuerza intermolecular específica de asociación.

La ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (*SRK*) es un buen modelo para representar la parte física de cualquier fluido ya que para sistemas como los n-alcanos en donde las fuerzas no específicas son las más importantes el modelo representa bien a dichos compuestos y sus mezclas. En el capítulo anterior fue posible obtener una expresión para la presión debido a la contribución de asociación (P_{as}), tanto para un componente puro como para una mezcla donde hay auto-asociación y asociación cruzada. Finalmente **la nueva ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State, CTS)** se obtendrá de la suma de la ecuación (II.2) con la (III.21):

$$P(\mathbf{x}, v, T) = \frac{RT}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{a_m(\mathbf{x}, T)}{v[v + b_m(\mathbf{x})]} + P_{as}(\mathbf{x}, v, T) \quad (IV.1)$$

Con esta nueva ecuación de estado será posible describir mezclas con la capacidad de asociación. Ya sea en mezclas en donde exista un sólo componente con la capacidad de asociarse (auto-asociación), o mezclas con dos o más componentes con la capacidad de asociación (asociación cruzada).

Los parámetros $a_m(\mathbf{x}, T)$ y $b_m(\mathbf{x})$ serán calculados a través de las reglas de mezclado cuadráticas de van der Waals, con las ecuaciones (II.7) y (II.8), con un parámetro de interacción binaria (k_{ij}). Los parámetros de los componentes puros $a(T)$ y b que no tienen la capacidad de asociarse tendrán la misma forma que lo propuesto en la ecuación de estado de *SRK*, mientras que para un componente con la capacidad de asociarse el parámetro b es un parámetro ajustable y el parámetro energético $a(T)$ contiene dos parámetros ajustables a_o y c_1 con la siguiente forma:

$$a(T) = a_o [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r(T)})]^2 \quad (IV.2)$$

Para un componente puro auto-asociado la ecuación (IV.1) se reduce a:

$$P(v, T) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v[v + b]} + P_{as}(v, T) \quad (IV.3)$$

Kontogeorgis [22] propuso un enfoque similar al presentado extendiendo la ecuación de estado de *SRK* al adicionarle la parte que describe la asociación de la *SAFT* dando como resultado

la ecuación de estado Cúbica Más Asociación (Cubic plus Association, *CPA*). La *CPA* obtiene buenas representaciones de sistemas auto-asociados y con asociaciones cruzadas en cálculos de equilibrio líquido-vapor y líquido- líquido en sistemas binarios y multicomponente [23,24]. Esta ecuación de estado no es polinomial con respecto al volumen molar por lo que requiere mayor tiempo en procesos iterativos para encontrar sus raíces que las ecuaciones de estado cúbicas. La ecuación de estado Cúbica Más Asociación (*CPA*) mejora la velocidad en el tiempo de cálculo con respecto a las ecuaciones de estado del tipo *SAFT* pero aún no es atractiva para cálculos de simulación de procesos debido a la complejidad matemática que le aporta la parte de asociación.

IV.1. Parámetros del componente puro

La ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) posee 5 parámetros (5P) que caracterizan a un componente auto-asociado, tres de ellos debidos a la parte física (a_0, b, c_1) y los otros dos a la parte de asociación (v_{as}, E_{as}). Existe una alternativa para reducir de 5P a 4 parámetros (4P) el modelo asumiendo que la energía de asociación para el puente de hidrogeno es igual a $E_{as} = -21616 \text{ J/mol}$ ($E_{as}/R = -2600\text{K}$) para los alcoholes lineales. Este valor fue determinado a partir del ajuste de una serie alcoholes [25] y es muy similar a los valores reportados para el Modelo de Asociación de Dos Estados (*TSAM*) original [14-16] y para la *SAFT* [10,11].

Los parámetros fueron estimados a través del ajuste de datos experimentales [26] de presión de saturación (P^s) y densidades molar del líquido saturado (ρ^s), con la siguiente función objetivo a minimizar:

$$F(a_0, b, c_1, v_{as}, E_{as}) = \sum_k \left(\frac{P_{CTS_k}^s - P_{exp_k}^s}{P_{exp_k}^s} \right)^2 + \sum_k \left(\frac{\rho_{CTS_k}^s - \rho_{exp_k}^s}{\rho_{exp_k}^s} \right)^2 \quad (IV.4)$$

Esta función objetivo es la más comúnmente usada para ajustar parámetros en ecuaciones de estado. El método numérico Simplex "Cuesta abajo" [27] fue empleado para la minimización.

Es deseable que con los mismos parámetros del componente puro se puedan calcular otras propiedades termodinámicas, como por ejemplo la capacidad calorífica a presión constante. Pero como señalo Gregorowicz y col. [28] es un enorme reto, y por esta razón es necesario proponer una diferente función objetivo que contenga dichas propiedades a representar, tal y como lo hizo Lafitte y col. [29] incluyendo velocidad del sonido y entalpia de vaporización. Utilizar diferentes funciones objetivo para la estimación de los parámetros de la *CTS* será motivo de futuros trabajos.

IV.2. Forma matemática

La ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) es polinomial con respecto al volumen y su grado es igual a $m = N_{as} + 3$, donde N_{as} es el número de componentes con la capacidad de asociarse. La gran relevancia de la *CTS* es que sin importar su grado polinomial posee tres raíces con el mismo sentido físico que las ecuaciones de estado cúbicas, y el resto de raíces son negativas sin sentido físico alguno.

De un análisis polinomial sobre la ecuación (IV.1), la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS), se puede obtener que hay $N_{as}+3$ asíntotas verticales, igual que el grado del polinomio (m). A continuación se muestran todas las asíntotas dentro de conjunto que se llamara w , sus elementos son:

$$w = \left\{ 0, \pm b, -\sum_j x_j v_{as_{ij}} f_{ij} \right\} \quad i, j = 1, 2, \dots, N_{as} \quad (IV.5)$$

Con ellas y a través de un análisis algebraico de la CTS se puede construir la Figura IV.1 que muestra todas las raíces posibles en el caso más general de la CTS ($N_{as} \geq 1$) a una temperatura subcrítica.

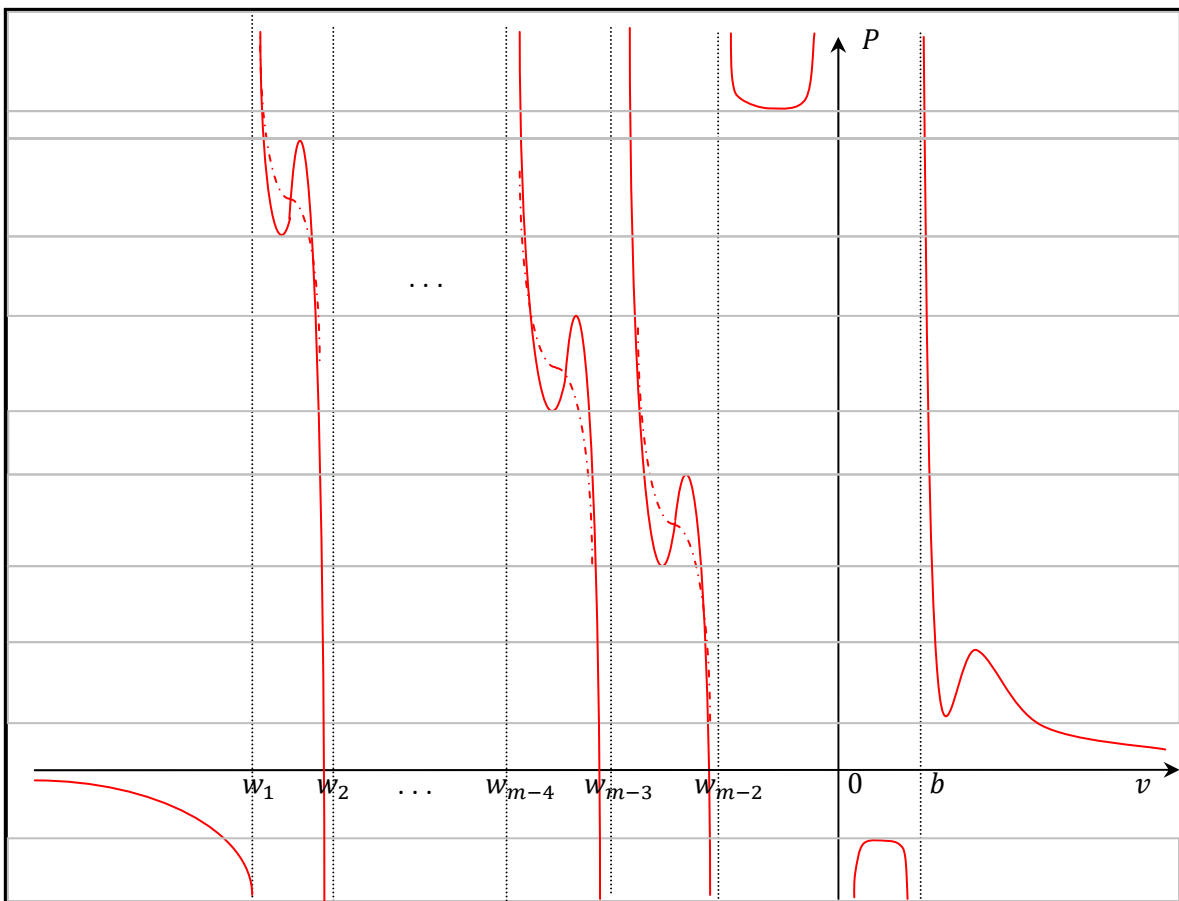


Figura IV.1. Representación esquemática de la CTS a una temperatura subcrítica. $m = N_{as} + 3$, grado del polinomio.

De la Figura IV.1 se puede concluir en la zona de presiones positivas:

- Cada asociación introduce por lo menos 1 raíz real negativa.
- El número mínimo de raíces reales son $N_{as} + 1$ (siempre habrá por lo menos una raíz real positiva).

- El número máximo de raíces complejas será 2, ya que el polinomio correspondiente es de grado $N_{as} + 3$ (una simple diferencia con el punto anterior).
- En un intervalo $w_j < v < w_{j+1}$ ($1 \leq j \leq m - 2$) el número de raíces sólo puede ser 1 o 3. Un número igual a 3 sólo puede pasar una vez por nivel de presión y en este caso en el intervalo $w_{m-2} < v < 0$ no existirán raíces reales y solo habrá una raíz real positiva.
- En el caso de que todas las asociaciones produzcan 1 sola raíz, existen tres posibilidades excluyentes:
 - i. Existen 2 raíces en el intervalo $w_{m-2} < v < 0$.
 - ii. Existen 2 raíces complejas.
 - iii. Existen 3 raíces reales positivas.

Finalmente del análisis expuesto se puede concluir rotundamente que la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) siempre tendrá una o tres raíces reales con el mismo sentido físico que las ecuaciones cúbicas. La *CTS* al ser una ecuación polinomial en volumen resulta de fácil implementar en cálculos ingenieriles ya que existen métodos numéricos muy confiables para encontrar todas las raíces sin ningún problema de convergencia como lo es el método de Laguerre [27].

IV.2.1. Componente puro

La ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) para un componente auto-asociado, ecuación (IV.3), es de cuarto grado con respecto al volumen. Su forma polinomial con respecto al factor de compresibilidad ($Z = Pv/RT$) es:

$$Z^4 + (C - 1)Z^3 + [A - B(B + 1)]Z^2 + \{C[A - B(B + 1)] - AB\}Z - BC(A + B) = 0 \quad (IV.5)$$

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$A = \frac{P a(T)}{(RT)^2} \quad (IV.6a)$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad (IV.6b)$$

$$C = \frac{P v_{asf}}{RT} \quad (IV.6c)$$

IV.2.2. Mezclas

De la misma forma que se hizo para un componente puro, es posible para una mezcla obtener una expresión polinomial en términos de Z para la ecuación (IV.1). Pero existe una dificultad técnica, ya que dependiendo del número de componentes con la capacidad de asociarse el grado es diferente, como ya se dijo anteriormente. Por esta razón sólo se presentará la expresión para un sistema multicomponente donde hay dos especies con la capacidad de asociarse (ecuación de quinto grado):

$$\begin{aligned}
& Z^5 + [C_1 + C_2 - 1]Z^4 + \\
& [A_m - B_m(B_m + 1) + C_1C_2 + C_1(x_1 - 1) + C_2(x_2 - 1)]Z^3 + \\
& \{(C_1 + C_2)(A_m - B_m(B_m + 1)) - A_mB_m\}Z^2 + \\
& \{(C_1C_2)(A_m - B_m(B_m + 1)) - B_m^2(x_1C_1 + x_2C_2) - A_mB_m(C_1 + C_2)\}Z + \\
& C_1C_2[-B_m(A_m + B_m)] = 0
\end{aligned} \tag{IV.7}$$

Definiendo las siguientes variables adimensionales de la mezcla:

$$A_m = \frac{P a_m(\mathbf{x}, T)}{(RT)^2} \tag{IV.8a}$$

$$B_m = \frac{P b_m(\mathbf{x})}{RT} \tag{IV.8b}$$

$$C_i = P \sum_{j=1}^{N_{as}} x_j v_{as_{ij}} f_{ij} / RT \quad i = 1, 2, \dots, N_{as} \tag{IV.8c}$$

Donde N_{as} es el número de especies con la capacidad de asociarse y para este caso vale 2.

La ecuación (IV.7) representa una mezcla multicomponente con dos componentes con la capacidad de asociarse (asociación cruzada). Se puede demostrar fácilmente una simplificación para utilizarla en una mezcla en donde sólo uno de los componentes tiene la capacidad de asociarse (auto-asociación), y dicha simplificación sería diferente a la ecuación (IV.5) al ser dependiente de la concentración del componente auto-asociado en la mezcla.

IV.3. Regla de Mezclado. Asociaciones cruzadas

Cuando en el fluido sólo existe un componente con la capacidad de asociarse ya sea en una mezcla, ecuación (V.1), o un componente puro, ecuación (V.2), no es necesaria una Regla de Mezclado para los parámetros característicos del modelo de asociación cruzados ($E_{as_{ij}}$ y $v_{as_{ij}}$) pues estos valen cero. Los parámetros del componente puro ($E_{as_{ii}}$ y $v_{as_{ii}}$) son suficientes. En cambio para un fluido con asociaciones cruzadas la Regla de Mezclado (RM) es indispensable.

Uno de los objetivos principales de este trabajo es utilizar la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS) para mezclas con asociaciones cruzadas, y es posible conseguirlo desde dos enfoques diferentes:

- a) Utilizar en toda su plenitud la ecuación (V.1) que es la CTS para una mezcla con asociaciones cruzadas. A este enfoque se le llamara: $CTS-q$. Es posible proponer 4 formas para cada uno de los parámetros cruzados las cuales se presentan en las Tablas IV.1 y IV.2. Además hay una opción adicional (su identificador será " vf "):

$$v_{as_{ij}} f_{ij} = \frac{v_{as_{ii}} f_{ii} + v_{as_{jj}} f_{jj}}{2}$$

En total 17 combinaciones por pareja $i-j$.

Tabla IV.1. Propuestas para el volumen de asociación cruzado (v_{asij}).

| v_{asij} | | |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Identificador | Descripción | Formula |
| $v1$ | Promedio geométrico | $\sqrt{v_{asii} v_{asjj}}$ |
| $v2$ | Promedio aritmético | $\frac{v_{asii} + v_{asjj}}{2}$ |
| $v3$ | v_{as} más chico de la pareja | $\{v_{as}\}_{min}$ |
| $v4$ | v_{as} más grande de la pareja | $\{v_{as}\}_{max}$ |

Tabla IV.2. Propuestas para la función de Mayer cruzado (f_{ij}).

| f_{ij} | | |
|---------------|-----------------------------------|--|
| Identificador | Descripción | Formula |
| $f1$ | Promedio geométrico de f_{ij} | $\sqrt{f_{ii} f_{jj}}$ |
| $f2$ | Promedio aritmético de f_{ij} | $\frac{f_{ii} + f_{jj}}{2}$ |
| $f3$ | Promedio geométrico de E_{asij} | $e^{-\frac{E_{asij}}{RT}} - 1$, con $E_{asij} = \sqrt{E_{asii} E_{asjj}}$ |
| $f4$ | Promedio aritmético de E_{asij} | $e^{-\frac{E_{asij}}{RT}} - 1$, con $E_{asij} = \frac{E_{asii} + E_{asjj}}{2}$ |

- b) Utilizar la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS) para un componente puro, ecuación (IV.2), y aplicar la Teoría de un Fluido ($T1F$). A este enfoque se le llamara: $CTS-T1F$. Se propone la existencia y el cálculo del parámetro $(vf)_m$ a través de la $T1F$. Existen dos propuestas para $(vf)_m$ mostradas en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3. Propuestas para el parámetro $(vf)_m$.

| Identificador | $(vf)_m$ | v_{asm} | f_m |
|-------------------|---|----------------------------------|---|
| T1F ₁ | $\sum_i \sum_j x_i x_j v_{asij} f_{ij}$ | - | - |
| T1F _{2a} | $v_{asm} f_m$ | $\sum_i \sum_j x_i x_j v_{asij}$ | $\sum_i \sum_j x_i x_j f_{ij}$ |
| T1F _{2b} | | | $e^{-\frac{E_{asm}}{RT}} - 1$, con $E_{asm} = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{asij}$ |

Es posible calcular v_{asij} y f_{ij} con las propuestas de las Tablas IV.1 y IV.2, dando como resultado 17 combinaciones para T1F₁ y 24 combinaciones para T1F₂.

Es importante notar que si se ocupan los 4 parámetros (4P) en lugar de los 5 parámetros (5P), sólo existe la necesidad de una regla de mezclado para el parámetro de asociación cruzado v_{asij} por lo que para cualquier enfoque sólo hay 4 posibilidades. Estas serán denotadas como $vi f$ donde $i = 1,2,3,4$.

Es un hecho que son muchas las posibilidades en ambos enfoques para encontrar la Regla de Mezclado (RM) adecuada para representar asociaciones cruzadas. Pero es posible descartar a priori muchas de ellas a través de los siguientes argumentos teóricos y fenomenológicos:

1. La RM debe permitir a la ecuación de estado calcular el segundo coeficiente virial cuadrático en composición (B_m), expresado en la ecuación (II.11), con el fin de obtener una buena representación de la fase vapor en especial a bajas temperaturas.

Aplicando la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS) para una mezcla con asociación cruzadas en la siguiente ecuación que calcula el segundo coeficiente virial de la mezcla:

$$B_m = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T \quad (IV.9)$$

Se obtiene:

$$B_m = b_m - \frac{a_m}{RT} - \sum_i \sum_j x_i x_j v_{asij} f_{ij} \quad (IV.10)$$

Aplicando el mismo procedimiento para un componente puro auto-asociado se obtiene:

$$B = b - \frac{a}{RT} - v_{as} f \quad (IV.11)$$

Se puede generalizar esta última ecuación para interacciones entre moléculas del tipo i con otra del tipo j para obtener el segundo coeficiente virial i - j :

$$B_{ij} = b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} - v_{as_{ij}}f_{ij} \quad (IV.12)$$

Ahora bien, expandiendo todas las sumatorias que contiene la ecuación (IV.10) y reorganizándola utilizando la ecuación (IV.12) es posible obtener:

$$B_m = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (IV.13)$$

Este resultado es idéntico a la ecuación (II.11). En otras palabras, se ha encontrado que la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) para mezclas con asociaciones cruzadas, ecuación (IV.1), puede predecir el segundo coeficiente virial cuadrático en composición siempre y cuando cualquier parámetro cruzado no sea dependiente de composición. Por lo tanto, $v_{as_{ij}}f_{ij}$ no debe de ser función de composición (así como lo son a_{ij} y b_{ij}):

$$v_{as_{ij}}f_{ij} \neq v_{as_{ij}}f_{ij}(x) \quad (IV.14)$$

Por este motivo se espera que las Reglas de Mezclado (*RM*) generadas por el enfoque *CTS-T1F₂* no representen bien, por lo menos en la fase vapor, el comportamiento de los fluidos reales.

Finalmente, de la ecuación (IV.10) se puede asumir, por similitud con la estructura de la *RM* para a_m y b_m , que si existiese un parámetro $(vf)_m$ debería tener la siguiente forma:

$$(vf)_m = \sum_i \sum_j x_i x_j v_{as_{ij}}f_{ij} \quad (IV.15)$$

Este es un argumento teórico para proponer el uso de la *T1F* para la *CTS*, aunque más adelante se dé otro que desestime el valor de este enfoque.

2. *Parámetros cruzados genuinos.* De forma natural del desarrollo de la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) aparecieron dos parámetros cruzado $v_{as_{ij}}$ y $E_{as_{ij}}$ por lo que en principio estos son los únicos parámetros de los que se deberían obtener expresiones para cuantificarlos. Por esta razón se espera que Reglas de Mezclado (*RM*) donde no se cuantifiquen explícitamente los parámetros cruzados $v_{as_{ij}}$ y $E_{as_{ij}}$ no representen bien el comportamiento de fluidos reales.

3. *Naturaleza direccional del fenómeno de asociación.* El parámetro que le da el carácter direccional al puente de hidrogeno es el volumen de asociación. En la auto-asociación es caracterizada por $v_{as_{ii}}$ (del componente puro) pero en las asociaciones cruzadas el $v_{as_{ij}}$ debería ser un *limitante* para el fenómeno de asociación. Para entender mejor esta característica restrictiva pensemos en dos fenómenos en la naturaleza similares:

- En las reacciones químicas, cuando existe una especie en menor cantidad estequiometría, esta impide que la reacción se siga llevando a cabo. A esta especie se le llama reactivo limitante.
- En cinética química cuando existen diversas reacciones aquella con la rapidez de reacción más lenta es la que controla la escena global de las reacciones, llamada reacción o paso limitante.

De igual forma pasa en la interacción de asociación, es decir, la especie con el volumen de asociación más chico en la pareja es quien controla el fenómeno de asociación. Por esta razón se espera que las Reglas de Mezclado (RM) con “v3” representen adecuadamente el comportamiento de los fluidos reales.

4. *Existe una incompatibilidad entre los dos enfoques, q vs T1F.* La esencia de la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS) es su modelo de asociación por lo que en una mezcla en donde sólo existe un componente con la capacidad de asociarse ambos enfoques tienen que reducirse a la misma expresión matemática pero desafortunadamente no es así. Por esta razón se espera que el enfoque T1F para este tipo de sistemas no represente bien el comportamiento real.

Finalmente, con estos argumentos se espera que las Reglas de Mezclado (RM) v3f3 y v3f4 en los enfoques CTS-q y CTS-T1F₁ sean las que mejor representen las asociaciones cruzadas. Es importante recordar la incompatibilidad entre los enfoques CTS-q y CTS-T1F.

IV.4. Parámetro de interacción binaria

La ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS) posee un parámetro de interacción binaria (k_{ij}) que será estimado a través de un ajuste de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria, utilizando la siguiente función a minimizar:

$$Error(k_{ij}) = \sum_m \sum_k \left[\frac{P_k^{CTS}(T_m) - P_k^{exp}(T_m)}{P_k^{exp}(T_m)} \right] + \sum_m \sum_k [y_k^{CTS}(T_m) - y_k^{exp}(T_m)] \quad (IV.14)$$

Donde P_k representa la presión de burbuja y y_k la composición de burbuja a la temperatura T_m . El superíndice “CTS” indica que esa variable (P_k o y_k) es calculada con la ecuación de estado mientras que el superíndice “exp” indica que es un dato experimental.

Es importante recalcar que las k_{ij} serán obtenidas con datos experimentales a temperatura constante, a menos que no existieran dichos datos experimentales se ocuparon datos a presión

constante. El motivo de este hecho es predecir datos experimentales existentes que no fueron utilizados en el ajuste.

Cabe destacar que las ecuaciones mostradas en este capítulo aplicables a mezclas multicomponente se pueden reducir fácilmente para aplicarlas a mezclas binarias. El *Apéndice A* muestra dichas ecuaciones para una mezcla binaria con asociaciones cruzadas con el mejor enfoque y Regla de Mezclado (se obtendrá en el Capítulo VI) para la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados *CTS* aplicada al cálculo del equilibrio líquido-vapor (*ELV*). Se considera innecesario mostrar todas las posibilidades (21 para *CTS-q* y 28 para *CTS-T1F*) para cada ecuación ya que la mayoría serán descartadas y se recomendará una sola.

V. Equilibrio de fases

Se reconoce el equilibrio como una condición estática, donde ningún cambio ocurre en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo ni en su extensión, lo que implica un balance de todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio como lo son: T , P y potencial químico μ o fugacidad f (no confundir con la función de Mayer que tiene la misma nomenclatura, sólo en este capítulo se hablara de fugacidad).

El tratamiento termodinámico para el equilibrio de fases multicomponente [6] fue introducido por J.W. Gibbs, basado en el concepto del potencial químico. Dice: *en un sistema cerrado que consta de π fases se halla en equilibrio de fases (equilibrio físico o másico), a la misma T y P , cuando el potencial químico de cada especie i es el mismo en todas las fases.* O en su forma matemática:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{V.1})$$

Donde $\alpha, \beta, \dots, \pi$ corresponden a cada una de las fases y N_c es el número de componentes.

Para propósitos en ingeniería el potencial químico es una cantidad inconveniente, carente de algún sentido inmediato de realidad física. G.N. Lewis propuso que una cantidad con mayor acercamiento a variables medibles, equivalente al potencial químico, podría ser obtenida por una simple transformación; el resultado de esta transformación es una cantidad llamada fugacidad la cual tiene unidades de presión. La relación entre potencial químico y fugacidad es:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (\text{V.2})$$

Donde:

μ_i : Potencial químico del componente i en la mezcla.

μ_i^o : Potencial químico del componente i en el estado de referencia.

f_i : Fugacidad del componente i en la mezcla.

f_i^o : Fugacidad del componente i en el estado de referencia.

Utilizando las ecuaciones (V.1) y (V.2) es posible obtener:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{V.3})$$

De esta forma el equilibrio queda expresado en función de las fugacidades o en palabras apropiadas: en un sistema cerrado que consta de π fases se halla en equilibrio de fases, a la misma T y P , cuando la fugacidad de cada especie i es la misma en todas las fases.

Desde el punto de vista físico es conveniente pensar en la fugacidad como una presión termodinámica. Así, en una mezcla de gases ideales, la fugacidad de cada componente es igual a

su presión parcial. En una mezcla real, la fugacidad puede ser considerada como una presión parcial corregida por el comportamiento no ideal, a través del coeficiente de fugacidad (φ_i):

$$\varphi_i^\pi = \frac{f_i^\pi}{y_i P} \quad (\text{V.4})$$

Ahora, el problema del equilibrio de fases se resume en la solución del sistema de ecuaciones que, en realidad, conlleva la ecuación (V.3). Para ser resuelto es indispensable tomar en cuenta los grados de libertad (F) del sistema en estudio, es decir, el número de variables intensivas independientes que deben ser suministradas. La Regla de las Fases nos proporciona estos grados de libertad:

$$F = N_c + 2 - \pi \quad (\text{V.5})$$

V.1. Equilibrio líquido-vapor

En el equilibrio líquido-vapor (*ELV*) sólo existen dos fases por lo tanto la ecuación (V.3) se reduce en:

$$f_i^L = f_i^V \quad (\text{V.6})$$

Existen dos enfoques para resolver el *ELV*:

- *Enfoque γ - φ* . Consiste en calcular la fugacidad de la fase líquida (f_i^L) a partir de coeficientes de actividad (γ) y la fugacidad de la fase vapor (f_i^V) a partir de coeficientes de fugacidad (φ).

$$\gamma_i x_i f_i^{oL} = \varphi_i^V y_i P \quad (\text{V.7})$$

- *Enfoque φ - φ* . Consiste en calcular la fugacidad de la fase vapor y la del líquido a partir de coeficientes de fugacidad (φ).

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i \quad (\text{V.8})$$

En las ecuaciones (V.7) y (V.8), x_i y y_i son las fracciones mol del componente i en la fases líquida y vapor, respectivamente.

El enfoque γ - φ comparado con al enfoque φ - φ , tiene la desventaja de hacer uso de dos diferentes modelos para el cálculo del equilibrio de fases, uno que calcula el coeficiente de actividad, y el otro que calcula el coeficiente de fugacidad. El *enfoque φ - φ* , por su parte, necesita un único modelo para calcular ambos coeficientes de fugacidad. Además los modelos para el cálculo de γ , como lo son las ecuaciones de Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC, tienen las siguientes desventajas:

1. No expresan dependencia con presión, por lo que sólo son usadas para bajas presiones.

2. Necesitan por lo menos de dos parámetros para la mezcla binaria.
3. No permiten el cálculo de todas las propiedades termodinámicas, por lo cual la utilidad de estos modelos se restringe su utilización sólo para el cálculo del equilibrio de fases.

Por estas razones el enfoque φ - φ es más general. Los coeficientes de fugacidad se calculan a través de ecuaciones de estado (éstas poseen la dependencia con presión o volumen), *de aquí su relevancia en el cálculo del equilibrio de fases*. Además con frecuencia las ecuaciones de estado sólo necesitan un parámetro de interacción binaria para describir el equilibrio de fases en mezclas binarias, como es el caso de la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS).

Del enfoque φ - φ es posible obtener la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{V.9})$$

Donde K_i es conocida como razón de equilibrio. Para este sistema el número de grados de libertad es N_c . Para una sustancia pura la ecuación (V.9) se reduce a:

$$\varphi^L = \varphi^V \quad (\text{V.10})$$

Para una mezcla de N_c componentes en ELV, los problemas que pueden ser resueltos son conocidos como puntos de burbuja y de rocío. Hay cuatro tipos de problemas (Tabla V.1) donde en cada uno de ellos hay N_c incógnitas (presión o temperatura y N_c-1 fracciones mol) en N_c ecuaciones, ecuación (V.9), que son resueltas simultáneamente a través de procesos iterativos.

Tabla V.1. Problemas que pueden ser resueltos en el ELV multicomponente.

| Dado | Encontrar | Nombre del problema |
|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| $P, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$ | $T, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$ | Temperatura de burbuja, T_b |
| $T, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$ | $P, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$ | Presión de burbuja, P_b |
| $P, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$ | $T, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$ | Temperatura de rocío, T_r |
| $T, y_1, y_2, \dots, y_{N_c-1}$ | $P, x_1, x_2, \dots, x_{N_c-1}$ | Presión de rocío, P_r |

Dado que la suma de las fracciones mol en cada fase es igual a 1, las funciones objetivo para resolver los puntos de burbuja y de rocío, respectivamente, son:

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i = 1 \quad (\text{V.11})$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (\text{V.12})$$

Los métodos de iteración (por ejemplo el Newton-Raphson), convergen más rápidamente para funciones objetivo lineales. Así que se reporta que K_i varía más linealmente con las variables

$1/P$ y $\exp(1/T)$ [30]. Para los cálculos de temperatura en el punto de burbuja, se define la siguiente función objetivo:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i\right) = 0 \quad (\text{V.13})$$

Esta ecuación tiene un comportamiento más lineal que la ecuación (V.11) que es función de la variable T . Similarmente, para la temperatura en el punto de rocío:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{y_i}{K_i}\right) = 0 \quad (\text{V.14})$$

Para los cálculos de presión en los puntos de burbuja y rocío, respectivamente, las formas apropiadas son:

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i - 1 = 0 \quad (\text{V.15})$$

$$G(P) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0 \quad (\text{V.16})$$

V.2. Cálculo de φ con la CTS

Es posible demostrar que la expresión para el cálculo de la fugacidad o el coeficiente de fugacidad con una ecuación de estado explícita en presión (como es el caso de la Cúbica de Dos Estados, CTS) se obtiene de la siguiente relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \quad (\text{V.17})$$

La ecuación (V.17) relaciona los cambios del potencial químico debido a cambios de volumen con los cambios de presión con la cantidad de materia. El resultado final se obtendrá a través del uso de las ecuaciones (V.2), (V.17) y el factor de compresibilidad (Z), para obtener:

$$\ln \varphi_i = \ln\left(\frac{f_i}{y_i P}\right) = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \right] dV - \ln Z \quad (\text{V.18})$$

La ecuación (V.18) calcula la fugacidad del componente i en una mezcla en función de las variables independientes V y T .

Aplicando la nueva ecuación de estado en el enfoque CTS- q , ecuación (IV.1), a la ecuación (V.18) se puede obtener:

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z - B_m) + \frac{\bar{B}_i}{B_m} \left[\frac{B_m}{Z - B_m} - \frac{A_m}{Z + B_m} \right] + \frac{A_m}{B_m} \left[1 + \frac{\bar{A}_i}{A_m} - \frac{\bar{B}_i}{B_m} \right] \ln \frac{Z}{Z - B_m} + \ln \frac{Z}{Z - C_i} - \sum_k \frac{x_k C_{ki}}{Z + C_k} \quad (\text{V.19})$$

Y si se aplica el enfoque *CTS-T1F*, ecuación (IV.2), a la ecuación (V.18) se obtiene:

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z - B_m) + \frac{\bar{B}_i}{B_m} \left[\frac{B_m}{Z - B_m} - \frac{A_m}{Z + B_m} \right] + \frac{A_m}{B_m} \left[1 + \frac{\bar{A}_i}{A_m} - \frac{\bar{B}_i}{B_m} \right] \ln \frac{Z}{Z - B_m} + \ln \frac{Z}{Z - C_m} - \frac{\bar{C}_i}{Z - C_m} \quad (\text{V.20})$$

Donde:

$$\bar{A}_i = \left(\frac{\partial N a_m}{\partial N_i} \right) \frac{P}{(RT)^2} = \left[2 \sum_j x_j a_{ij} - a_m(\mathbf{x}, T) \right] \cdot \frac{P}{(RT)^2} \quad (\text{V.21a})$$

$$\bar{B}_i = \left(\frac{\partial N b_m}{\partial N_i} \right) \frac{P}{RT} = \left[2 \sum_j x_j b_{ij} - b_m(\mathbf{x}) \right] \cdot \frac{P}{RT} \quad (\text{V.21b})$$

$$C_{ki} = \frac{P v_{as_{ki}} f_{ki}}{RT} \quad (\text{V.21c}) \quad \bar{C}_i = \left(\frac{\partial N(vf)_m}{\partial N_i} \right) \frac{P}{RT} \quad (\text{V.21d})$$

A_m , B_m , y C_i fueron definidas en el Capítulo IV. Es importante notar que \bar{C}_i y C_{ki} tendrán estructuras diferentes dependiendo de la Regla de Mezclado (*RM*) que se utilice en cada una de ellas.

Para un componente puro en *ELV* (presión o temperatura de saturación) se puede demostrar que utilizando la ecuación (V.18) en la ecuación (V.10), se obtiene:

$$\int_{V_L}^{V_V} \frac{Z - 1}{V} dV + (Z_L - Z_V) + \ln \left(\frac{Z_V}{Z_L} \right) = 0 \quad (\text{V.22})$$

Aplicando la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) para un componente puro capaz de asociarse, se obtiene:

$$\ln \left(\frac{Z_V - B}{Z_L - B} \right) + \frac{A}{B} \ln \left[\frac{(Z_V + B)Z_L}{(Z_L + B)Z_V} \right] + \ln \left[\frac{(Z_V + C)Z_L}{(Z_L + C)Z_V} \right] + Z_L - Z_V = 0 \quad (\text{V.23})$$

El *Apéndice A* muestra sólo las ecuaciones necesarias para calcular el equilibrio líquido-vapor (*ELV*) para una mezcla binaria con asociaciones cruzadas con el mejor enfoque y Regla de Mezclado (se obtendrá en el Capítulo VI) para la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*). Se considera innecesario mostrar todas las posibilidades (21 para *CTS-q* y 28 para *CTS-T1F*) para cada ecuación ya que la mayoría serán descartadas y se recomendará una sola.

V.3. Datos experimentales de sistemas binarios con asociaciones cruzadas

En este trabajo se estudiarán los sistemas binarios: *Agua-Alcohol*, *Cloroformo-Alcohol* y *Alcohol-Alcohol*. Todos sistemas capaces de auto-asociarse y formar asociaciones cruzadas. En la Tabla V.3 se muestran los 34 sistemas binarios utilizados además de una guía rápida de la referencia (Parte-Paginas) de donde se tomaron los datos experimentales, todos del Dechema [31]. Esta referencia posee una vasta recopilación de datos experimentales isotérmicos e isobáricos de equilibrio líquido-vapor (*ELV*) para los sistemas mencionados anteriormente pero sólo los mostrados en la Tabla V.3 fueron utilizados. La razón y el procedimiento de selección serán explicados a detalle a continuación.


Si se desea que la comparación de datos experimentales con algún modelo sea lo más fiable posible es necesario que dichos datos también lo sean, de esta manera las conclusiones reflejarán con mayor veracidad las fortalezas y debilidades del modelo en estudio. Todas las técnicas de obtención de datos experimentales proporcionan diferentes errores y es difícil cuantificarlos rápidamente. Existe una forma de saber si un conjunto de datos experimentales es confiable a través de las pruebas de consistencia termodinámica [31]. El Dechema realiza dos pruebas de consistencia a cada conjunto de datos experimentales isotérmicos o isobáricos por sistema binario, a menos que se diga lo contrario. La razón principal por la cual el Dechema no realizó alguna prueba de consistencia es debido a la falta de las composiciones de burbuja (isotérmicas o isobáricas) en un conjunto de datos experimentales de *ELV*. Cada prueba de consistencia puede ser “aceptada”, “no aceptada” o “no se pudo determinar”, la Tabla V.1 muestra la simbología de calificación.

Por esta razón se buscó que cada conjunto de datos experimentales cumpliera las dos pruebas de consistencia termodinámica. Con esta premisa en mente, sólo se tomaron el conjunto de datos experimentales con la mayor prioridad, mostrada en la Tabla V.2. Se enfatizan las palabras “sólo” y “mayor prioridad” ya que sí existe, por lo menos, un conjunto de datos experimentales a una determinada *T* o *P* en alguna posición de prioridad ya que no se toman los datos experimentales a prioridades más bajas, si llegaran a existir. El nivel de prioridad es proporcional al grado de confiabilidad, es decir, a mayor prioridad se espera que sea mayor su representación global de la realidad.

Tabla V.1. Simbología de calificación para las pruebas de consistencia termodinámica.

| <i>Simbología</i> | <i>Calificación</i> |
|-------------------|-----------------------|
| + | Aceptada |
| – | No aceptada |
| <i>o</i> | No se pudo determinar |

Tabla V.2. Prioridad por conjunto de datos experimentales.

| Prioridad | Simbología | Descripción |
|--|----------------|---|
| mayor  | "++" | Cumple las dos pruebas de consistencia. |
| | "+o" "o +" | Cumple una prueba de consistencia y la otra no se pudo determinar. |
| | "+ -" "- +" | Cumple al menos una prueba de consistencia y <i>el comportamiento cualitativo de los datos experimentales es regular.</i> |
| | "oo" | No se pudo determinar ninguna prueba pero <i>el comportamiento cualitativo de los datos experimentales es regular.</i> |
| menor | | |

La mayoría de conjuntos de datos experimentales utilizados tienen prioridades altas, sólo en algunos sistemas Alcohol-Alcohol la prioridad es baja. Es importante decir que los conjuntos de datos experimentales con las dos pruebas de consistencia no aceptadas o una no aceptada y la otra sin determinación fueron desechados, es decir, las siguientes combinaciones (siguiendo la nomenclatura de las Tablas V.1 y V.2): "– –", "o –" y "–o". Con respecto a esto último hay sólo tres excepciones ya que se ocuparon conjuntos de datos experimentales "–o" para tres sistemas binarios al no existir otros con mayor confiabilidad los cuales están señalizados la Tabla V.3.

En la Tabla V.2 dentro de las prioridades más bajas dice: "*el comportamiento cualitativo de los datos experimentales es regular*", esto quiere decir que los datos experimentales tienen una tendencia razonable. Es verdad que la naturaleza es caprichosa pero usando el sentido común es posible saber cuándo algún juego de datos experimentales tiene altas probabilidades de no reflejar la realidad. Con este mismo argumento algunos datos experimentales de algunos conjuntos a temperatura o presión dada fueron eliminados por salirse de la tendencia. También los datos experimentales que de acuerdo a cálculos hechos por el Dechema están en un (ELLV) (inmiscibilidad en la fase líquida) fueron descartados ya que el equilibrio líquido-líquido (ELL) será motivo de futuras trabajos. Un último criterio fue comparar los datos de presión o temperatura de saturación para cada componente puro con los publicados en el DIPPR [32] y si la diferencia porcentual era mayor del 1.5% se descartaba ese dato (este límite obedece a que la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados para este tipo de sistemas predice en promedio errores menores al 1.0% [25]). Quizá estos últimos detalles parezcan irrelevantes sin embargo un objetivo en este trabajo es presentar una base confiable de datos experimentales de ELV.

Finalmente, después de la descripción del criterio de selección de los datos experimentales, en la Tabla V.3 se muestran los sistemas binarios junto a sus conjuntos de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor utilizados.

Tabla V.3. Datos experimentales para cada uno de los sistemas binarios utilizados.

| Sistema binario | | Datos experimentales | | Referencia rápida en el Dechema[31], Volumen I | |
|-----------------|------------|--|---|--|---|
| (1) | (2) | Isotérmicos (°C) | Isobáricos (mmHg) | Parte | Páginas |
| Agua | Metanol | 24.99, 25, 35, 39.9, 49.76, 50, 60, 65, 100 | 60, 100, 200, 300, 350, 500, 740,760, 2280, 3087, 3206, 3800 | 1 | 39, 41, 42, 47-62, 64-66, 68-69, 71-76 |
| | | | | 1a | 46, 47, 49, 50, 53, 55, 56, 58, 59 |
| | | | | 1b | 29 |
| | Etanol | 10, 15, 20, 24.99, 25, 30, 35, 40, 50, 54.81, 55, 70, 74.79, 75, 84.9, 90, 90.1, 108.2, 120, 130.3 | 50, 100, 250, 380, 495, 500, 705, 706, 735.56, 740, 745, 755, 760, 2156, 2500.9, 2585,5001.81 | 1 | 153, 154, 157-159, 162, 165-174, 177- 179, 181-189, 195, 196 |
| | | | | 1a | 118, 123, 125, 126, 129-133, 136, 137, 139, 141, 142, 146 |
| | | | | 1b | 86, 87, 91-93, 98-101, 107, 108, 110, 111 |
| | 1-Propanol | 30, 45, 49.92, 60, 65.94, 79.8, 90 | 200, 400, 600, 745, 758, 760 | 1 | 287, 296-304, 309-311 |
| | | | | 1a | 238 |
| | 1-Butanol | 35, 50, 60, 70, 130 | 685, 700, 760, 767, 1485, 3690 | 1 | 406, 409, 411, 412 |
| | | | | 1a | 329, 330, 331, 333-335 |
| | | | | 1b | 247, 248, 250 |
| | 1-Pentanol | (-) | 760 | 1b | 309, 310 |
| | 1-Hexanol | 21, 40 | 760 | 1a | 422, 426 |
| 1b | | | | 343 | |
| 1-Octanol | (-) | 760 | 1b | 351 | |
| Cloroformo | Metanol | 25, 35, 40, 49.3, 50, 55 | 400, 500, 600, 746.2, 760 | 2a | 17-22 |
| | | | | 2c | 20, 21, 24 |
| | | | | 2e | 10-12, 15 |
| | Etanol | 35, 45, 50, 55, 60 | 760 | 2a | 284-287, 290-292 |
| | | | | 2c | 280, 281 |
| | | | | 2e | 219 |
| | 1-Propanol | 55 | (-) | 2e | 414 |
| | 1-Butanol | (-) | 760 | 2b | 136 |

(-): Datos experimentales no disponibles o con prioridades fuera de la Tabla V.2.

Tabla V.3. Datos experimentales para cada uno de los sistemas binarios utilizados.(continuación)

| Sistema binario | | Datos experimentales | | Referencia rápida en el Dechema[31], Volumen I | |
|-----------------|------------------------|--|---------------------------|--|-------------------|
| (1) | (2) | isotérmico | isobárico | Parte | Páginas |
| Metanol | Etanol | 10, 20, 25, 30, 40, 50, 100, 120 | 760, 762.6, 2280, 3800 | 2a | 50, 52-54, 56 |
| | | | | 2c | 54, 55, 57-59 |
| | | | | 2e | 47-49 |
| | 1-Propanol | 10, 20, 30, 60.02 | 760 | 2a | 117-119 |
| | | | | 2c | 92, 94 |
| | 1-Butanol | 25, 40 | 760 | 2c | 127 |
| | | | | 2e | 114, 115 |
| 1-Pentanol | 40 | (-) | 2e | 133 | |
| 1-Hexanol | (-) | 400, 759.51 | 2e | 172, 173 | |
| 1-Decanol | 20, 25, 30, 35, 40, 50 | (-) | 2e | 194-199 | |
| Etanol | 1-Propanol | 25, 40, 60, 80 | (-) | 2a | 338, 340 |
| | | | | 2e | 252, 253 |
| | 1-Butanol | 40, 50, 70, 90, 110 | 760 | 2e | 300-303, 305, 306 |
| | 1-Pentanol | 40, 75 | (-) | 2e | 324, 325 |
| | 1-Hexanol | (-) | 400, 763.91 | 2e | 351, 352 |
| 1-Decanol | 20, 25, 30, 35, 40, 50 | (-) | 2e | 402-407 | |
| 1-Propanol | 1-Butanol | 40 | 400, 760, 764.26 | 2a | 539 |
| | | | | 2e | 456-458 |
| | 1-Pentanol | (-) | 400, 755.17 | 2e | 470, 471 |
| | 1-Hexanol | (-) | 400, 764.93 | 2e | 489, 490 |
| | 1-Decanol | 20, 25, 30, 35, 40, 50 | (-) | 2c | 578-582 |
| 2e | | | | 508 | |

(-): Datos experimentales no disponibles o con prioridades fuera de la Tabla V.2.

Tabla V.3. Datos experimentales para cada uno de los sistemas binarios utilizados.(continuación)

| <i>Sistema binario</i> | | <i>Datos experimentales</i> | | <i>Referencia rápida en el Dechema[31], Volumen I</i> | |
|------------------------|----------------|-----------------------------|------------------|---|-----------------|
| <i>(1)</i> | <i>(2)</i> | <i>isotérmico</i> | <i>isobárico</i> | <i>Parte</i> | <i>Páginas</i> |
| 1-Butanol | 1-Pentanol | 40 | (-) | 2f | 162 |
| | 1-Hexanol | (-) | 400, 754.02 | 2f | 187-188 |
| 1-Pentanol | 1-Hexanol (*) | (-) | 20, 50 | 2b | 339, 340 |
| 1-Hexanol | 1-Heptanol (*) | (-) | 180 | 2b | 425 |
| | 1-Octanol | (-) | 30, 50, 100 | 2b 2d | 427, 428 552 |
| 1-Octanol | 1-Nonanol (*) | (-) | 100 | 2b | 459 |
| 1-Nonanol | 1-Decanol | (-) | 10, 50 | 2b | 464, 465 |
| 1-Decanol | 1-Dodecanol | (-) | 100 | 2b | 469 |

(-): Datos experimentales no disponibles o con prioridades fuera de la Tabla V.2.

(*): Sistema binario con las pruebas de consistencia “-o”.

VI. Resultados y análisis

VI.1. CTS/Componente auto-asociado

En la Tabla VI.1 se muestran los 5 parámetros (5P) de la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State, CTS) para el agua, cloroformo y la serie de los nAlcoholes hasta el 1-Dodecanol incluyendo al 1-Hexadecanol. En la Tabla VI.2 se muestran los 4 parámetros (4P), con el mismo valor de energía de asociación ($E_{as}/R = -2600K$, la razón de este valor se explica en el Capítulo IV) para los mismos nAlcoholes mencionados anteriormente. Para el agua y el cloroformo no es posible usar el enfoque de 4P debido a que son especies con estructura diferente a los nAlcoholes y por lo tanto no se puede hacer la misma suposición de un mismo valor de energía de asociación.

Ambos enfoques (5P y 4P) presentan bajos Porcientos de Desviaciones Absolutas Promedio (Average Absolute Deviation Percent, %AAD) en presión de saturación (P^s) y densidad molar del líquido saturado (ρ^s) para todas las especies estudiadas. Por ejemplo, para los nAlcoholes con 5P los valores de %AAD P^s y ρ^s en promedio son 0.14% y 0.43%, respectivamente, y para 4P en promedio 0.31% y 0.45%, respectivamente. El 1-Hexadecanol es la especie que presenta las desviaciones más grandes alcanzando hasta un 1.14 para el %AAD ρ^s . La razón de este hecho se atribuye a la aparición del fenómeno de correlación de orientaciones moleculares que se hace presente de manera importante a medida que la cadena aumenta, provocando mayores desviaciones. Finalmente, se observa que todas las desviaciones son muy pequeñas por lo que el modelo es adecuado para su implementación en Ingeniería Química.

Las Gráficas VI.1 a VI.5 muestran, para ambos enfoques (5P y 4P), los parámetros en función del número de carbonos en la serie de los nAlcoholes. De ellas se observa:

- Una clara tendencia de incremento en los parámetros de la parte no específica (a_o , b , c_1) al aumentar el tamaño molecular. Esto es congruente con el significado físico de dichos parámetros: b está relacionado al volumen molecular y, a_o y c_1 indican la magnitud de la fuerza intermolecular atractiva dispersiva.
- El volumen de asociación (v_{as}), para el enfoque 5P, decrece tendiendo a cero al aumentar el tamaño molecular. Esto tiene sentido sólo hasta alcoholes de cadena corta (alrededor C1 a C7) debido a que existe la posibilidad de que la capacidad de asociación se vea disminuida, sólo ligeramente, por la interacción de los átomos más cercanos al grupo OH. Este efecto reductor tendría que cesar a partir del C8 ya que los átomos más alejados no deberían afectar. Por esta razón a partir del C8 se esperaría un valor asintótico para v_{as} . En cambio para el enfoque 4P, congruentemente, v_{as} no cae a cero y se mantiene con un valor razonable para todos los nAlcoholes.
- La energía de asociación (E_{as}), en el enfoque 5P, permanece en un valor en promedio de $E_{as}/R = -2600K$ para los alcoholes C1 a C8 (esta es una de las razones por la cual se fija ese valor en el enfoque 4P). Esto tiene sentido físico ya

que todos los nAlcoholes poseen el mismo y único grupo OH el cual les da la característica de fluidos asociados. A partir del C8 la energía de asociación aumenta rápidamente lo cual no tiene sentido físico.

Como se discutió, la parte no específica es congruente con la realidad (comportamiento de los fluidos) en ambos enfoques. Para el enfoque 5P los parámetros de la parte específica (E_{as} y v_{as}) tienen sentido físico entre los alcoholes C1 a C7 estrictamente, ya que a partir del C8 al comportamiento no se le puede dar un sentido físico. No parece coherente que la energía de asociación aumente tanto a costa de una disminución sustancial del volumen de asociación. Este hecho es resultado directo del método numérico de parametrización utilizado en la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS) y al parecer inevitable tal como pasa en las ecuaciones de estado del tipo SAFT.

Por lo descrito, se recomienda ampliamente ocupar los 5P para nAlcoholes C1 a C7 (también para el Agua y el Cloroformo) y a partir del C8 utilizar el enfoque 4P que poseen un comportamiento más razonable con desviaciones también muy pequeñas.

Una prueba para constatar la capacidad predictiva de una ecuación de estado es la predicción del segundo coeficiente virial (B). En las Gráficas VI.6 a VI.9 se muestra una buena descripción cualitativa de los datos experimentales para el agua, metanol, etanol y 1-propanol con Porcentos de Desviación Absoluta Promedio (Average Absolute Deviation Percent, %AAD) igual a 15.22%, 10.58%, 7.98% y 13.06% (con 5P), respectivamente, a temperaturas bajas ($T_r = [0.55, 0.90]$). Si bien estas desviaciones no son muy buenas comparadas con las obtenidas con propiedades PVT si son aceptables tomando en cuenta que no fueron incluidos datos experimentales del segundo coeficiente virial (B) en la parametrización, es decir, son predicciones puras. También es importante decir que las ecuaciones de estado cúbicas modificadas para representar propiedades PVT de fluidos asociados no representan adecuadamente a B a pesar de introducir nuevos parámetros ajustables ni siquiera cualitativamente a diferencia de la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS).

Los resultados mostrados en esta primera sección se han publicado recientemente en la revista *Industrial and Engineering Chemistry Research* (ver referencia [25]) junto con el estudio del ELV de mezclas auto-asociadas, es decir, mezclas donde un sólo componente es capaz de asociarse (sistemas binarios Alcohol-Alcano). Para dichos sistemas binarios se obtuvieron excelentes representaciones de los datos experimentales con un sólo parámetro de interacción binaria (k_{12}) además sin la utilización de ninguna regla de mezclado para los parámetros de asociación cruzados ya que valen cero (para ese tipo de sistemas). En la siguiente sección se presentan los resultados y el análisis de mezclas con asociaciones cruzadas con el objetivo final de presentar “*el mejor enfoque y Regla de Mezclado para la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS)*”.

Tabla VI.1. Los 5 parámetros (5P) de la ecuación de estado CTS.

| Componente | a_o (Pa · m ⁶ · mol ⁻²) | $b \cdot 10^6$ (m ³ /mol) | c_1 (adim) | $-E_{as}/R$ (K) | $v_{as} \cdot 10^6$ (m ³ /mol) | %AAD P ^s | %AAD ρ ^s |
|---------------------|---|---|-----------------|--------------------|--|---------------------|---------------------|
| Agua | 0.3027 | 14.703 | 0.5628 | 2062.1 | 1.42168 | 0.24 | 0.52 |
| Cloroformo | 1.3561 | 66.731 | 0.7883 | 400.0 | 29.1250 | 0.25 | 0.51 |
| Metanol | 0.5105 | 31.776 | 0.5137 | 2404.6 | 0.69576 | 0.29 | 0.11 |
| Etanol | 0.8409 | 47.366 | 0.6332 | 2492.6 | 0.50298 | 0.22 | 0.11 |
| 1-Propanol | 1.2570 | 63.186 | 0.7775 | 2395.8 | 0.56148 | 0.08 | 0.13 |
| 1-Butanol | 1.7453 | 79.766 | 0.8815 | 2333.2 | 0.59445 | 0.08 | 0.25 |
| 1-Pentanol | 2.2799 | 96.642 | 0.8600 | 2519.6 | 0.44544 | 0.18 | 0.46 |
| 1-Hexanol | 2.8524 | 112.82 | 0.9381 | 2514.4 | 0.38856 | 0.09 | 0.35 |
| 1-Heptanol | 3.4929 | 132.92 | 0.9720 | 2608.1 | 0.37719 | 0.15 | 0.49 |
| 1-Octanol | 4.1422 | 151.42 | 1.0313 | 2663.8 | 0.33882 | 0.07 | 0.47 |
| 1-Nonanol | 4.8358 | 170.93 | 1.1135 | 2714.1 | 0.27168 | 0.06 | 0.47 |
| 1-Decanol | 5.4135 | 182.30 | 1.1734 | 2971.7 | 0.10422 | 0.11 | 0.44 |
| 1-Undecanol | 6.2909 | 209.03 | 1.2500 | 3116.6 | 0.07536 | 0.13 | 0.53 |
| 1-Dodecanol | 7.0467 | 227.85 | 1.2991 | 3462.9 | 0.02988 | 0.17 | 0.67 |
| 1-Hexadecanol | 10.023 | 295.47 | 1.4506 | 4463.3 | 0.00264 | 0.23 | 1.10 |
| <i>Promedio(*):</i> | | | | | | 0.14 | 0.43 |

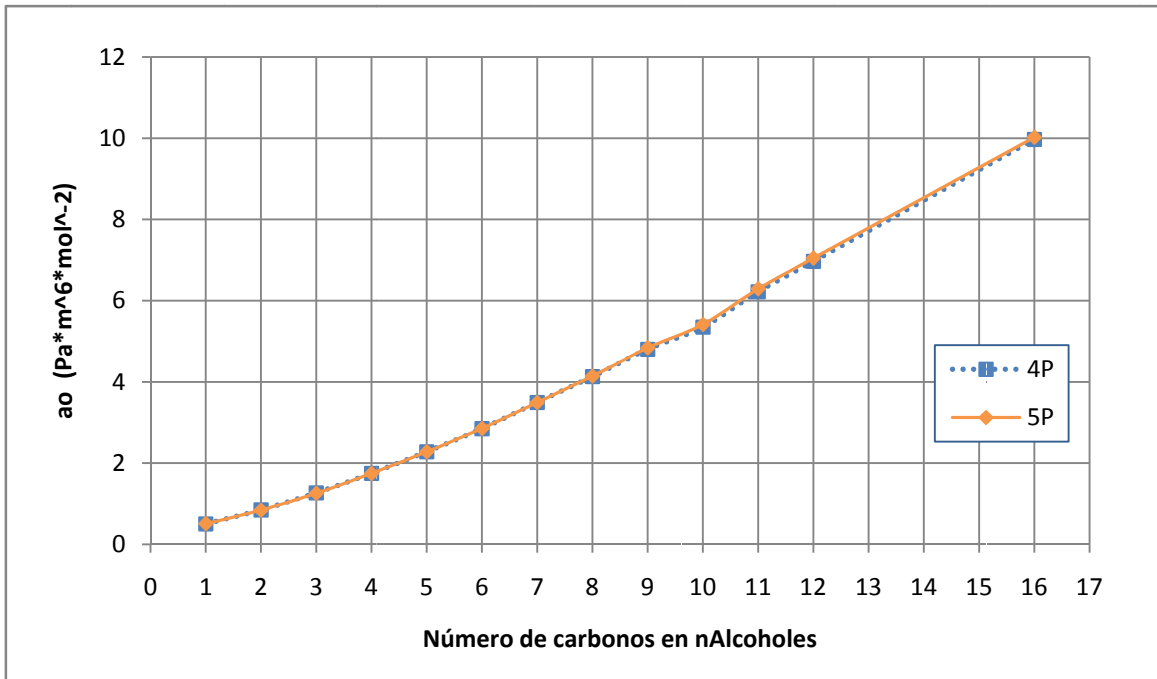
El rango de aplicabilidad de los parámetros es $T_r = [0.55, 0.90]$.

(*): El promedio es sólo sobre la serie de los nAlcoholes.

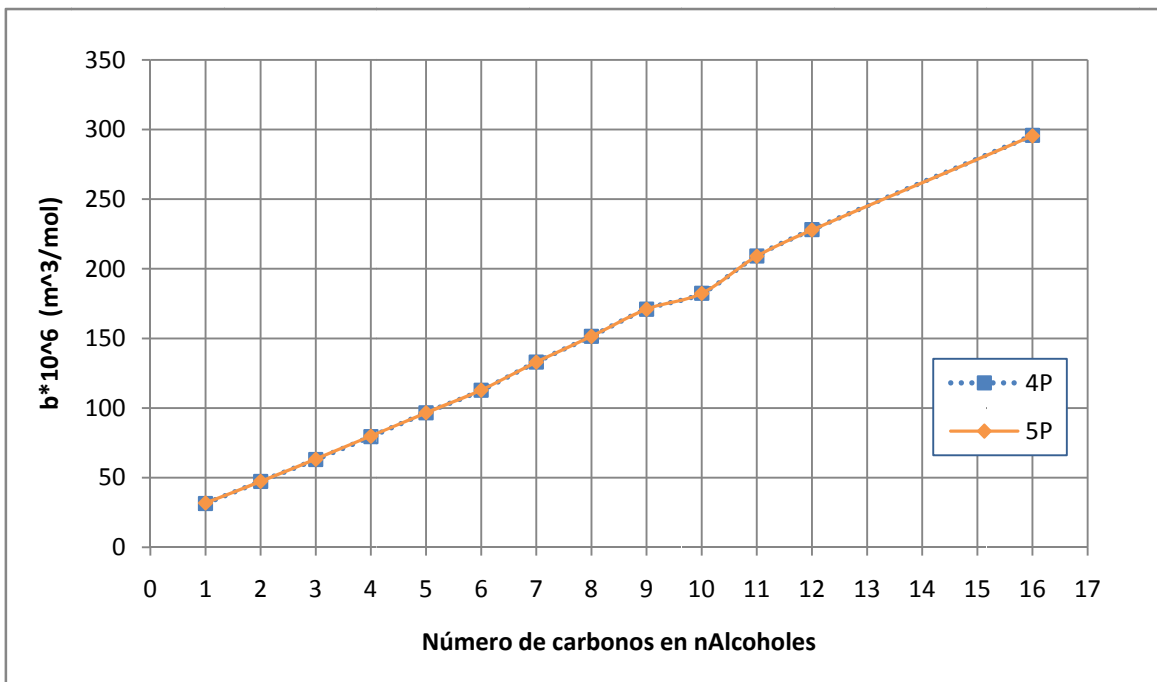
Tabla VI.2. Los 4 parámetros (4P) de la ecuación de estado CTS ($-E_{as}/R = 2600K$).

| Componente | a_o (Pa · m ⁶ · mol ⁻²) | $b \cdot 10^6$ (m ³ /mol) | c_1 (adim) | $-E_{as}/R$ (K) | $v_{as} \cdot 10^6$ (m ³ /mol) | %AAD P ^s | %AAD ρ ^s |
|------------------|---|---|-----------------|--------------------|--|---------------------|---------------------|
| Metanol | 0.5030 | 31.388 | 0.3817 | 2600 | 0.47622 | 0.44 | 0.15 |
| Etanol | 0.8465 | 47.249 | 0.5610 | 2600 | 0.39561 | 0.30 | 0.04 |
| 1-Propanol | 1.2667 | 62.951 | 0.6619 | 2600 | 0.37059 | 0.24 | 0.16 |
| 1-Butanol | 1.7478 | 79.407 | 0.7471 | 2600 | 0.38040 | 0.30 | 0.28 |
| 1-Pentanol | 2.2788 | 96.524 | 0.8198 | 2600 | 0.40020 | 0.26 | 0.45 |
| 1-Hexanol | 2.8479 | 112.70 | 0.8902 | 2600 | 0.36933 | 0.22 | 0.33 |
| 1-Heptanol | 3.4932 | 132.93 | 0.9770 | 2600 | 0.37755 | 0.13 | 0.49 |
| 1-Octanol | 4.1305 | 151.43 | 1.0536 | 2600 | 0.37296 | 0.18 | 0.49 |
| 1-Nonanol | 4.7997 | 170.92 | 1.1057 | 2600 | 0.42000 | 0.26 | 0.49 |
| 1-Decanol | 5.3478 | 182.36 | 1.1299 | 2600 | 0.43410 | 0.40 | 0.49 |
| 1-Undecanol | 6.2177 | 209.16 | 1.1985 | 2600 | 0.49386 | 0.38 | 0.58 |
| 1-Dodecanol | 6.9669 | 228.08 | 1.2402 | 2600 | 0.51966 | 0.44 | 0.74 |
| 1-Hexadecanol | 9.9682 | 295.78 | 1.4099 | 2600 | 0.45636 | 0.42 | 1.14 |
| <i>Promedio:</i> | | | | | | 0.31 | 0.45 |

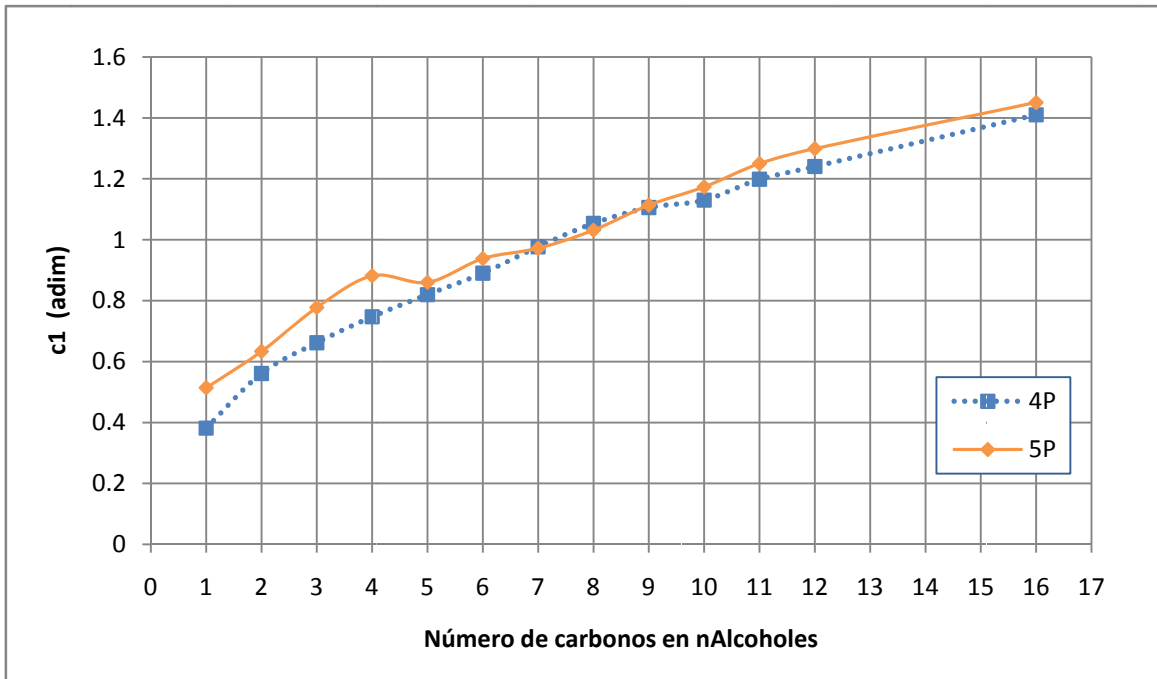
El rango de aplicabilidad de los parámetros es $T_r = [0.55, 0.90]$.



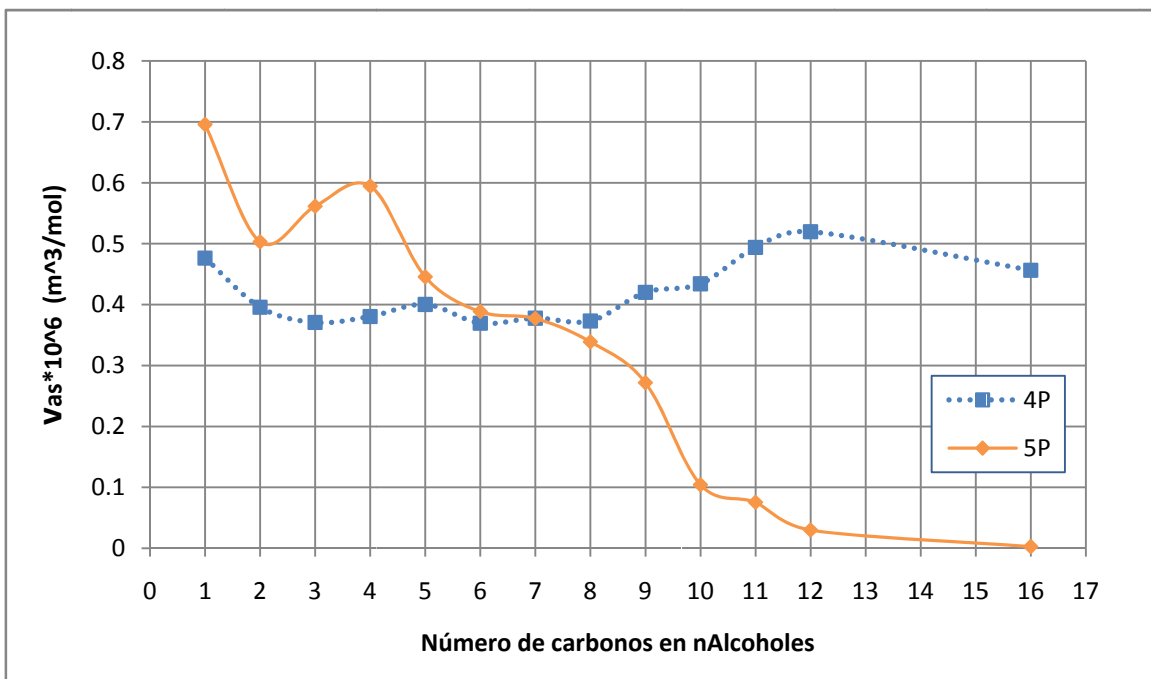
Gráfica VI.1. Tendencia del parámetro α_0 (enfoques 5P y 4P) en función del número de carbonos para los nAlcoholes.



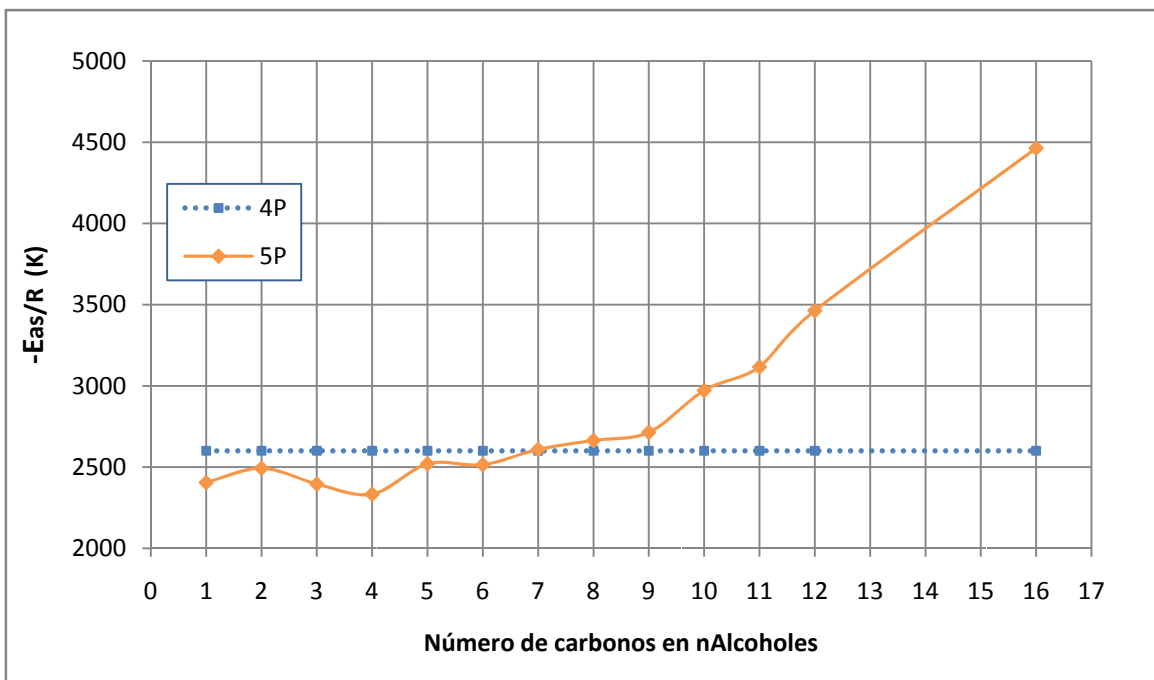
Gráfica VI.2. Tendencia del parámetro b (enfoques 5P y 4P) en función del número de carbonos para los nAlcoholes.



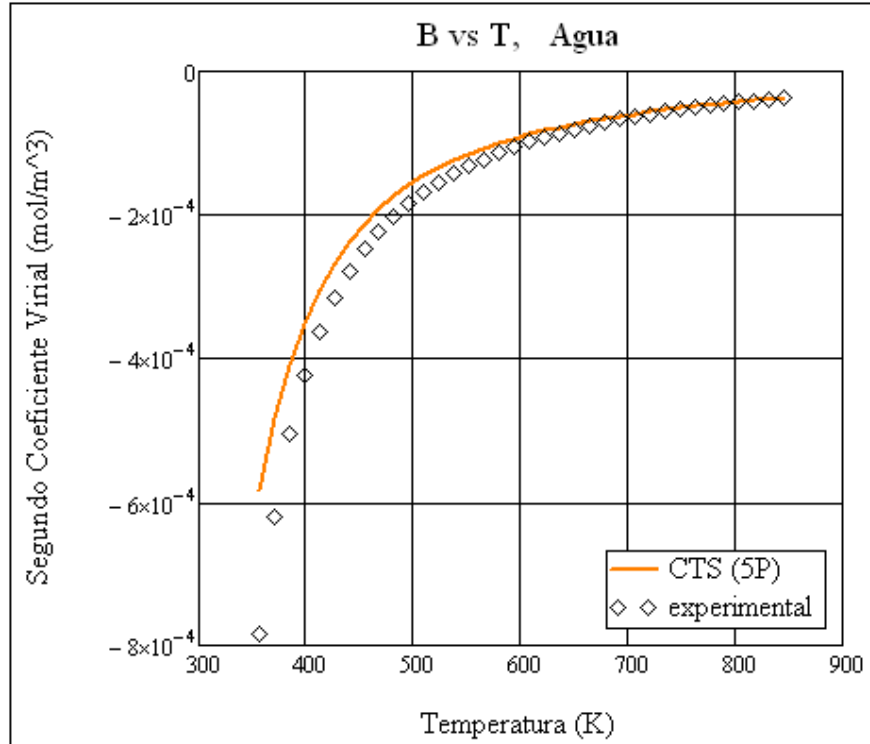
Gráfica VI.3. Tendencia del parámetro c_1 (enfoques 5P y 4P) en función del número de carbonos para los nAlcoholes.



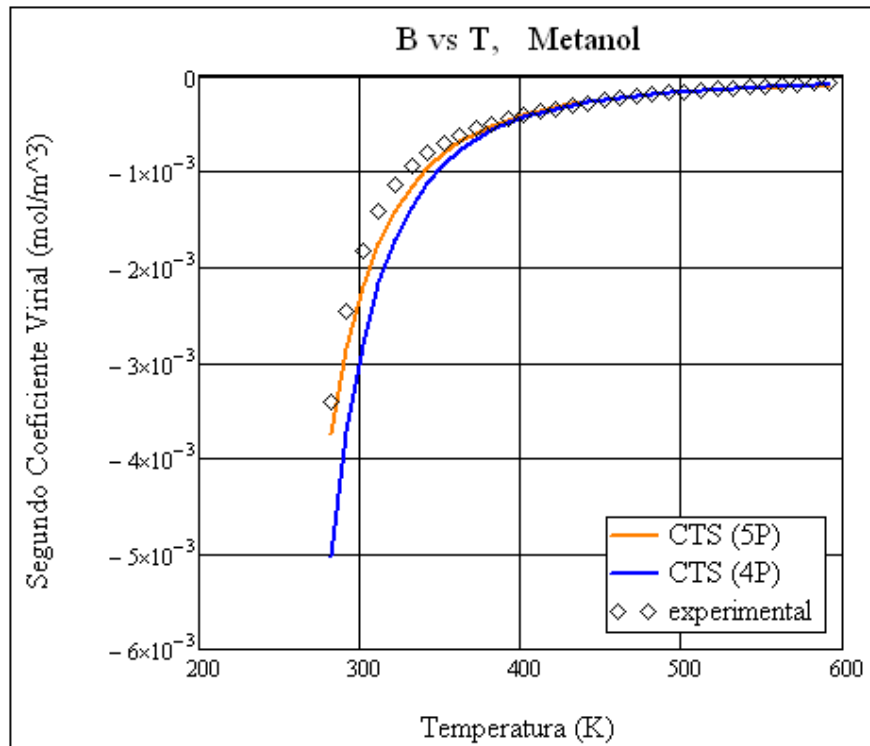
Gráfica VI.4. Tendencia del parámetro v_{as} (enfoques 5P y 4P) en función del número de carbonos para los nAlcoholes.



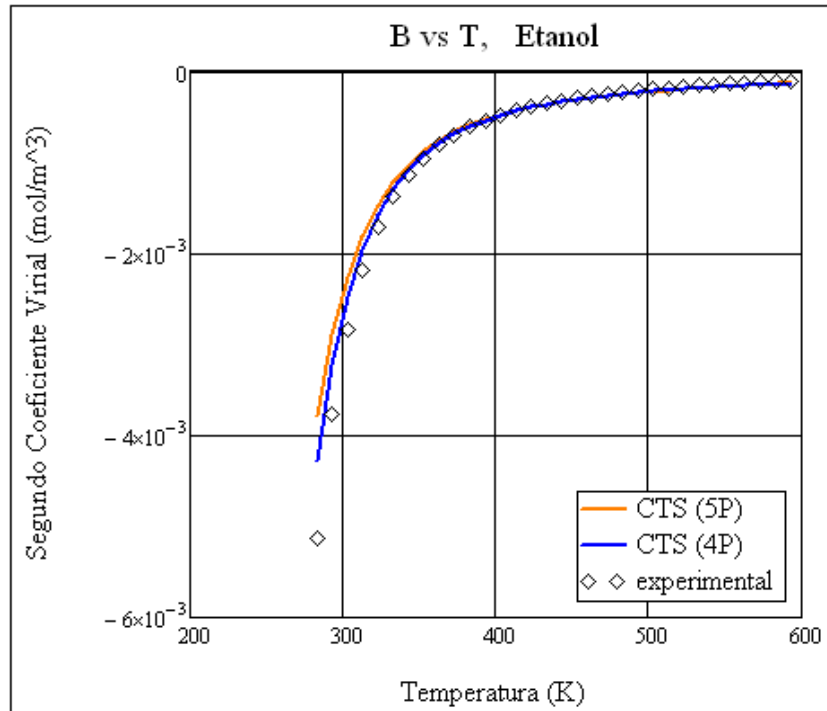
Gráfica VI.5. Tendencia del parámetro E_{as} (enfoques 5P y 4P) en función del número de carbonos para los nAlcoholes.



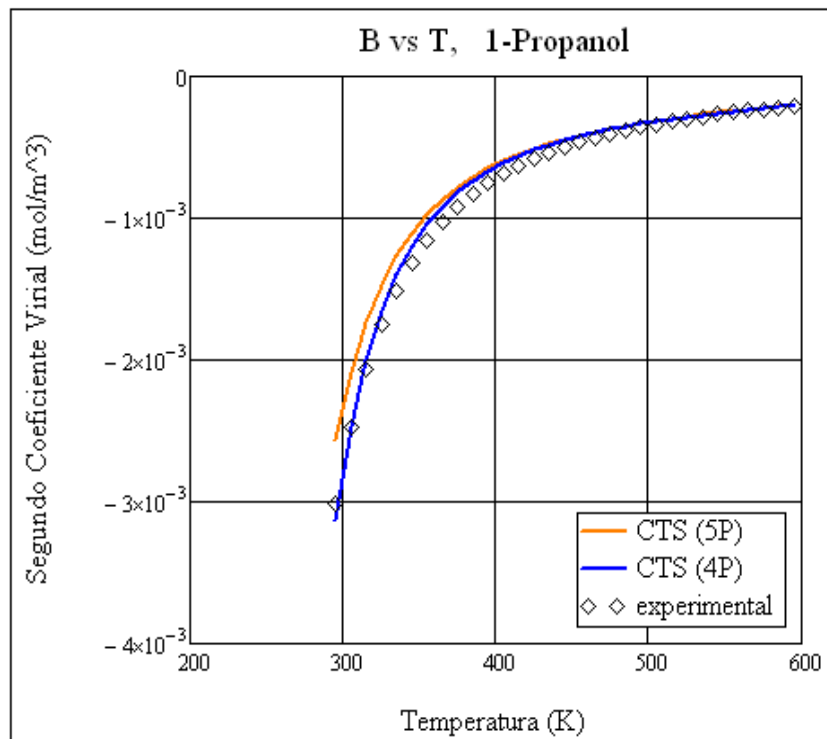
Gráfica VI.6. Predicción del segundo coeficiente virial del Agua utilizando la CTS (línea continua) y comparación con datos experimentales (rombos) del DIPPR [32].



Gráfica VI.7. Predicción del segundo coeficiente virial del Metanol utilizando la CTS (líneas continuas), 5P y 4P, y comparación con datos experimentales (rombos) del DIPPR [32].



Gráfica VI.8. Predicción del segundo coeficiente virial del Etanol utilizando la *CTS* (líneas continuas), 5P y 4P, y comparación con datos experimentales (rombos) del DIPPR [32].



Gráfica VI.9. Predicción del segundo coeficiente virial del 1-Propanol utilizando la *CTS* (líneas continuas), 5P y 4P, y comparación con datos experimentales (rombos) del DIPPR [32].

VI.2. CTS/Mezclas con asociaciones cruzadas

La ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State, *CTS*) ha sido formulada para describir mezclas con asociaciones cruzadas pero para cumplir este objetivo es necesario proponer una expresión para los parámetros de asociación cruzados. En el Capítulo IV se propusieron dos enfoques (*CTS-q* y *CTS-T1F*) y cada una con sus numerosas posibilidades de Reglas de Mezclado (*RM*). El siguiente procedimiento proporcionará una forma coherente de obtener el mejor enfoque y *RM*.

Existen dos parámetros de asociación cruzada (v_{asij} y E_{asij}), estudiarlos simultáneamente es una tarea muy difícil. Por esta razón, haciendo uso de los tres conjuntos de sistemas (Agua-Alcohol, Cloroformo-Alcohol y Alcohol-Alcohol) mostrados en la Tabla VI.9 en cálculos de *ELV* (Apéndice A), se diseñó la siguiente estrategia:

1º Sistema Agua-Alcohol. En primer lugar se seleccionó este tipo de sistema ya que para sus componentes las E_{as} son del mismo orden mientras que los v_{as} son bastante diferentes (usando los 5P). Se realizó el cálculo del *ELV* (utilizando un sólo parámetro de interacción binaria, k_{12}) para cada sistema binario con “todas” las posibles reglas de mezclado en ambos enfoques y los resultados fueron sistemáticos en cada mezcla. Un ejemplo representativo de este hecho se muestra en las Tabla VI.3 (*CTS-q*) y VI.4 (*CTS-T1F*), para el sistema Etanol–Agua, en donde se presentan los Porcientos de Desviación Absoluta Promedio (Average Absolute Deviation Percent, %AAD) de *P* en puntos de burbuja y k_{12} para varias *RM*. De dichas tablas se puede concluir:

1. El enfoque *CTS-T1F₂* con cualquier *RM* no representa bien el comportamiento de mezclas con asociaciones cruzadas. Para este tipo de enfoque sólo se presentan dos *RM* ya que las demás tienen resultados igualmente malos y en muchos casos no fue posible converger a un resultado razonable.
2. En los enfoques *CTS-q* y *CTS-T1F₁* las únicas reglas de mezclado que reproducen bien el comportamiento de las mezclas son las del tipo $v3fi$ con $i = 1,2,3,4$, es decir, sólo las reglas de mezclado que hacen uso para v_{asij} igual al volumen más chico de la pareja (este hecho se explicó a fondo en el Capítulo IV). De hecho sólo este tipo de *RM* son capaces de describir la existencia del azeótropo típico en la mezcla Etanol–Agua.
3. No existe una diferencia sustancial entre los enfoques *CTS-q* y *CTS-T1F₁* usando las *RM* del tipo $v3fi$ con $i = 1,2,3,4$ (ni entre ellas) para este tipo de mezclas, ya que las E_{as} para los componentes de la mezcla son muy similares.

Una de las posibles razones del porqué los enfoques *CTS-q* y *CTS-T1F₁* hayan tenido éxito para esta clase de sistemas es debido a que son capaces de reproducir el segundo coeficiente virial cuadrático en composición y con ello garantizan por lo menos la buena representación de la fase vapor.

Analizando los tres puntos anteriores es fácil deducir cual será el siguiente paso, ahora se centrará la atención en las *RM* del tipo $v3fi$ para ambos enfoques de la *CTS*.

Tabla VI.3. Desempeño cualitativo y cuantitativo del enfoque *CTS-q* para describir el *ELV* de la mezcla binaria Etanol-Agua, representativa de los sistemas Agua - nAlcohol.

| <i>CTS-q</i> | | | |
|--------------|----------------|----------------|------------------------|
| <i>RM</i> | Cualitativo(*) | % <i>AAD_P</i> | <i>k</i> ₁₂ |
| <i>v3f2</i> | Sí | 2.255 | -0.18442 |
| <i>v3f1</i> | Sí | 2.532 | -0.21134 |
| <i>v3f4</i> | Sí | 2.535 | -0.21131 |
| <i>v3f3</i> | Sí | 2.580 | -0.21518 |
| <i>v1f3</i> | No | 5.603 | -0.14368 |
| <i>vf</i> | No | 5.699 | -0.13681 |
| <i>v1f1</i> | No | 5.806 | -0.13887 |
| <i>v1f4</i> | No | 5.812 | -0.13884 |
| <i>v2f3</i> | No | 6.889 | -0.12368 |
| <i>v1f2</i> | No | 7.011 | -0.10503 |
| <i>v2f1</i> | No | 7.125 | -0.11863 |
| <i>v2f4</i> | No | 7.131 | -0.11860 |
| <i>v2f2</i> | No | 8.453 | -0.08298 |
| <i>v4f3</i> | No | 11.329 | -0.05797 |
| <i>v4f1</i> | No | 11.608 | -0.05214 |
| <i>v4f4</i> | No | 11.615 | -0.05211 |
| <i>v4f2</i> | No | 13.019 | -0.01036 |

(*): Descripción del azeótropo típico en este sistema.

Tabla VI.4. Desempeño cualitativo y cuantitativo del enfoque *CTS-q* para describir el *ELV* de la mezcla binaria Etanol-Agua, representativa de los sistemas Agua - nAlcohol.

| <i>CTS-T1F</i> | | | |
|-----------------|----------------|----------------|------------------------|
| <i>RM</i> | Cualitativo(*) | % <i>AAD_P</i> | <i>k</i> ₁₂ |
| 1- <i>v3f3</i> | Sí | 2.284 | -0.21396 |
| 1- <i>v3f1</i> | Sí | 2.299 | -0.21022 |
| 1- <i>v3f4</i> | Sí | 2.303 | -0.21019 |
| 1- <i>v3f2</i> | Sí | 2.410 | -0.18377 |
| 2a- <i>v3f1</i> | No | 4.008 | -0.13576 |
| 1- <i>v1f3</i> | No | 5.573 | -0.14283 |
| 1- <i>vf</i> | No | 5.637 | -0.13574 |
| 1- <i>v1f1</i> | No | 5.753 | -0.13787 |
| 1- <i>v1f4</i> | No | 5.758 | -0.13784 |
| 1- <i>v1f2</i> | No | 6.696 | -0.10238 |
| 1- <i>v2f3</i> | No | 6.741 | -0.12208 |
| 1- <i>v2f1</i> | No | 6.940 | -0.11677 |
| 1- <i>v2f4</i> | No | 6.946 | -0.11673 |
| 1- <i>v2f2</i> | No | 7.927 | -0.07859 |
| 2a- <i>v2f1</i> | No | 10.412 | -0.07190 |
| 1- <i>v4f3</i> | No | 10.631 | -0.05083 |
| 1- <i>v4f1</i> | No | 10.847 | -0.04430 |
| 1- <i>v4f4</i> | No | 10.853 | -0.04426 |
| 1- <i>v4f2</i> | No | 11.707 | 0.00317 |
| 2b- <i>v2f3</i> | No | 24.776 | -0.37677 |
| 2b- <i>v3f3</i> | No | 38.079 | -0.61278 |

(*): Descripción del azeótropo típico en este sistema.

2º Sistema Cloroformo-Alcohol. Este tipo de sistema tiene la característica principal de que las E_{as} de los componentes puros son muy diferentes en orden de magnitud (utilizando 5P). Por esta razón será una excelente prueba para discernir que Regla de Mezclado (RM) del tipo $v3fi$ en ambos enfoques es el mejor.

Nuevamente, se realizó el cálculo del ELV (con un sólo k_{12}) para cada sistema binario con “todas” las posibles reglas de mezclado en ambos enfoques y los resultados fueron sistemáticos en cada mezcla y muy similares en comparación con el sistema Agua-Alcohol. Por esta razón en la Tabla VI.5 se presentan sólo los resultados de los enfoques $CTS-q$ y $CTS-T1F_1$ para las RM del tipo $v3fi$ para el sistema Cloroformo-Etanol. De dicha tabla se puede concluir:

4. El enfoque $CTS-T1F_1$ con cualquier RM , incluyendo las del tipo $v3fi$ (estas proporcionan algunas de las mejores desviaciones) no representa bien el comportamiento de las mezclas con asociaciones cruzadas, ni siquiera cualitativamente. Este tipo de sistema posee una especie con E_{as} tan pequeña (cloroformo) que se puede considerar este sistema binario como una mezcla simplemente auto-asociada y como se vio en el Capítulo IV este enfoque no expresa la misma expresión matemática que el enfoque $CTS-q$ para mezclas auto-asociadas, por lo que este mal desempeño era esperado. De hecho se hicieron cálculos con mezclas binarias Alcohol-Alcano con este enfoque y el mal desempeño se acentuó (estos cálculos no se muestran en este trabajo porque se considero más que suficiente lo mostrado para la argumentación).
5. Sólo el enfoque $CTS-q$ con las RM $v3f1$, $v3f3$ y $v3f4$ representan bien el comportamiento de las mezclas con asociaciones cruzadas. La razón por la cual la RM $v3f2$ tiene tan mal desempeño es debido a que calcula un parámetro f_{ij} y estrictamente del desarrollo del $TSAM-NVT$, no existe dicha variable. Algo similar debió haber pasado con la RM $v3f1$ pero no fue así porque matemáticamente es muy parecida a la $v3f4$.

Por estas últimas razones, el enfoque $CTS-q$ con las RM $v3f3$ y $v3f4$ son las únicas que representan de “forma general” a todas las mezclas con asociaciones cruzadas. El siguiente y último paso será verificar la generalidad del enfoque propuesto para finalmente aconsejar la mejor opción.

Tabla VI.5. Desempeño cualitativo y cuantitativo de los enfoques $CTS-q$ y $CTS-T1F_1$ para describir el ELV de la mezcla binaria Cloroformo–Etanol, representativa de los sistemas Cloroformo–nAlcohol.

| RM | $CTS-q$ | | $CTS-T1F_1$ | |
|--------|-------------------|----------|-------------------|----------|
| | %AAD _P | k_{12} | %AAD _P | k_{12} |
| $v3f4$ | 1.390 | -0.05171 | 7.700 | 0.04918 |
| $v3f1$ | 1.442 | -0.05730 | 8.238 | 0.04487 |
| $v3f3$ | 1.705 | -0.08234 | 10.640 | 0.02484 |
| $v3f2$ | 11.837 | 0.18421 | 14.576 | 0.20583 |

Describe el azeótropo típico en este sistema.

3º Sistema Alcohol-Alcohol. También para cada mezcla binaria de este tipo de sistema se realizó el cálculo del ELV (con un sólo k_{12}) con “todas” las posibles reglas de mezclado en ambos enfoques y los resultados fueron sistemáticos en cada mezcla. Para ser congruentes con las razones expuestas en los puntos 1 a 5, sólo las RM $v3f3$, $v3f4$ y $v3f$ (esta última RM hace uso de los 4P) en el enfoque $CTS-q$ serán mostradas en las Tablas VI.6 y VI.7 junto a sus desviaciones y k_{12} para los sistemas binarios Etanol–1-Propanol y Etanol–1-Decanol, representativas de la escena global en el sistema Alcohol-Alcohol. De dichos cálculos y tablas se puede observar:

6. Para sistemas en donde los componentes no sean de cadena larga (entre C1 y C7) las RM $v3f3$, $v3f4$ y $v3f$ (especialmente las dos primeras) representan muy bien el comportamiento de mezclas con asociaciones cruzadas. No existe una diferencia significativa entre $v3f3$ y $v3f4$ ya que las E_{as} de los componentes de esta mezcla son muy parecidos. Se recomendará el uso del promedio geométrico para calcular la E_{asij} (la $v3f3$) por motivos históricos, es decir, es el promedio que se usa generalmente para calcular las interacciones energéticas por pareja.
7. Para sistemas en donde uno o más componentes sean de cadena larga ($\geq C8$) la mejor RM es la $v3f$ que hace uso de 4P. Los 4P presentan una tendencia más razonable de los parámetros del componente puro por ello la predicción del ELV para este tipo de alcoholes es mejor cuando se usan 4P.

Tabla VI.6. Desempeño cuantitativo del enfoque $CTS-q$ con las mejores RM para describir el ELV , de la mezcla binaria Etanol–1-Propanol, representativa del sistema Alcohol–Alcohol (C1 a C7).

| $CTS-q$ | | |
|-----------|-------------------|----------|
| RM | %AAD _P | k_{12} |
| $v3f3$ | 1.8368 | 0.00300 |
| $v3f4$ | 1.8374 | 0.00324 |
| $v3f$ (*) | 1.9556 | 0.00720 |

(*): Utiliza los 4P de la CTS .

Tabla VI.7. Desempeño cuantitativo del enfoque *CTS-q* con las mejores *RM* para describir el *ELV* de la mezcla binaria Etanol–1-Decanol, representativa del sistema Alcohol–Alcohol ($\geq C8$).

| <i>CTS-q</i> | | |
|----------------|---------------|----------|
| <i>RM</i> | %AAD <i>P</i> | k_{12} |
| <i>v3f</i> (*) | 1.5698 | -0.03033 |
| <i>v3f4</i> | 11.1627 | -0.10468 |
| <i>v3f3</i> | 11.5063 | -0.10749 |

(*): Utiliza los 4P de la *CTS*.

Finalmente de las razones 1 a 7, expuestas anteriormente, “se recomienda usar el enfoque *CTS-q* ya que es el más general al ser capaz de incluir mezclas con auto-asociación y asociaciones cruzadas. La mejor Regla de Mezclado (*RM*) para este enfoque es la *v3f3* utilizando 5P. Sólo existe una excepción, se recomienda usar 4P (*v3f*) cuando en la mezcla con asociaciones cruzadas haya por lo menos un alcohol con 8 carbonos o más en la cadena”. En la tabla siguiente se muestra condensada la *RM* recomendada.

Tabla VI.8. Regla de mezclado recomendada para el enfoque *CTS-q* (mejor enfoque encontrado).

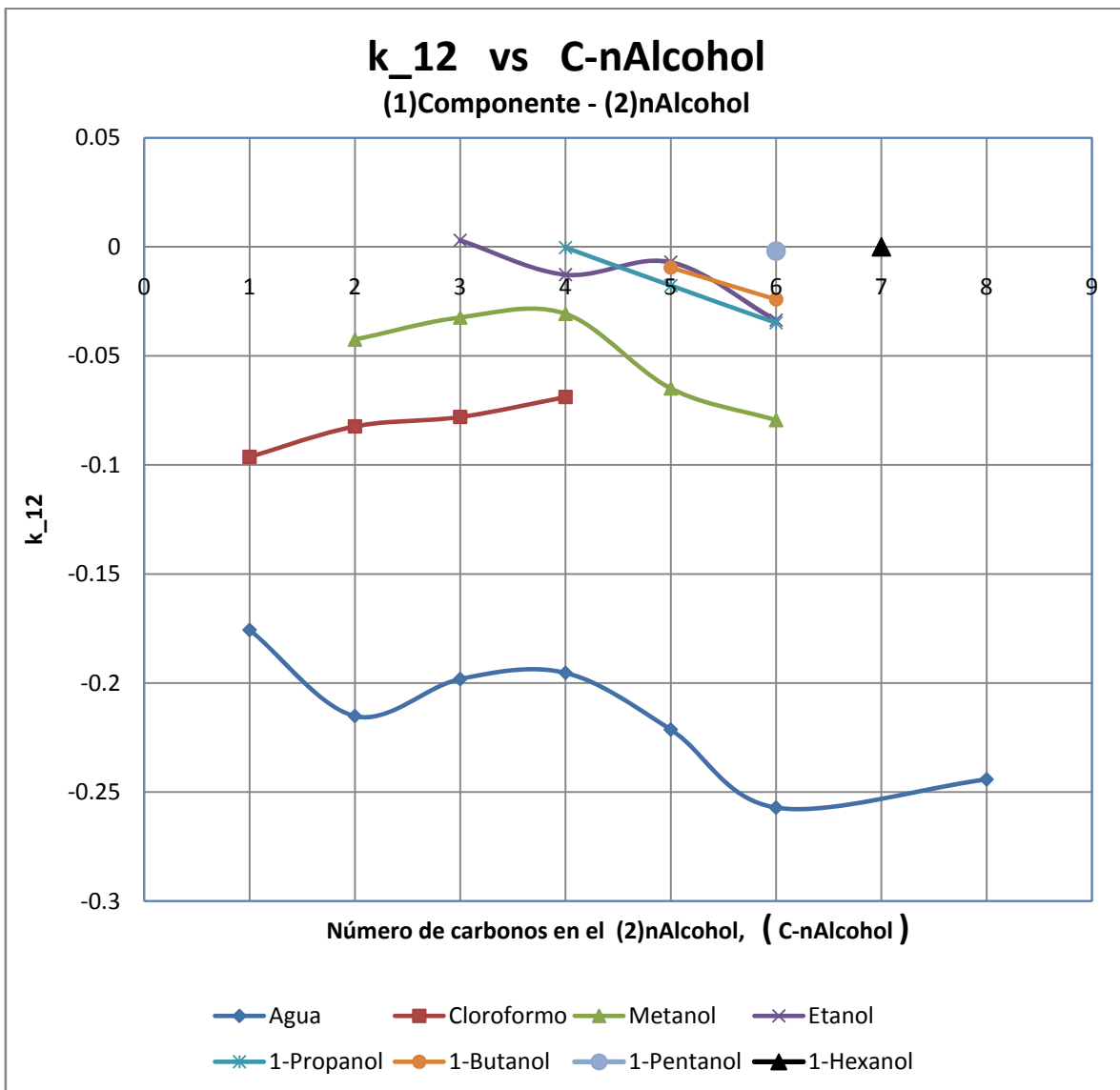
| <i>v3f3</i> (*) | |
|---------------------------------|--|
| <i>v3</i> | <i>f3</i> |
| v_{as} más chico de la pareja | Promedio geométrico de E_{asij} |
| $\{v_{as}\}_{min}$ | $e^{\frac{E_{asij}}{RT}} - 1,$ con $E_{asij} = \sqrt{E_{asii} E_{asjj}}$ |

(*): *v3f3* se convierte en *v3f* si se utilizan 4P en lugar de 5P.

En la Tabla VI.9 se muestran los 34 sistemas binarios estudiados con sus respectivos valores del parámetro de interacción binaria (k_{12}), los cálculos fueron hechos con la recomendación del párrafo anterior. Los valores en promedio de k_{12} son 2.3%, 8.1% y 21.5% para los sistemas Alcohol–Alcohol, Cloroformo–Alcohol y Agua–Alcohol, respectivamente. Estos resultados son coherentes con el significado físico de la k_{12} (*asimetría energética de pareja*) explicado ampliamente en el Capítulo II. Aunque todas pueden formar puentes de hidrogeno tienen diferente estructura molecular y tamaño que da como resultado interacciones intermoleculares atractivas, de forma global, diferentes. En la Gráfica VI. 10 se muestran las tendencias de la k_{12} a medida que el número de carbonos aumenta en la cadena del segundo componente en la mezcla binaria (alcohol) cuando el primer componente es constante (sólo para mezclas utilizando 5P). De ella se puede concluir:

- Alcohol–Alcohol. Esta mezcla posee los valores más cercanos a cero de k_{12} debido a que su naturaleza es muy parecida. Para mezclas donde el número de carbonos en las cadenas es similar, las k_{12} tienen valores cercanos a cero y a medida que la diferencia (asimetría) aumenta la k_{12} se hace más negativa.

- Cloroformo–Alcohol. Los valores de la k_{12} para esta mezcla son más grandes que para la mezcla anterior debido a que la asimetría entre los componentes de la mezcla es más grande. Existe una ligera tendencia a hacerse cero cuando el número de carbonos aumenta en la cadena del alcohol, esto no tiene una explicación razonable.
- Agua–Alcohol. Esta es la mezcla con los valores más negativos de k_{12} ya que la asimetría es la mayor debido especialmente al agua. A medida que el número de carbonos en la cadena del alcohol aumenta el valor de la k_{12} se hace más negativa y esto era esperado ya que la simetría aumenta.



Gráfica VI.10. Tendencia del parámetro de interacción binaria (k_{12}) en función del número de carbonos en la cadena del segundo componente de la mezcla binaria (nAlcohol). Los componentes de la mezcla usan 5P de la *CTS-q*.

En la Tabla VI.9 se muestran las desviaciones para cada sistema binario: los %AAD P , %AAD T , % Δy_1 ($T=cte$) y % Δy_1 ($P=cte$) utilizando el enfoque $CTS-q$ con la $RM\ v3f3(*)$ (ver Tabla VI.8). Es importante recordar que siempre y cuando existan datos experimentales isotérmicos, con ellos se calcularán las k_{12} (por esta misma razón existen dos % Δy_1) y los datos experimentales isobáricos se utilizarán para verificar la predicción. Si no existiesen datos experimentales isotérmicos entonces se tomarían los datos isobáricos para el cálculo de la k_{12} , pero en ningún caso ambos. Las desviaciones que se muestran son muy pequeñas para los promedios de %AAD P , %AAD T , % Δy_1 ($T=cte$) y % Δy_1 ($P=cte$) siendo iguales a 1.86, 0.99, 0.24 y 1.20, respectivamente. Sólo para el sistema binario Agua–1-Butanol el %AAD P alcanza el valor más grande de 3.67% pero aún así todas las desviaciones son muy aceptables para utilizar la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (CTS) en cálculos ingenieriles.

Es importante enfatizar que la CTS hace uso de un sólo parámetro de interacción binaria (k_{ij}) para describir asociaciones cruzadas por pareja, con muy buenos resultados, y se muestra superior al ser comparada con las Reglas de Mezclado utilizadas en ecuaciones de estado cúbicas ya que estas utilizan por lo menos dos parámetros de interacción binarios para obtener resultados satisfactorios. Por ejemplo una de las Reglas de Mezclado más ampliamente usadas en la industria fue propuesta en 1992 por Wong-Sandler [21] (con el modelo de Wilson para la energía de Gibbs en exceso) que hace uso de tres parámetros de interacción por pareja para obtener buenos resultados en fluidos asociados.

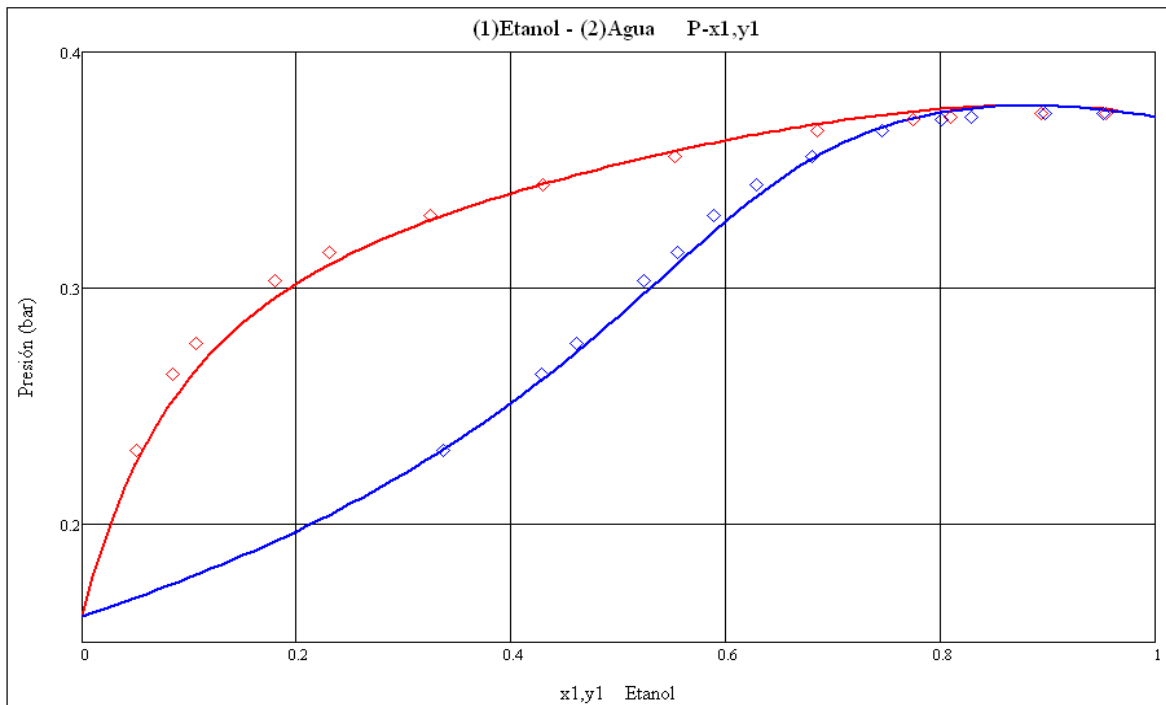
El comportamiento cualitativo mostrado por la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State, CTS) en todos los sistemas fue muy bueno ya que predijo los azeótropos y la inmiscibilidad en la fase líquida (en el ELV) en los sistemas en donde se reporta que existen. Finalmente, el Apéndice “B” es un compendio de todos los diagramas de fase, utilizando el enfoque $CTS-q$ con la Regla de Mezclado $v3f3(*)$, para los sistemas binarios estudiados comparados con datos experimentales. A manera de ejemplo en esta sección se presentan los diagramas de fases de cinco mezclas binarias, en las Gráficas VI.11 a VI.19: Agua–Etanol, Agua–1-Butanol, Cloroformo–Metanol, Etanol–1-Butanol y Etanol–1-Decanol. Las gráficas con terminación non son a $T = cte$ y las que tienen terminación par son a $P = cte$, estas últimas son predicciones puras de la ecuación de estado CTS .

Tabla VI.9. Sistemas binarios estudiados con la *EoS* Cubic Two-State con el enfoque *CTS-q* y la *RM v3f3* (5P).

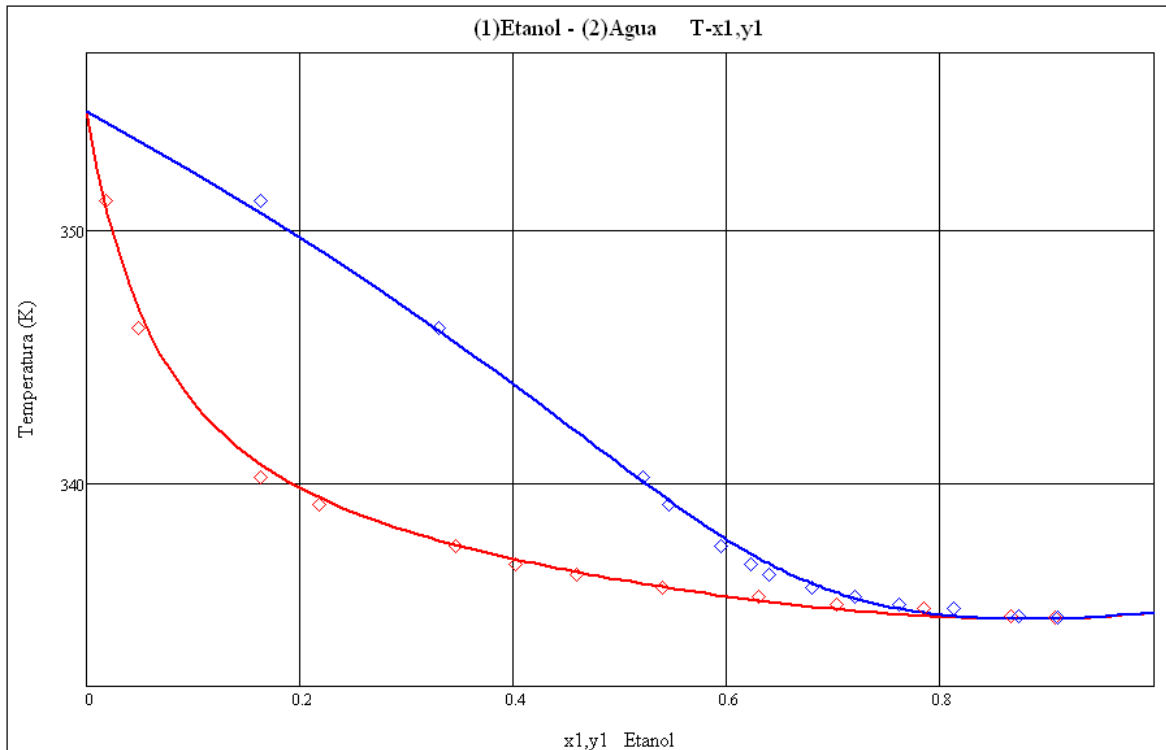
| <i>Mezcla binaria</i> | | k_{12} | %AAD <i>P</i> | %Δ y_1 (<i>T = cte</i>) | %AAD <i>T</i> | %Δ y_1 (<i>P = cte</i>) |
|-----------------------|-----------------|----------|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| (1) | (2) | | | | | |
| Agua | Metanol | -0.17570 | 2.772 | 1.004 | 0.257 | 1.522 |
| | Etanol | -0.21518 | 2.580 | 1.482 | 0.169 | 1.596 |
| | 1-Propanol | -0.19821 | 1.917 | 1.686 | 0.175 | 1.711 |
| | 1-Butanol | -0.19537 | 3.842 | 1.186 | 0.295 | 2.410 |
| | 1-Pentanol | -0.22140 | - | - | 0.237 | 1.708 |
| | 1-Hexanol | -0.25718 | 2.604 | 1.508 | 1.056 | 3.543 |
| | 1-Octanol | -0.24420 | - | - | - | 2.130 |
| Cloroformo | Metanol | -0.09631 | 1.192 | 1.355 | 0.136 | 1.481 |
| | Etanol | -0.08234 | 1.705 | 1.098 | 0.127 | 0.936 |
| | 1-Propanol | -0.07800 | 1.255 | 0.726 | - | - |
| | 1-Butanol | -0.06887 | - | - | 0.143 | 0.432 |
| Metanol | Etanol | -0.04252 | 1.152 | 0.477 | 0.105 | 0.402 |
| | 1-Propanol | -0.03238 | 1.477 | 0.431 | 0.061 | 0.507 |
| | 1-Butanol | -0.03072 | 1.501 | 0.274 | 0.243 | - |
| | 1-Pentanol | -0.06488 | 3.675 | - | - | - |
| | 1-Hexanol | -0.07943 | - | - | 0.312 | - |
| | 1-Decanol (*) | -0.04582 | 2.067 | - | - | - |
| Etanol | 1-Propanol | 0.00300 | 1.837 | 1.166 | - | - |
| | 1-Butanol | -0.01274 | 0.608 | 0.423 | 0.040 | 0.502 |
| | 1-Pentanol | -0.00699 | 2.638 | - | - | - |
| | 1-Hexanol | -0.03357 | - | - | 0.100 | - |
| | 1-Decanol (*) | -0.03033 | 1.570 | - | - | - |
| 1-Propanol | 1-Butanol | -0.00031 | 0.408 | - | 0.067 | 0.296 |
| | 1-Pentanol | -0.01776 | - | - | 0.040 | - |
| | 1-Hexanol | -0.03485 | - | - | 0.097 | - |
| | 1-Decanol (*) | -0.02310 | 1.424 | - | - | - |
| 1-Butanol | 1-Pentanol | -0.00949 | 1.031 | - | - | - |
| | 1-Hexanol | -0.02408 | - | - | 0.067 | - |
| 1-Pentanol | 1-Hexanol | -0.00193 | - | - | 0.306 | 1.030 |
| 1-Hexanol | 1-Heptanol | 0.00566 | - | - | 0.544 | 0.880 |
| | 1-Octanol (*) | -0.01133 | - | - | 0.067 | 0.522 |
| 1-Octanol | 1-Nonanol (*) | -0.00027 | - | - | 0.734 | 1.151 |
| 1-Nonanol | 1-Decanol (*) | -0.00250 | - | - | 0.380 | 0.376 |
| 1-Decanol | 1-Dodecanol (*) | -0.01870 | - | - | 0.240 | 0.837 |
| <i>Promedio:</i> | | | 1.863 | 0.986 | 0.240 | 1.199 |

(*): La mezcla binaria utiliza el enfoque con 4P (*RM v3f*)

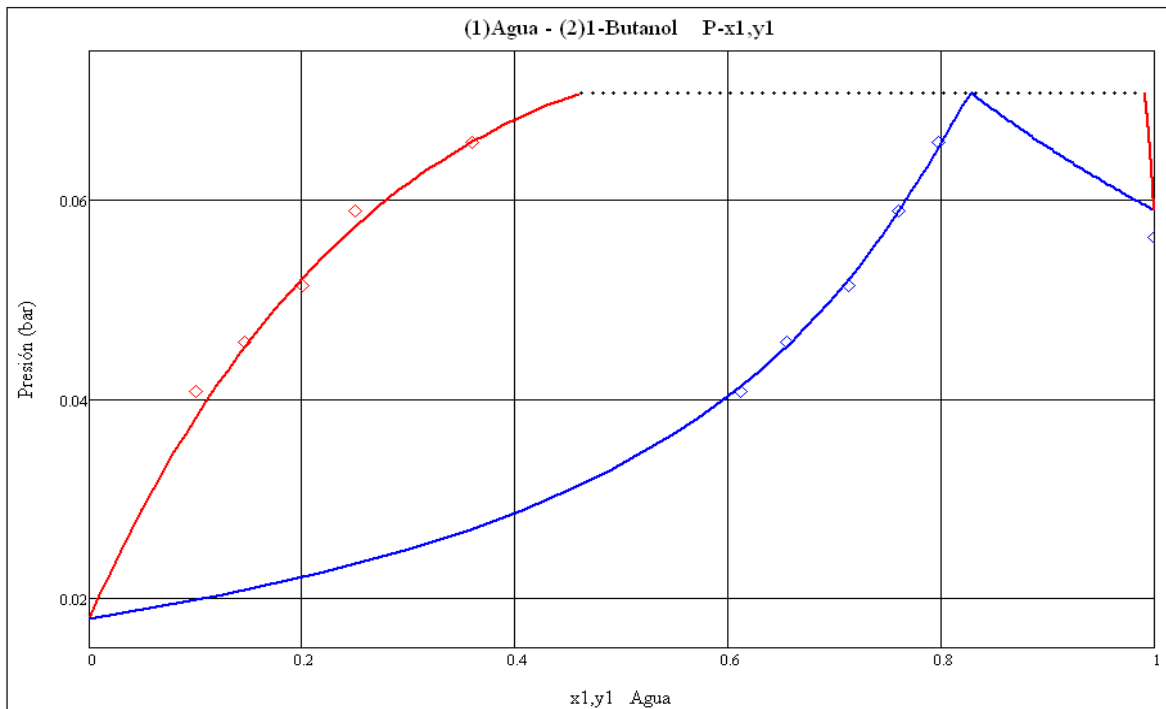
- : Datos experimentales no disponibles.



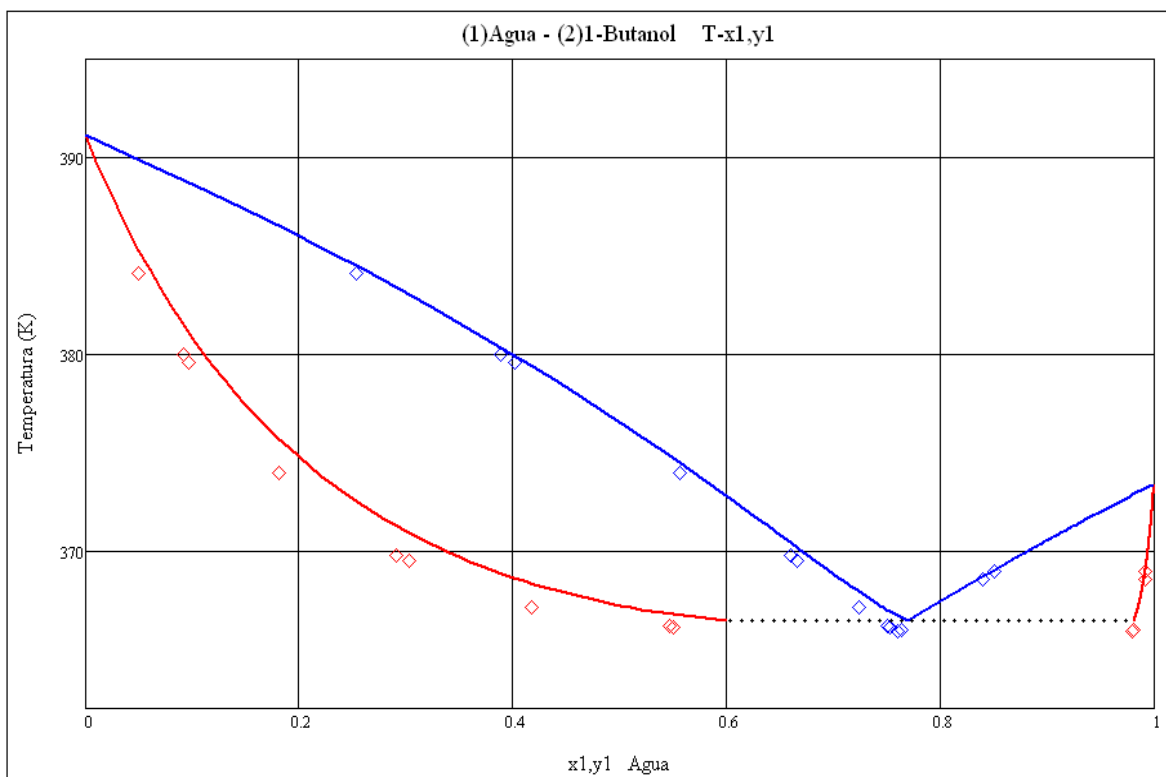
Gráfica VI.11. Diagrama $P-x, y$ ($T = 328.15K$) del sistema binario *Etanol-Agua*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31].



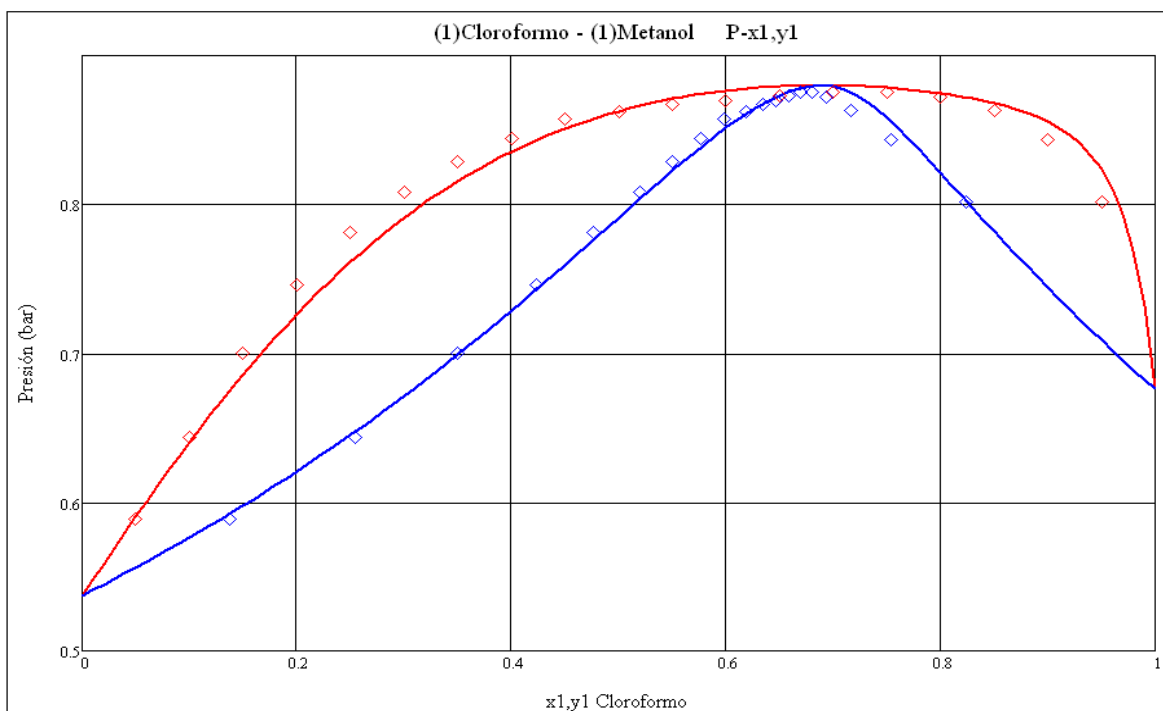
Gráfica VI.12. Diagrama $T-x, y$ ($P = 0.50662bar$) del sistema binario *Etanol-Agua*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31] (estos no fueron ocupados en el cálculo de la k_{12}).



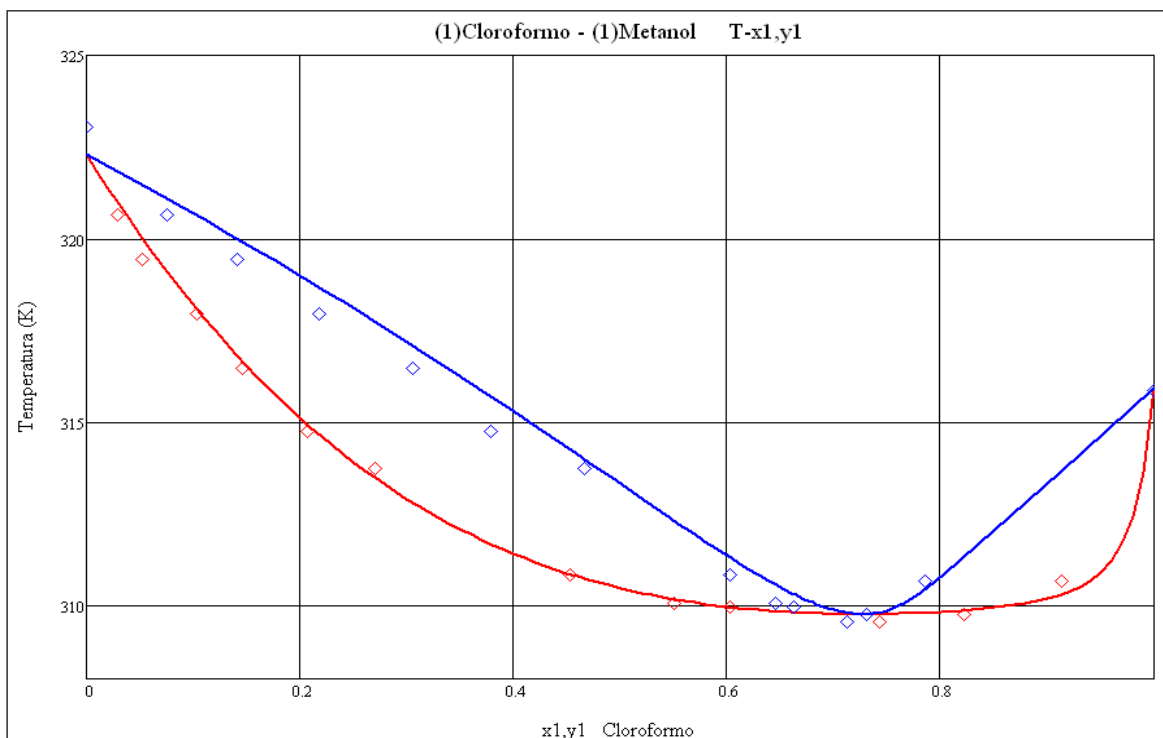
Gráfica VI.13. Diagrama $P-x, y$ ($T = 308.15K$) del sistema binario *Agua-1-Butanol*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31].



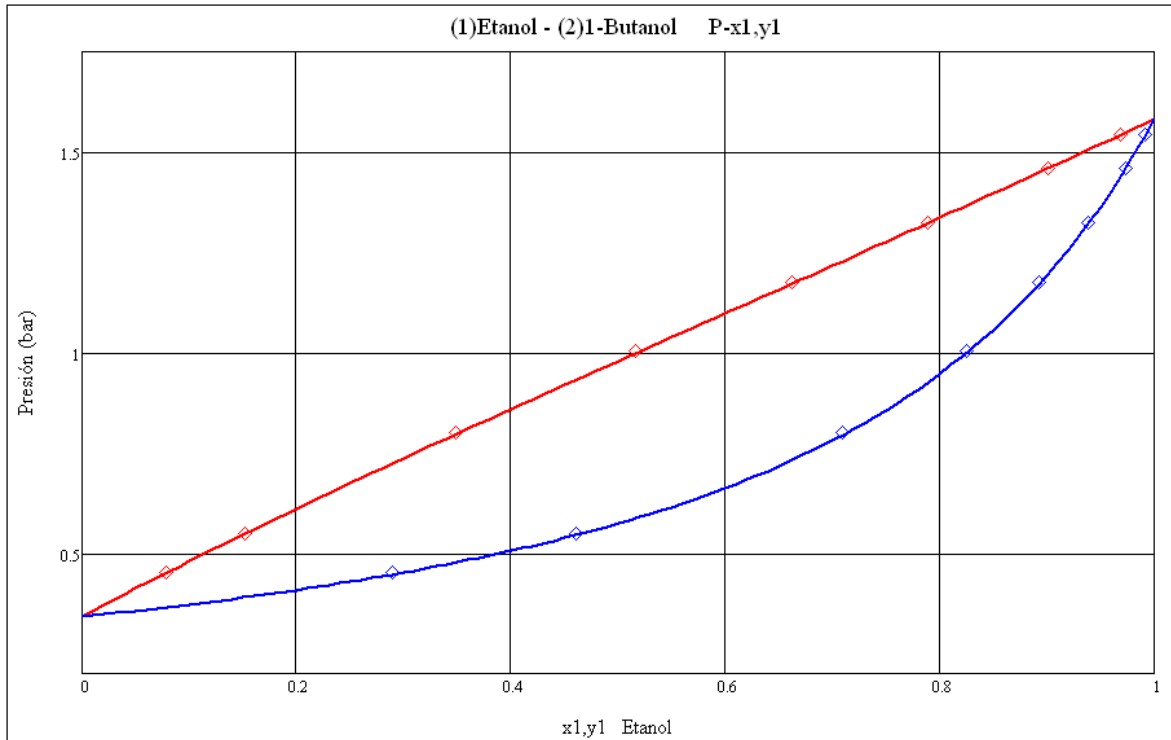
Gráfica VI.14. Diagrama $T-x, y$ ($P = 1.02258bar$) del sistema binario *Agua-1-Butanol*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31] (estos no fueron ocupados en el cálculo de la k_{12}).



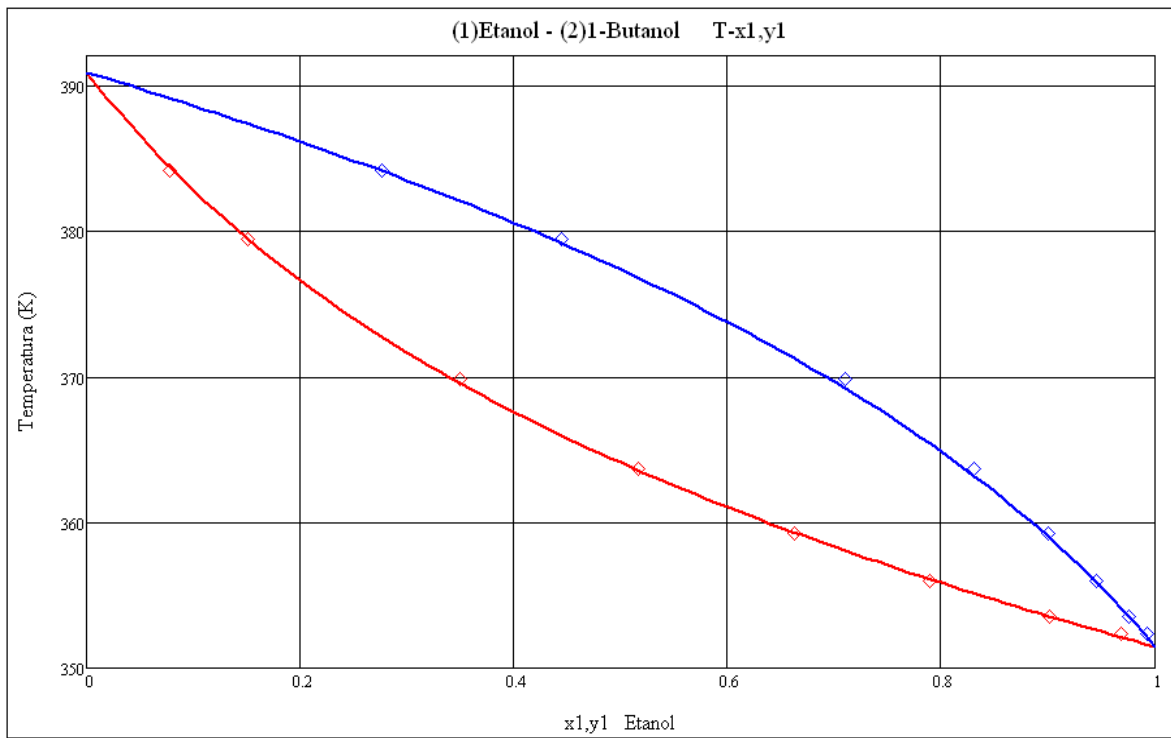
Gráfica VI.15. Diagrama $P-x, y$ ($T = 322.45K$) del sistema binario *Cloroformo-Metanol*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31].



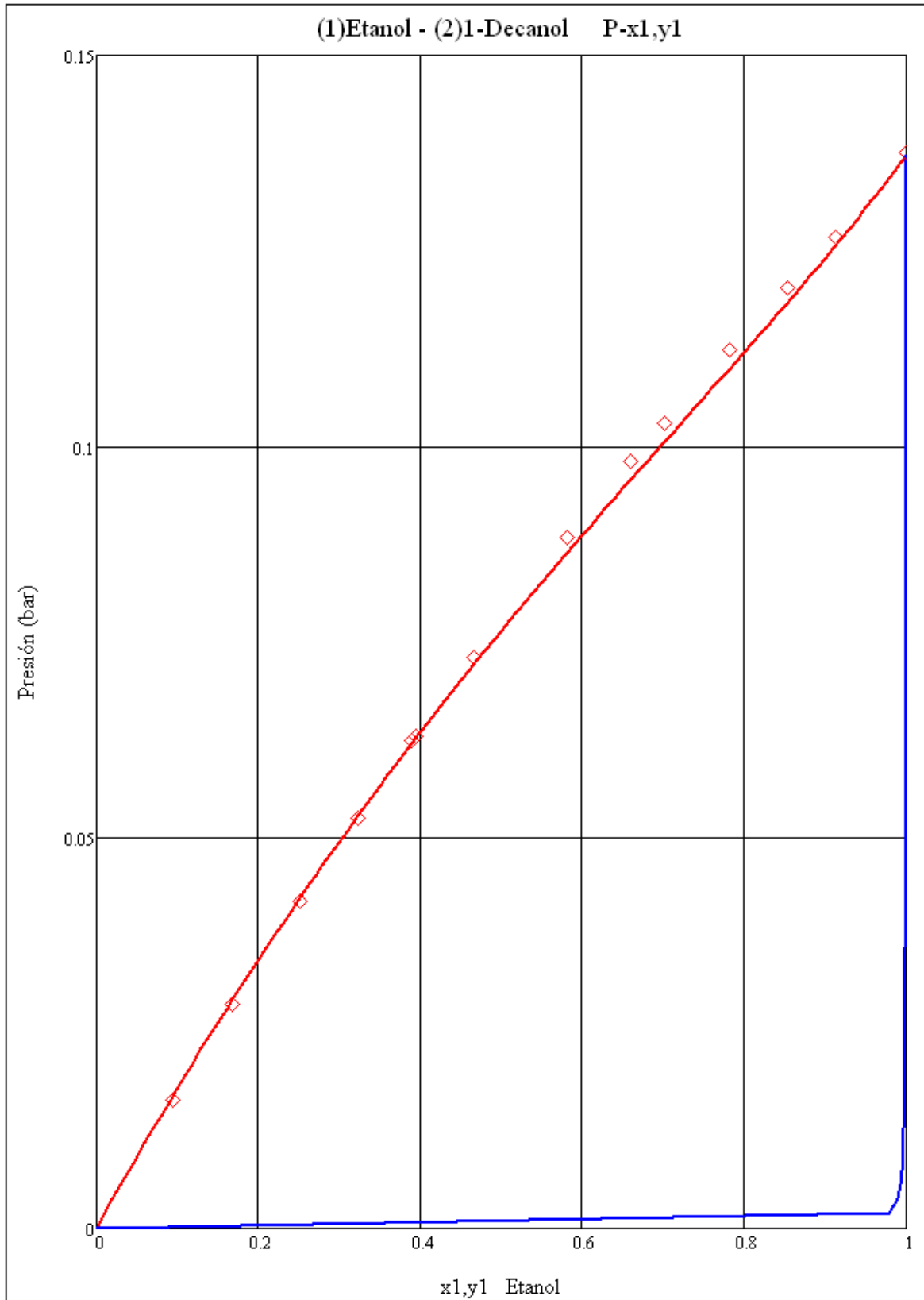
Gráfica VI.16. Diagrama $T-x, y$ ($P = 0.53329bar$) del sistema binario *Cloroformo-Metanol*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31] (estos no fueron ocupados en el cálculo de la k_{12}).



Gráfica VI.17. Diagrama $P-x,y$ ($T = 343.15\text{K}$) del sistema binario *Etanol-1-Butanol*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31].



Gráfica VI.18. Diagrama $T-x,y$ ($P = 1.01325\text{bar}$) del sistema binario *Etanol-1-Butanol*. Las líneas continuas son calculadas con la *CTS* y los puntos son datos experimentales [31] (estos no fueron ocupados en el cálculo de la k_{12}).



Gráfica VI.19. Diagrama $P-x, y$ ($T = 308.15K$) del sistema binario *Etanol-1-Decanol*. Las líneas continuas son calculadas con la CTS y los puntos son datos experimentales [31].

VII. Conclusiones y futuros trabajos

Se ha presentado la nueva ecuación de estado: *Cúbica de Dos Estados (Cubic Two-State CTS)* para describir fluidos complejos capaces de asociarse (formar puentes de hidrogeno). La *CTS* tiene como principales características ser: *i)* precisa en cálculos de *ELV* de sistemas auto-asociados y con asociaciones cruzadas con desviaciones muy pequeñas en todos los casos; y *ii)* sencilla estructura matemática para su implementación en cálculos ingenieriles. La *CTS* posee 5 parámetros, tres de ellos relacionados con la parte física (a_o, b, c_1) y los otros dos a la parte específica (v_{as}, E_{as}) todos con un sentido físico preciso.

La *CTS* es polinomial en volumen y sin importar su grado (≥ 4) tiene tres raíces con el mismo comportamiento cualitativo que una ecuación de estado cúbica, el resto son siempre negativas y sin sentido físico alguno.

La *CTS* contempla compuestos asociados como el Agua, Cloroformo y Alcoholes y sus mezclas a través de un sólo enfoque y Regla de Mezclado (*CTS-q v3f3*), generales para todos los fluidos asociados pero tiene una sola recomendación para los nAlcoholes de cadena larga: usar 4 parámetros. Su Regla de Mezclado es simple y utiliza sólo un parámetro de interacción binario (k_{12}) y permite a la ecuación de estado reproducir el segundo coeficiente virial en composición.

A partir de esta Tesis se propone estudiar en futuros trabajos:

- *Especies con más de un grupo funcional asociativo.* Este tipo de fluidos asociados, por ejemplo las alcanolaminas, será un reto para la *CTS* ya que presentan en sí mismas interacciones de puente de hidrogeno de diferente tipo (OH..H, OH..N, NH..O y NH..N) con energías de asociación propias debido a los diferentes grupos funcionales que posee.
- *Mezclas con asociaciones cruzadas con un parámetro de interacción binaria en E_{asij} .* Existe un enfoque diferente para estudiar mezclas con asociaciones cruzadas que consiste en utilizar un sólo parámetro de interacción binaria (l_{ij}) en E_{asij} (haciendo a $k_{ij} = 0$). Este enfoque permitirá a la *CTS* tener la flexibilidad de contemplar mezclas con sustancia polares que no se auto-asocian pero sí pueden formar asociaciones cruzadas como lo son las cetonas.
- *Propiedades energéticas.* Utilizar la *CTS* para calcular entalpia, entropía, capacidad calorífica a presión constante, etc. Estudios preliminares apuntan a que será necesario proponer diferentes funciones objetivo para obtener los parámetros más adecuados para la *CTS*. Será indispensable hacer un análisis muy cuidadoso de qué propiedades serán incluidas en la función objetivo para verificar la capacidad puramente predictiva de la *CTS*.

- *Región crítica.* Comprobar el desempeño de la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (*CTS*) en el cálculo de propiedades *PVT* y energéticas en la región cercana al punto crítico teniendo en mente que todas las ecuaciones de estado clásicas en dicha región son imprecisas.
- *Equilibrio Líquido-Líquido.* El enfoque que presenta mayores ventajas para el cálculo de este equilibrio es el φ - φ por esta razón aplicar la *CTS*, para fluidos asociados, resulta atractivo.
- *Sistemas multicomponente.* Calcular el equilibrio de fases para mezclas multicomponente utilizando la *CTS* con los mismos parámetros de los compuestos puros y las k_{ij} de las mezclas binarias.

APÉNDICE "A"

Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor de una mezcla binaria con asociación cruzada utilizando la ecuación de estado Cúbica de Dos Estados (Cubic-Two-State, CTS)

Sistema = (1)Metanol - (2)1-Butanol

0. Constantes

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

1. Parametros de los componentes puros:

1.1. Parámetros de la CTS (Tabla VI.1):

"Metanol"

$$a_{o1} \equiv 0.5105 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 31.776 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.5137$$

$$\epsilon_1 \equiv 2.4046 \times 10^3 \text{K}$$

$$vas_1 \equiv 0.69576 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

"1-Butanol"

$$a_{o2} \equiv 1.7453 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 79.766 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.8815$$

$$\epsilon_2 \equiv 2.3332 \times 10^3 \text{K}$$

$$vas_2 \equiv 0.59445 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

1.2. Parametro energético, $a_i(T)$:

$$T_{c1} \equiv 512.64 \text{K}$$

$$Tr_1(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \cdot [1 + c_{11} \cdot (1 - \sqrt{Tr_1(T)})]^2$$

$$T_{c2} \equiv 563.05 \text{K}$$

$$Tr_2(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \cdot [1 + c_{12} \cdot (1 - \sqrt{Tr_2(T)})]^2$$

Ecuación IV.2

1.3. Función de Mayer, $f_i(T)$, y parametro $v_{_f_i}$:

$$f_1(T) \equiv \exp\left(\frac{\epsilon_1}{T}\right) - 1 \quad v_{_f_1}(T) \equiv vas_1 \cdot f_1(T)$$

$$f_2(T) \equiv \exp\left(\frac{\epsilon_2}{T}\right) - 1 \quad v_{_f_2}(T) \equiv vas_2 \cdot f_2(T)$$

2. Regla de mezclado:

2.0. Composición:

$$w_2(w_1) \equiv 1 - w_1$$

$$x_2(x_1) \equiv 1 - x_1$$

$$y_2(y_1) \equiv 1 - y_1$$

2.1. Contribución no específica:

$$a_{12}(T, k_{12}) \equiv \sqrt{a_1(T) \cdot a_2(T)} \cdot (1 - k_{12}) \quad \text{Ecuación II.9}$$

$$b_{12} \equiv \frac{b_1 + b_2}{2} \quad \text{Ecuación II.10}$$

$$a_m(w_1, T, k_{12}) \equiv w_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot w_1 \cdot w_2(w_1) \cdot a_{12}(T, k_{12}) + w_2(w_1)^2 \cdot a_2(T) \quad \text{Ecuación II.7}$$

$$b_m(w_1) \equiv w_1^2 \cdot b_1 + 2 \cdot w_1 \cdot w_2(w_1) \cdot b_{12} + w_2(w_1)^2 \cdot b_2 \quad \text{Ecuación II.8}$$

2.2. Contribución de asociación (Tabla VI.8):

$$\boxed{vas_{12} \equiv vas_2}$$

$$\boxed{\varepsilon_{12} \equiv \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}}$$

"Volumen de asociación
más chico de la pareja"

"Promedio geométrico"

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

3. Parámetros Adimensionales:

Ecuación IV.8a

$$A_m(w_1, T, p, k_{12}) \equiv \frac{a_m(w_1, T, k_{12}) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

Ecuación IV.8b

$$B_m(w_1, T, p) \equiv \frac{p \cdot b_m(w_1)}{R \cdot T}$$

Ecuación IV.8c

$$C_1(w_1, T, p) \equiv (w_1 \cdot v_{f_1}(T) + w_2(w_1) \cdot v_{f_{12}}(T)) \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

$$C_2(w_1, T, p) \equiv (w_1 \cdot v_{f_{12}}(T) + w_2(w_1) \cdot v_{f_2}(T)) \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

Ecuación V.21a

$$A_1(w_1, T, p, k_{12}) \equiv [2(w_1 \cdot a_1(T) + w_2(w_1) \cdot a_{12}(T, k_{12})) - a_m(w_1, T, k_{12})] \cdot \frac{p}{(R \cdot T)^2}$$

Ecuación V.21b

$$B_1(w_1, T, p) \equiv [2(w_1 \cdot b_1 + w_2(w_1) \cdot b_{12}) - b_m(w_1)] \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

$$A_2(w_1, T, p, k_{12}) \equiv [2(w_1 \cdot a_{12}(T, k_{12}) + w_2(w_1) \cdot a_2(T)) - a_m(w_1, T, k_{12})] \cdot \frac{p}{(R \cdot T)^2}$$

$$B_2(w_1, T, p) \equiv [2(w_1 \cdot b_{12} + w_2(w_1) \cdot b_2) - b_m(w_1)] \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

Ecuación V.21c

$$C_{11}(T, p) \equiv \frac{p}{R \cdot T} \cdot v_{f_1}(T)$$

$$C_{22}(T, p) \equiv \frac{p}{R \cdot T} \cdot v_{f_2}(T)$$

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

4. Ecuación de estado CTS para una la mezcla binaria:

Ecuación IV.1

$$P_{CTS}(w_1, T, v, k_{12}) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(w_1)} - \frac{a_m(w_1, T, k_{12})}{v \cdot (v + b_m(w_1))} - \frac{w_1 \cdot R \cdot T \cdot (w_1 \cdot v_{f1}(T) + w_2(w_1) \cdot v_{f12}(T))}{v \cdot [v + (w_1 \cdot v_{f1}(T) + w_2(w_1) \cdot v_{f12}(T))]} - \frac{w_2(w_1) \cdot R \cdot T \cdot (w_1 \cdot v_{f12}(T) + w_2(w_1) \cdot v_{f2}(T))}{v \cdot [v + (w_1 \cdot v_{f12}(T) + w_2(w_1) \cdot v_{f2}(T))]}$$

5. Factor de compresibilidad del líquido y del vapor:

Ecuación IV.7

$$z(w_1, T, p, k_{12}) \equiv \left[\begin{array}{l} C_1(w_1, T, p) \cdot C_2(w_1, T, p) \cdot [-B_m(w_1, T, p) \cdot (B_m(w_1, T, p) + A_m(w_1, T, p, k_{12}))] \\ C_1(w_1, T, p) \cdot C_2(w_1, T, p) \cdot [-B_m(w_1, T, p) \cdot (B_m(w_1, T, p) + 1) + A_m(w_1, T, p, k_{12})] - B_m(w_1, T, p)^2 \cdot (w_1 \cdot C_1(w_1, T, p) + w_2(w_1) \cdot C_2(w_1, T, p)) \dots \\ + A_m(w_1, T, p, k_{12}) \cdot B_m(w_1, T, p) \cdot (C_1(w_1, T, p) + C_2(w_1, T, p)) \\ (C_1(w_1, T, p) + C_2(w_1, T, p)) \cdot [-B_m(w_1, T, p) \cdot (B_m(w_1, T, p) + 1) + A_m(w_1, T, p, k_{12})] \dots \\ + A_m(w_1, T, p, k_{12}) \cdot B_m(w_1, T, p) \\ -B_m(w_1, T, p) \cdot (B_m(w_1, T, p) + 1) + C_1(w_1, T, p) \cdot C_2(w_1, T, p) + A_m(w_1, T, p, k_{12}) \dots \\ + C_1(w_1, T, p) \cdot (w_1 - 1) + C_2(w_1, T, p) \cdot (w_2(w_1) - 1) \\ C_1(w_1, T, p) + C_2(w_1, T, p) - 1 \\ 1 \\ z_L(x_1, T, p, k_{12}) \equiv \text{polyroots}(z(x_1, T, p, k_{12}))_2 \quad z_V(y_1, T, p, k_{12}) \equiv \text{polyroots}(z(y_1, T, p, k_{12}))_4 \end{array} \right]$$

6. Volumen molar del líquido y del vapor:

$$v_L(x_1, T, p, k_{12}) \equiv z_L(x_1, T, p, k_{12}) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad v_V(y_1, T, p, k_{12}) \equiv z_V(y_1, T, p, k_{12}) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

7. Coeficientes de fugacidad (Ecuación V.19):

$$\phi_{1L}(x_1, T, p, k_{12}) \equiv \exp \left[\begin{array}{l} -\ln(z_L(x_1, T, p, k_{12}) - B_m(x_1, T, p)) + \frac{B_1(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} \left(\frac{B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) - B_m(x_1, T, p)} - \frac{A_m(x_1, T, p, k_{12})}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + B_m(x_1, T, p)} \right) \dots \\ + \frac{A_m(x_1, T, p, k_{12})}{B_m(x_1, T, p)} \cdot \left(\frac{B_1(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} - \frac{A_1(x_1, T, p, k_{12})}{A_m(x_1, T, p, k_{12})} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12})} \right) \dots \\ + \ln \left(\frac{z_L(x_1, T, p, k_{12})}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + C_1(x_1, T, p)} \right) \dots \\ + \frac{-x_1 \cdot C_{11}(T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + C_1(x_1, T, p)} + \frac{-x_2(x_1) \cdot C_{12}(T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + C_2(x_1, T, p)} \end{array} \right]$$

$$\phi_{1V}(y_1, T, p, k_{12}) \equiv \exp \left[\begin{aligned} & -\ln(z_V(y_1, T, p, k_{12}) - B_m(y_1, T, p)) + \frac{B_1(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) - B_m(y_1, T, p)} - \frac{A_m(y_1, T, p, k_{12})}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + B_m(y_1, T, p)} \right) \dots \\ & + \frac{A_m(y_1, T, p, k_{12})}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{B_1(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} - \frac{A_1(y_1, T, p, k_{12})}{A_m(y_1, T, p, k_{12})} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12})} \right) \dots \\ & + \ln \left(\frac{z_V(y_1, T, p, k_{12})}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + C_1(y_1, T, p)} \right) \dots \\ & + \frac{-y_1 \cdot C_{11}(T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + C_1(y_1, T, p)} + \frac{-y_2(y_1) \cdot C_{12}(T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + C_2(y_1, T, p)} \end{aligned} \right]$$

$$\phi_{2L}(x_1, T, p, k_{12}) \equiv \exp \left[\begin{aligned} & -\ln(z_L(x_1, T, p, k_{12}) - B_m(x_1, T, p)) + \frac{B_2(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} \left(\frac{B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) - B_m(x_1, T, p)} - \frac{A_m(x_1, T, p, k_{12})}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + B_m(x_1, T, p)} \right) \dots \\ & + \frac{A_m(x_1, T, p, k_{12})}{B_m(x_1, T, p)} \left(\frac{B_2(x_1, T, p)}{B_m(x_1, T, p)} - \frac{A_2(x_1, T, p, k_{12})}{A_m(x_1, T, p, k_{12})} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + B_m(x_1, T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12})} \right) \dots \\ & + \ln \left(\frac{z_L(x_1, T, p, k_{12})}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + C_2(x_1, T, p)} \right) \dots \\ & + \frac{-x_1 \cdot C_{12}(T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + C_1(x_1, T, p)} + \frac{-x_2(x_1) \cdot C_{22}(T, p)}{z_L(x_1, T, p, k_{12}) + C_2(x_1, T, p)} \end{aligned} \right]$$

$$\phi_{2V}(y_1, T, p, k_{12}) \equiv \exp \left[\begin{aligned} & -\ln(z_V(y_1, T, p, k_{12}) - B_m(y_1, T, p)) + \frac{B_2(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) - B_m(y_1, T, p)} - \frac{A_m(y_1, T, p, k_{12})}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + B_m(y_1, T, p)} \right) \dots \\ & + \frac{A_m(y_1, T, p, k_{12})}{B_m(y_1, T, p)} \left(\frac{B_2(y_1, T, p)}{B_m(y_1, T, p)} - \frac{A_2(y_1, T, p, k_{12})}{A_m(y_1, T, p, k_{12})} - 1 \right) \cdot \ln \left(\frac{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + B_m(y_1, T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12})} \right) \dots \\ & + \ln \left(\frac{z_V(y_1, T, p, k_{12})}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + C_2(y_1, T, p)} \right) \dots \\ & + \frac{-y_1 \cdot C_{12}(T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + C_1(y_1, T, p)} + \frac{-y_2(y_1) \cdot C_{22}(T, p)}{z_V(y_1, T, p, k_{12}) + C_2(y_1, T, p)} \end{aligned} \right]$$

8. Razón de equilibrio (Ecuación V.9):

$$K_1(x_1, y_1, T, p, k_{12}) = \frac{\phi_{1L}(x_1, T, p, k_{12})}{\phi_{1V}(y_1, T, p, k_{12})}$$

$$K_2(x_1, y_1, T, p, k_{12}) = \frac{\phi_{2L}(x_1, T, p, k_{12})}{\phi_{2V}(y_1, T, p, k_{12})}$$

9. Cálculos de puntos de burbuja y de rocío:

9.0. Cálculo de la Ps y Ts de cada componente:

$$Fps_1(T, p) = K_1(1, 1, T, p, 0) - 1$$

$$p0 = 0.005 \text{ bar}$$

$$ps_1(T) = \text{root}(Fps_1(T, p0), p0)$$

$$Ts_1(p) = \text{root}(Fps_1(T0, p), T0)$$

$$Fps_2(T, p) = K_2(0, 0, T, p, 0) - 1$$

$$T0 = 400 \text{ K}$$

$$ps_2(T) = \text{root}(Fps_2(T, p0), p0)$$

$$Ts_2(p) = \text{root}(Fps_2(T0, p), T0)$$

9.1. Temperatura de burbuja

$$Tbu(p, x_1, k_{12}) := \begin{cases} T \leftarrow Ts_1(p) \\ y_1 \leftarrow \frac{x_1 \cdot ps_1(T)}{p} \\ inv_T \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } |FTb(x_1, y_1, inv_T, p, k_{12})| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} inv_T \leftarrow \text{Re}(\text{root}(FTb(x_1, y_1, inv_T, p, k_{12}), inv_T)) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(x_1, y_1, \frac{1}{inv_T}, p, k_{12}\right) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{inv_T \cdot K} \\ y_1 \end{array} \right) \end{cases}$$

$$FTb(x_1, y_1, inv_T, p, k_{12}) = \ln\left(x_1 K_1\left(x_1, y_1, \frac{1}{inv_T}, p, k_{12}\right) + x_2(x_1) \cdot K_2\left(x_1, y_1, \frac{1}{inv_T}, p, k_{12}\right)\right)$$

Ecuación V.13

$$Tb(p, x_1, k_{12}) := Tbu(p, x_1, k_{12}) \cdot 0 \cdot K$$

$$y1Tb(p, x_1, k_{12}) := Tbu(p, x_1, k_{12}) \cdot 1$$

9.2. Temperatura de rocío:

$$\text{Tro}(p, y_1, k_{12}) := \left\{ \begin{array}{l} T \leftarrow Ts_1(p) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{ps_1(T)} \\ \text{inv_T} \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \text{FTr}(x_1, y_1, \text{inv_T}, p, k_{12}) \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{inv_T} \leftarrow \text{Re}(\text{root}(\text{FTr}(x_1, y_1, \text{inv_T}, p, k_{12}), \text{inv_T})) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1\left(x_1, y_1, \frac{1}{\text{inv_T}}, p, k_{12}\right)} \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{\text{inv_T} \cdot K} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right. \\ \end{array} \right.$$

$$\text{FTr}(x_1, y_1, \text{inv_T}, p, k_{12}) \equiv \ln \left(\frac{y_1}{K_1\left(x_1, y_1, \frac{1}{\text{inv_T}}, p, k_{12}\right)} + \frac{y_2(y_1)}{K_2\left(x_1, y_1, \frac{1}{\text{inv_T}}, p, k_{12}\right)} \right)$$

Ecuación V.14

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}(p, y_1, k_{12}) &:= \text{Tro}(p, y_1, k_{12}) \cdot K \\
 x1\text{Tr}(p, y_1, k_{12}) &:= \text{Tro}(p, y_1, k_{12}) \cdot 1
 \end{aligned}$$

9.3. Presión de burbuja

$$\text{pbu}(T, x_1, k_{12}) := \left\{ \begin{array}{l} p \leftarrow ps_1(T) \\ \text{inv_p} \leftarrow \frac{1}{p} \\ y_1 \leftarrow \text{inv_p} \cdot x_1 \cdot ps_1(T) \\ \text{while } |\text{Fpb}(x_1, y_1, T, \text{inv_p}, k_{12})| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{inv_p} \leftarrow \text{Re}(\text{root}(\text{Fpb}(x_1, y_1, T, \text{inv_p}, k_{12}), \text{inv_p})) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(x_1, y_1, T, \frac{1}{\text{inv_p}}, k_{12}\right) \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{\text{inv_p} \cdot \text{bar}} \\ y_1 \end{array} \right) \end{array} \right. \\ \end{array} \right.$$

$$\text{Fpb}(x_1, y_1, T, \text{inv_p}, k_{12}) \equiv x_1 K_1\left(x_1, y_1, T, \frac{1}{\text{inv_p}}, k_{12}\right) + x_2(x_1) \cdot K_2\left(x_1, y_1, T, \frac{1}{\text{inv_p}}, k_{12}\right) - 1$$

Ecuación V.15

$$\begin{aligned}
 \text{Pb}(T, x_1, k_{12}) &:= \text{pbu}(T, x_1, k_{12}) \cdot \text{bar} \\
 y1\text{pb}(T, x_1, k_{12}) &:= \text{pbu}(T, x_1, k_{12}) \cdot 1
 \end{aligned}$$

9.4. Presión de rocío:

$$\text{pro}(T, y_1, k_{12}) := \left(\begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{p_{s1}(T)} \\ \text{while } |F_{pr}(x_1, y_1, T, p, k_{12})| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(F_{pr}(x_1, y_1, T, p, k_{12}), p)) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1(x_1, y_1, T, p, k_{12})} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} p \\ \text{bar} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$F_{pr}(x_1, y_1, T, p, k_{12}) = \frac{y_1}{K_1(x_1, y_1, T, p, k_{12})} + \frac{y_2(y_1)}{K_2(x_1, y_1, T, p, k_{12})} - 1$$

Ecuación V.16

$$Pr(T, y_1, k_{12}) := \text{pro}(T, y_1, k_{12}) \cdot \text{bar}$$

$$x1_{pr}(T, y_1, k_{12}) := \text{pro}(T, y_1, k_{12}) \cdot 1$$

10. Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor

| | |
|-----------|---------------------------|
| Estimados | $x1_{o_{\alpha}} := 0.35$ |
| Iniciales | $x1_{o_{\beta}} := 0.998$ |

10.1. ELLV a Temperatura constante

Given

$$Pb(T, x1_{o_{\alpha}}, k_{12}) = Pb(T, x1_{o_{\beta}}, k_{12})$$

$$y1_{pb}(T, x1_{o_{\alpha}}, k_{12}) = y1_{pb}(T, x1_{o_{\beta}}, k_{12})$$

$$ELLV_{T_{cte}}(T, k_{12}) := \text{Find}(x1_{o_{\alpha}}, x1_{o_{\beta}})$$

10.2. ELLV a Presión constante

Given

$$Tb(p, x1_{o_{\alpha}}, k_{12}) = Tb(p, x1_{o_{\beta}}, k_{12})$$

$$y1_{Tb}(p, x1_{o_{\alpha}}, k_{12}) = y1_{Tb}(p, x1_{o_{\beta}}, k_{12})$$

$$ELLV_{P_{cte}}(p, k_{12}) := \text{Find}(x1_{o_{\alpha}}, x1_{o_{\beta}})$$

11. Datos experimentales de ELV :

11.1. Datos experimentales (Tabla V.3):

| | | | | |
|--|--|---|--|--|
| $T_{cte1} = 298.15K$ | | | $T_{cte2} = 313.15K$ | $P_{cte1} = 1.013249571bar$ |
| $P_{exp1} =$ | $x1_{T_{exp1}} =$ | $y1_{T_{exp1}} =$ | $P_{exp2} =$ | $x1_{T_{exp2}} =$ |
| $\begin{pmatrix} 0.024545 \\ 0.026065 \\ 0.029904 \\ 0.032011 \\ 0.038410 \\ 0.049489 \\ 0.054942 \\ 0.061942 \\ 0.063728 \\ 0.069981 \\ 0.071394 \\ 0.080167 \\ 0.081673 \\ 0.086833 \\ 0.094339 \\ 0.106778 \\ 0.117457 \\ 0.127723 \\ 0.141548 \\ 0.148934 \\ 0.158414 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.0871 \\ 0.0953 \\ 0.12 \\ 0.1295 \\ 0.169 \\ 0.234 \\ 0.2654 \\ 0.3072 \\ 0.3173 \\ 0.3557 \\ 0.3628 \\ 0.4172 \\ 0.4258 \\ 0.4569 \\ 0.5048 \\ 0.5845 \\ 0.6544 \\ 0.7237 \\ 0.8164 \\ 0.866 \\ 0.929 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.6569 \\ 0.68 \\ 0.7302 \\ 0.7482 \\ 0.801 \\ 0.8564 \\ 0.8751 \\ 0.8946 \\ 0.8993 \\ 0.9128 \\ 0.915 \\ 0.931 \\ 0.9329 \\ 0.9396 \\ 0.9487 \\ 0.9612 \\ 0.9702 \\ 0.9772 \\ 0.9855 \\ 0.9894 \\ 0.9943 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.025158 \\ 0.050942 \\ 0.059302 \\ 0.093832 \\ 0.124963 \\ 0.164066 \\ 0.206330 \\ 0.221928 \\ 0.252086 \\ 0.281137 \\ 0.307388 \\ 0.322520 \\ 0.329759 \\ 0.339879 \\ 0.354531 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 \\ 0.0718 \\ 0.0954 \\ 0.1928 \\ 0.2841 \\ 0.3987 \\ 0.5261 \\ 0.5752 \\ 0.6696 \\ 0.7647 \\ 0.8496 \\ 0.8994 \\ 0.9229 \\ 0.9546 \\ 1 \end{pmatrix}$ |
| | | | | $T_{exp1} =$ |
| | | | | $\begin{pmatrix} 384.85 \\ 370.65 \\ 367.85 \\ 356.85 \\ 352.25 \\ 348.95 \\ 344.65 \\ 341.45 \\ 339.65 \\ 338.65 \end{pmatrix}$ K |
| | | | | $x1_{P_{exp1}} =$ |
| | | | | $\begin{pmatrix} 0.035 \\ 0.173 \\ 0.212 \\ 0.389 \\ 0.484 \\ 0.56 \\ 0.673 \\ 0.785 \\ 0.876 \\ 0.938 \end{pmatrix}$ |

11.2. Número de datos experimentales de Presión, Temperatura y composición de la fase vapor.

$Data_{PTcte} := rows(P_{exp1}) + rows(P_{exp2})$

$Data_{y1Tcte} := rows(y1_{T_{exp1}})$

$Data_{TPcte} := rows(T_{exp1})$

$Data_{y1Pcte} := 0$

$Data_{PTcte} = 36$

$Data_{TPcte} = 10$

$Data_{y1Tcte} = 21$

$Data_{y1Pcte} = 0$

12. Función error, %AAD P, %AAD T, y los %Δy1:

$$\text{Error}(k_{12}) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(P_{\text{exp1}})-1} \left(100 \cdot \frac{P_{\text{exp1}_i} - P_b(T_{\text{cte1}}, x1_{\text{Texp1}_i}, k_{12})}{P_{\text{exp1}_i}} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(P_{\text{exp2}})-1} \left(100 \cdot \frac{P_{\text{exp2}_i} - P_b(T_{\text{cte2}}, x1_{\text{Texp2}_i}, k_{12})}{P_{\text{exp2}_i}} \right)^2 \dots$$

$$+ \sum_{i=0}^{\text{rows}(y1_{\text{Texp1}})-1} \left[100 \cdot (y1_{\text{Texp1}_i} - y1_{pb}(T_{\text{cte1}}, x1_{\text{Texp1}_i}, k_{12})) \right]^2 \quad \text{Ecuación IV.14}$$

$$\%AAD_P(k_{12}) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(P_{\text{exp1}})-1} \left| 100 \cdot \frac{P_{\text{exp1}_i} - P_b(T_{\text{cte1}}, x1_{\text{Texp1}_i}, k_{12})}{P_{\text{exp1}_i}} \right| + \sum_{i=0}^{\text{rows}(P_{\text{exp2}})-1} \left| 100 \cdot \frac{P_{\text{exp2}_i} - P_b(T_{\text{cte2}}, x1_{\text{Texp2}_i}, k_{12})}{P_{\text{exp2}_i}} \right|}{\text{Data_P_Tcte}}$$

$$\%AAD_T(k_{12}) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(T_{\text{exp1}})-1} \left| 100 \cdot \frac{T_{\text{exp1}_i} - T_b(P_{\text{cte1}}, x1_{\text{Pexp1}_i}, k_{12})}{T_{\text{exp1}_i}} \right|}{\text{Data_T_Pcte}}$$

$$\% \Delta y1_{Tcte}(k_{12}) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(y1_{\text{Texp1}})-1} \left| 100 \cdot (y1_{\text{Texp1}_i} - y1_{pb}(T_{\text{cte1}}, x1_{\text{Texp1}_i}, k_{12})) \right|}{\text{Data_y1_Tcte}} \quad \% \Delta y1_{Pcte}(k_{12}) := 0$$

13. Minimización de la función error, cálculo de la k12 óptima:

Intervalo: $r_1 := -0.055$ $r_2 := -0.005$ puntos := 40

```

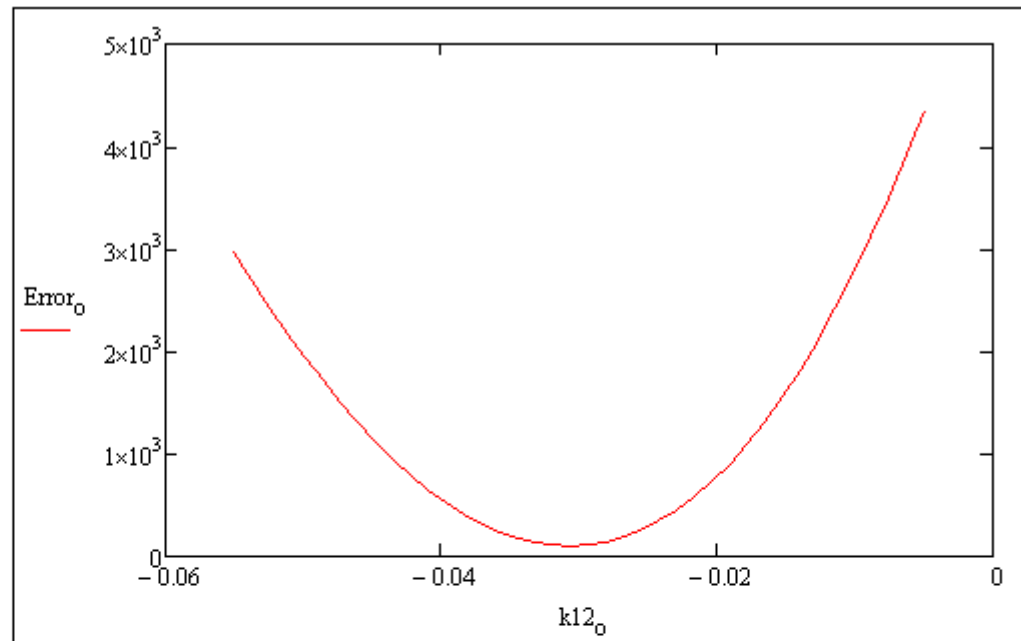
k12_o :=
| k ← 1
| Δr ← (r2 - r1) / (puntos - 1)
| X_0 ← r1
| while k ≤ puntos - 1
|   | X_k ← X_{k-1} + Δr
|   | k ← k + 1
| X

```

```

Error_o :=
| k ← 1
| Δr ← (r2 - r1) / (puntos - 1)
| X_0 ← r1
| Y_0 ← Error(X_0)
| while k ≤ puntos - 1
|   | X_k ← X_{k-1} + Δr
|   | Y_k ← Error(X_k)
|   | k ← k + 1
| Y

```



n := 4 Rk12 := regress(k12_o, Error_o, n)

fk12(x) := interp(Rk12, k12_o, Error_o, x)

corr($\overrightarrow{\text{fk12}(k12_o)}$, Error_o) = 0.9999999934 Coeficiente de correlación

$$gk12(x) := \frac{d}{dx} \text{fk12}(x) \qquad xa := \frac{r_1 + r_2}{2}$$

k12_opt := root(gk12(xa), xa)

k12_opt = -0.03072133

Error(k12_opt) = 106.7803

%AAD_P(k12_opt) = 1.501343

%Δy_{1Tcte}(k12_opt) = 0.274253

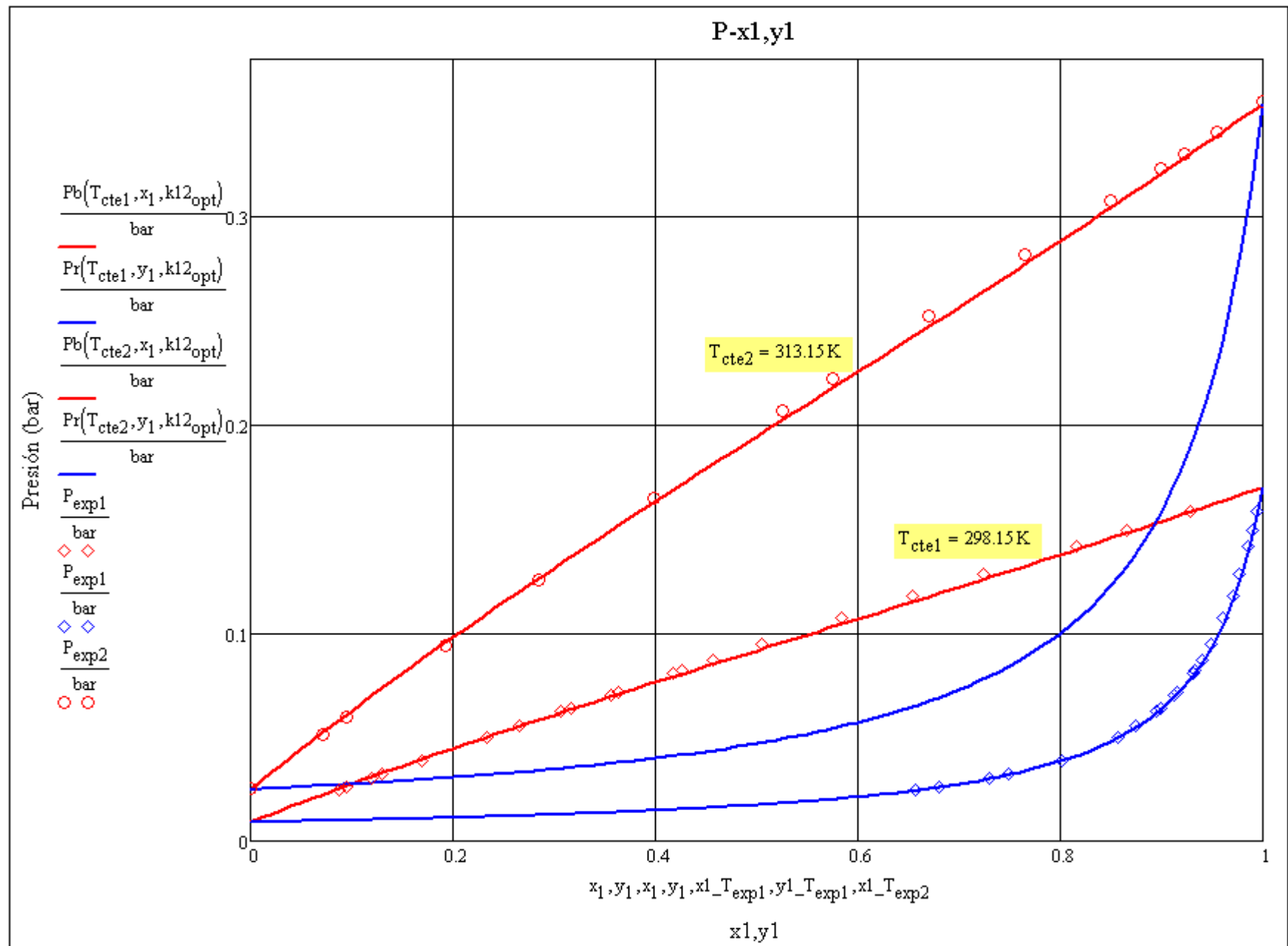
%AAD_T(k12_opt) = 0.242737

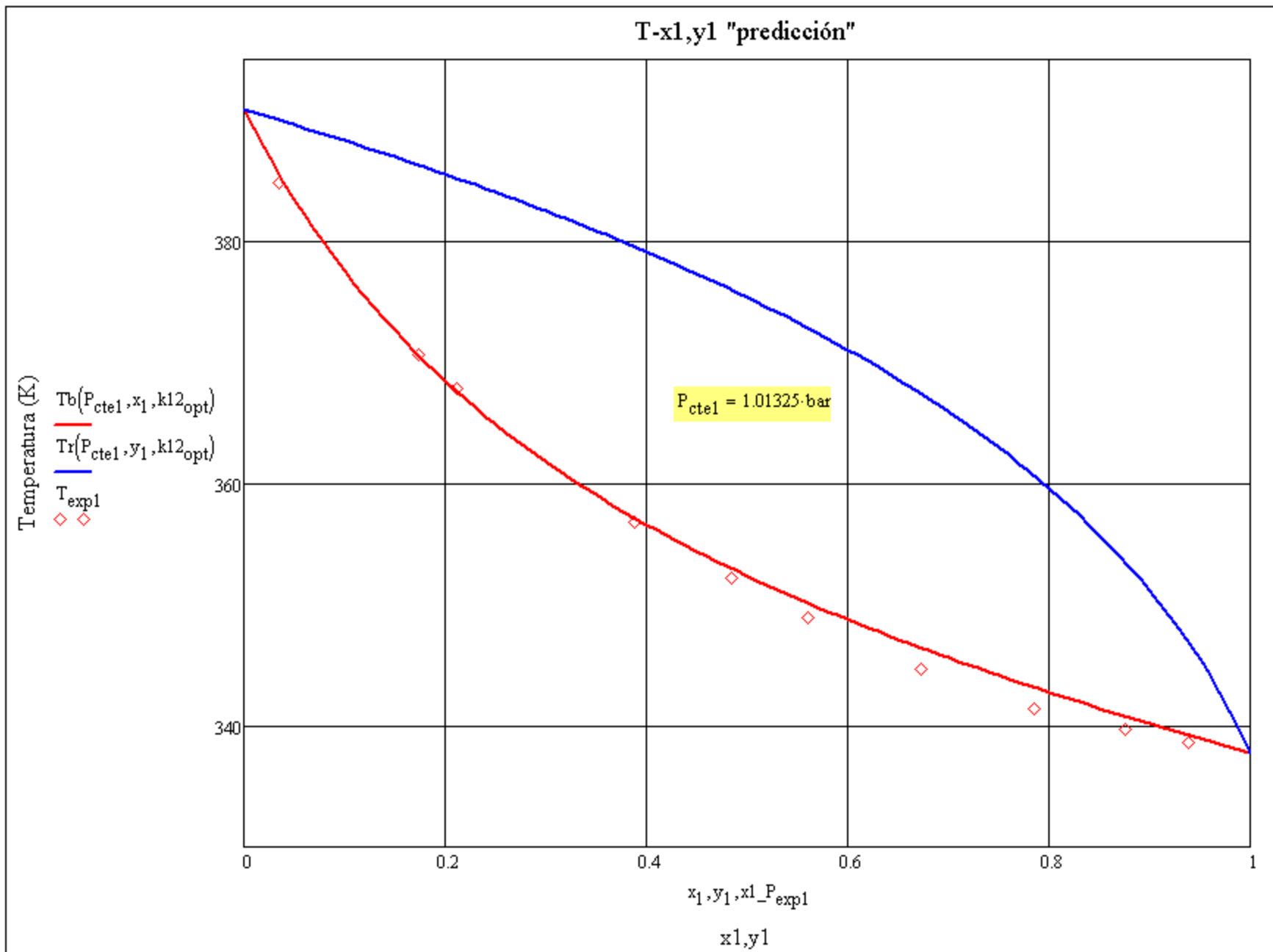
%Δy_{1Pcte}(k12_opt) = 0

14. Gráficas P-x,y y T-x,y (predicción) , con la ecuación de estado CTS con k12 optima

$x_1 := 0,001..1$

$y_1 := 0,001..1$





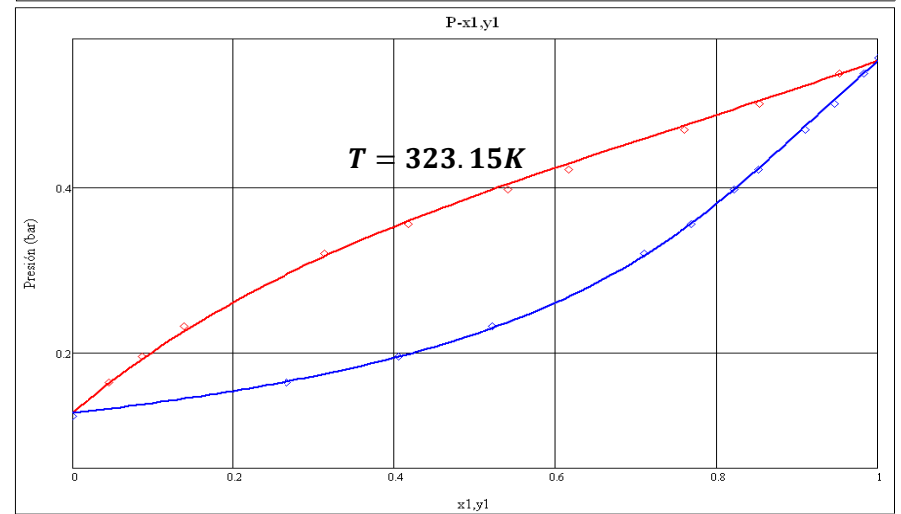
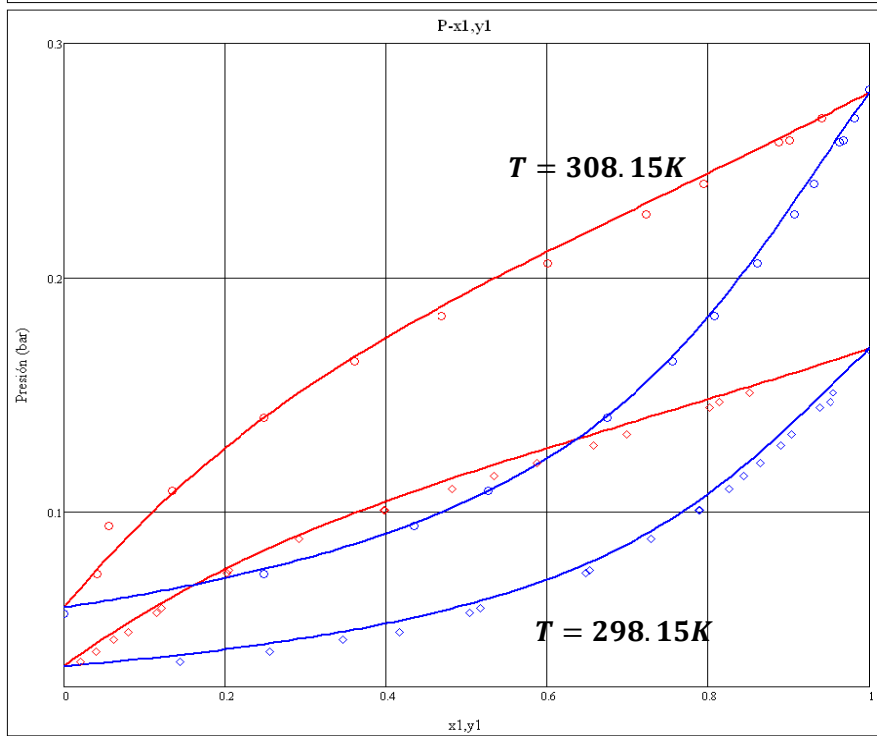
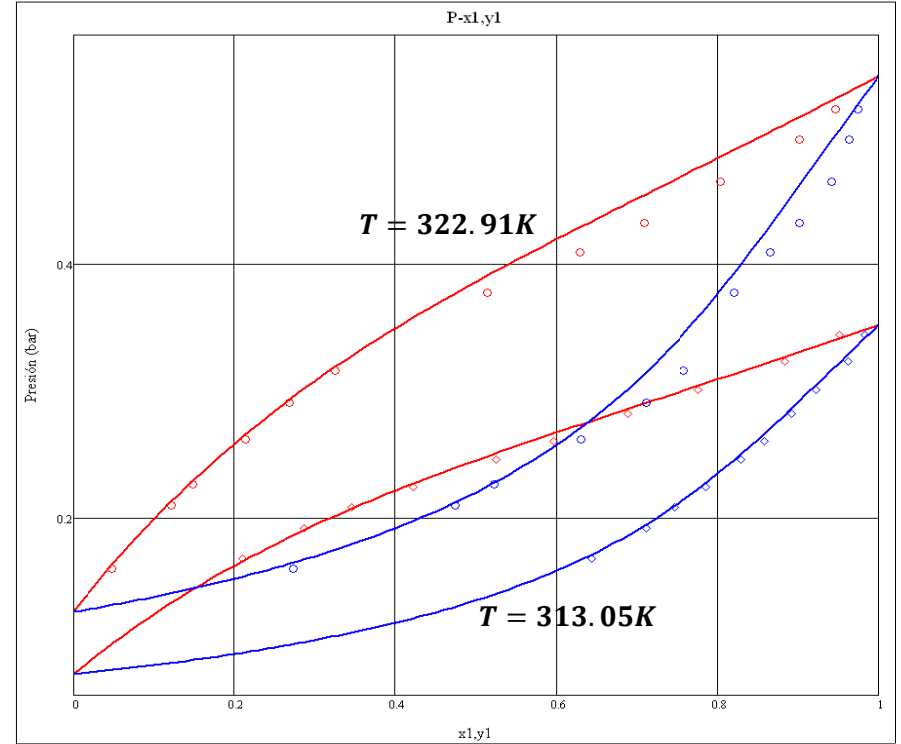
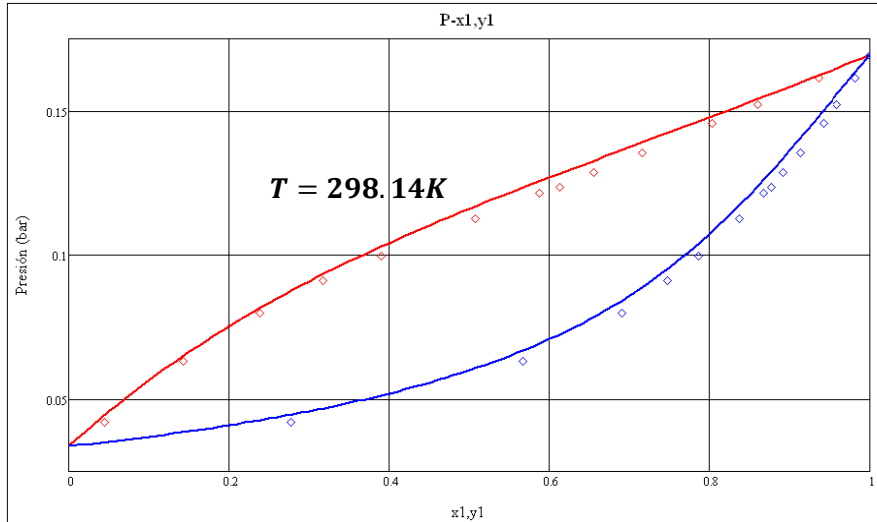
APÉNDICE “B”

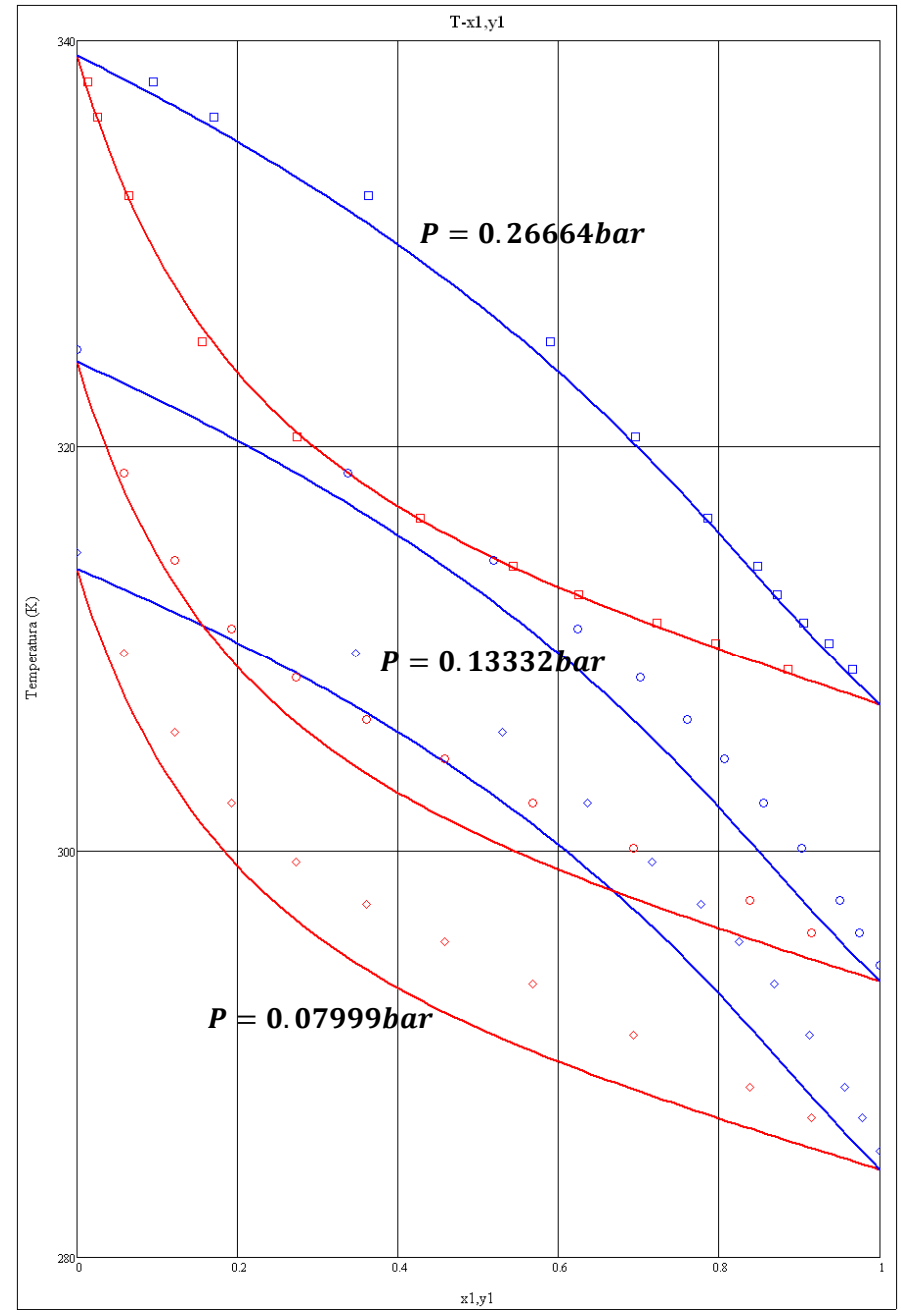
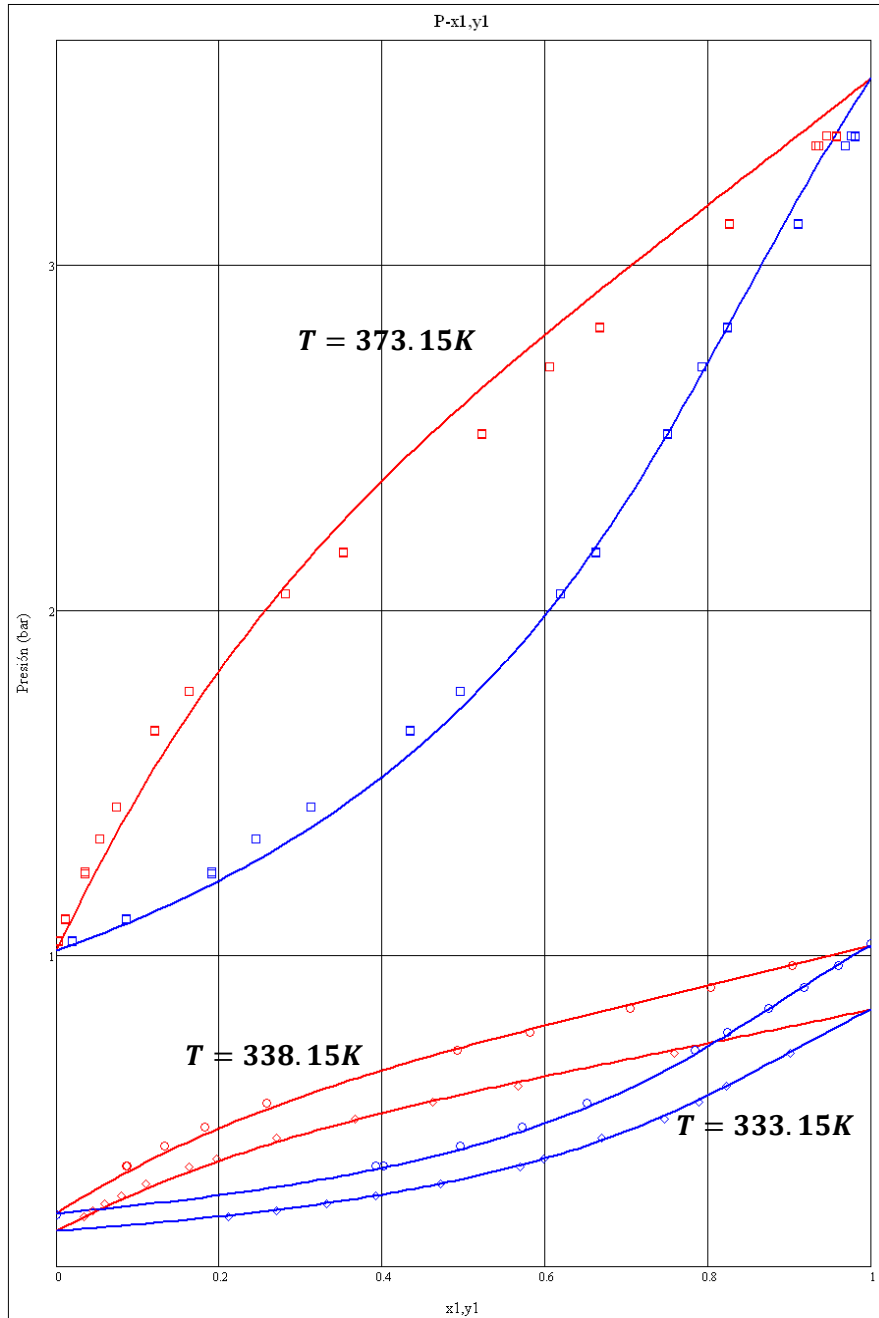
Diagramas de fase P-x, y y T-x, y

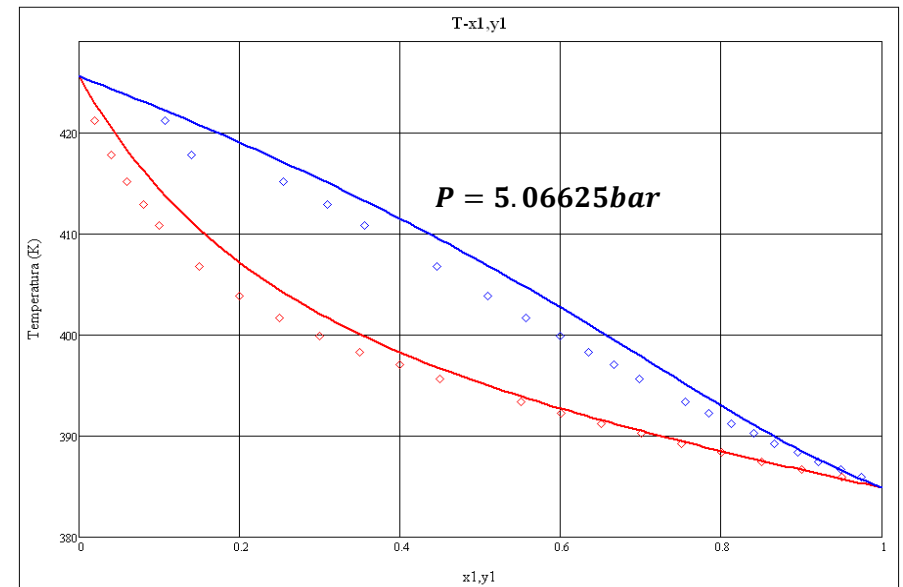
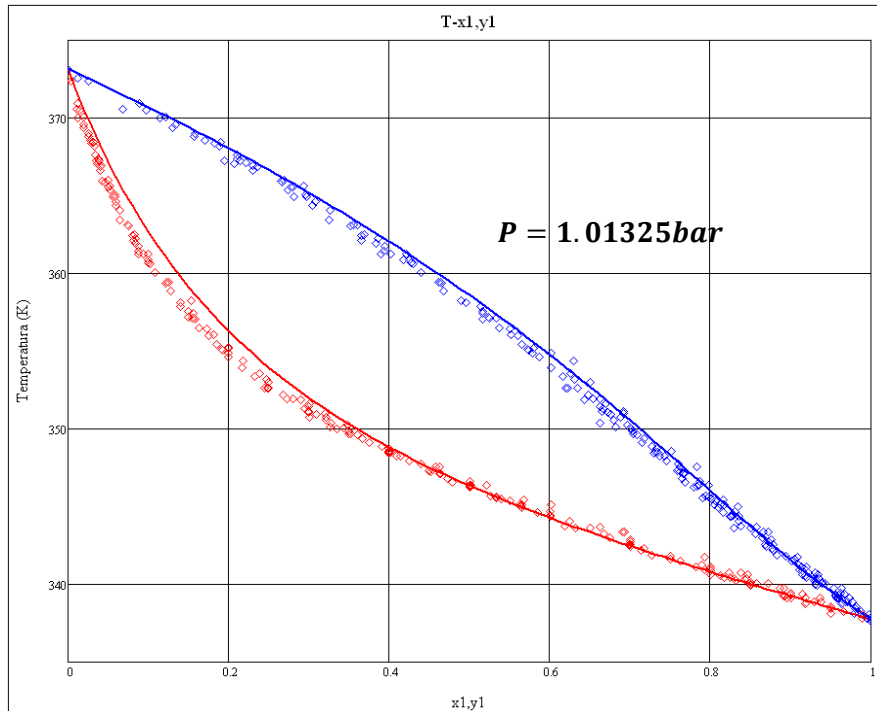
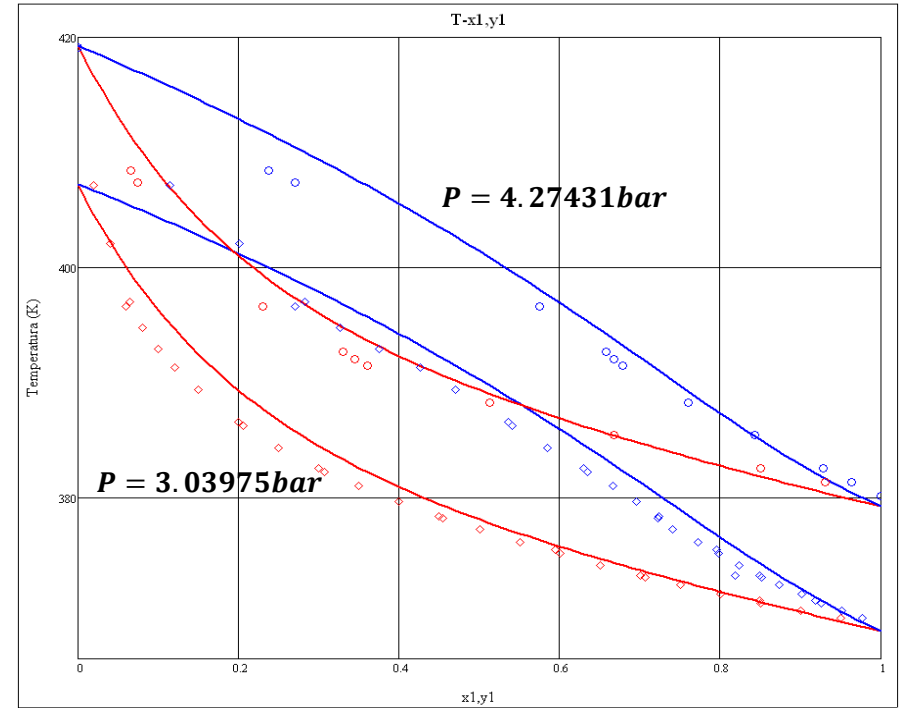
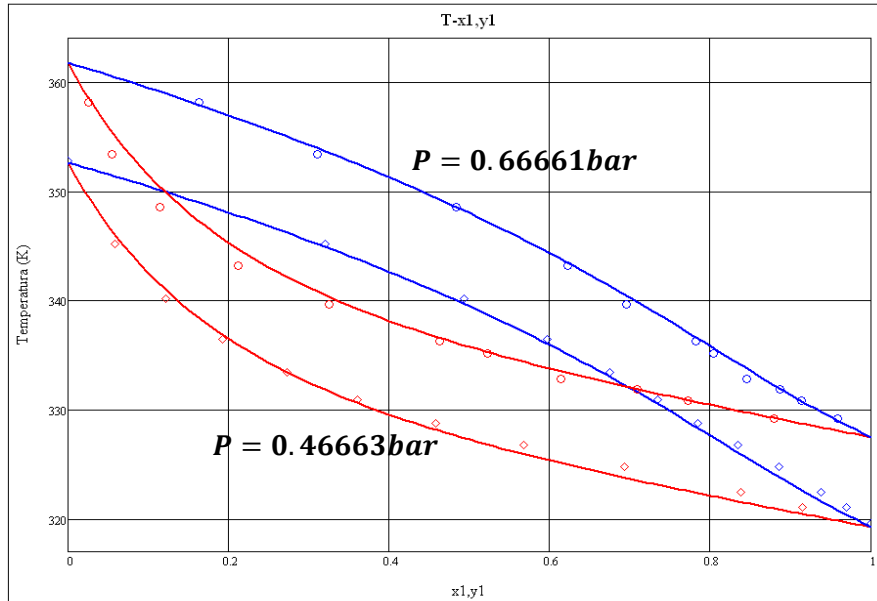
Sistemas binarios con asociaciones cruzadas utilizando la CTS

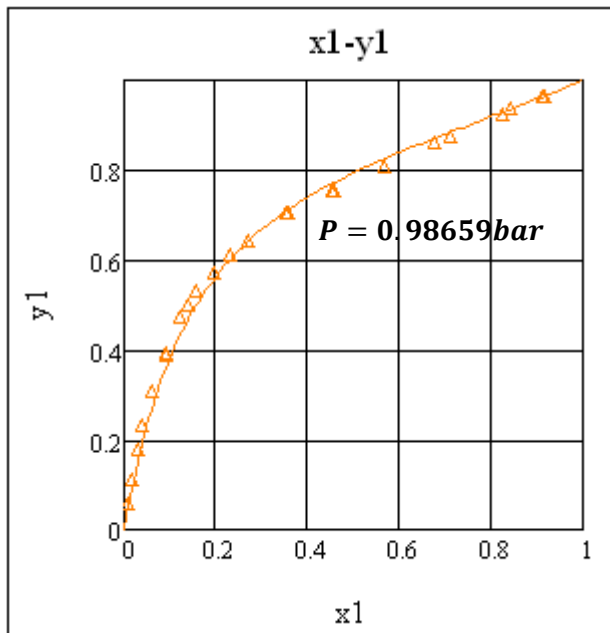
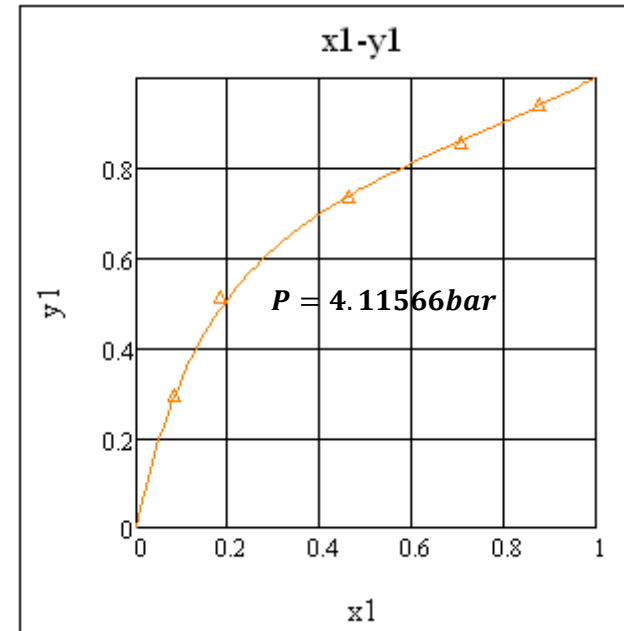
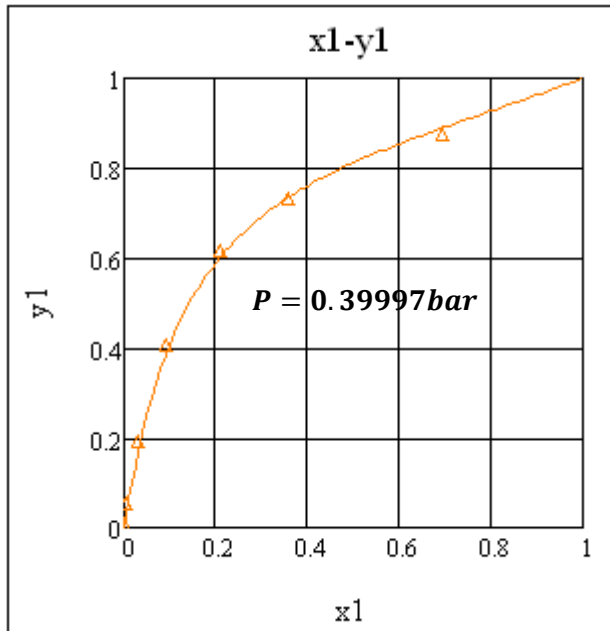
*(Las líneas continuas son cálculos con la ecuación de estado CTS
y los puntos son datos experimentales [31])*

(1)Metanol - (2)Agua

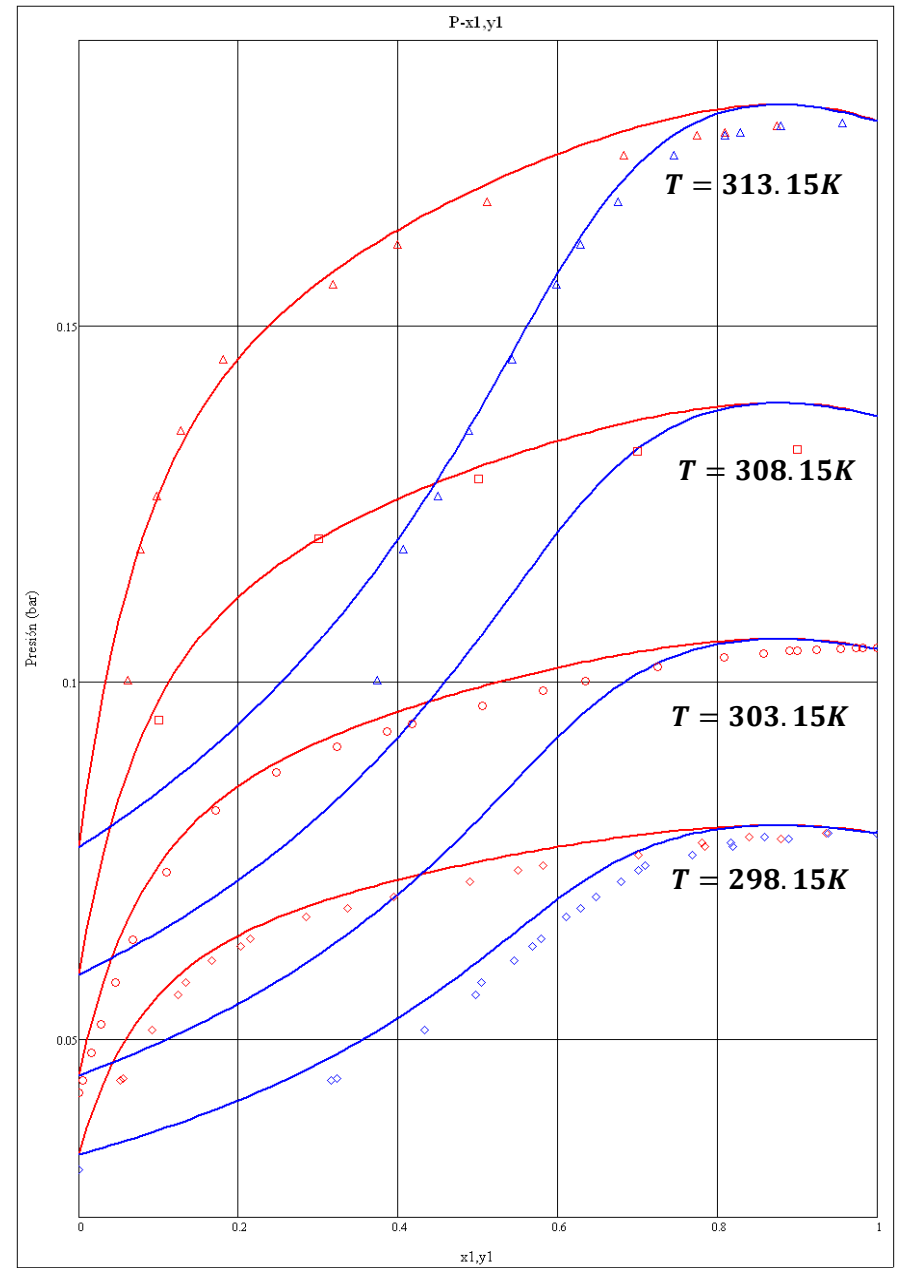
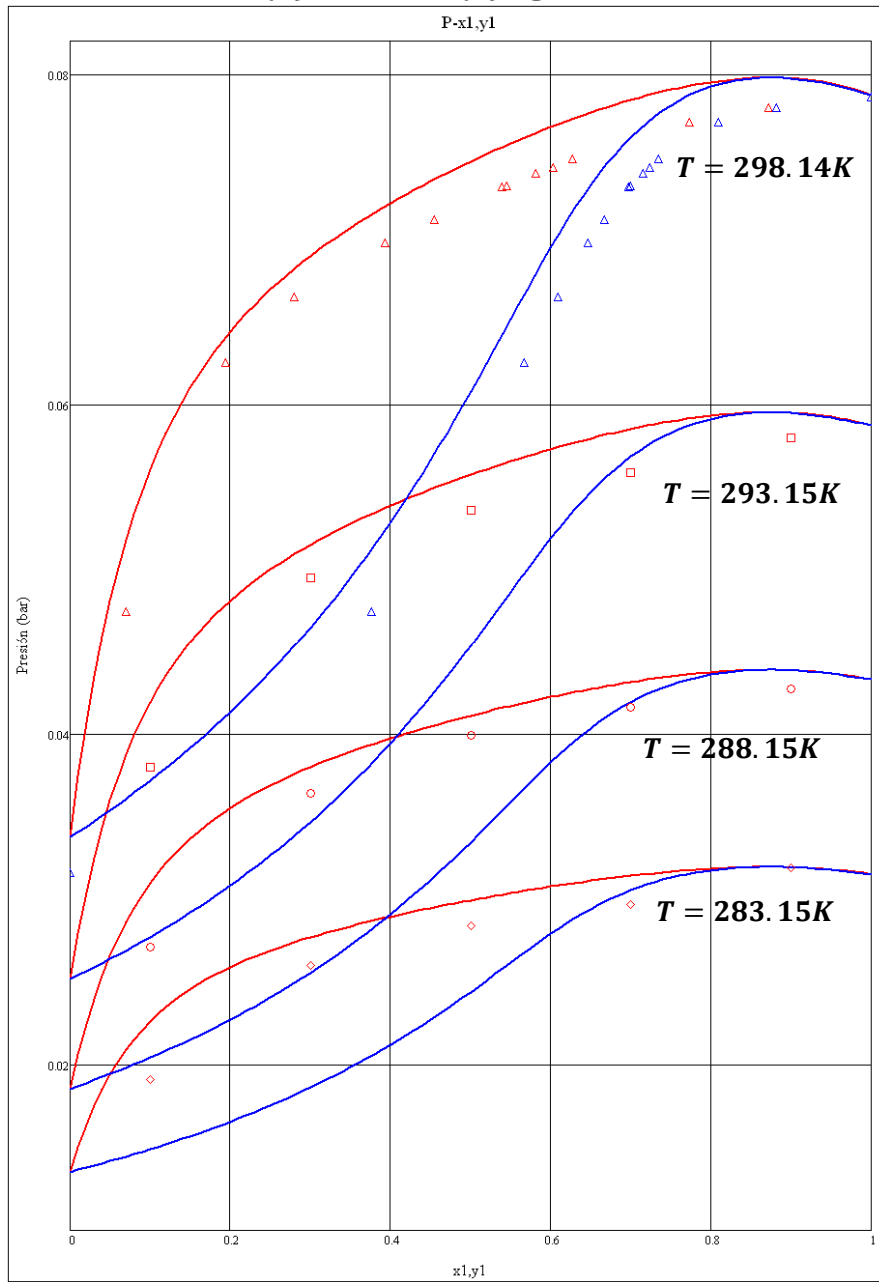


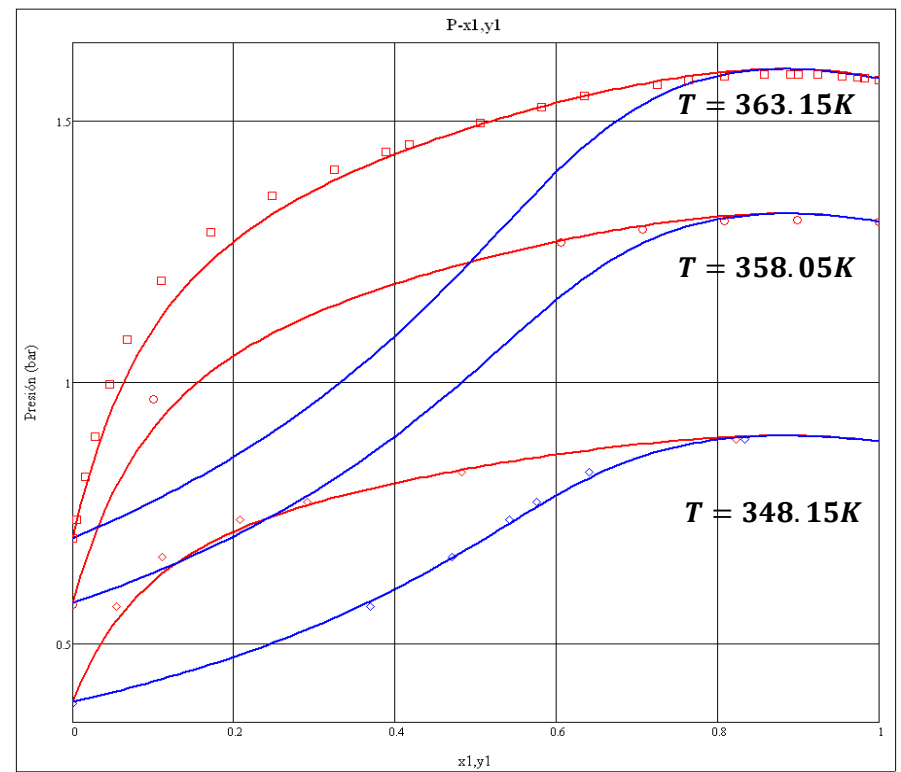
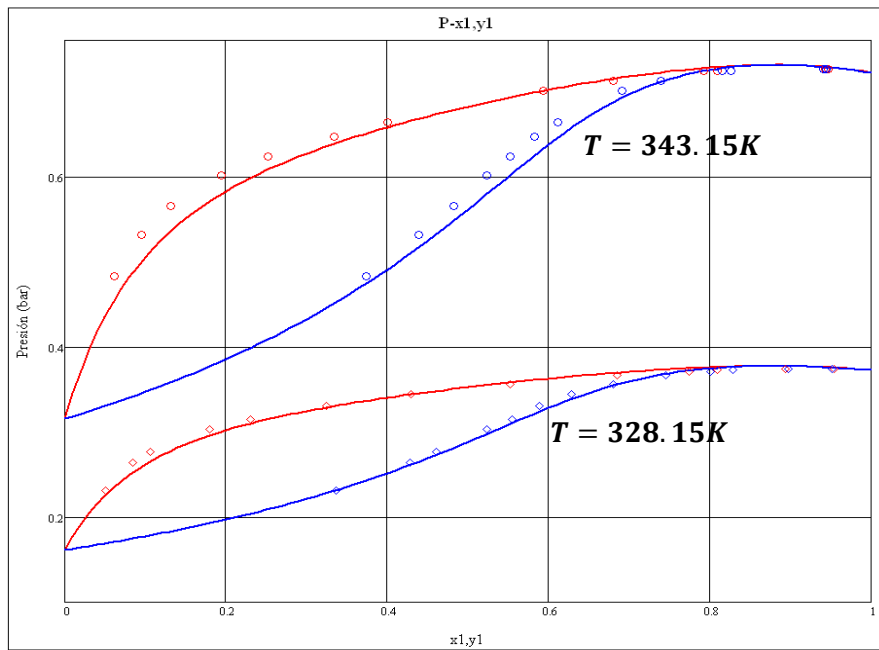
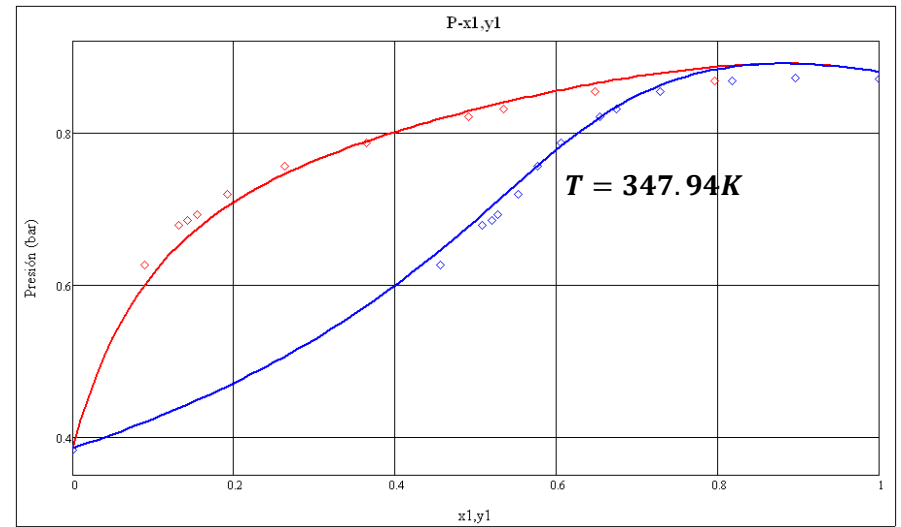
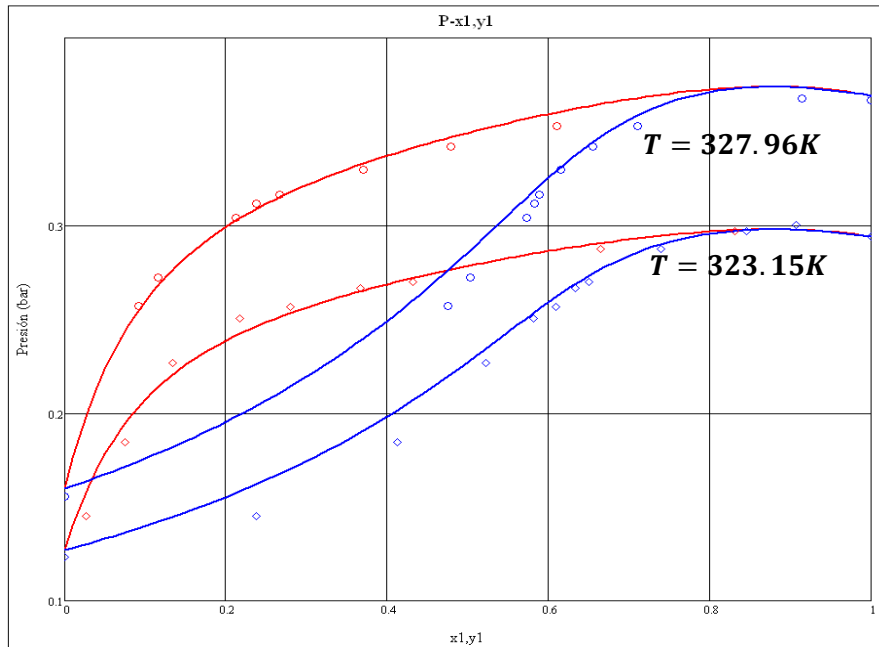


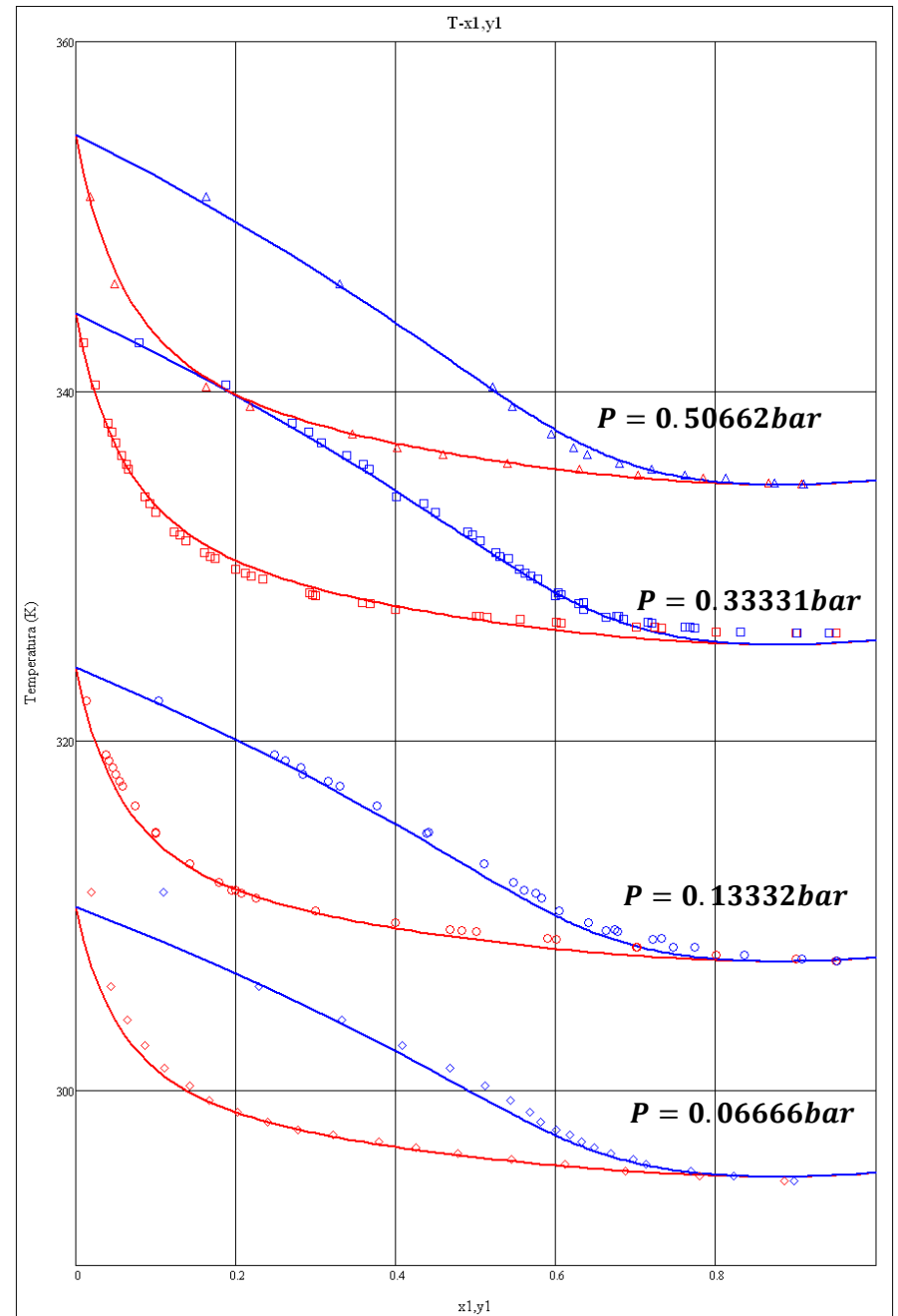
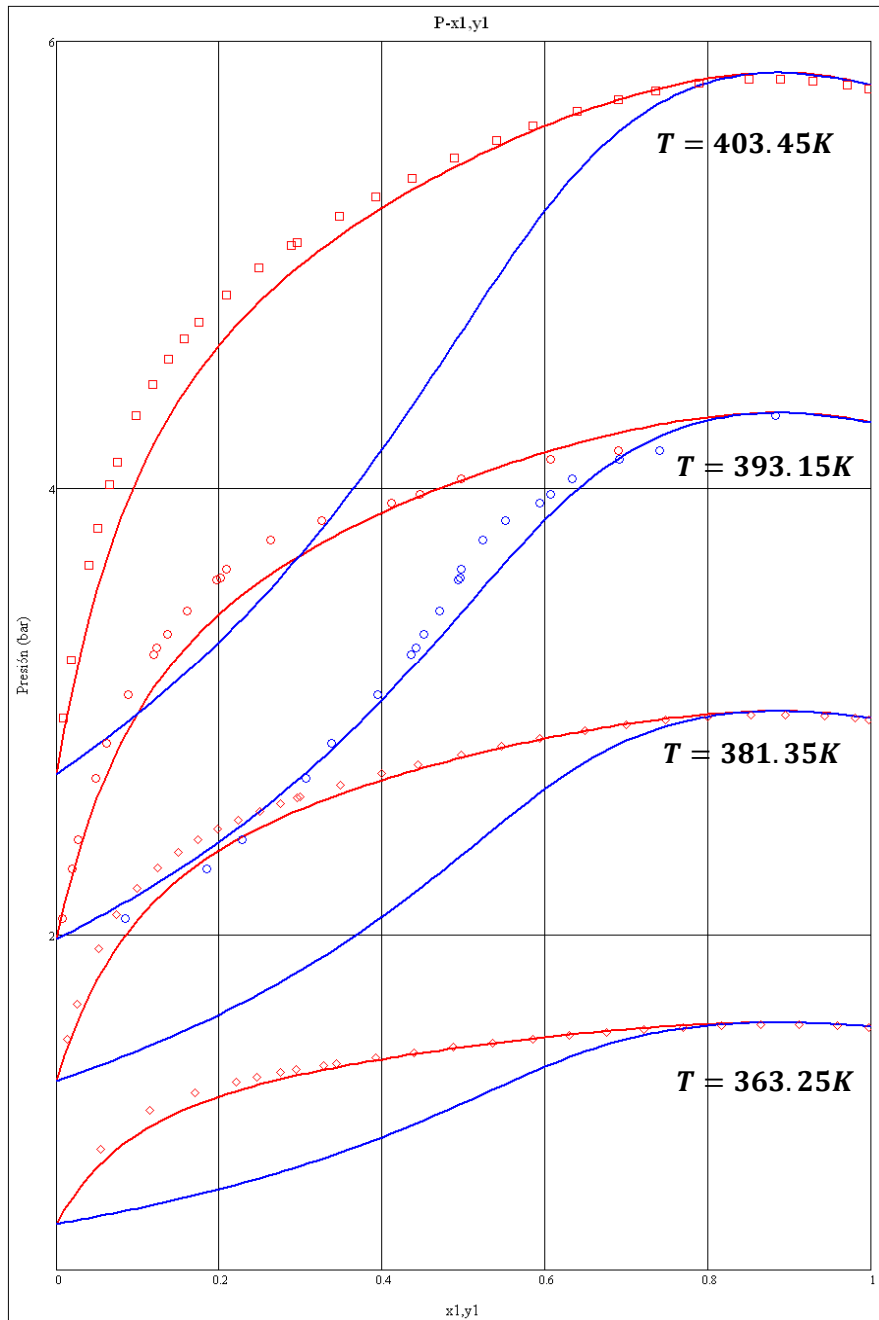


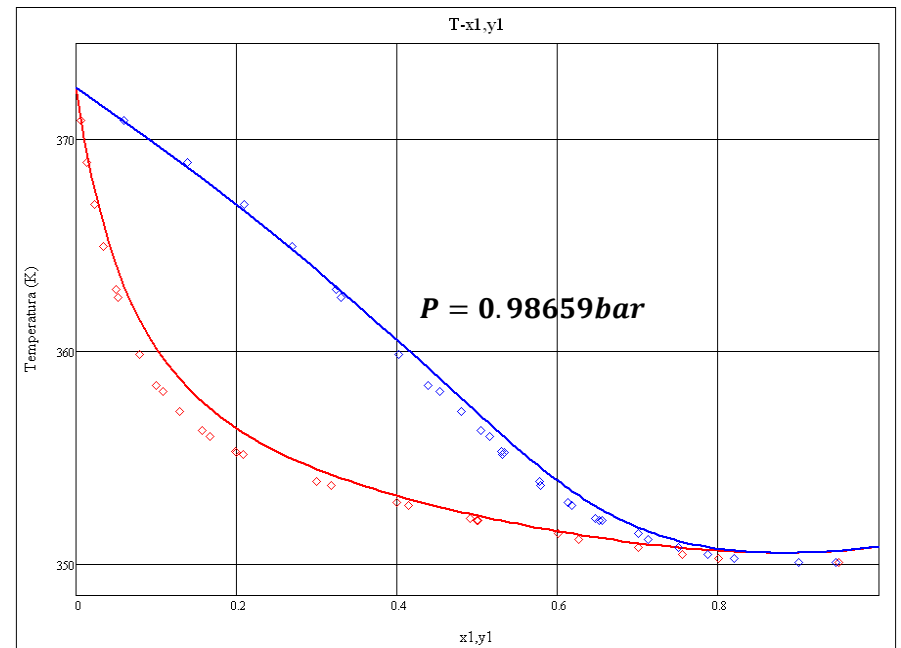
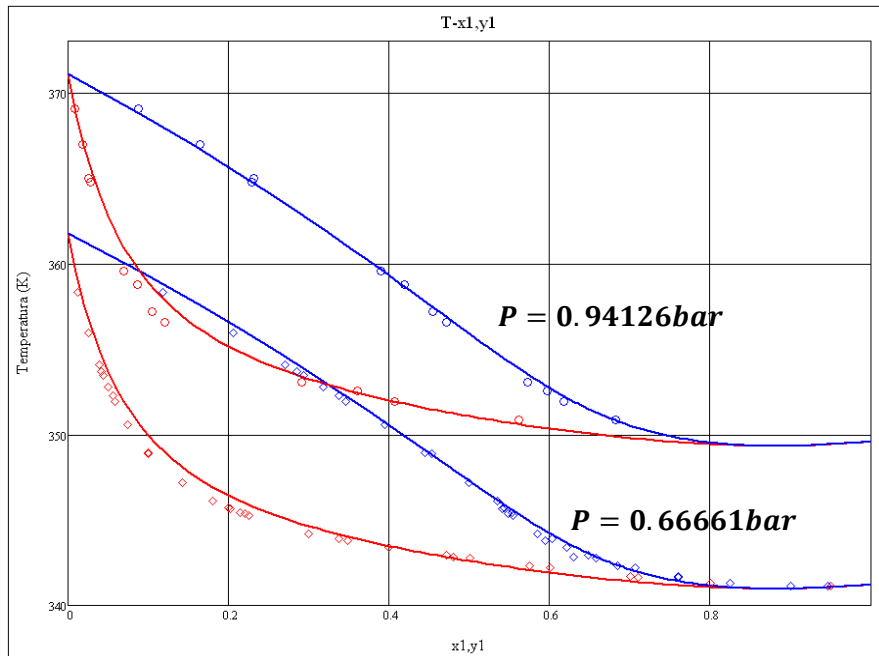
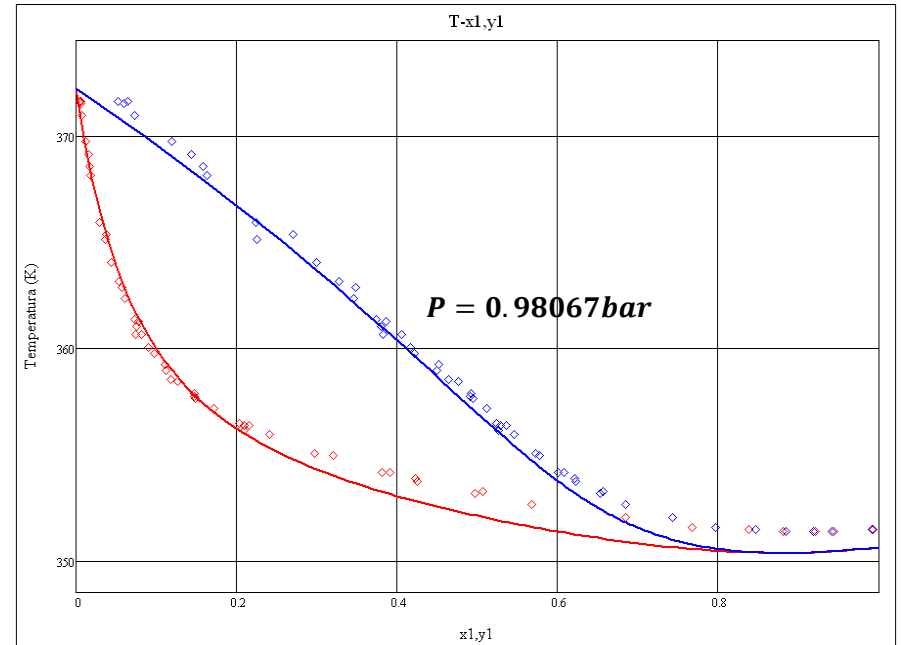
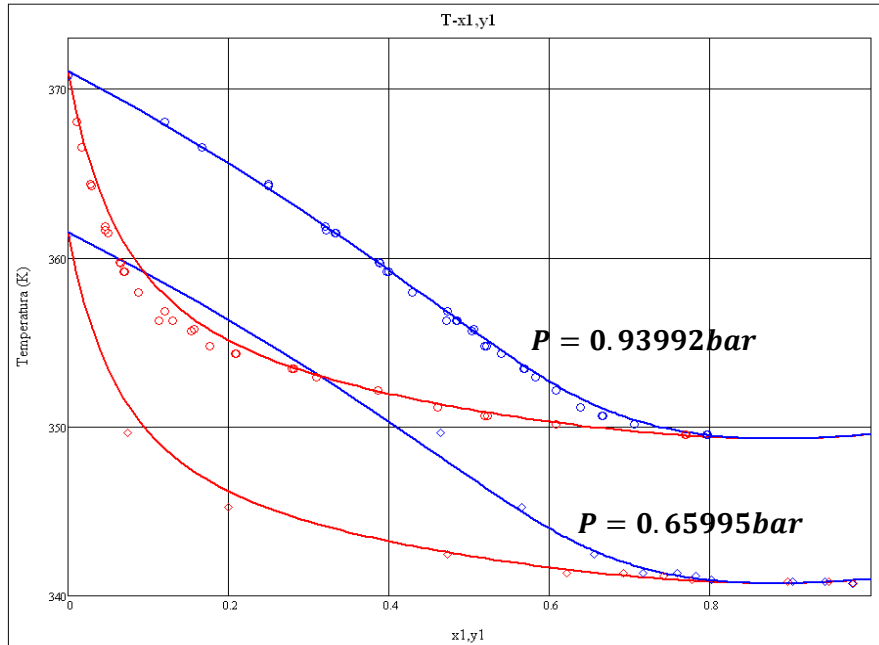


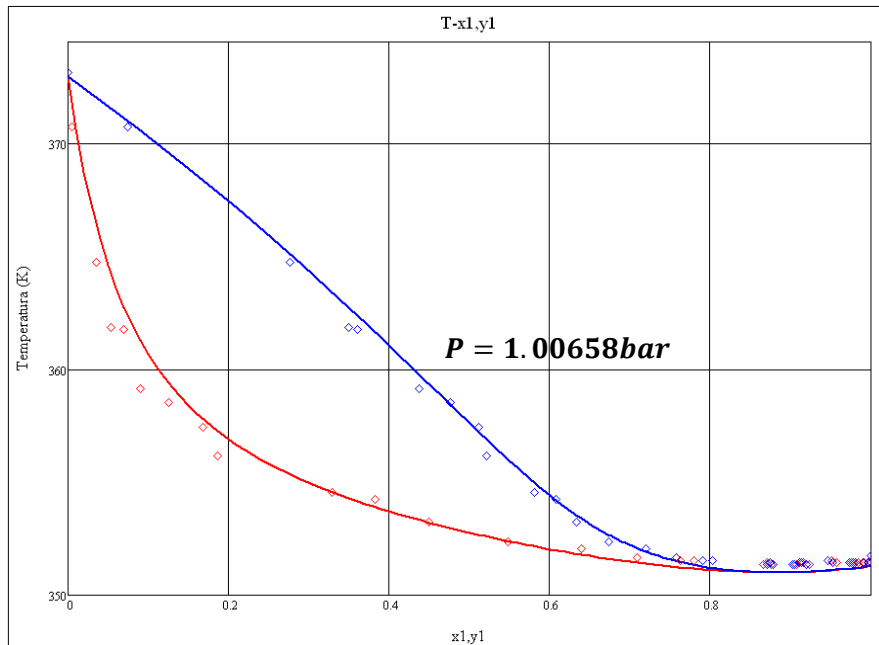
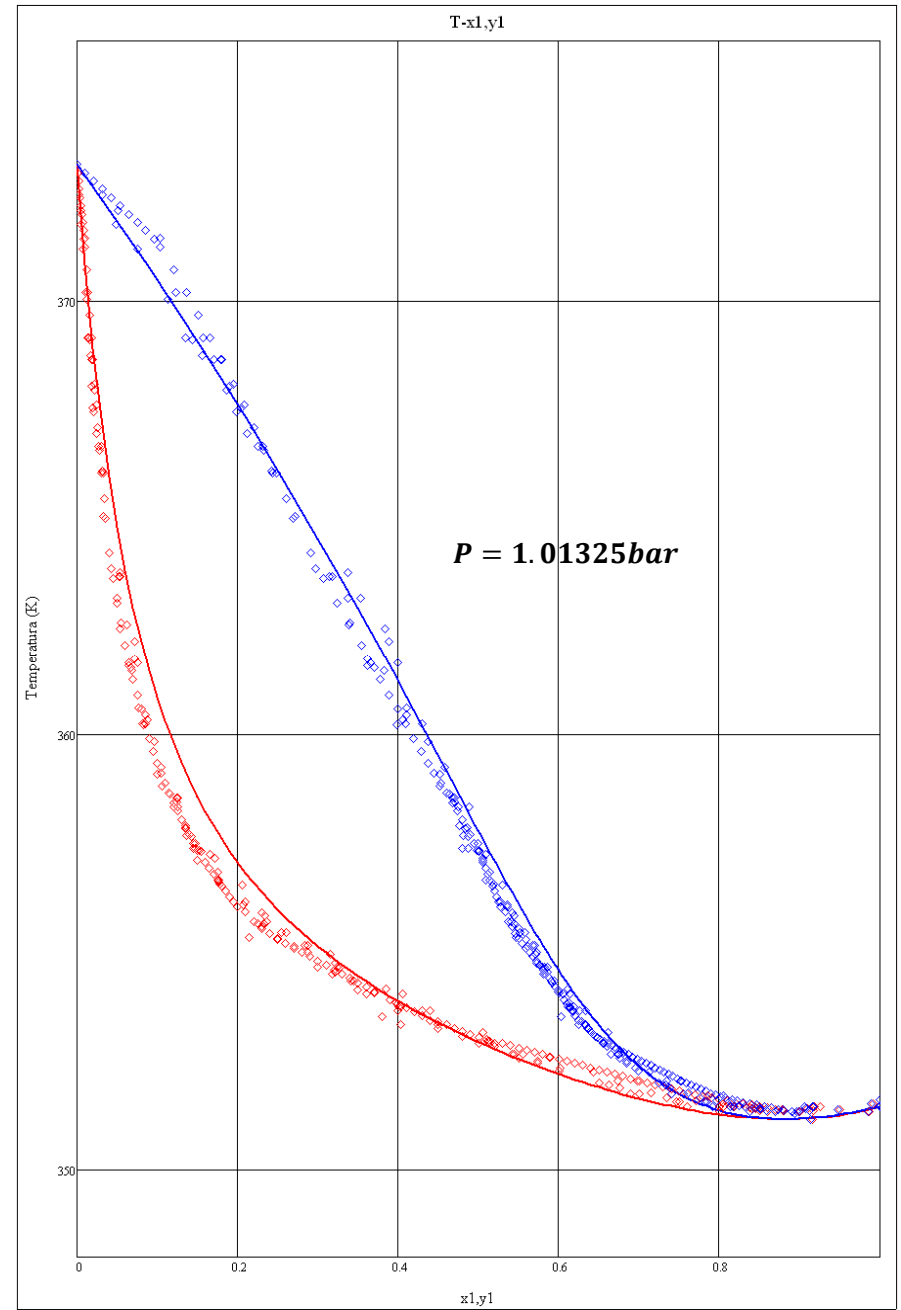
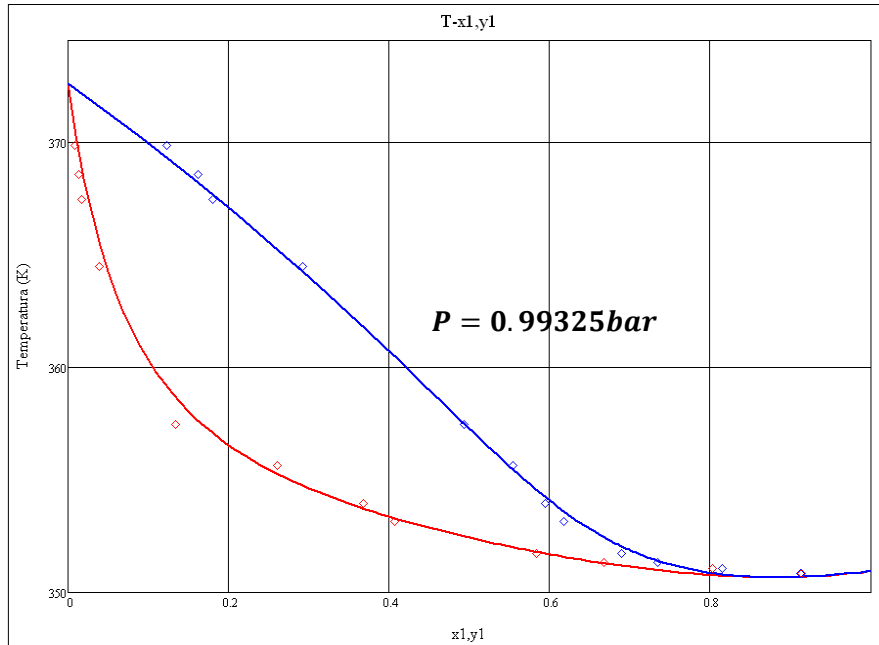
(1)Etanol - (2)Agua

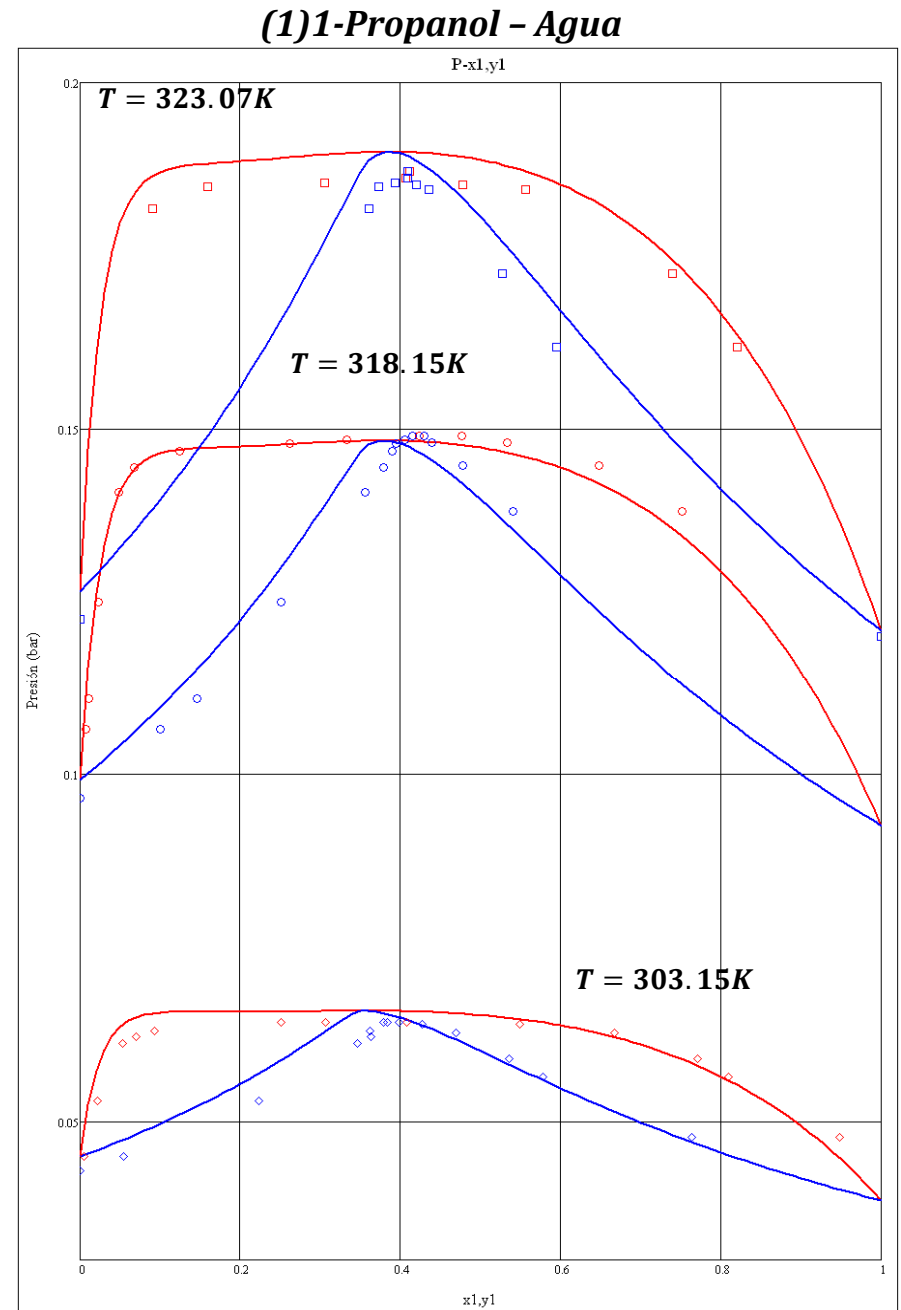
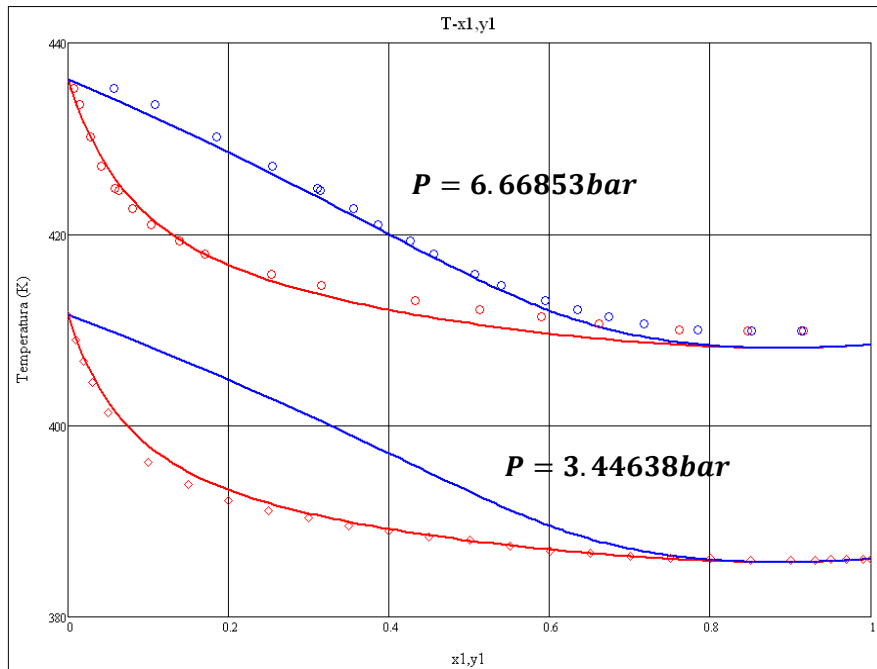
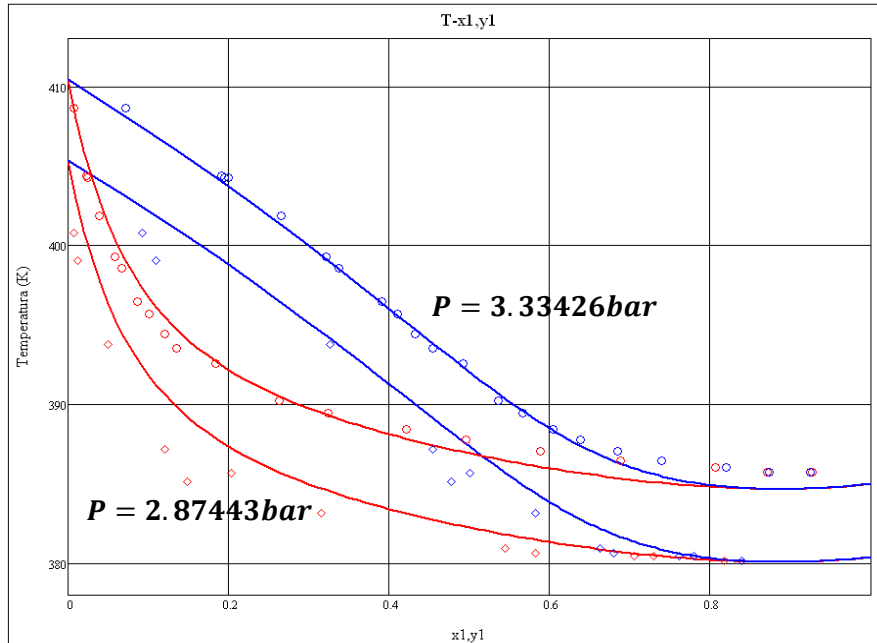


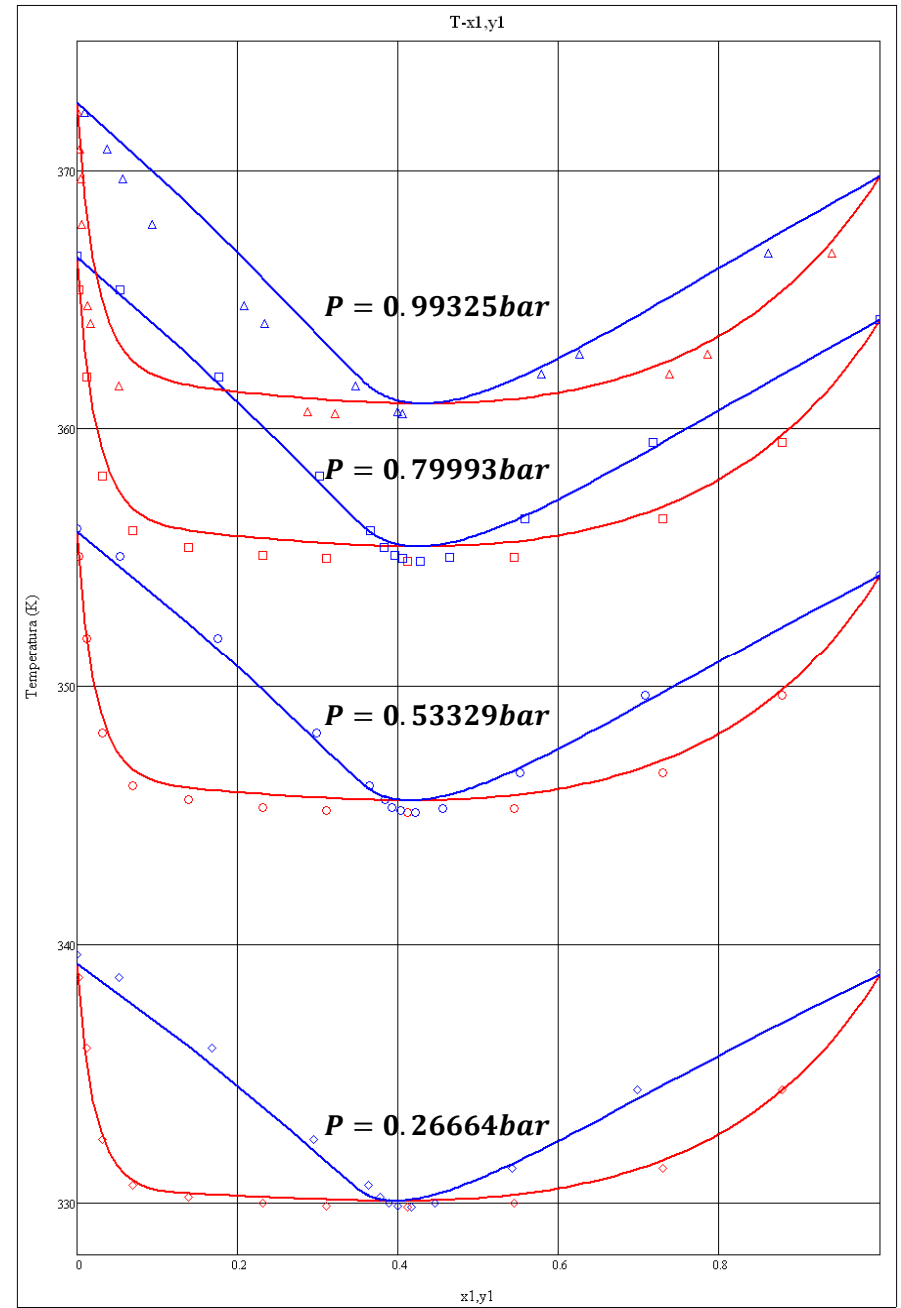
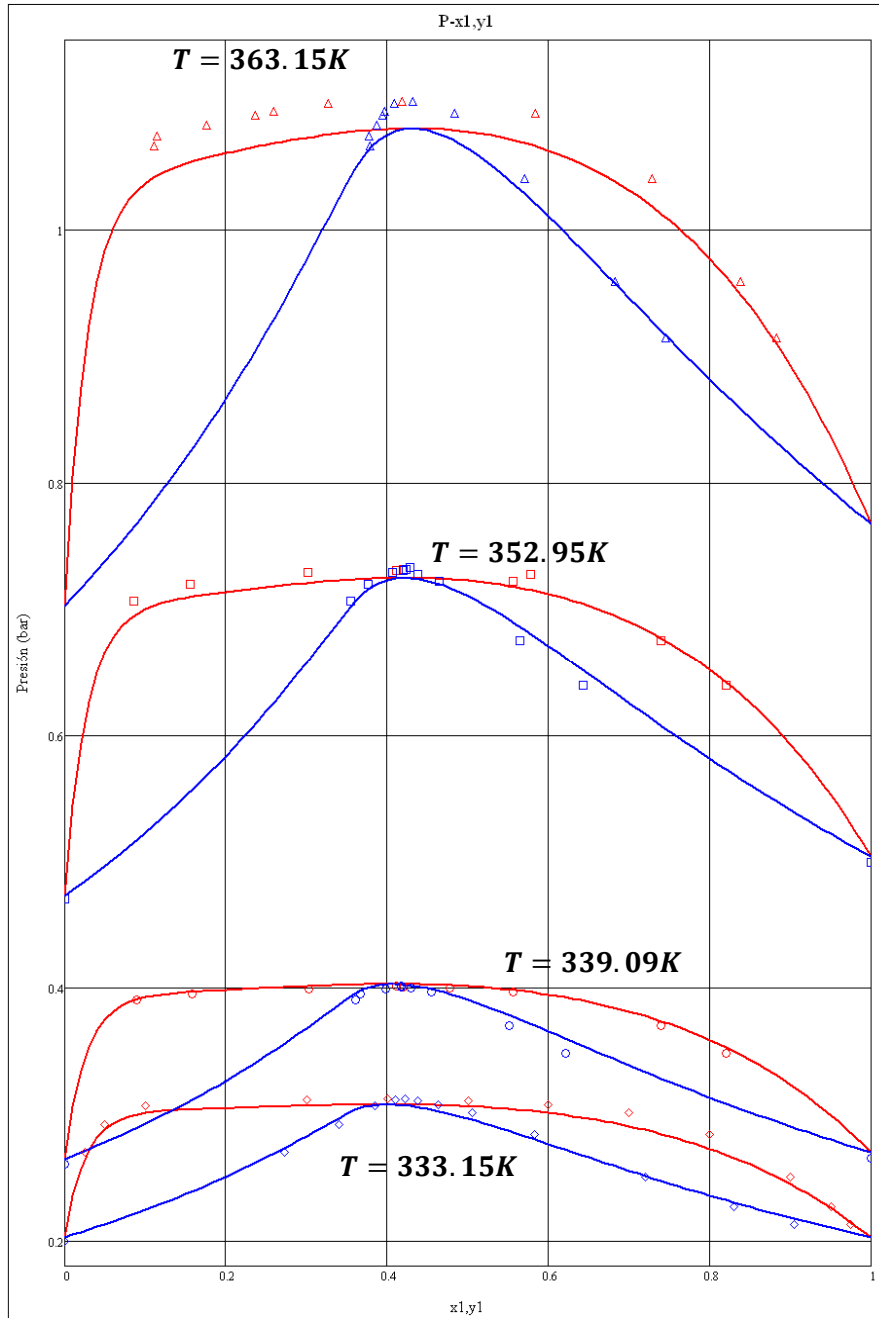




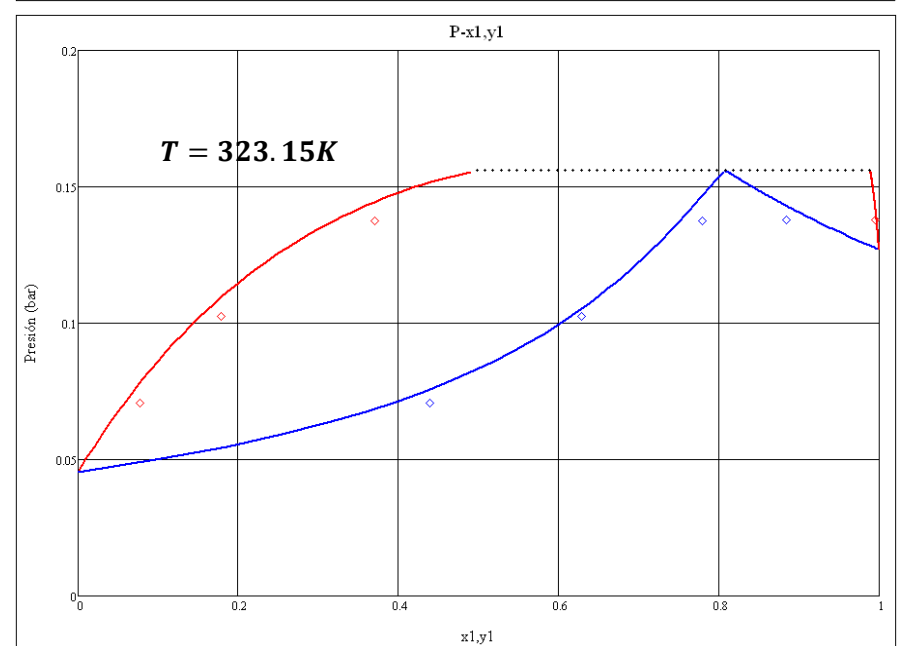
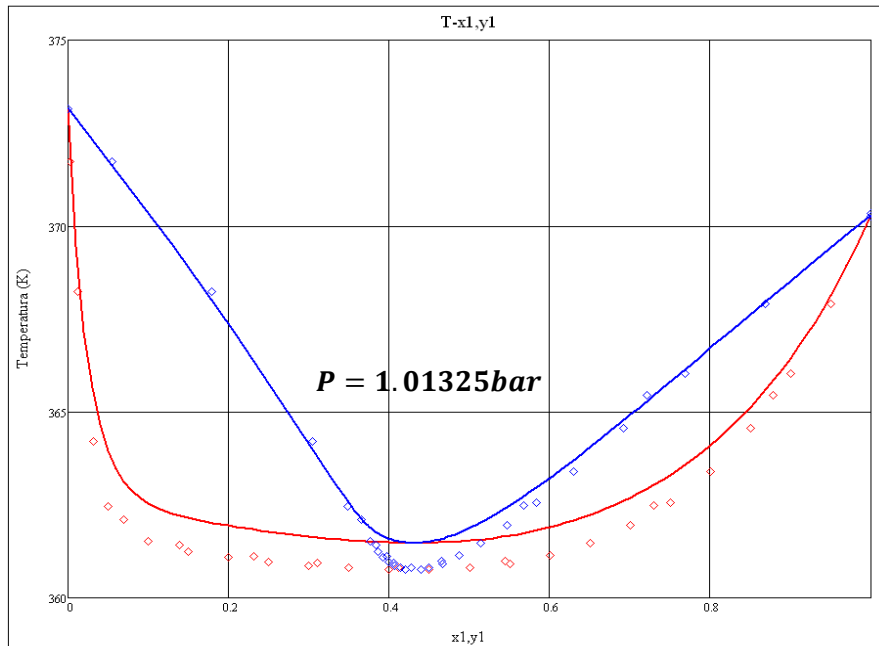
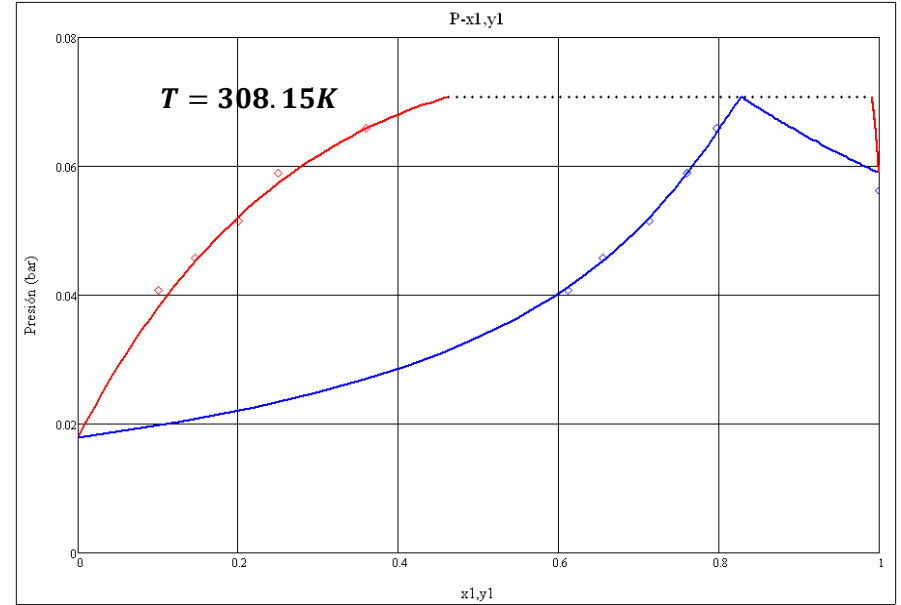
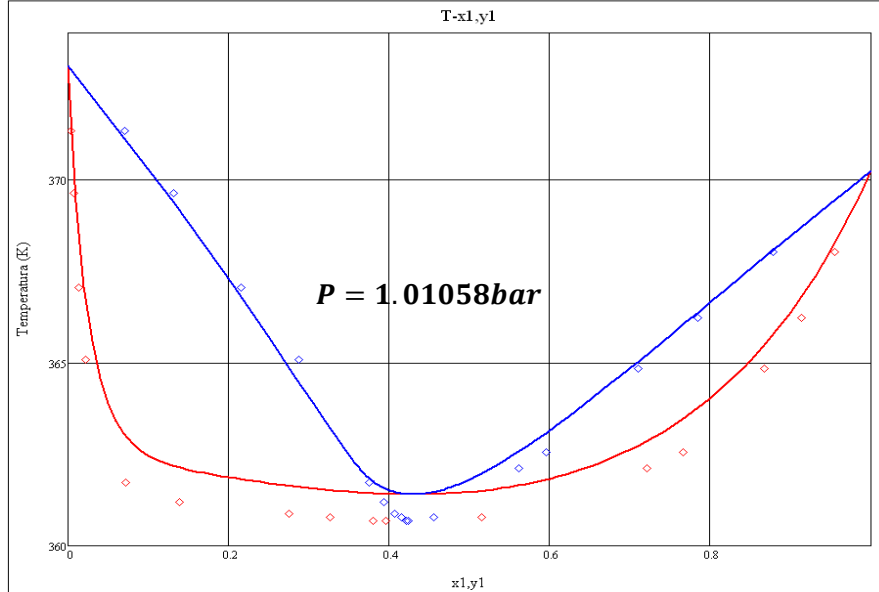


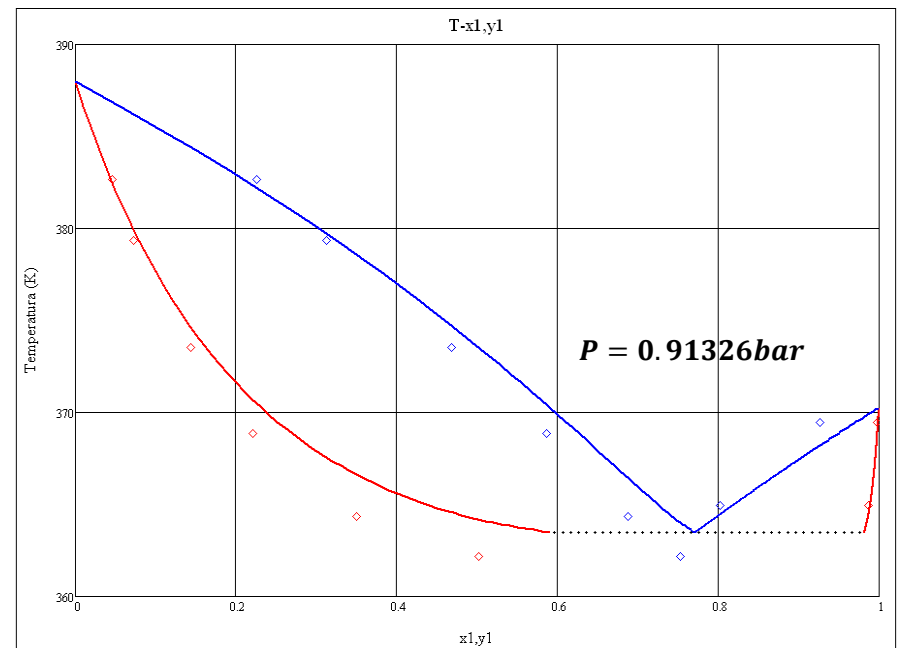
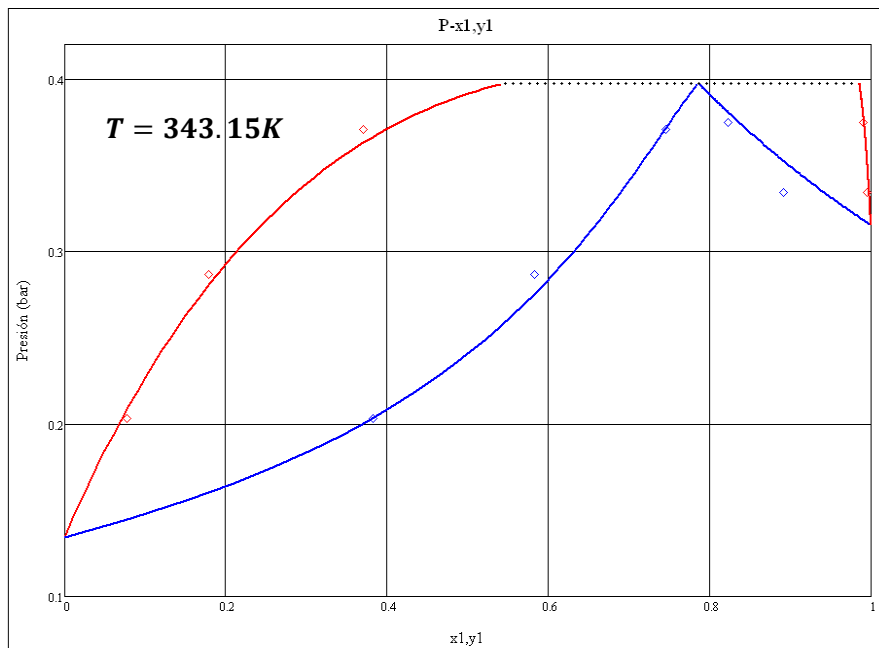
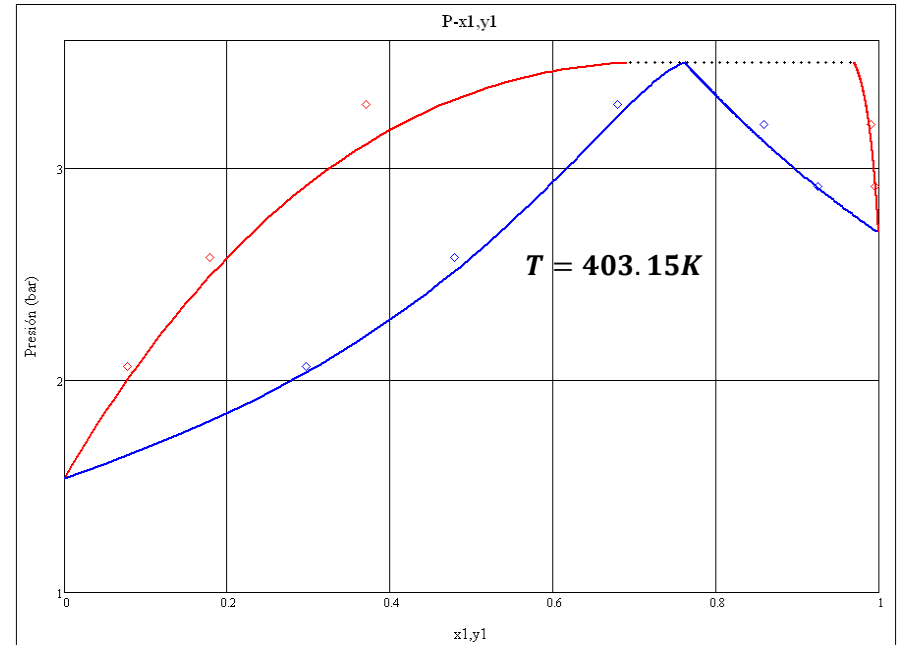
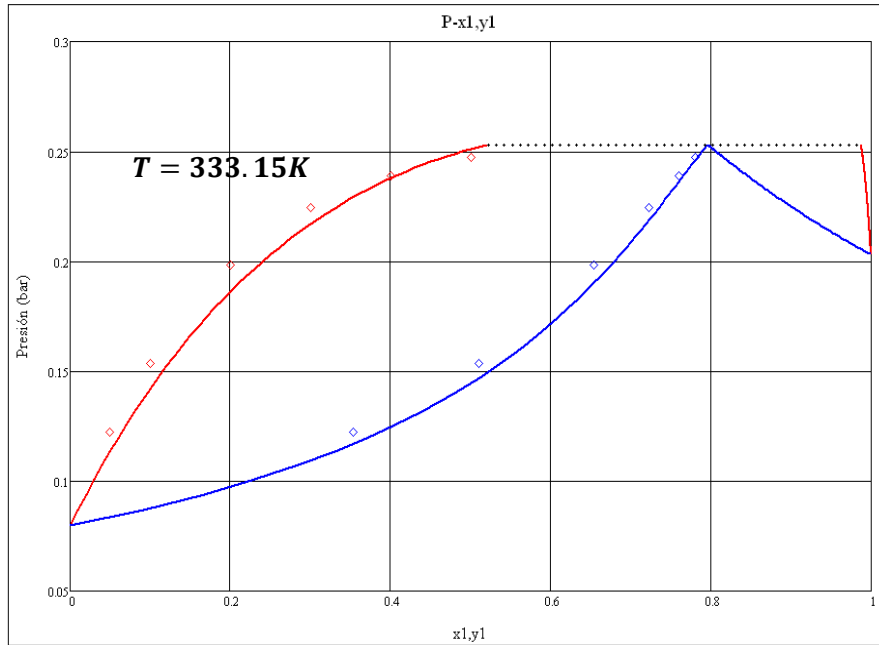


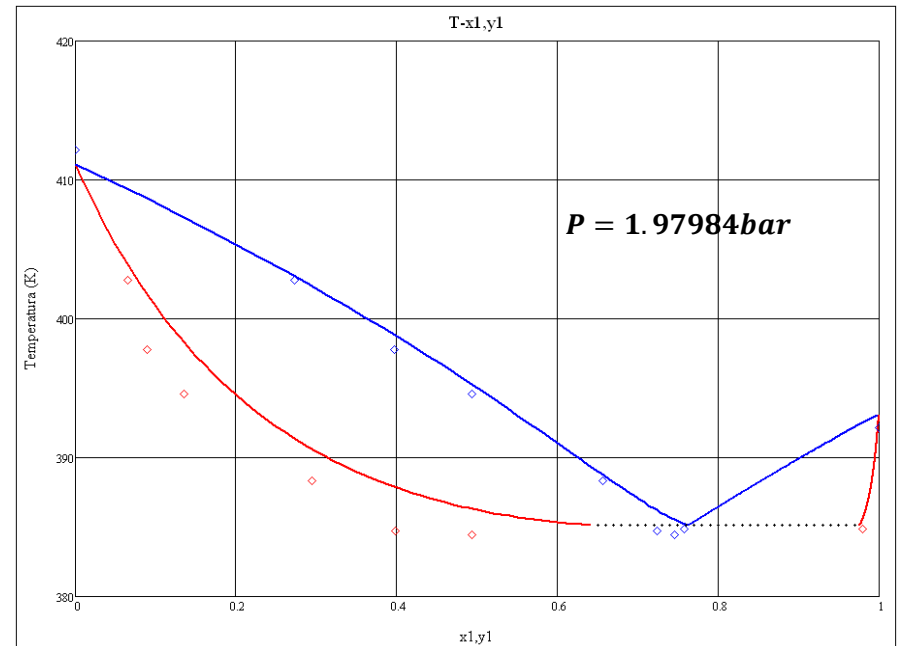
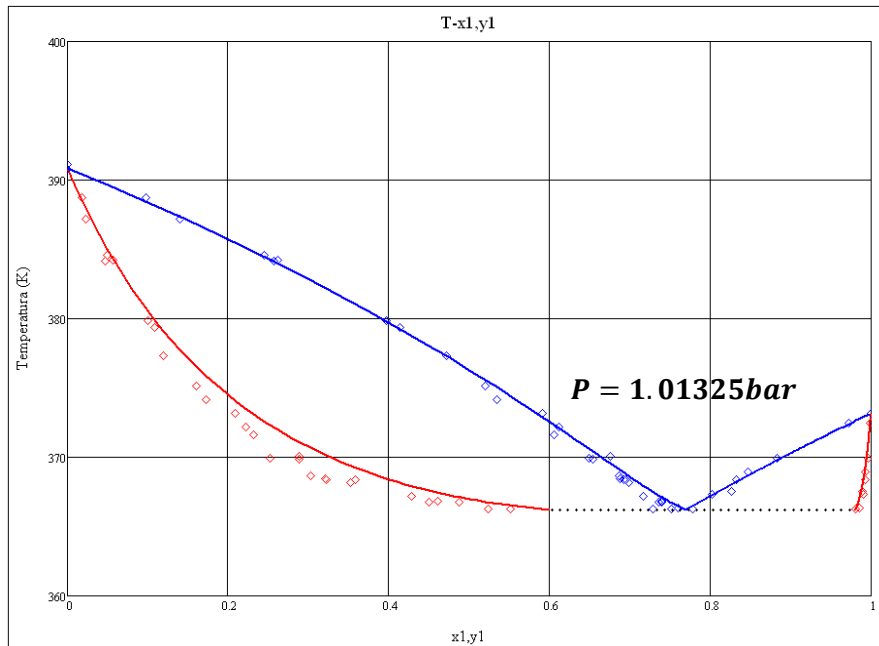
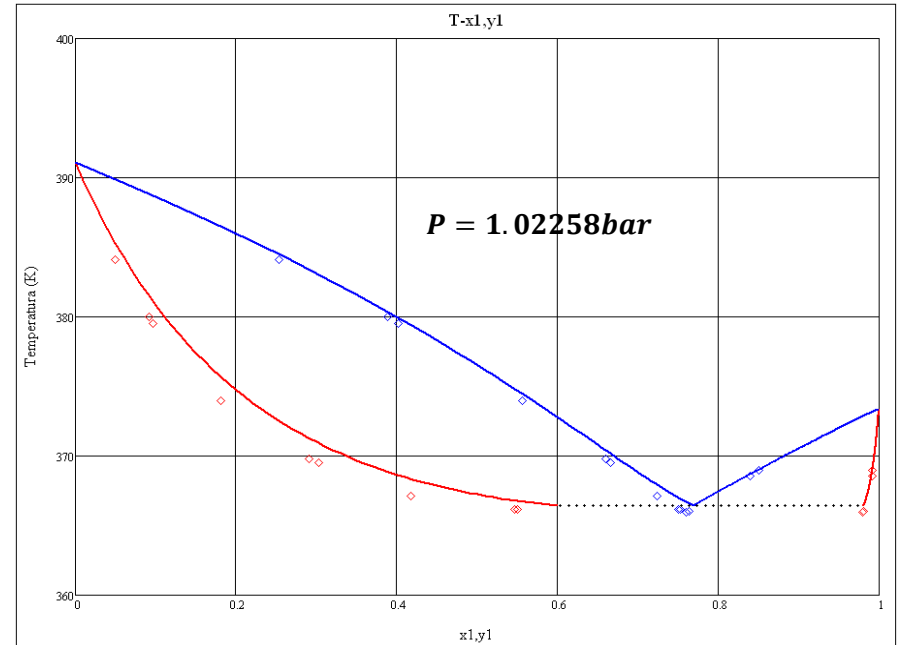
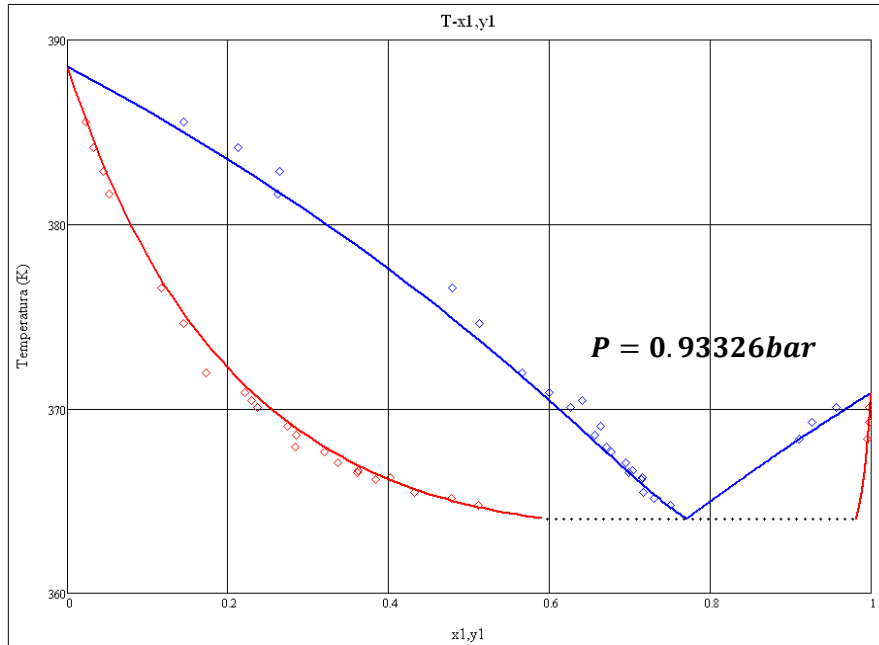


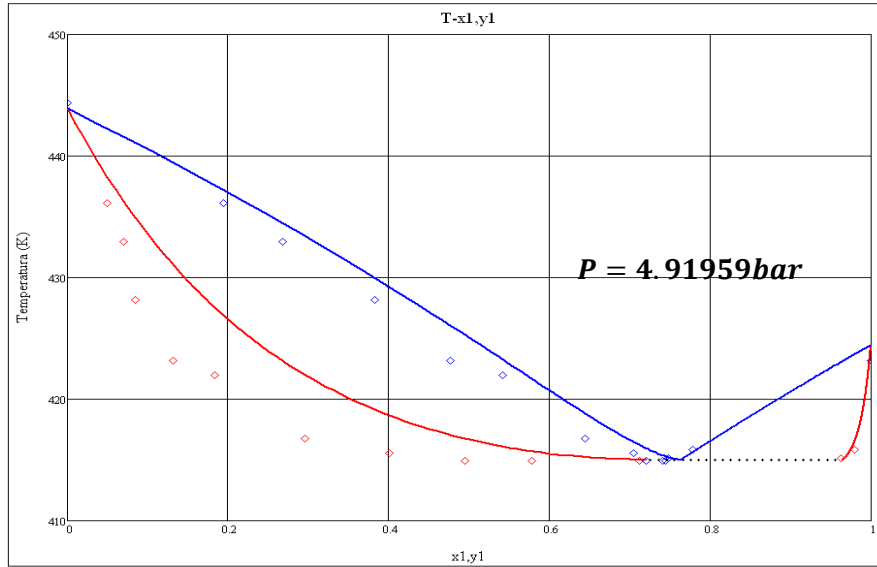


(1)Agua - (2)1-Butanol

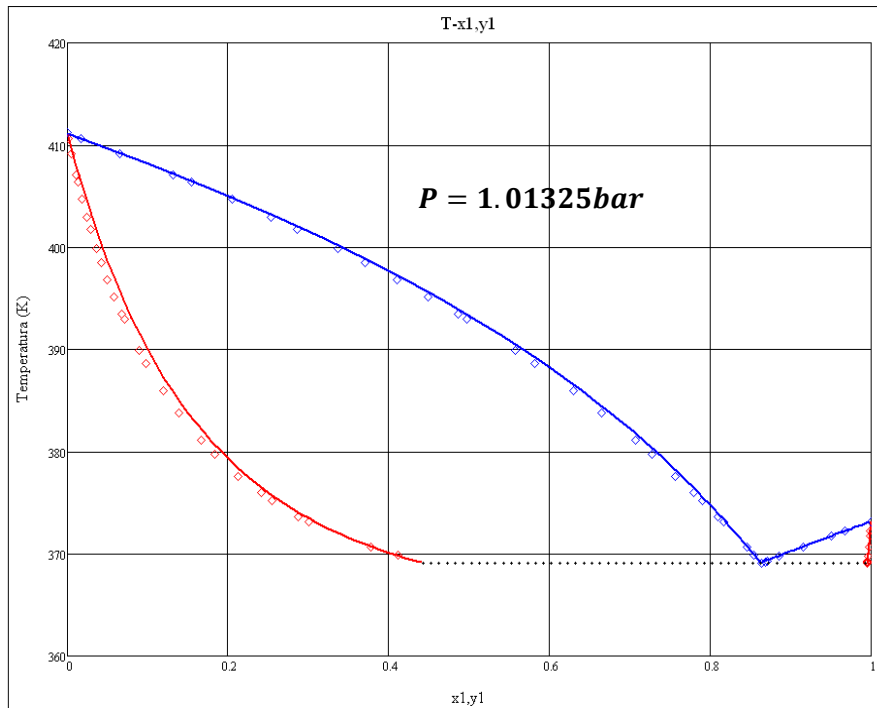




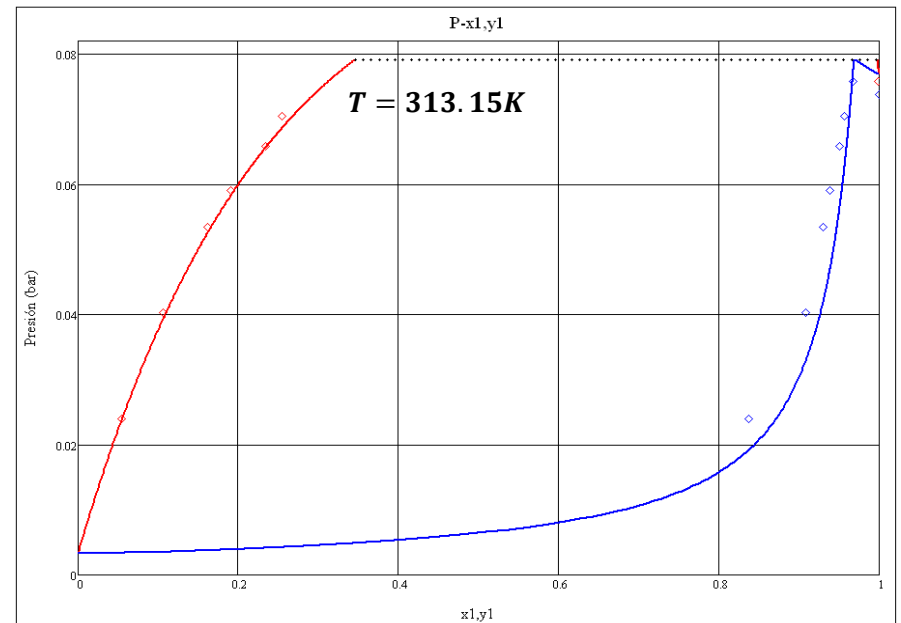
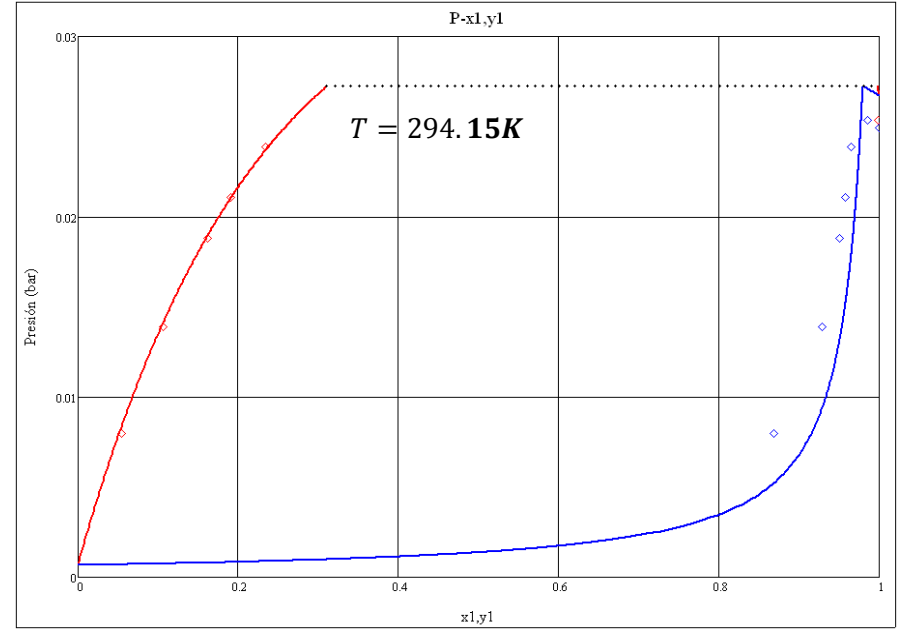


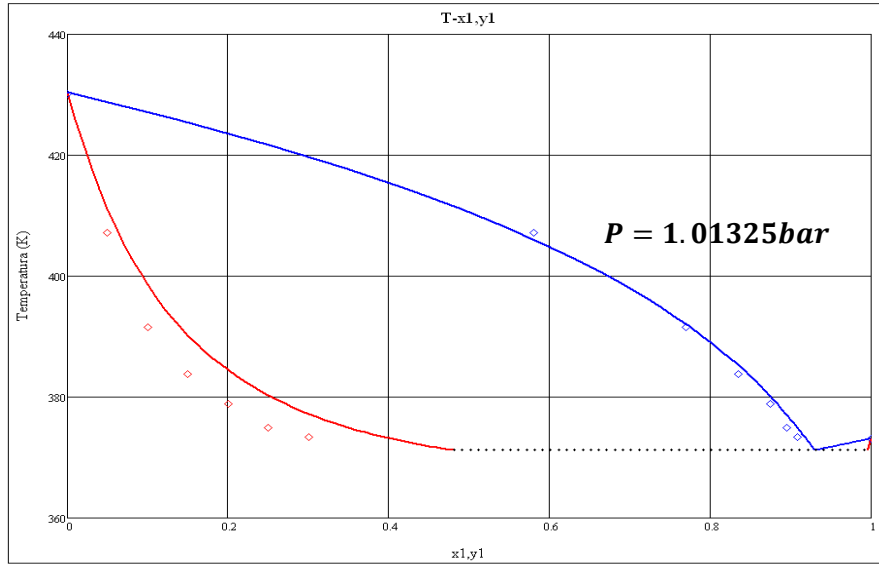


(1) Agua - (2) 1-Pentanol

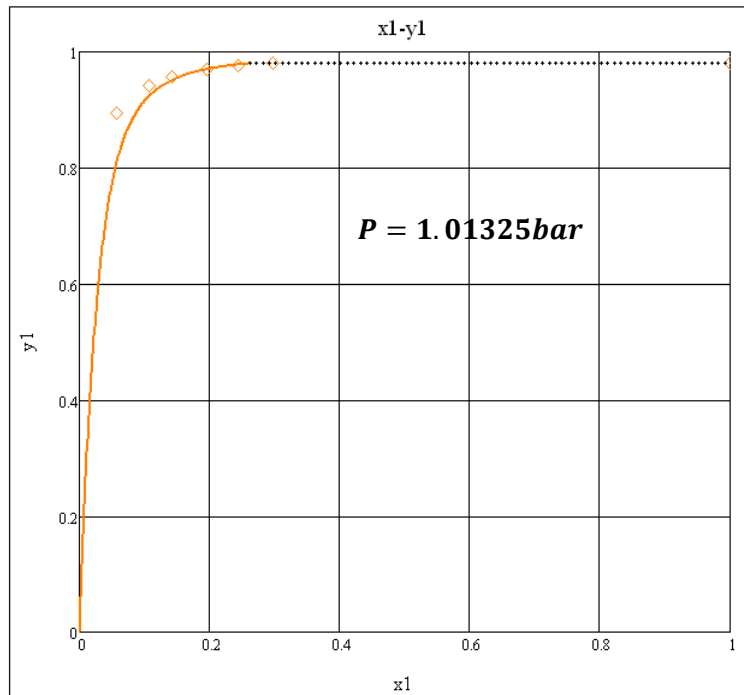


(1) Agua - (2) 1-Hexanol

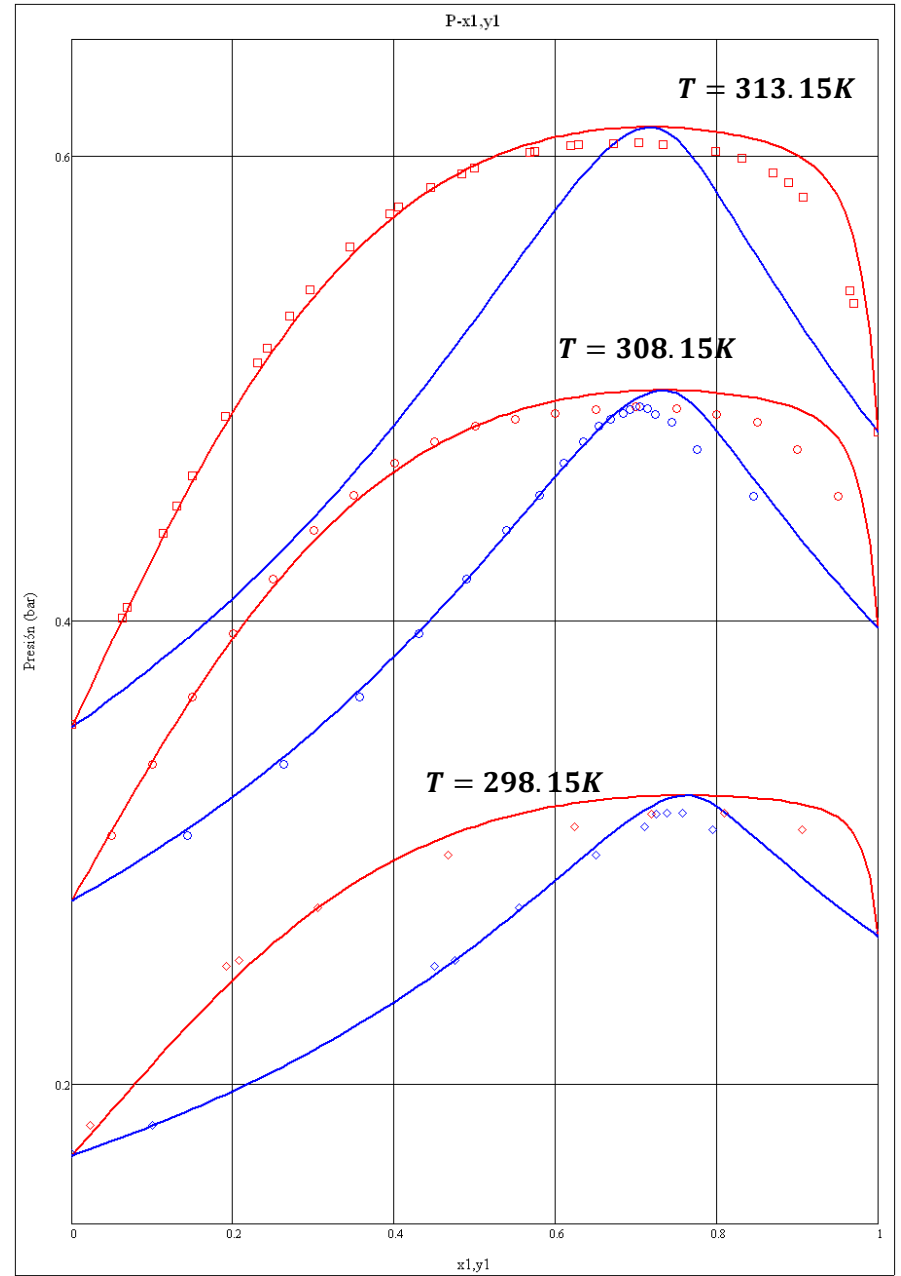


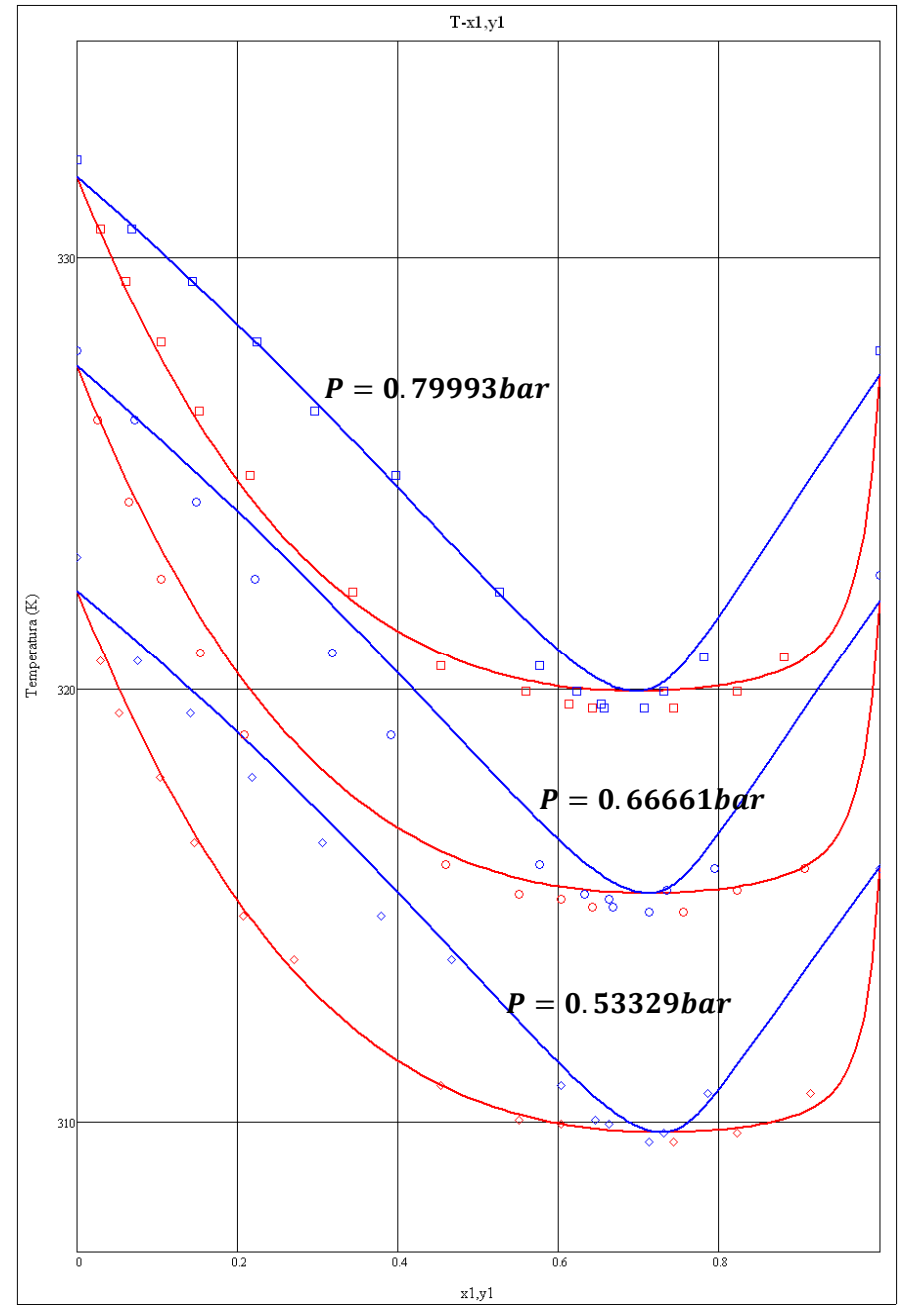
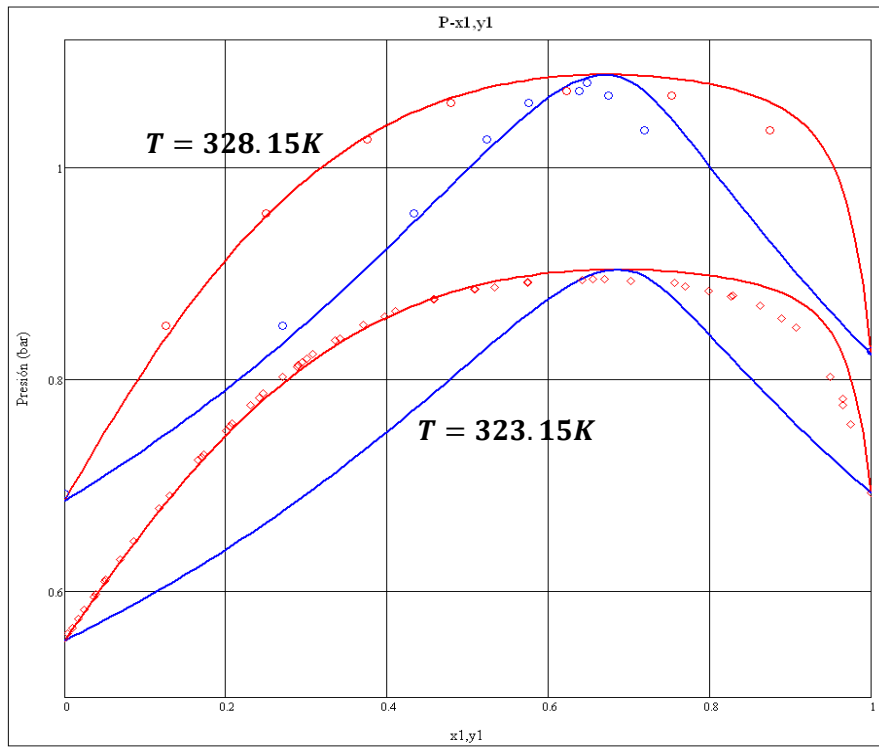
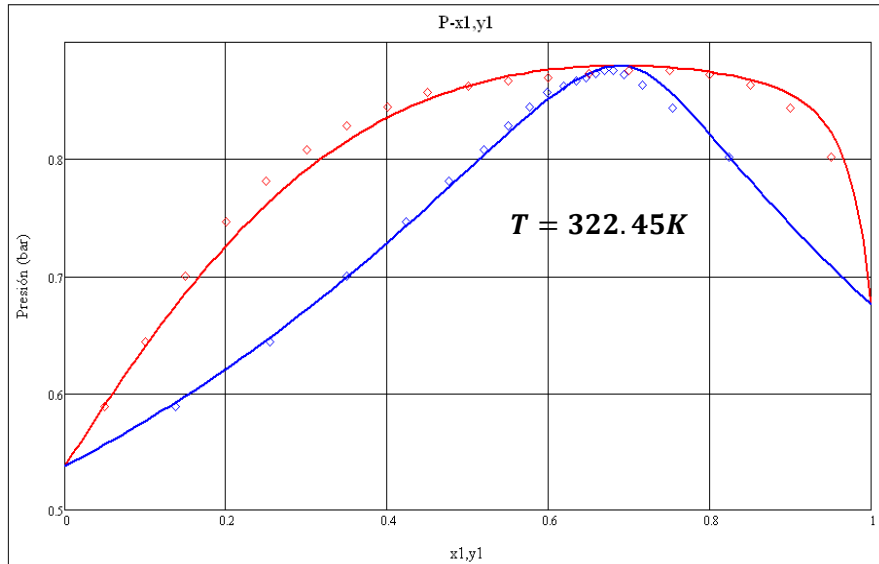


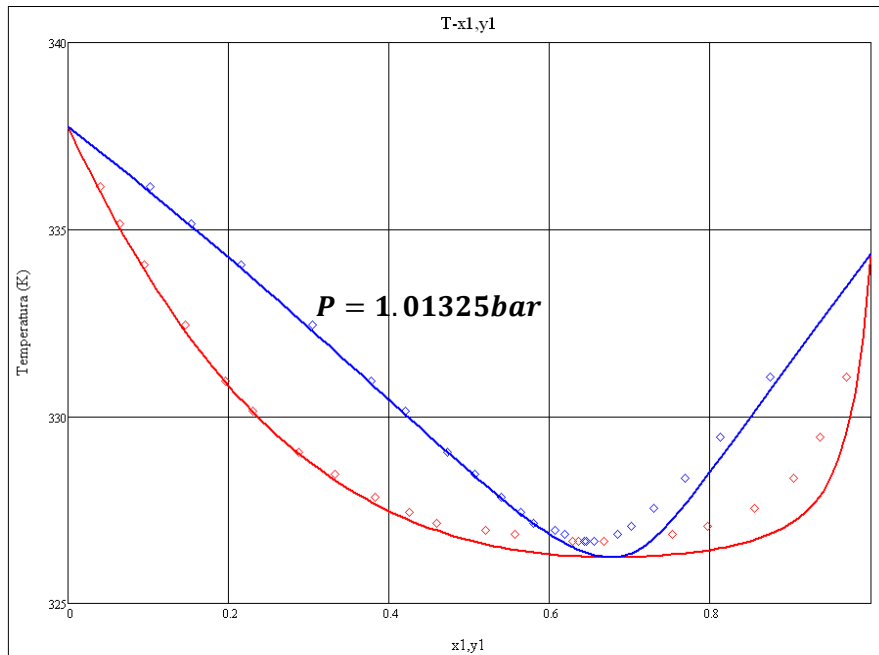
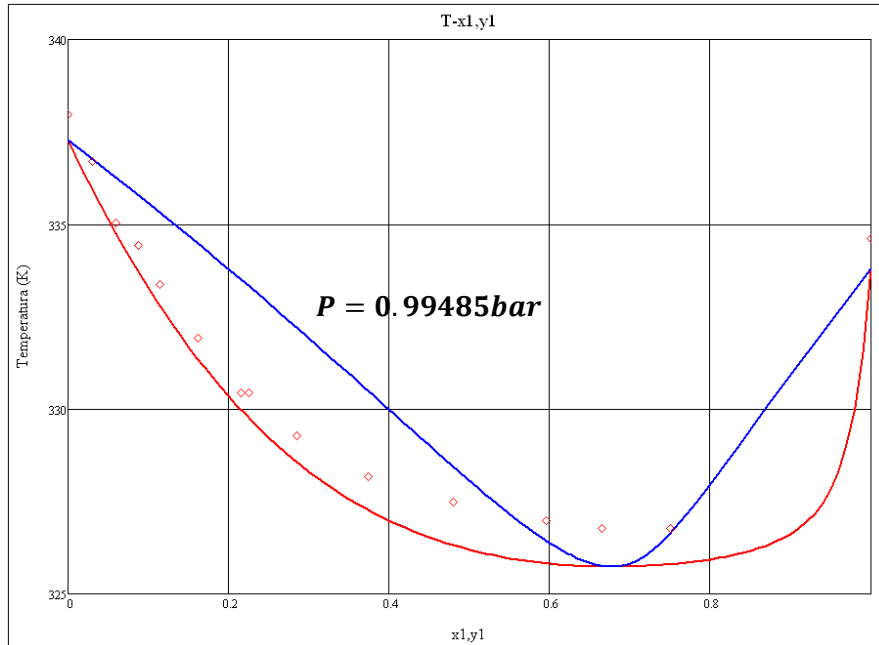
(1) Agua - (2) 1-Octanol



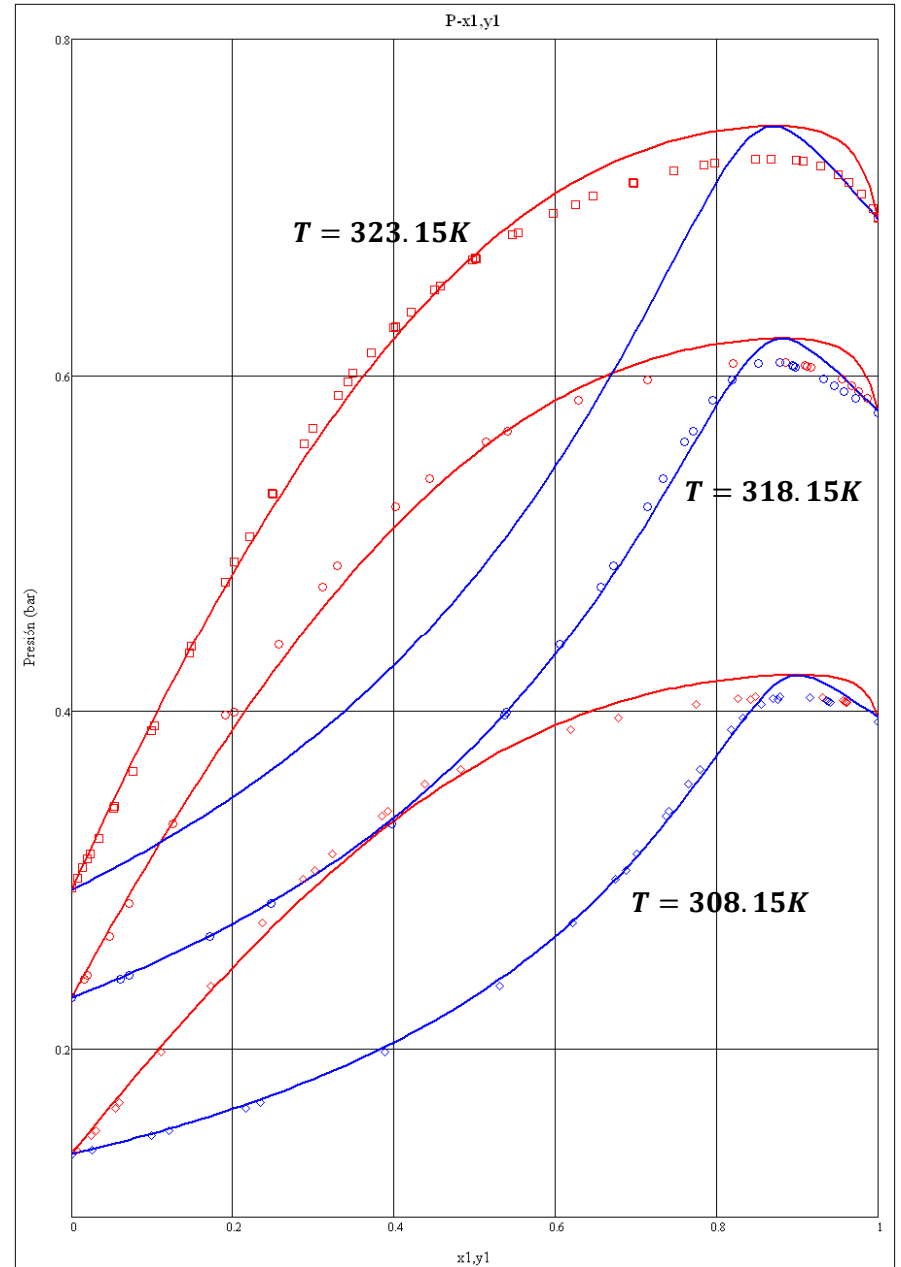
(1)Cloroformo - (2)Metanol



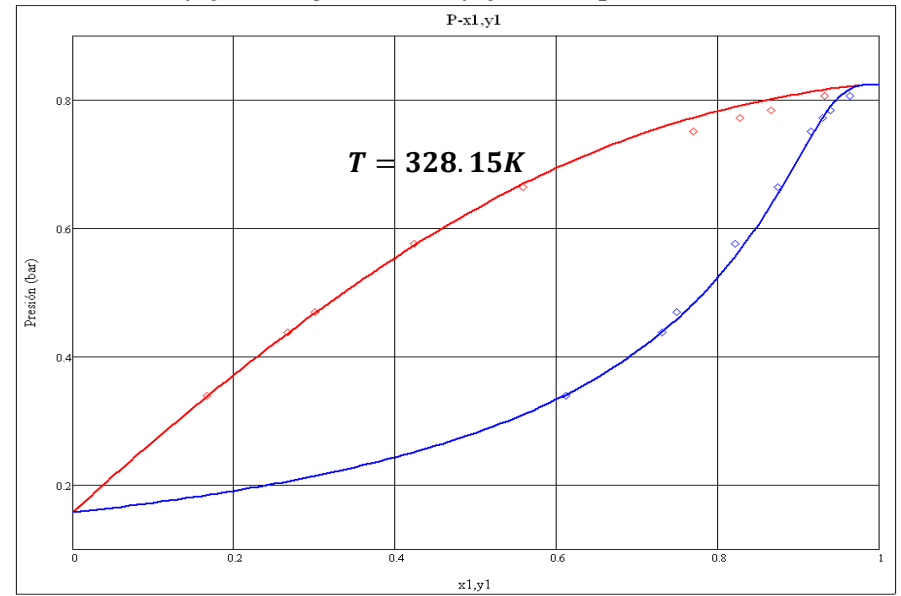
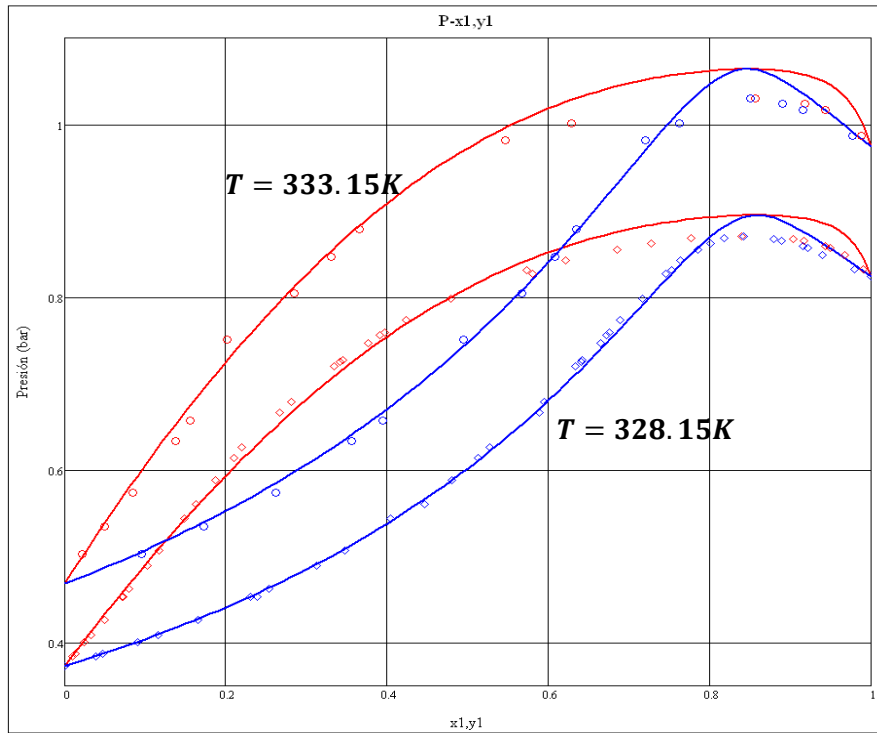




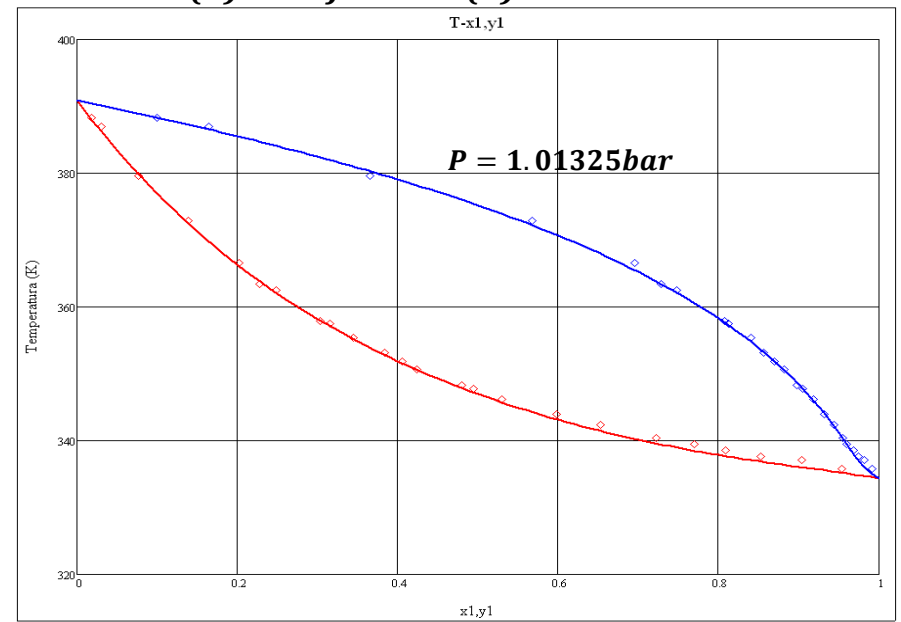
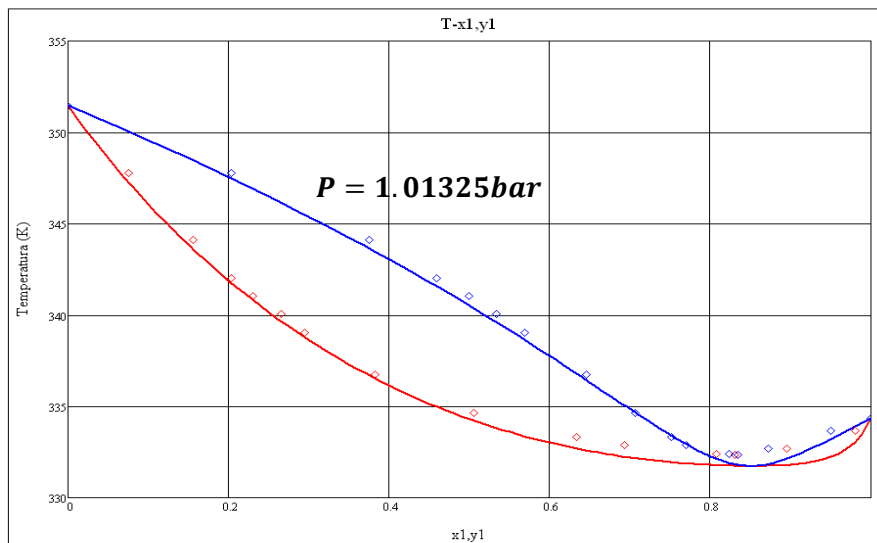
(1)Cloroformo - (2)Etanol



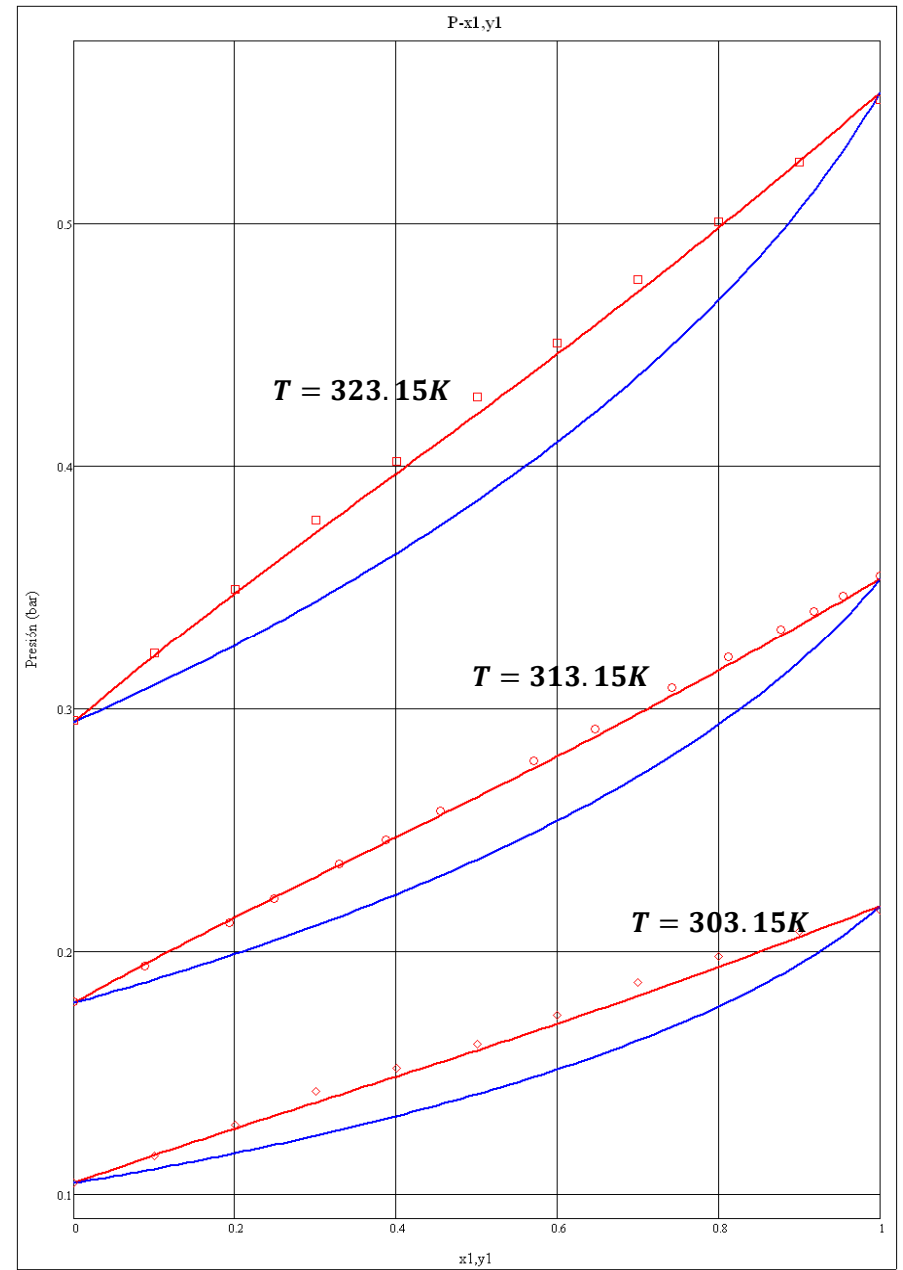
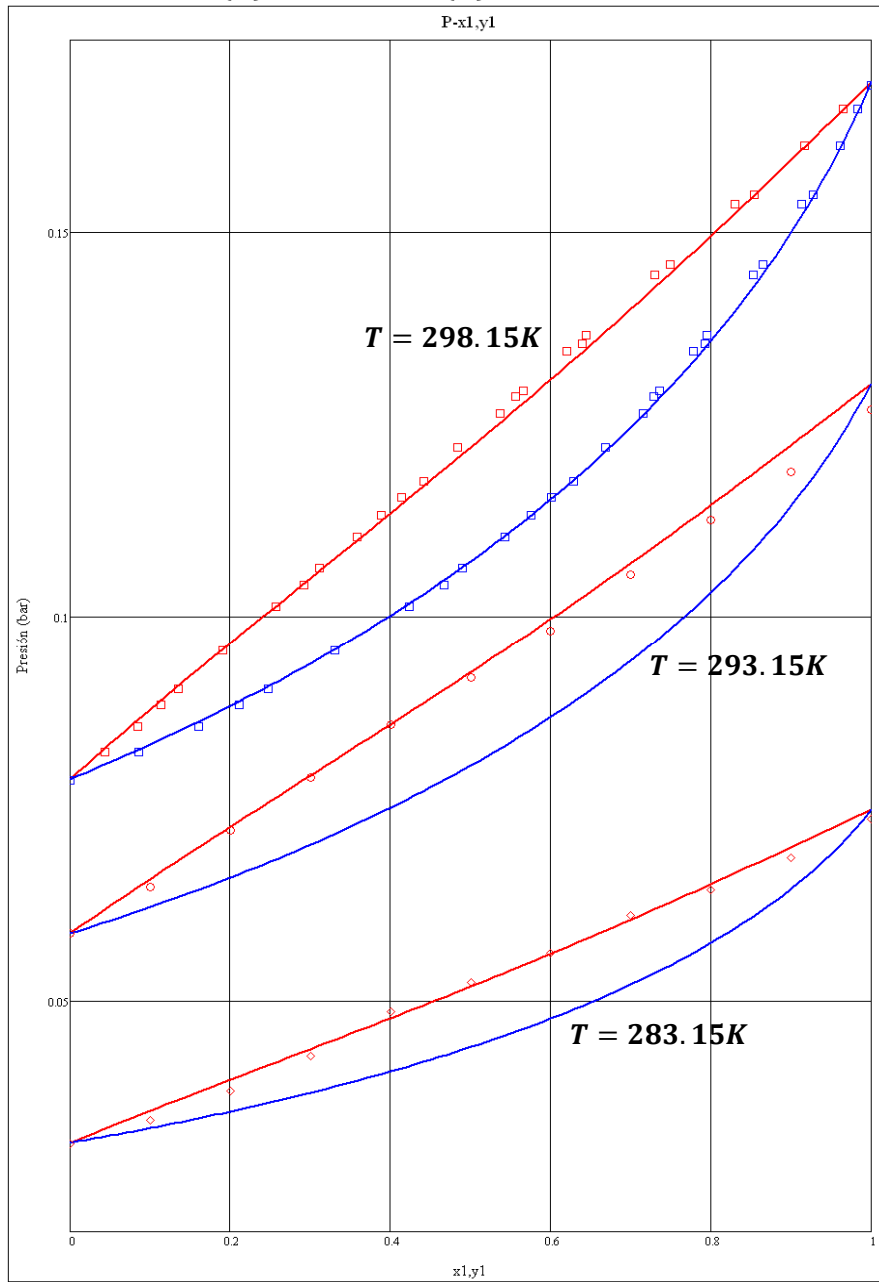
(1)Cloroformo - (2)1-Propanol

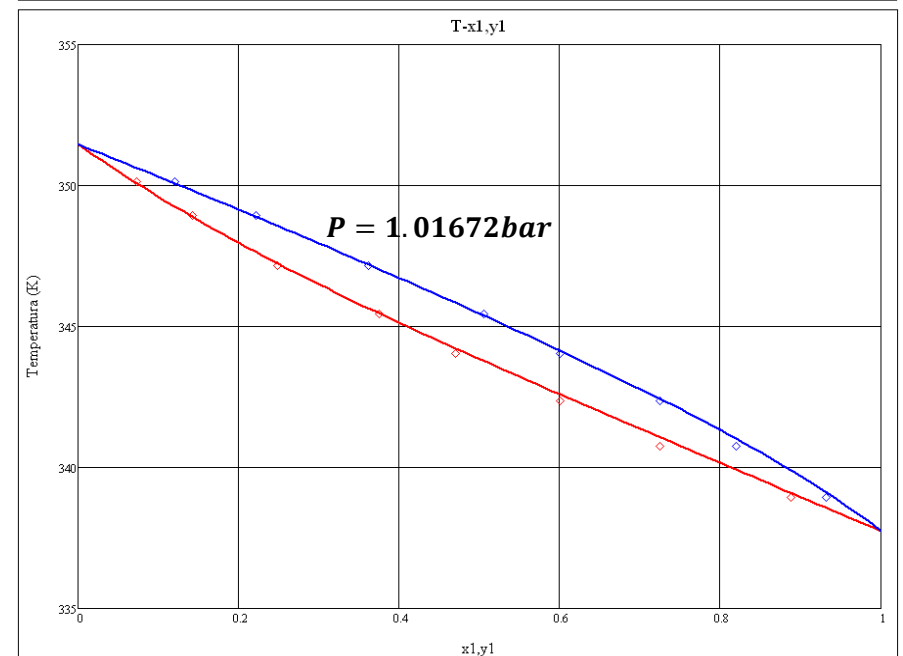
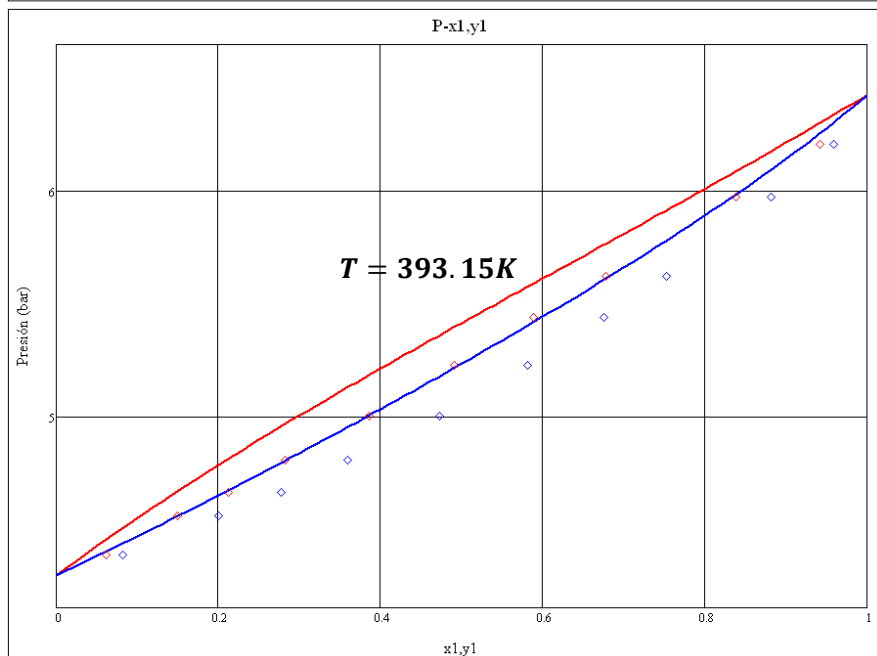
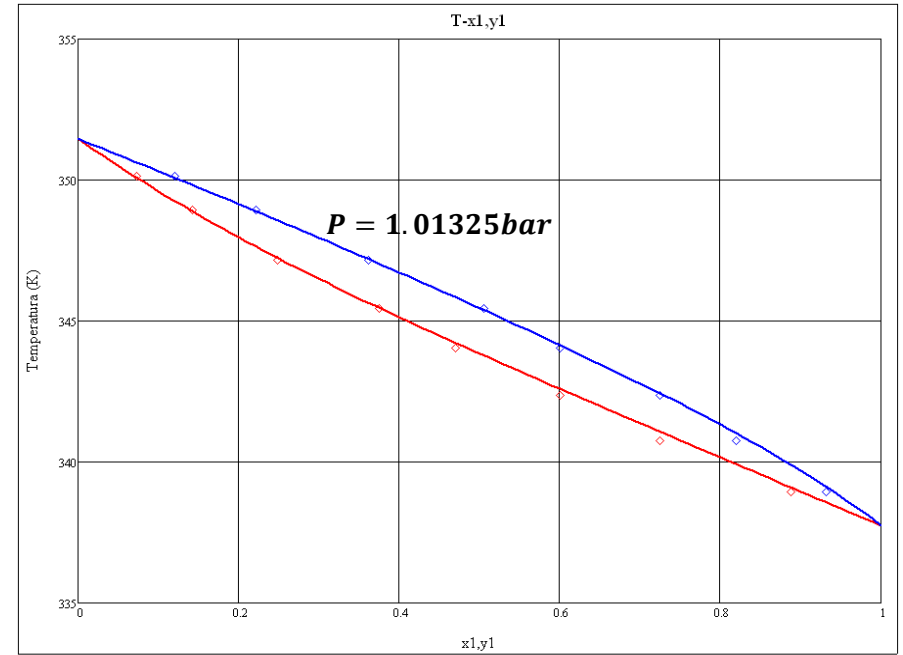
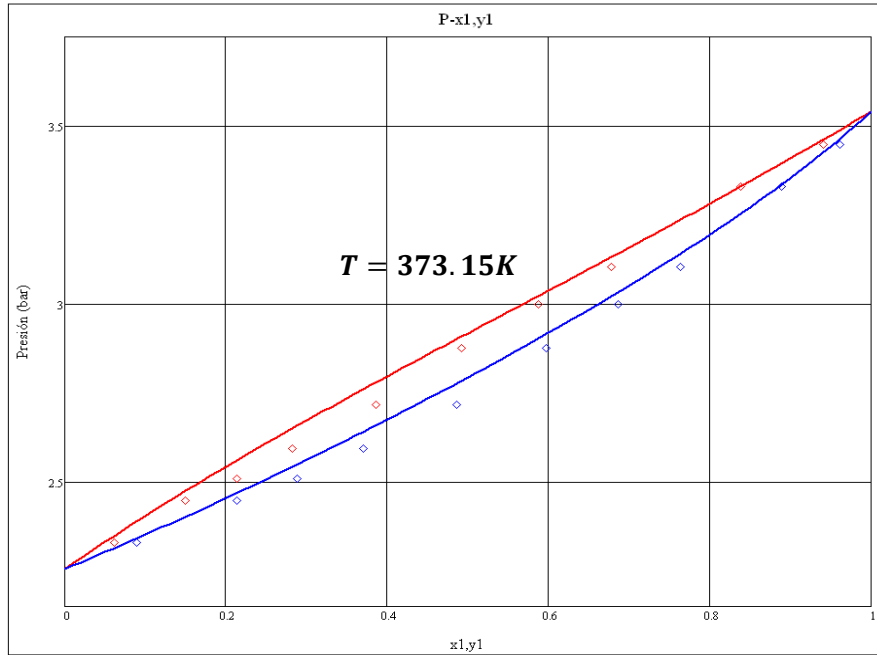


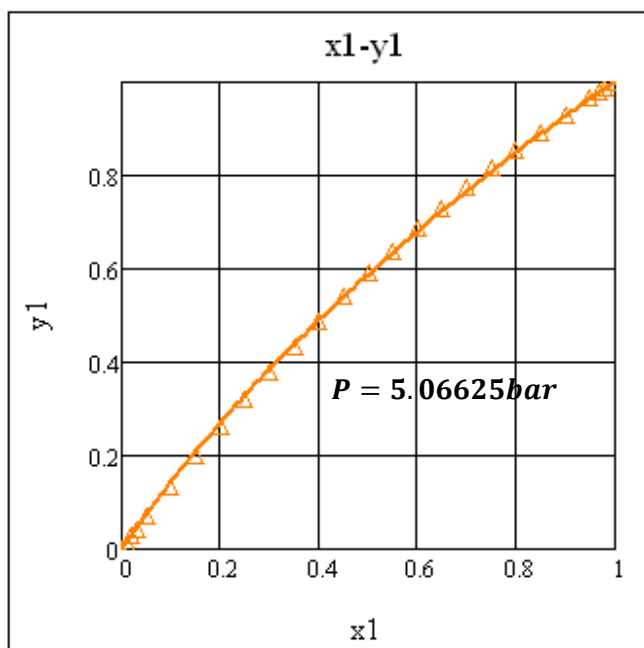
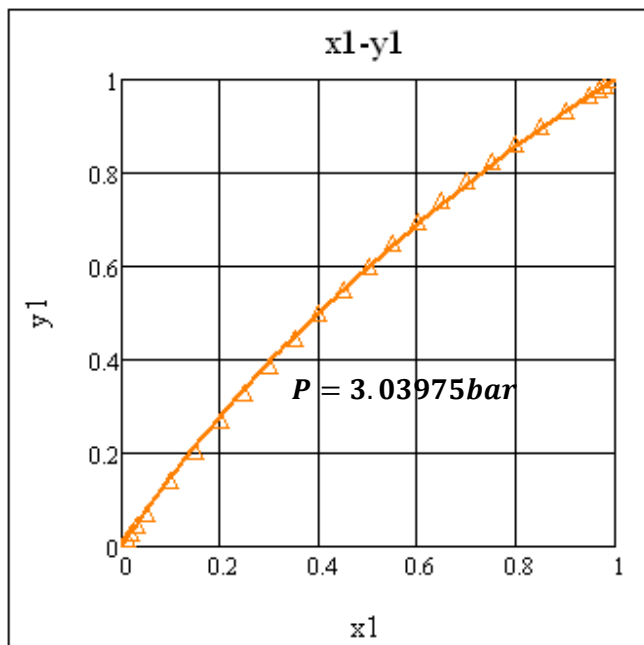
(1)Cloroformo - (2)1-Butanol



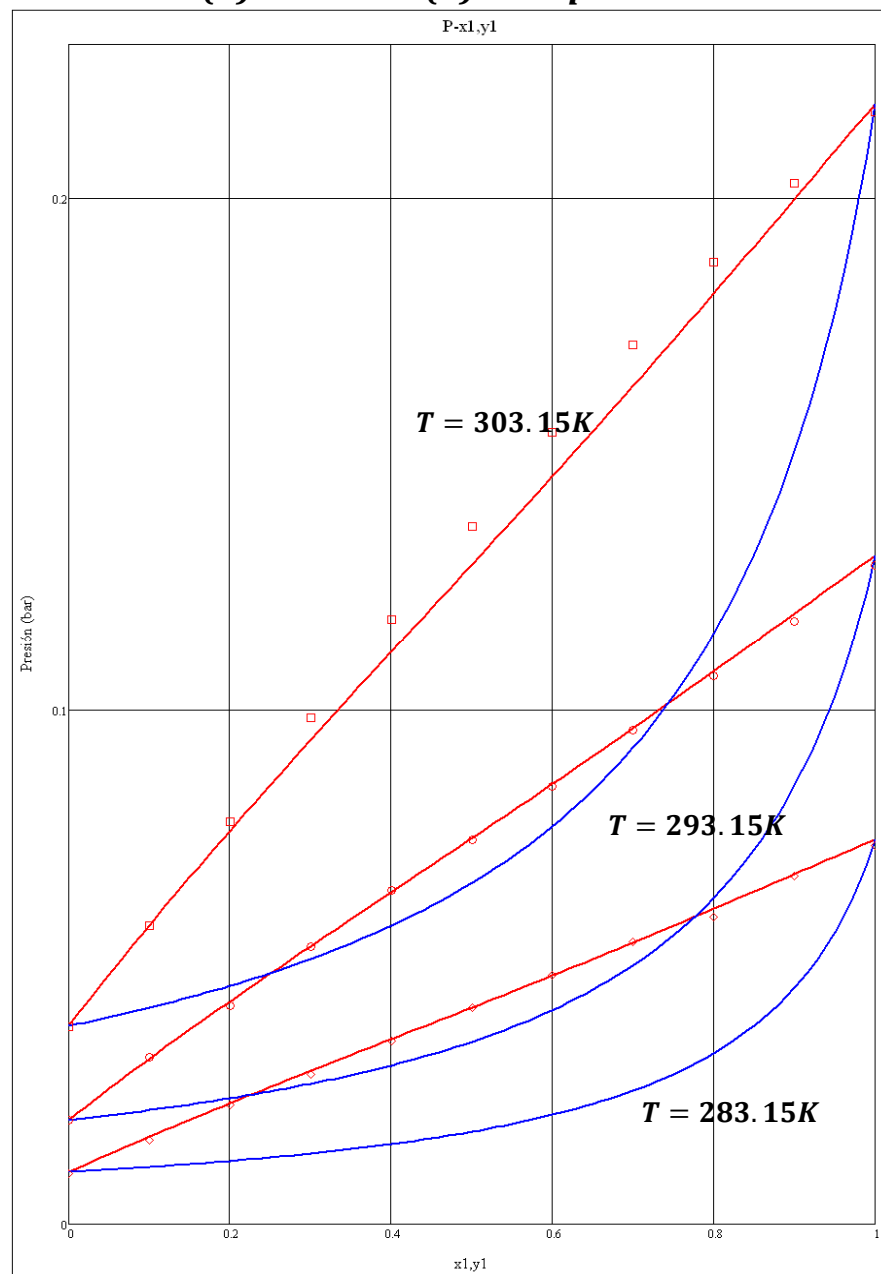
(1)Metanol - (2)1-Etanol

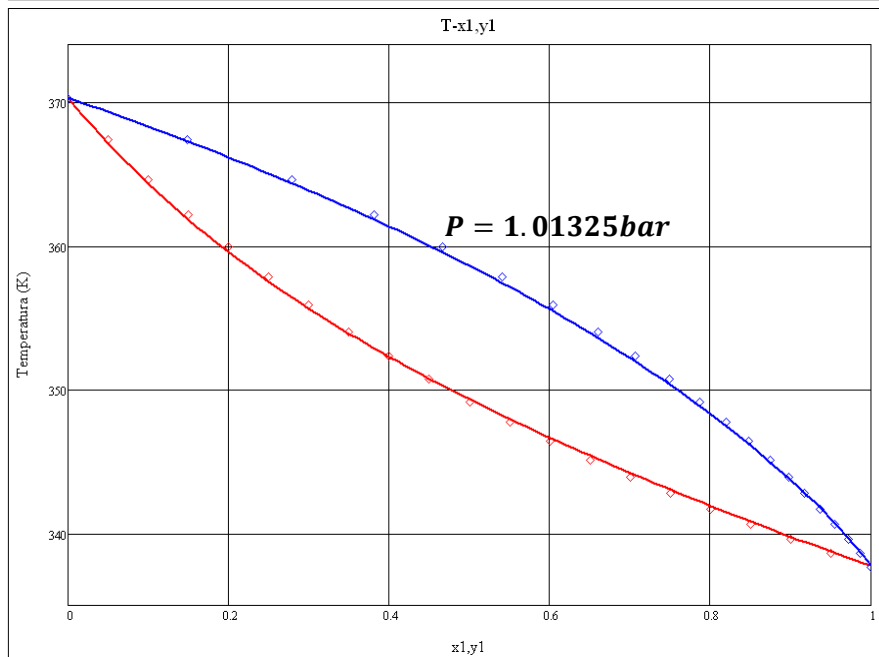
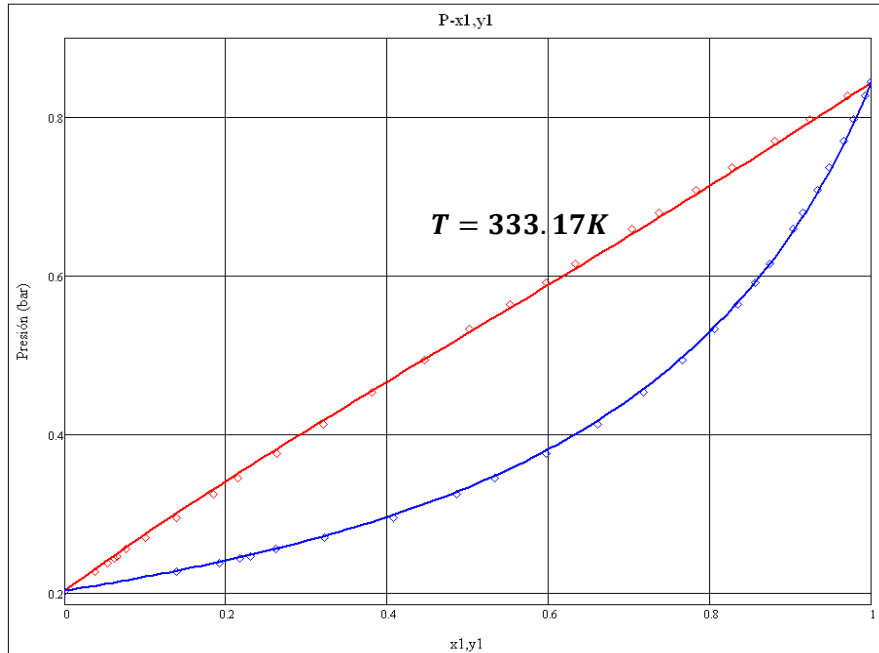




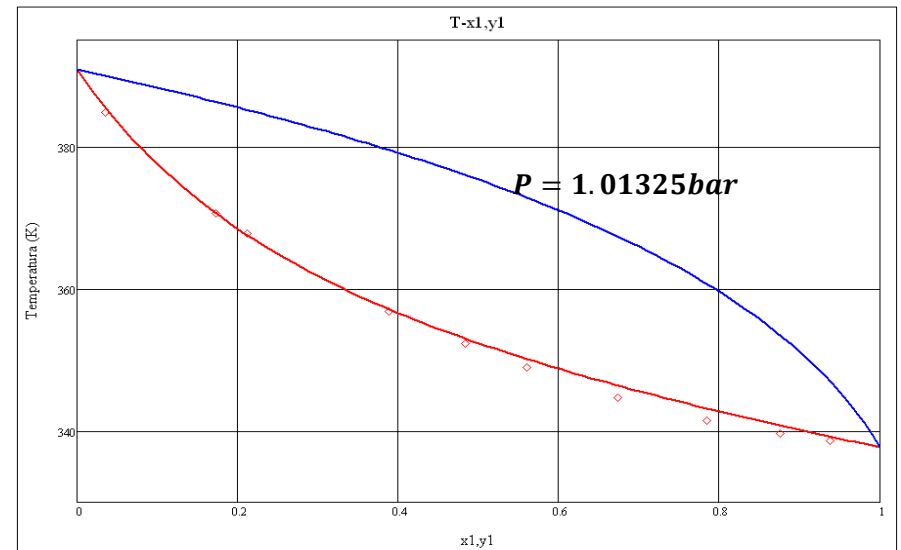
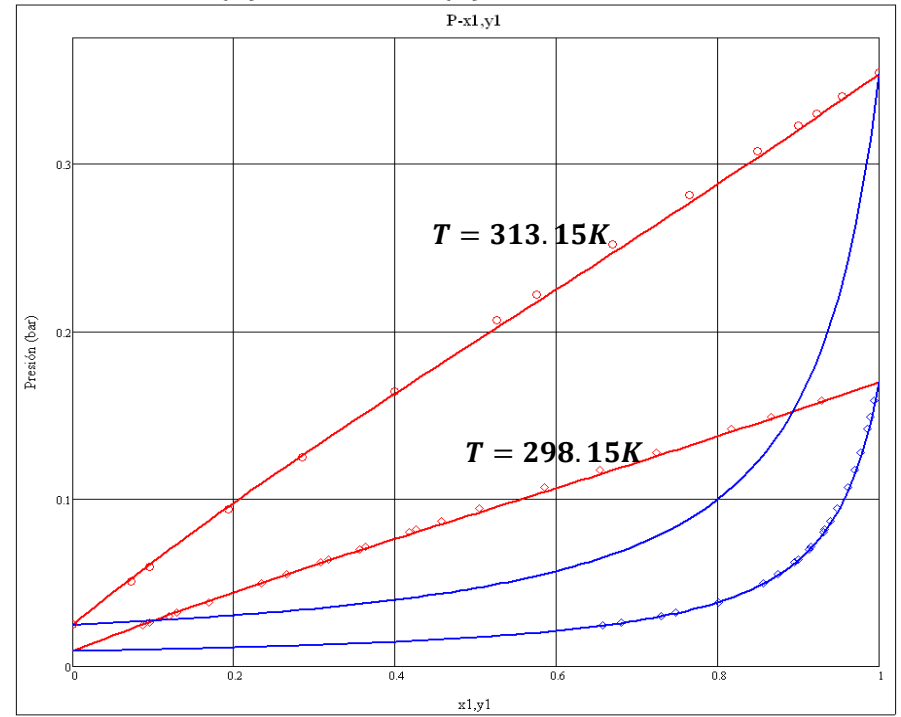


(1)Metanol - (2)1-Propanol

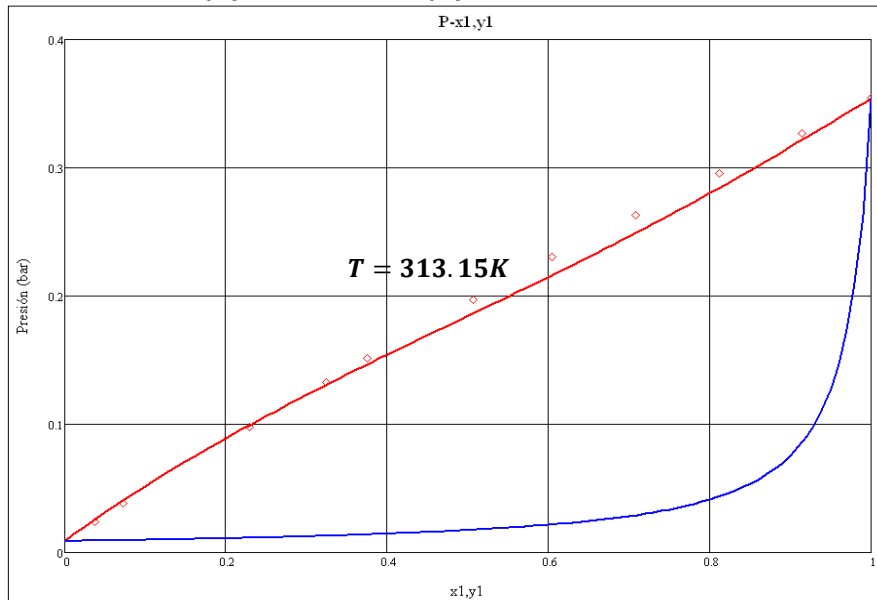




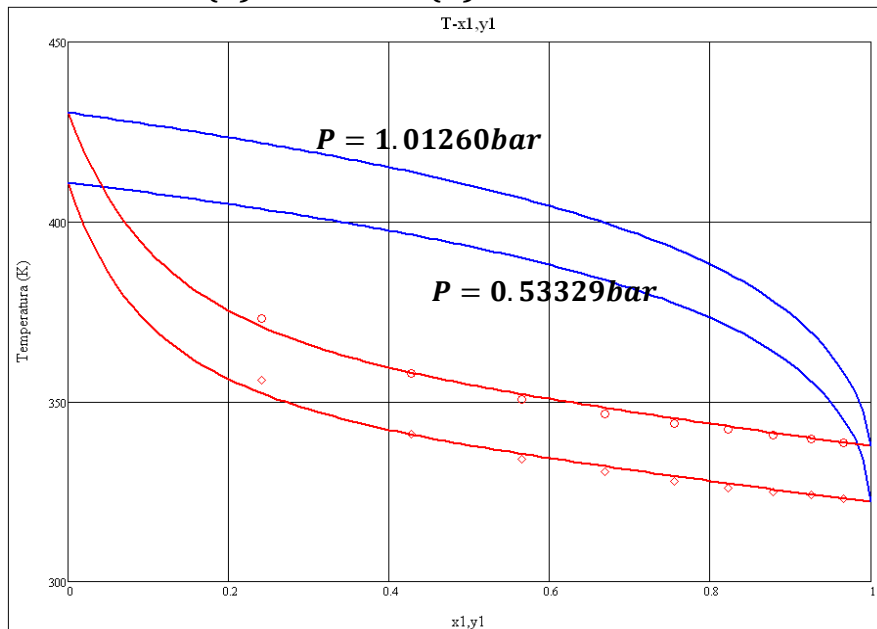
(1)Metanol - (2)1-Butanol



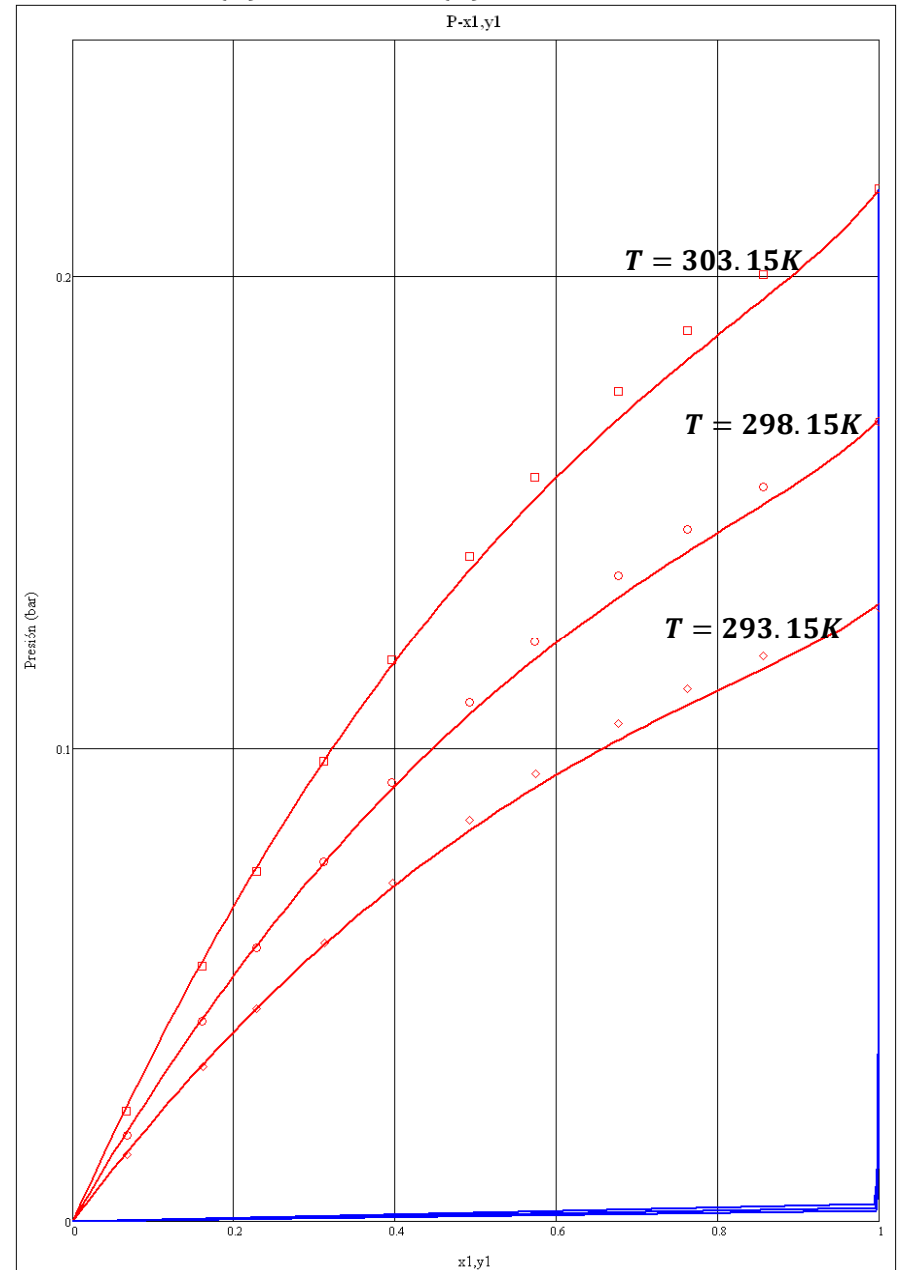
(1)Metanol - (2)1-Pentanol



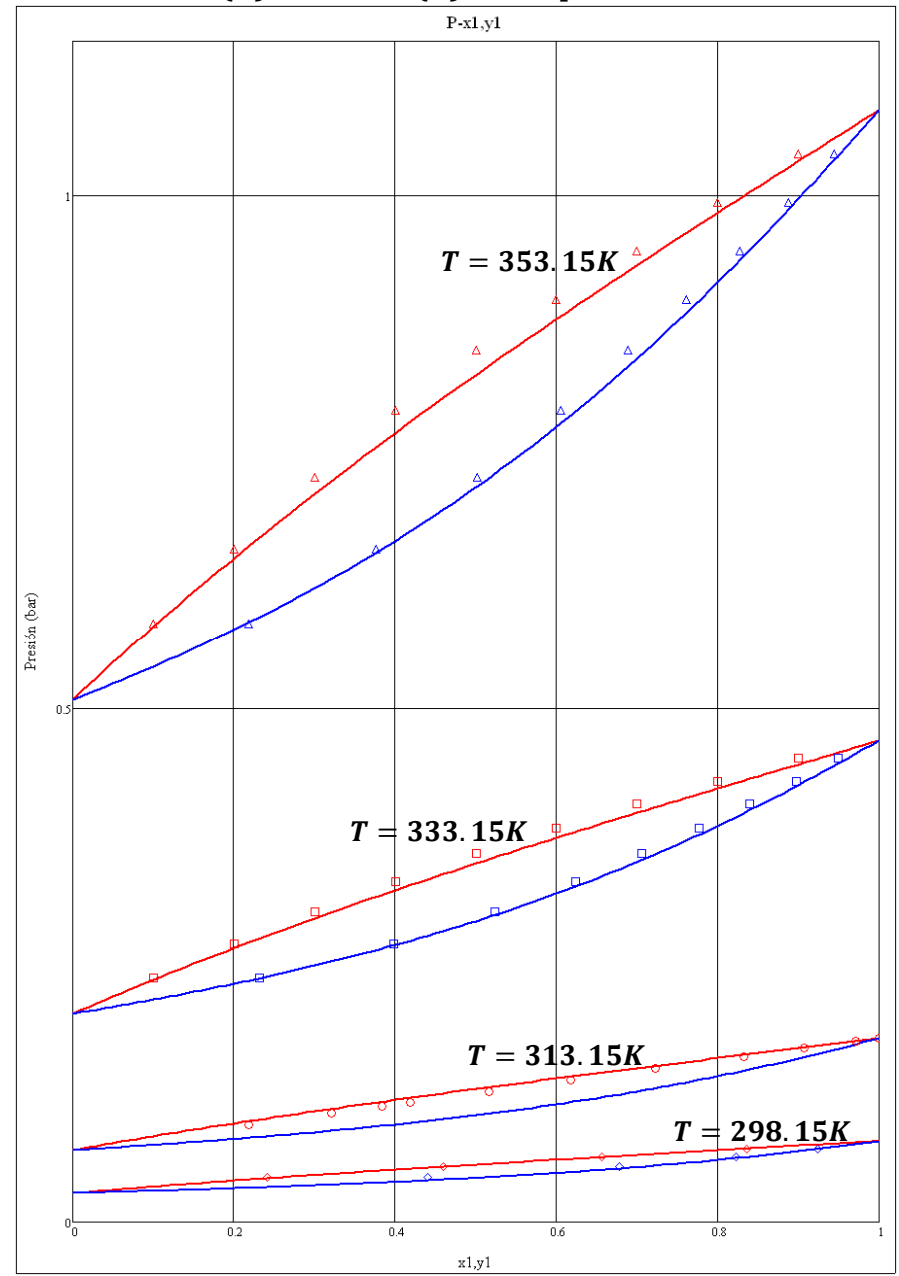
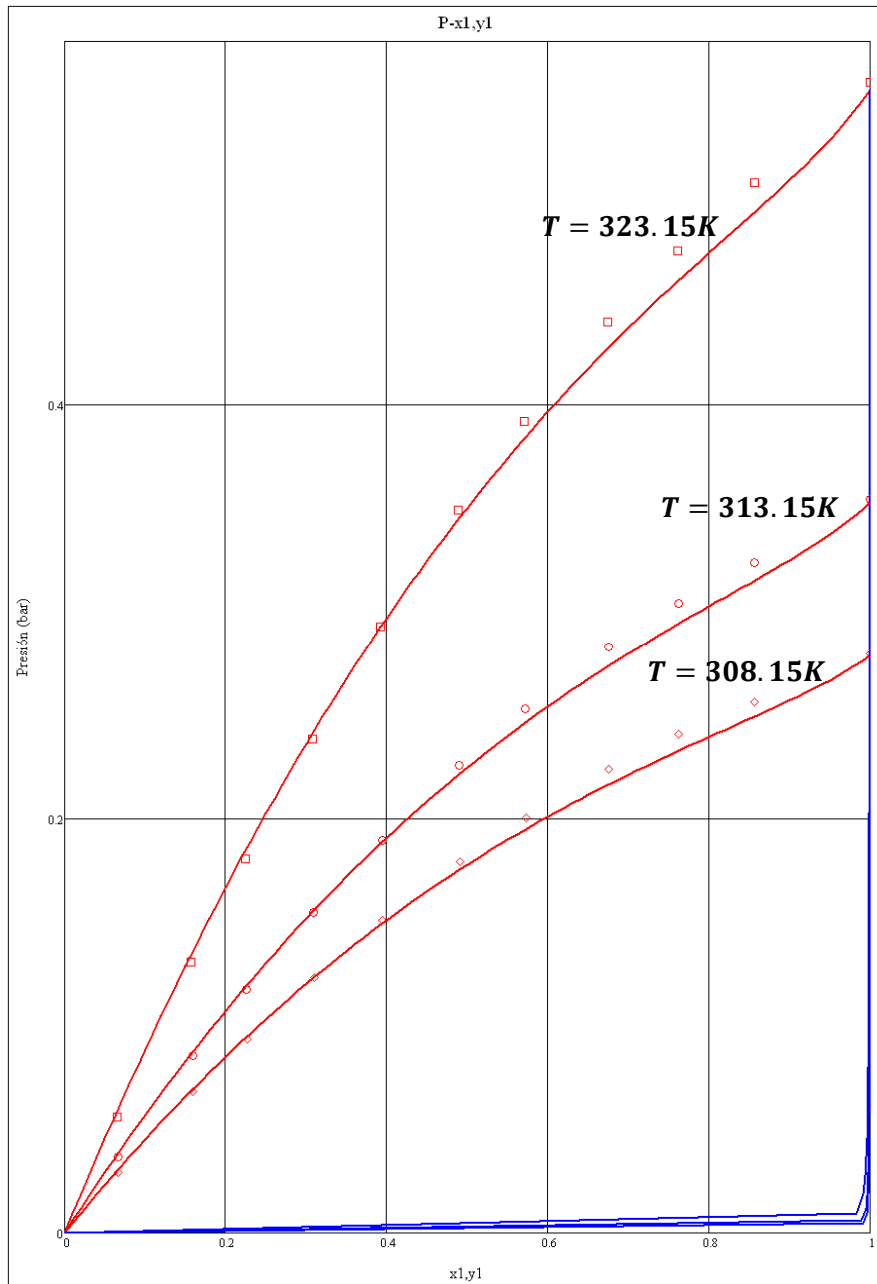
(1)Metanol - (2)1-Hexanol



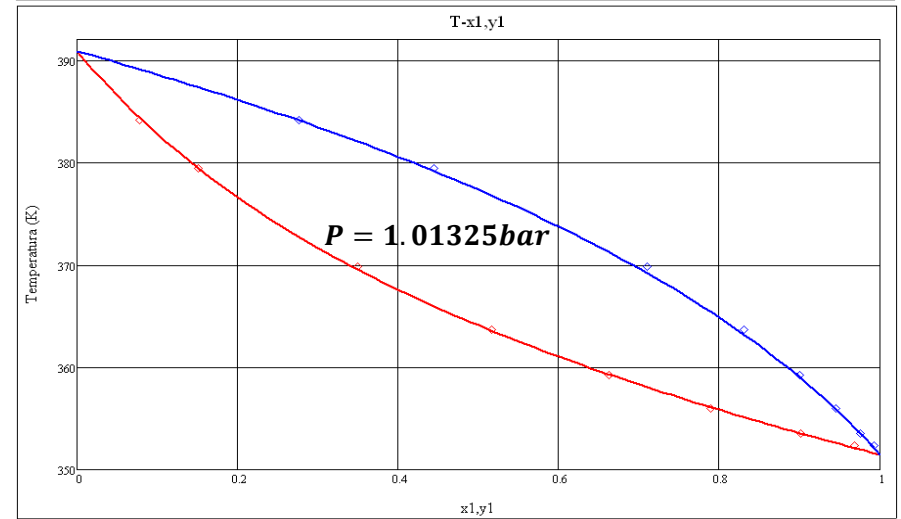
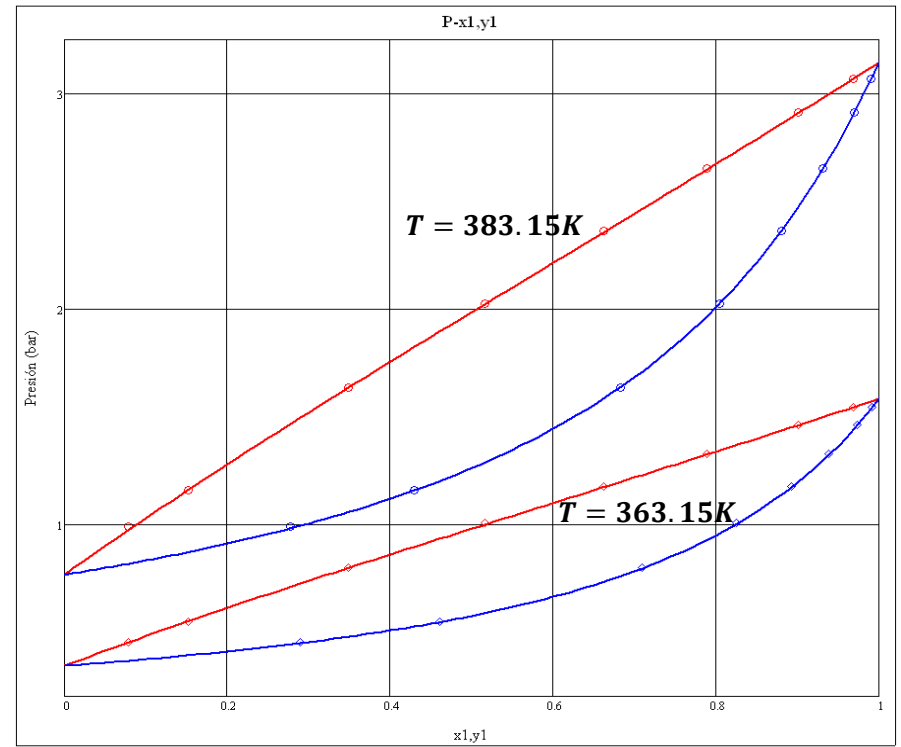
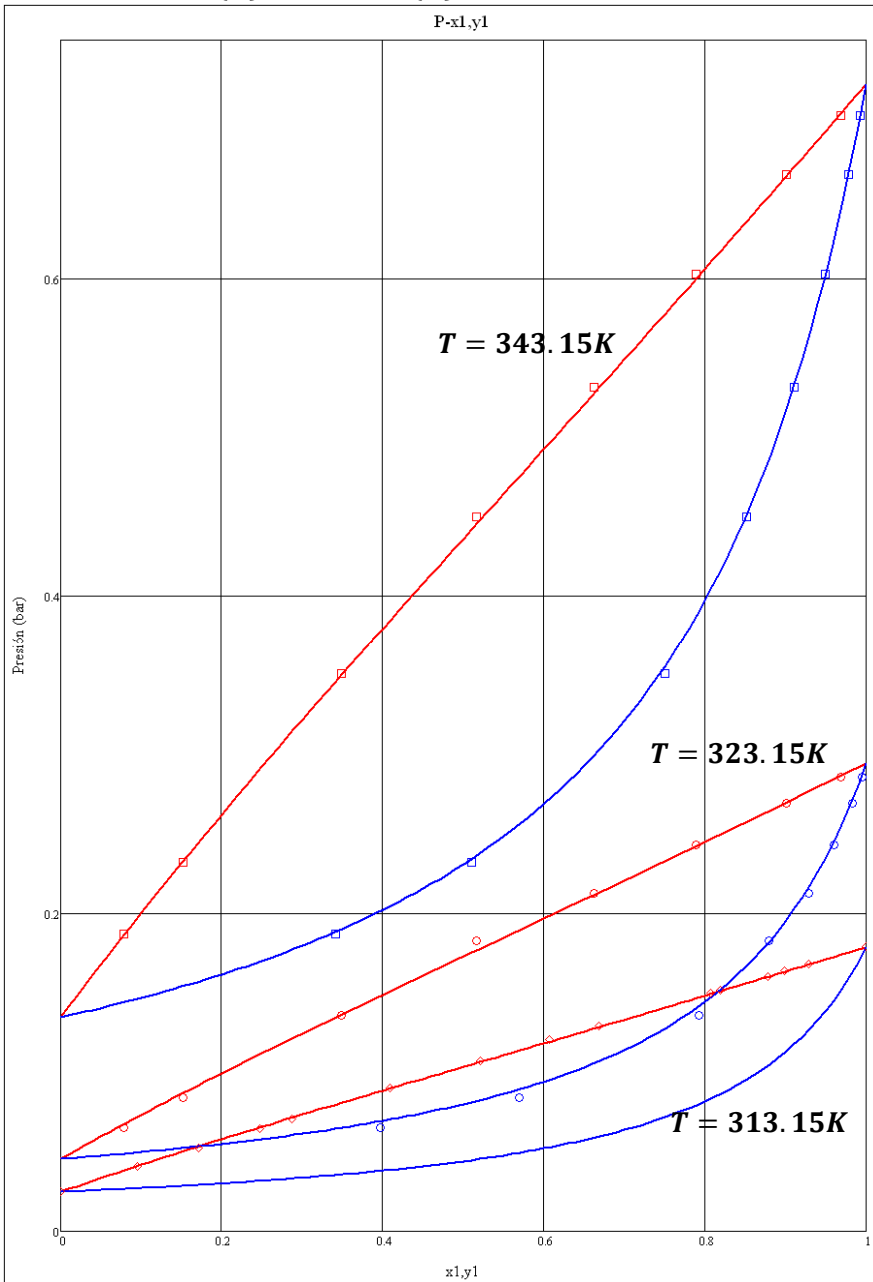
(1)Metanol - (2)1-Decanol



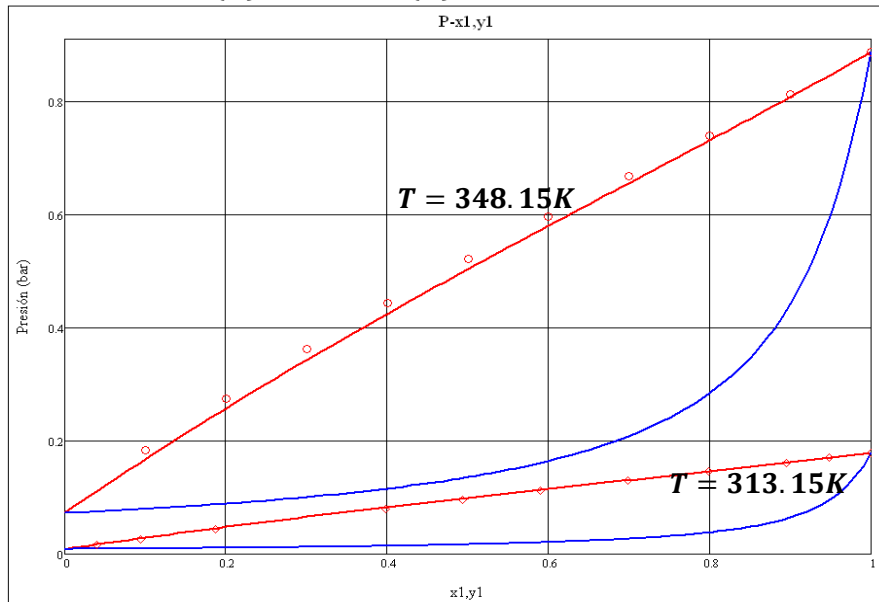
(1)Etanol - (2)1-Propanol



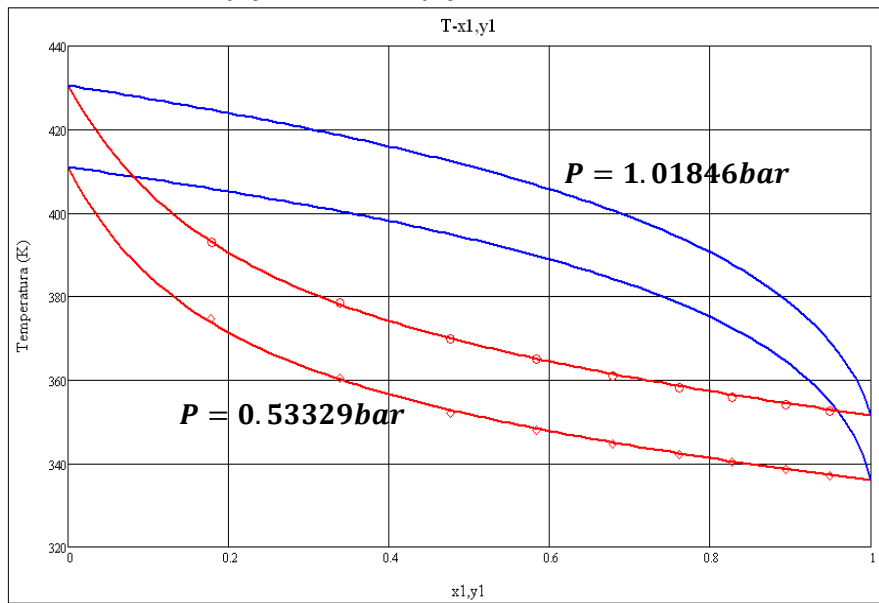
(1)Etanol - (2)1-Butanol



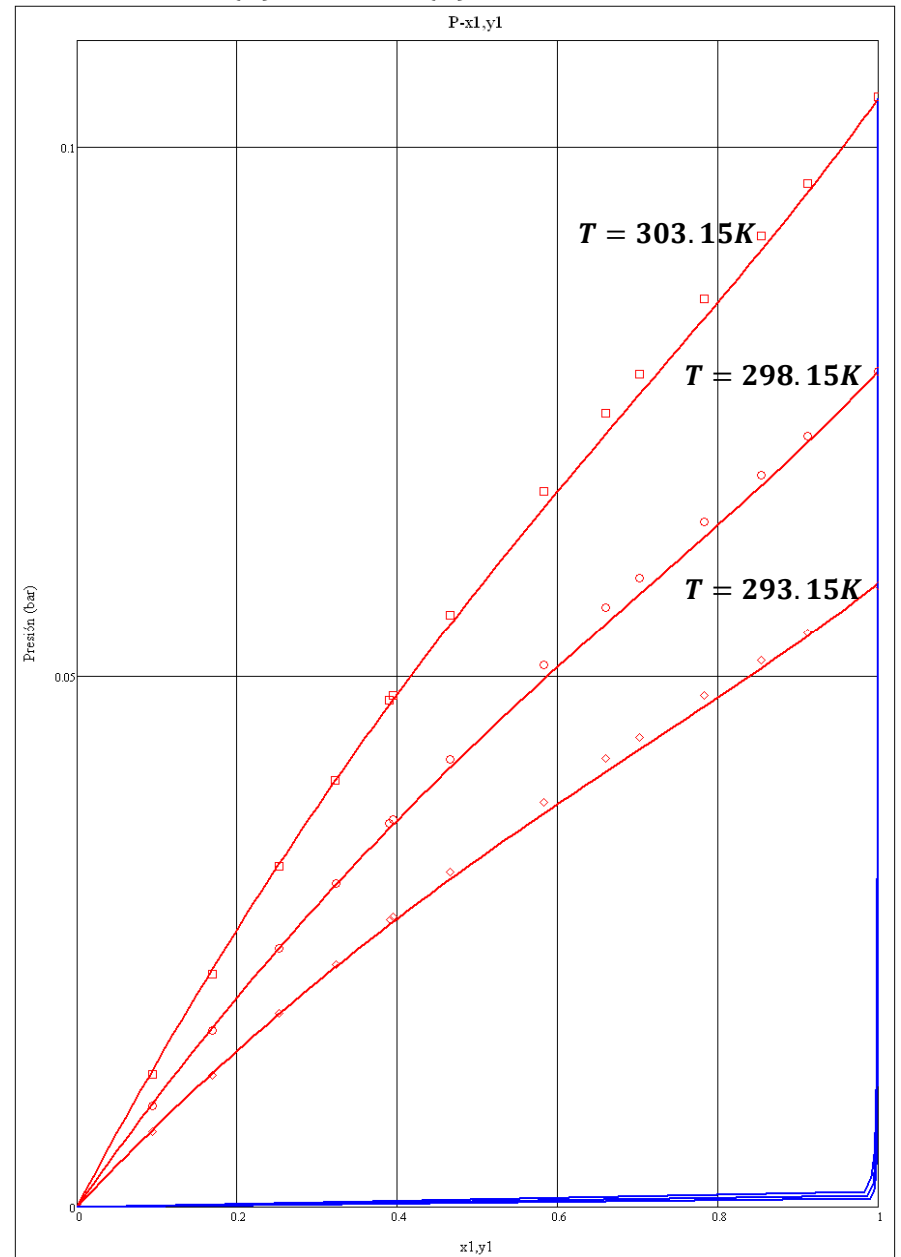
(1)Etanol - (2)1-Pentanol

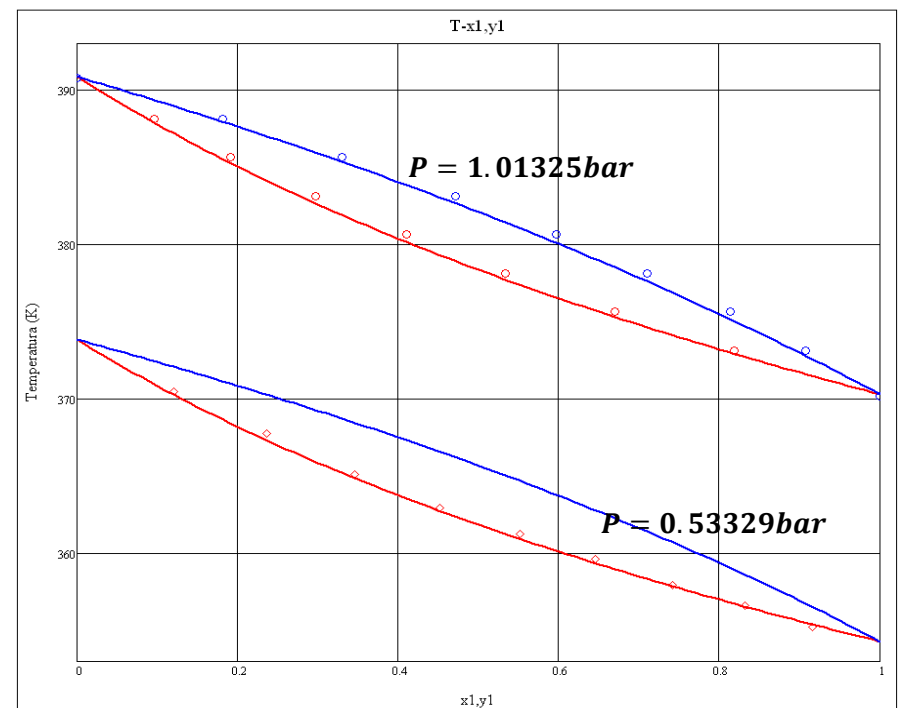
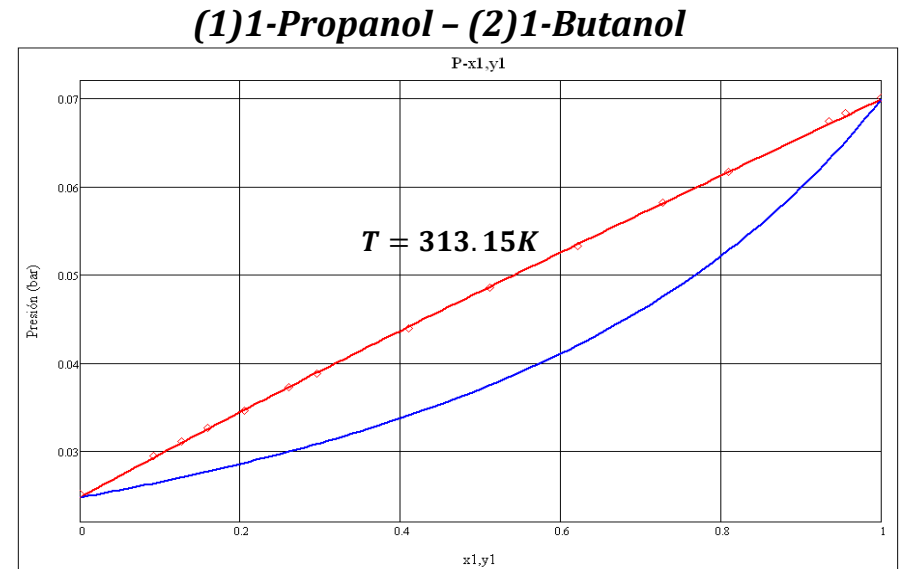
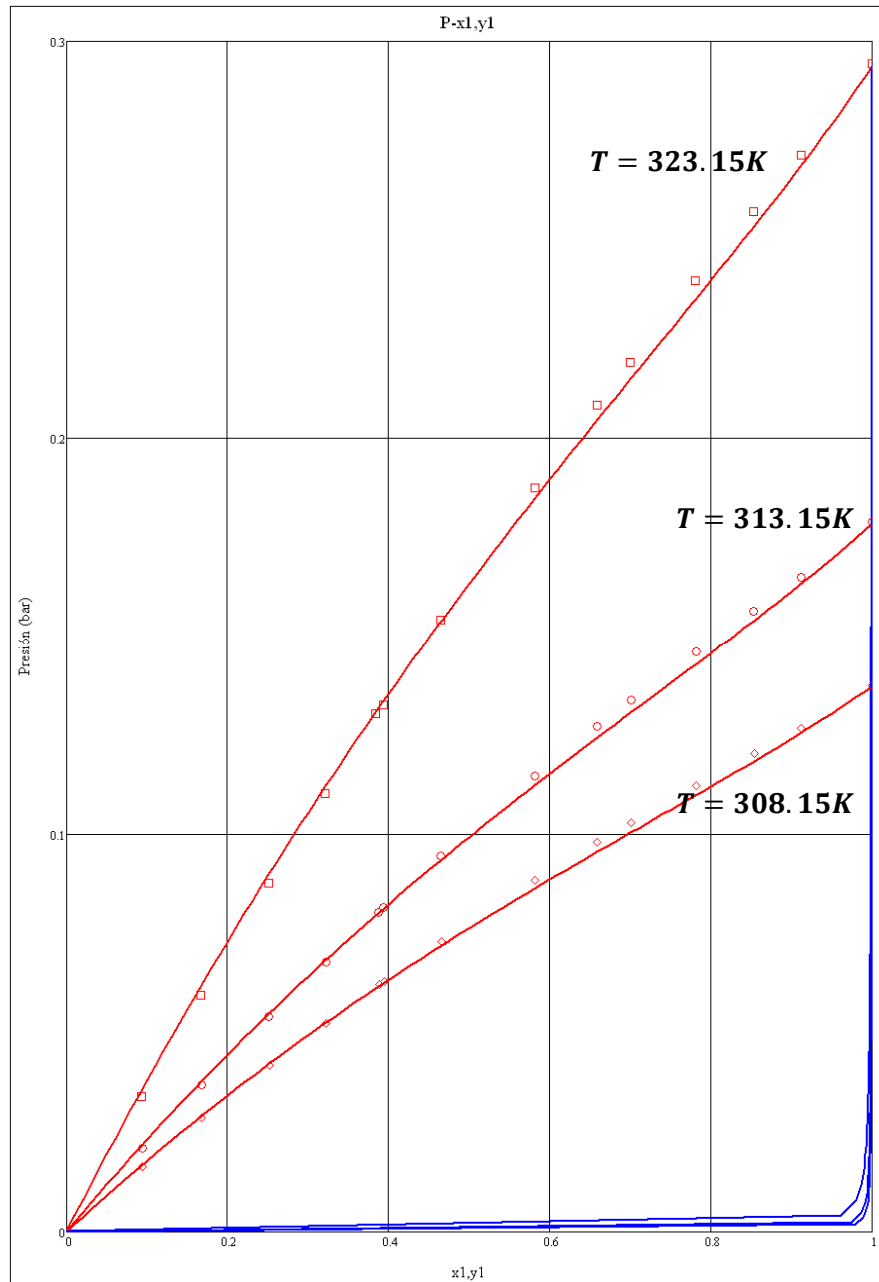


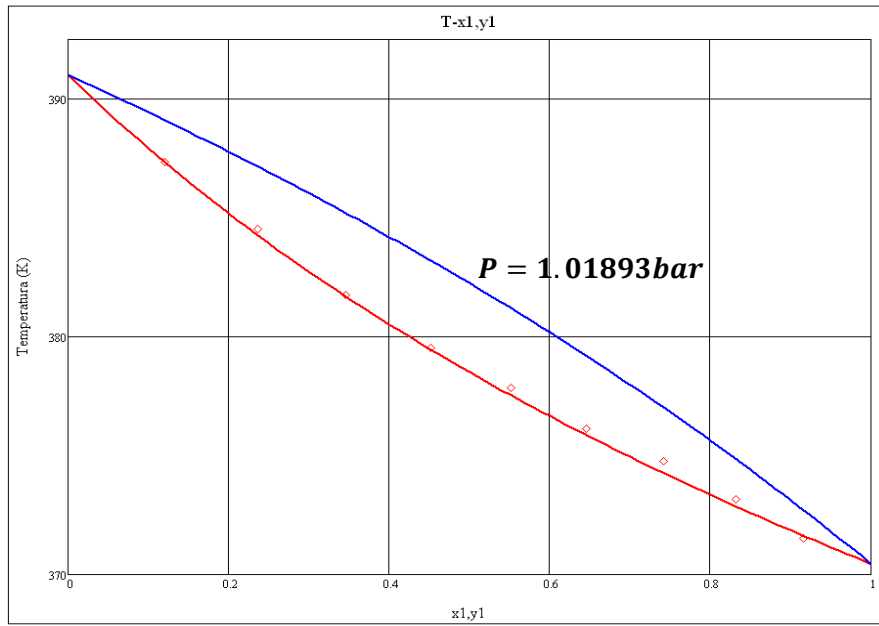
(1)Etanol - (2)1-Hexanol



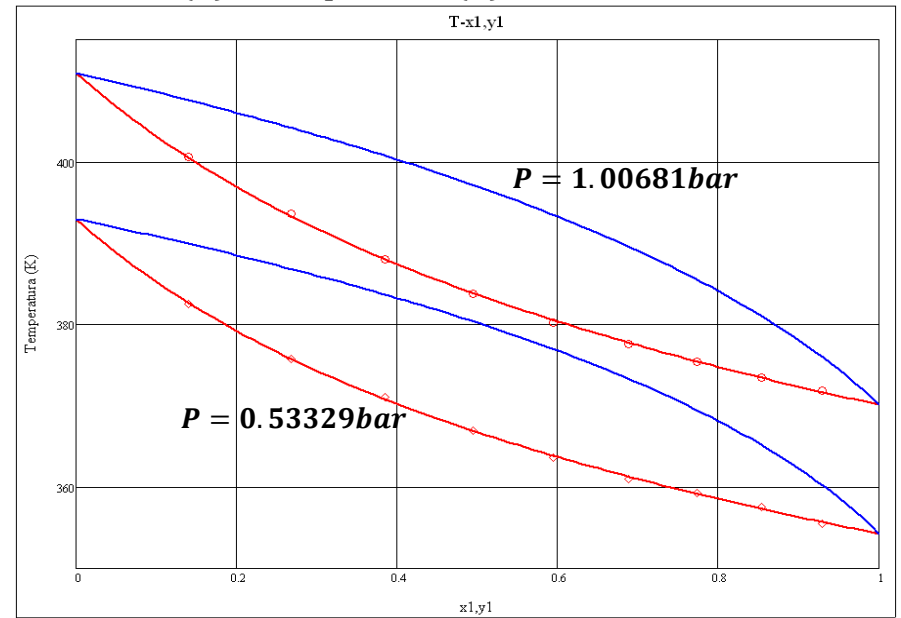
(1)Etanol - (2)1-Decanol



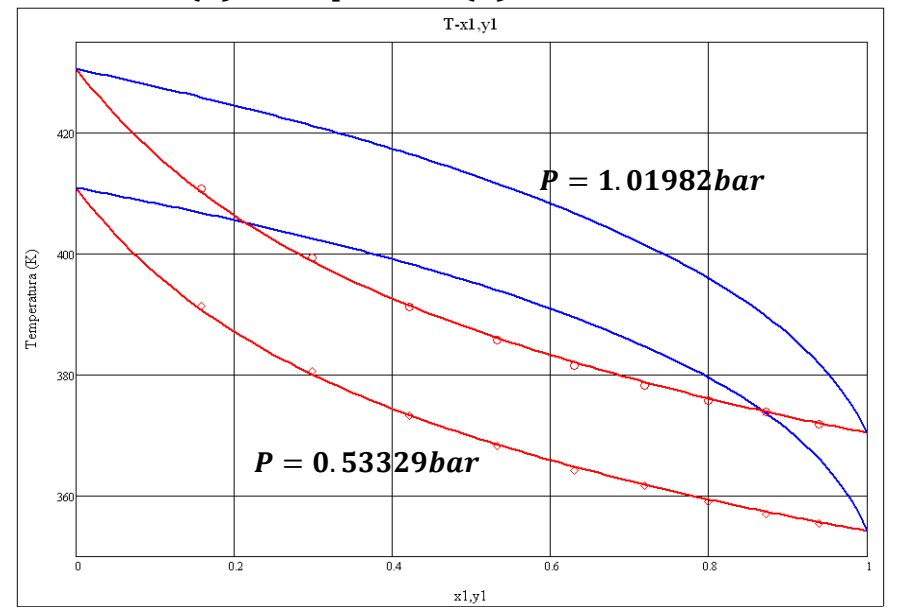




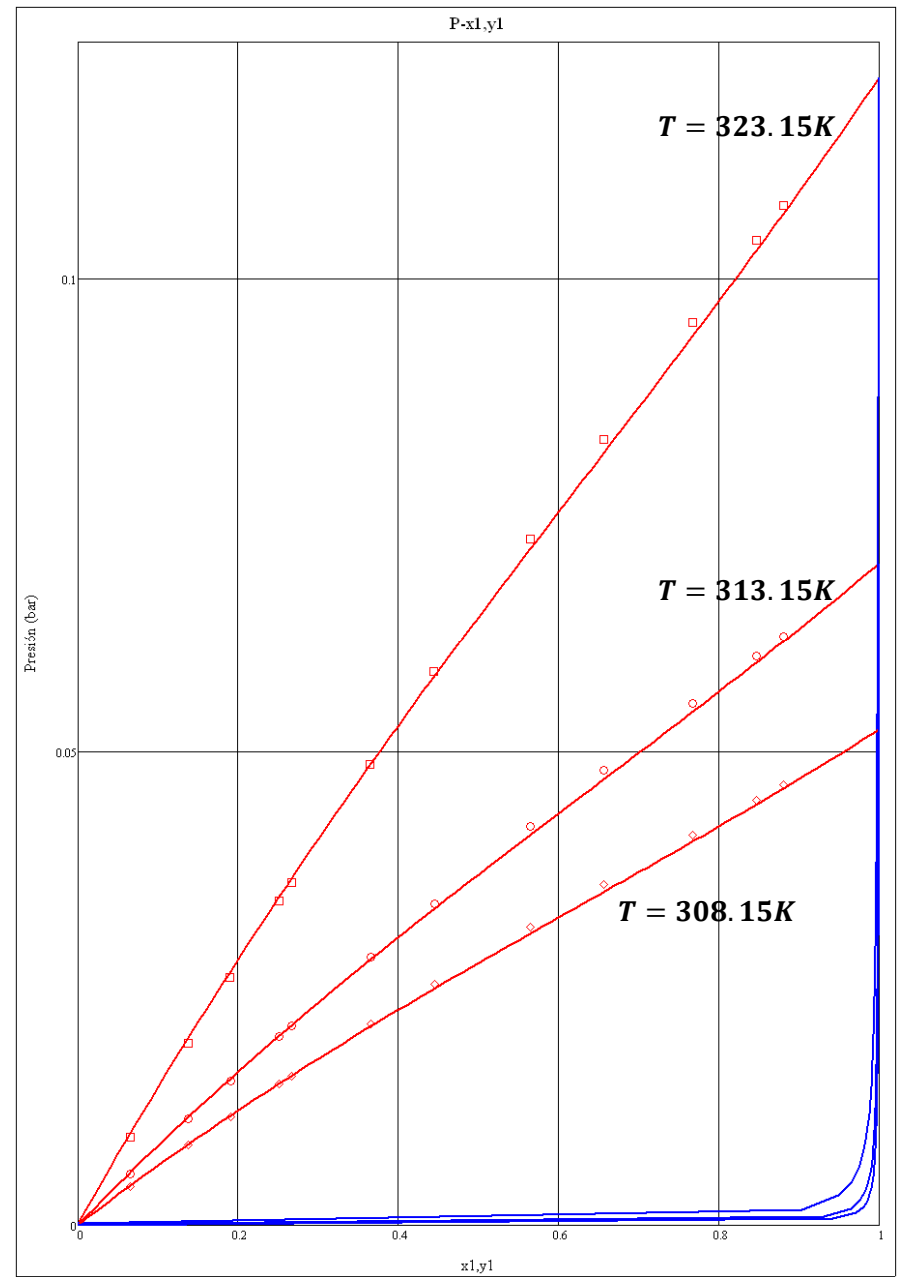
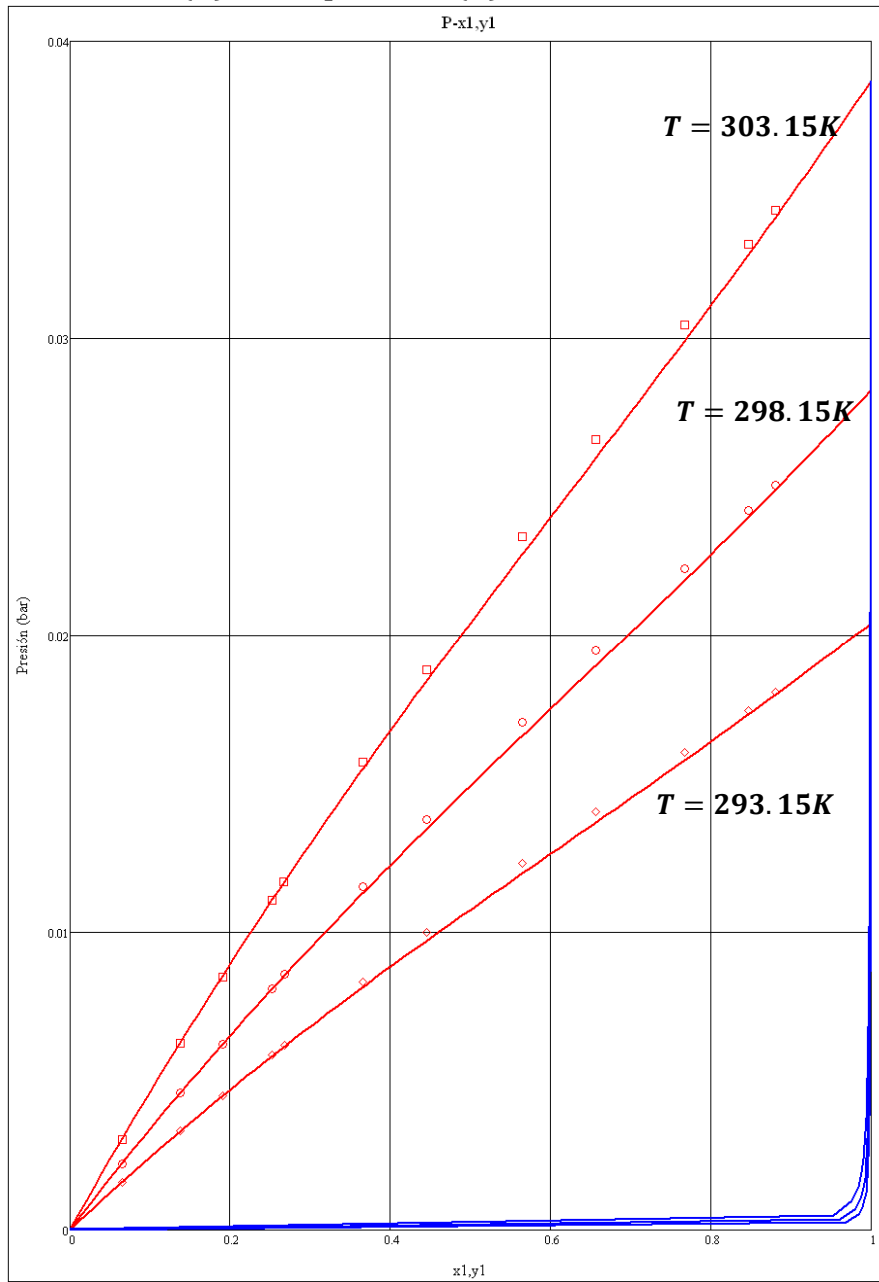
(1)1-Propanol - (2)1-Pentanol



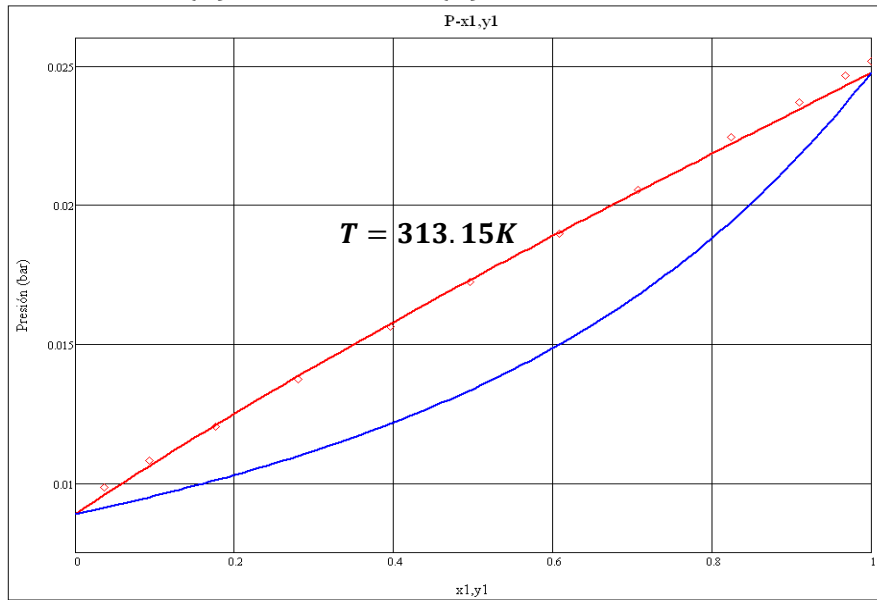
(1)1-Propanol - (2)1-Hexanol



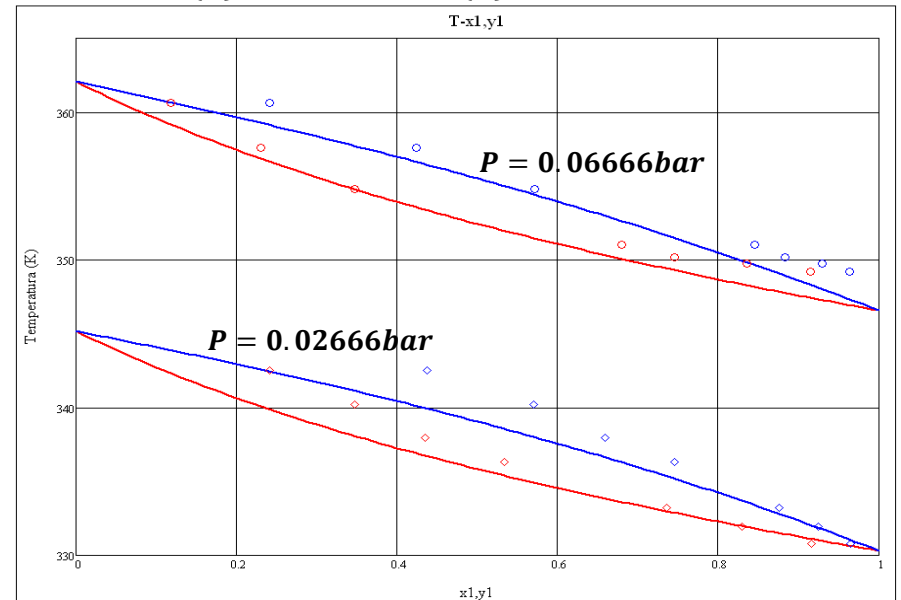
(1)1-Propanol - (2)1-Decanol



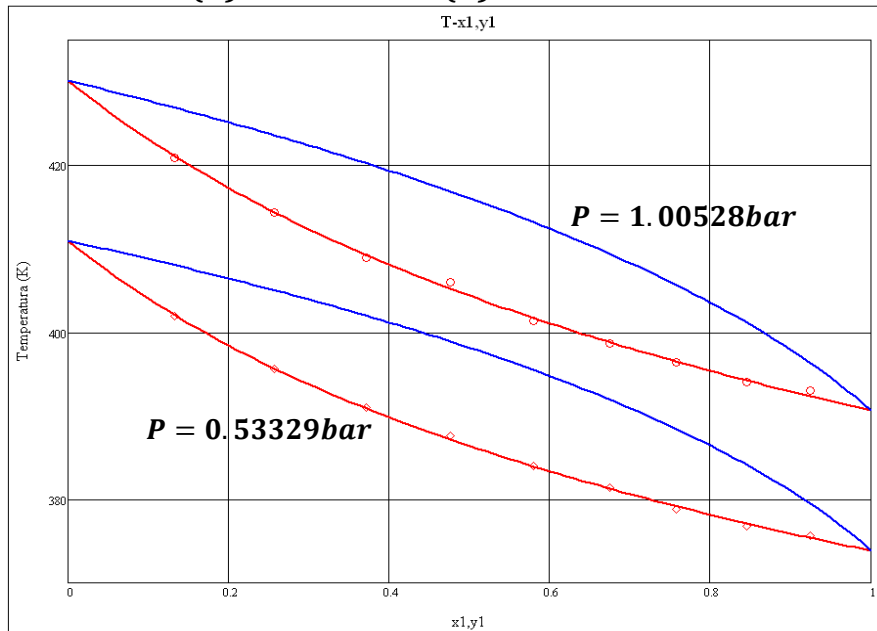
(1)1-Butanol - (2)1-Pentanol



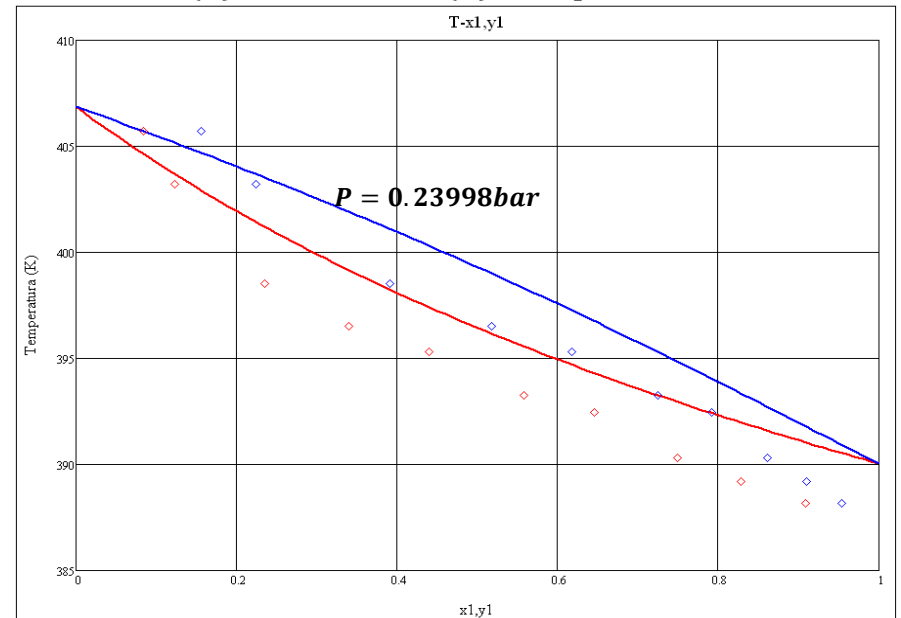
(1)1-Pentanol - (2)1-Hexanol



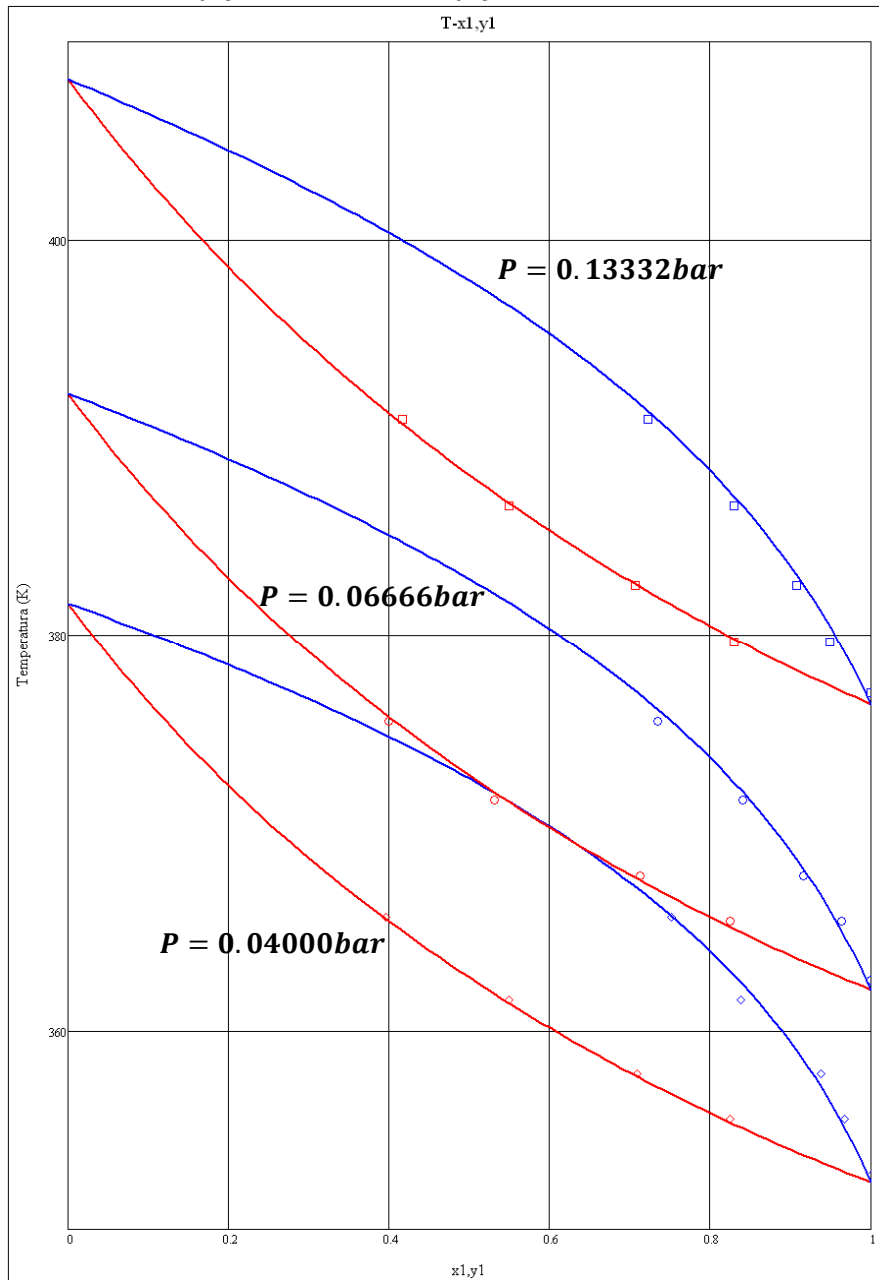
(1)1-Butanol - (2)1-Hexanol



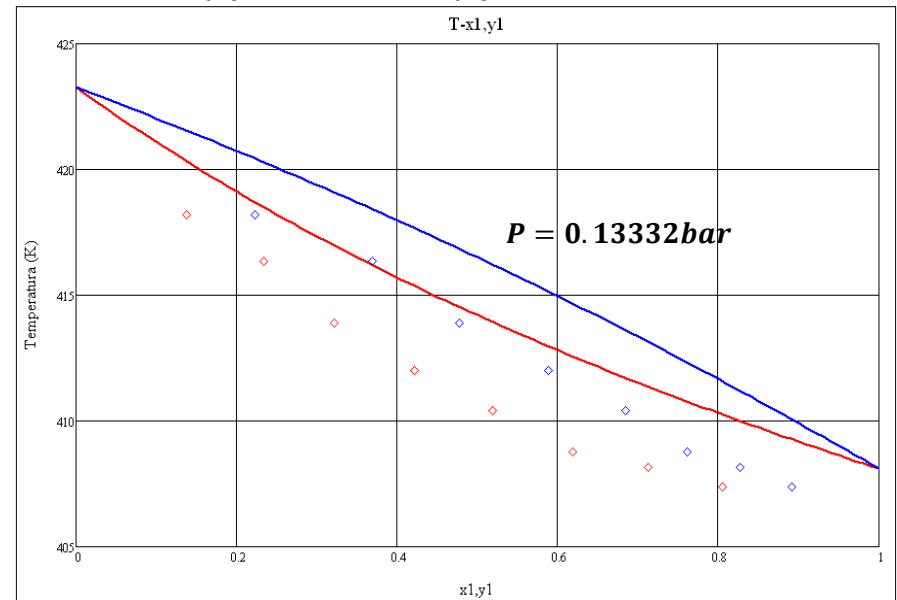
(1)1-Hexanol - (2)1-Heptanol



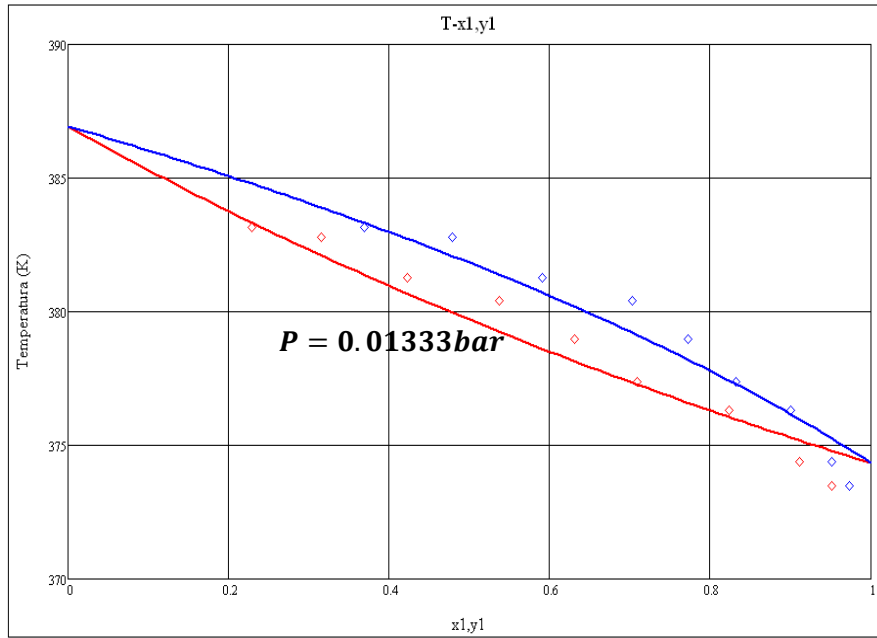
(1)1-Hexanol - (2)1-Octanol



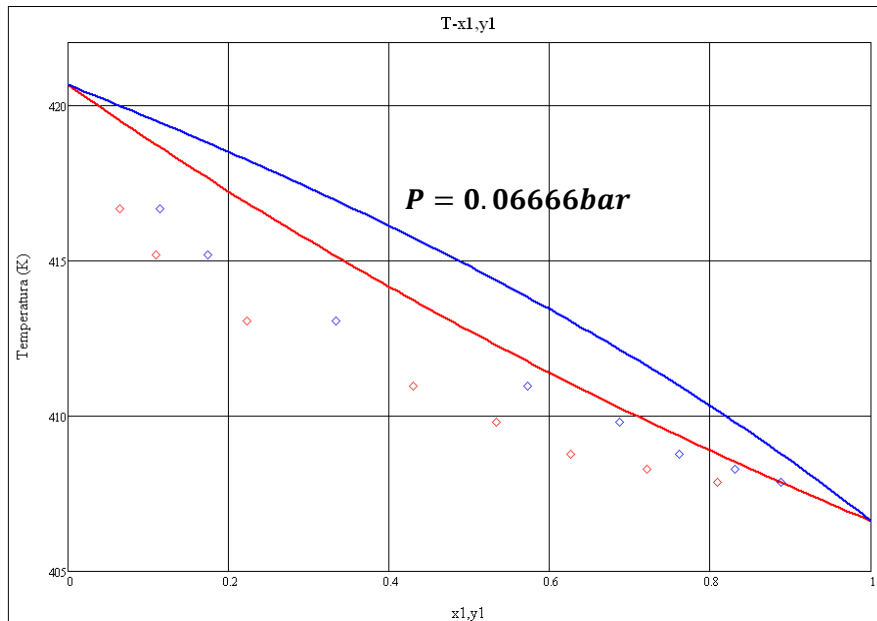
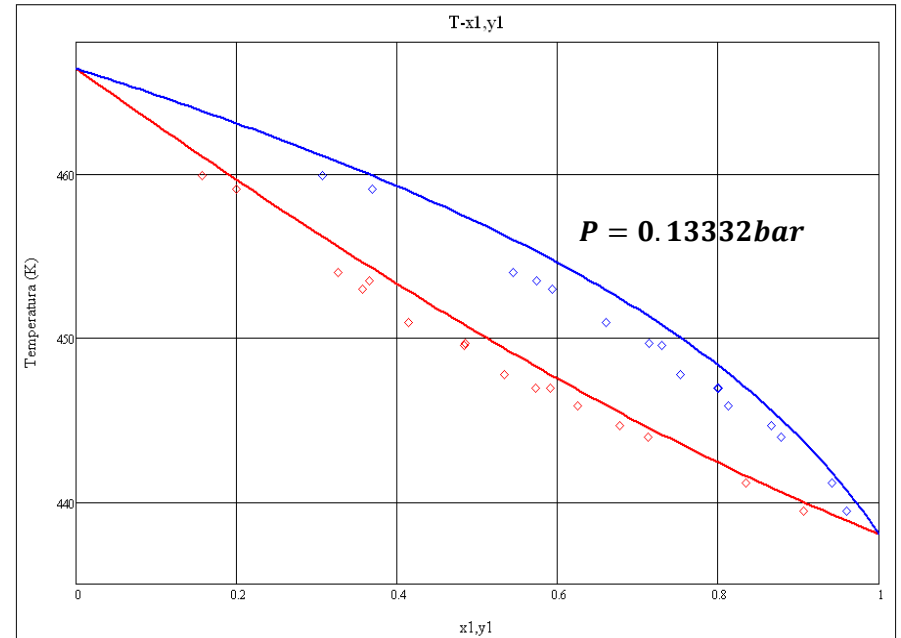
(1)1-Octanol - (2)1-Nonanol



(1)1-Nonanol - (2)1-Decanol



(1)1-Decanol - (2)1-Dodecanol



Referencias

- [1] Kronberg, B., Patterson, D., Molecular Structure and Orientational Order Effects in Enthalpies and Heat Capacities of Solute Transfer into n-C₁₆, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, 77, 1223.
- [2] Losada-Pérez, P., Blesic, M., Pérez-Sánchez, G., Cerdeiriña, C.A., Troncoso, J., Romaní, L., Szydłowski, J., Rebelo, L. P. N., Solution thermodynamics near the liquid–liquid critical point I. First-order excess derivatives., *Fluid Phase Equilib.*, **2007**, 258, 7.
- [3] Wei, Y. S., and R. J. Sadus. “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”. *AIChE Journal.*, **2000**, 46 (1), 173.
- [4] Soave, G., “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State,” *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, 27, 1197.
- [5] Peng, D. Y., and D. B. Robinson, “A New Two-Constant Equation of State”. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1976**, 15, 59
- [6] Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química., Edit. McGraw Hill 6ª edición, **2003**.
- [7] Beret, S., and Prausnitz, J.M., “Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules”. *AIChE J.*, **1975**, 26, 1123.
- [8] Kim, C. H., Vimalchand, P., Donohue, M.D., Sandler, S.I., “Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory”. *AIChE J.*, **1986**, 32, 1726.
- [9] Barragán-Aroche J.F., Kleiman-Kovalsky., Bazúa-Rueda E.R., “Estudio comparativo de los modelos de alfa en las ecuaciones de estado cúbicas de Peng-Robinson y Redlich-Kwong. Una propuesta para temperatura subcrítica”. *Tecnología Ciencia y Educación*, **2002**, 17(1), 5.
- [10] Economou I. G., Donohue M. D., “Equations of State for Hydrogen Bonding Systems”. *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, 116, 518.
- [11] Müller E. A., Gubbins K. E., Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40(10), 2193.
- [12] Ikonou, G. D., Donohue, M.D., “Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory”. *AIChE J.*, **1986**, 32, 1716.
- [13] Ikonou, G. D., Donohue, M.G., “Extension of the Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory to Mixtures with More than One Associating Component”. *Fluid Phase Equilib.*, **1988**, 39, 129.

- [14] Cerdeiriña C. A., González-Salgado D., Romaní L., Delgado M. C., Torres L. A., Costas M., Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120(14), 6648.
- [15] Medeiros M., Armas-Alemán C. O., Costas M., Cerdeiriña C. A., Temperature Dependence of the Heat Capacity and Vapor Pressure of Pure Self-Associated Liquids. A New Correlation Based on a Two-State Association Model., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 2150.
- [16] Cerdeiriña C. A., Troncoso J., González-Salgado D., García-Miaja G., Hernández-Segura G. O., Bessiéres D., Medeiros M., Romaní L., Costas M., Heat Capacity of Associated Systems. Experimental Data and Application of a Two-State Model to Pure Liquids and Mixtures., *J. Phys. Chem. B.*, **2007**, 111, 1119.
- [17] Zudkevitch D., Joffe, J. "Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State". *A.I.Ch.E.J.*, **1970**, 16, 112.
- [18] Haslam A.J., Galindo A., Jackson G., Prediction of binary intermolecular potential parameters for use in modelling fluid mixtures., *Fluid Phase Equilibria.*, **2008**, 266, 105.
- [19] Mühlbauer A.L., Raal J.D. *Chem. Eng. J.*, **1995**, 60, 1.
- [20] Callen H.B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics.*, Edit John Wiley and Sons. 2a Edition. **1985**.
- [21] Solórzano-Zavala M., Barragan-Aroche F., Bazúa E.R., Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria., *Fluid Phase Equilibria.*, **1996**, 122, 99.
- [22] Kontogeorgis G. M., Voutsas E. C., Yakoumis I. V. and Tassios D. P., An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4310.
- [23] Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L., Folas G. K., Derawi S. O., von Solms N. and Stenby E. H., Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 4855.
- [24] Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L., Folas G. K., Derawi S. O., von Solms N. and Stenby E. H., Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 4869.
- [25] Medeiros M., Téllez-Arredondo P., A Cubic Two-State equation of state for associating. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, in press.
- [26] *CDA: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering.* Department of Physical Chemistry. Institute for Chemical Technology (distributed by FIZ Chemie GmbH, Berlin): Prague, **1991**.

- [27] Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., "Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing", Cambridge, Massachusetts. Cambridge University, **1992**.
- [28] Gregorowicz J., O'Connell J. P. and Peters C., Some characteristics of pure fluid properties that challenge equation-of-state models., *J. Fluid Phase Equilib.* **1996**, 116, 94.
- [29] Lafitte T., Bessieres D., Piñeiro M. M., Daridon J. L., Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach., *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 024509.
- [30] Prausnitz J., Anderson T., Grens E., Eckert C., Hsieh R., O'Connell J., "Computer Calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria", Edit. Prentice-Hall, Inc. **1980**.
- [31] Gmehling J., Onken U., Arlt W., Rarey-Nies J.R., Kolbe B., Weidlich U., Vapor-liquid equilibrium data collection., Edit. DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. I. Part. 1, 1a, 1b, 2a-2f, **1977**.
- [32] Danner R.P., Daubert T.E., "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation", Design Institute for Physical Property Data (DIPPR) AIChE. Edit. Hemisphere Publishing Corporation. Vol. I-IV. **1989**.

Programa

Mathcad 14. Parametric Technology Corporation 2007.