



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO TERMODINÁMICO DE MEZCLAS BINARIAS
DE ALCANOLAMINAS CON AGUA MEDIANTE LA
ECUACIÓN DE ESTADO CTS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

DIEGO MUGUERZA MEDINA



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

VOCAL: Profesor: ADRIANA ORTIZ CASTRO

SECRETARIO: Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

1er.SUPLENTE: Profesor: JUANA NATIVIDAD ROBLES AGUILAR

2° SUPLENTE: Profesor: HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ

EL PRESENTE TRABAJO FUE DESARROLLADO EN LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, EN LA FACULTAD DE QUÍMICA EDIFICIO B, CUBÍCULO 106.

ASESOR DEL TEMA:

DR. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA _____

SUSTENTANTE:

DIEGO MUGUERZA MEDINA _____

Índice

1. Resumen	3
1.1 Objetivos.....	3
1.2 Actividades.....	3
1.3 Breve descripción de la CTS.....	4
1.4 Resultados.....	4
2. Introducción	6
2.1 Alcanolaminas.....	6
2.1.1 Monoetanolamina.....	6
2.1.2 Dietanolamina.....	7
2.1.3 Metildietanolamina.....	7
2.2 Procesos industriales.....	8
2.3 2.2.1 Endulzamiento de gas natural.....	8
2.2.2 Captura de CO ₂ de gases de combustión.....	10
3. Termodinámica	12
3.1 Ecuaciones de estado.....	12
3.1.1 Reglas de mezclado.....	14
3.2 Equilibrio líquido-vapor.....	15
3.3 Propiedades residuales.....	18
3.4 Fugacidades.....	19
3.4.1 Cálculo de fugacidades.....	20
3.5 Capacidades caloríficas.....	21
3.5.1 Cálculo de Capacidades caloríficas.....	21
4. Ecuación CTS	25
4.1 Orígenes.....	25
4.2 Significado físico de los parámetros de la CTS.....	28
4.3 CTS para sustancias puras.....	29
4.3.1 Determinación de raíces para la ecuación CTS.....	29
4.3.2 Fugacidades.....	30
4.3.3 Presión de saturación.....	31
4.3.4 Cálculo de C _p y C _v	31
4.4 CTS para mezclas multicomponentes.....	33
4.4.1 Fugacidades en mezclas multicomponentes.....	34
4.4.2 Reglas de mezclado.....	36
4.4.3 Cálculo de puntos de rocío y burbuja.....	37
4.4.4 Cálculo de C _p y C _v para mezclas binarias.....	37
5. Resultados y discusión	41
5.1 Sustancias puras.....	41

5.1.1	MEA.....	44
5.1.2	DEA.....	45
5.1.3	MDEA.....	46
5.2	Mezclas binarias.....	48
5.2.1	Disolución MEA-H ₂ O.....	50
5.2.2	Disolución DEA-H ₂ O.....	52
5.2.3	Disolución MDEA-H ₂ O.....	54
6.	Conclusiones	56
	Bibliografía	58
	Apéndice A	61
	Apéndice B	63

1. Resumen.

1.1. Objetivos.

Modelar termodinámicamente mezclas binarias alcanolaminas-agua, empleando la ecuación de estado CTS (Cubic-two.state).

-Obtener los parámetros para las sustancias puras requeridos por la CTS, empleando datos experimentales de presión de vapor, capacidades caloríficas a presión constante (C_p) y densidades de líquido saturado.

-Obtener los parámetros de interacción binaria de las mezclas (k_{ij} , l_{ij}) mediante regresión de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor.

Calcular los equilibrios líquido-vapor (ELV) y C_p de líquidos, mediante la ecuación CTS y compararlos con datos experimentales reportados en la literatura.

1.2. Actividades.

Desarrollar las expresiones matemáticas para predecir el equilibrio líquido-vapor y C_p de sustancias puras así como de mezclas binarias empleando la CTS. Las herramientas matemáticas se realizaron empleando el programa Mathcad.

Obtener los parámetros requeridos para el cálculo del equilibrios líquido-vapor y C_p de las sustancias puras a estudiar, empleando datos experimentales de presiones de vapor, densidades de líquido y C_p .

Realizar la búsqueda de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor y C_p de diferentes mezclas de alcanolaminas y agua en la bibliográfica especializada.

Obtener los parámetros de interacción binarias k_{ij} y l_{ij} mediante el uso de datos experimentales de equilibrio líquido vapor de mezclas alcanolaminas-agua.

Modelar cuantitativamente el equilibrio líquido-vapor y C_p de líquidos para las diferentes mezclas alcanolaminas-agua, comparar los resultados obtenidos con datos experimentales reportados en la bibliografía especializada.

1.3. Breve descripción de la CTS.

La ecuación de estado CTS fue propuesta por el grupo de trabajo del Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira, surge como una modificación a la ecuación cubica RKS (Redlich-Kwong-Soave) a la que se le agregó un término explícito en presión, capaz de predecir la disminución a la presión total por efecto de la formación de puentes de hidrógeno en el seno de un fluido. El término de asociación tiene su origen en el modelo mecano-estadístico de dos estados para las moléculas asociativas.

El uso de la CTS para el modelado termodinámico de sustancias con capacidad de asociación, presenta la gran ventaja de ser una ecuación de forma polinomial en el término de volumen molar, facilitando en gran medida su resolución numérica.

En trabajos previos [1,2,3,4], la CTS ha sido capaz de predecir adecuadamente el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras y mezclas binarias que presenten el fenómeno de asociación por puentes de hidrógeno, lo que nos indica el potencial de uso de la CTS en el modelado termodinámico de muchos procesos de gran importancia en la industria química.

1.4. Resultados.

Para las alcanolaminas monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA), se realizó la reparametrización de la ecuación CTS empleando datos experimentales de capacidad calorífica, densidad de líquido saturado y presión de saturación,

Con los valores reparametrizados para sustancias puras MEA, DEA y MDEA, la CTS fue capaz de predecir de manera adecuada las capacidades caloríficas de líquidos. La calidad en la predicción de datos de equilibrio líquido-vapor (densidad de líquido saturado y presión de saturación) con respecto a lo reportado en trabajos previos, disminuyó para la densidad de líquido saturado y se mantuvo en el caso de la presión de saturación.

Se obtuvieron los parámetros de interacción binaria k_{ij} y l_{ij} para mezclas de Alcanolaminas con agua, empleando los valores reparametrizados de sustancias puras.

Para mezclas binarias de alcanolaminas-agua, al emplear la CTS reparametrizada y los parámetros de interacción binaria obtenidos. Se mantuvo una adecuada capacidad de predicción en el cálculo del equilibrio líquido-vapor. En la determinación de capacidades caloríficas para mezclas líquidas, la CTS mostró una mejora sustancial en la predicción de dichas propiedades.

2. Introducción

2.1. Alcanolaminas

Las aminas son compuestos orgánicos derivados del Amoniacó NH_3 , son producto de la sustitución de los hidrógenos que componen el amoniaco por grupos alquilos o arilos. Las aminas se clasifican de acuerdo al número de sustituyentes unidos al nitrógeno. Existen las aminas primarias, secundarias y terciarias, dependiendo si el amoniaco cuenta con uno, dos o tres grupos sustituyentes, los grupos sustituyentes no tienen que ser iguales.

Las aminas presentan características especiales debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno entre sí o con moléculas de agua. El punto de ebullición de las aminas es más alto que el de los compuestos no polares que tiene el mismo peso molecular. El nitrógeno es menos electronegativo que el Oxígeno, esto ocasiona que los puentes de hidrógeno entre las aminas se den con menor fuerza, lo que repercute en que el punto de ebullición sea menor que el de alcoholes con mismo peso molecular al de las aminas.

Las alcanolaminas, son aminas en las que uno ó más hidrógenos del amoniaco han sido sustituidos por alcoholes. Entre más grupos funcionales -OH tenga una alcanolamina, esta será capaz de formar un mayor número de puentes de hidrógeno con otras moléculas con capacidad similar, sean del disolventes o moléculas de la misma especie. La existencia de los grupos funcionales -OH en las alcanolaminas y su capacidad de formar un mayor número de puentes de hidrógeno, provoca diferencias sustanciales en las propiedades termodinámicas de estas con respecto a otras aminas carentes de dichos grupos funcionales.

2.1.1 Monoetanolamina.

La MEA es la más sencilla de las etanolaminas y se produce por la reacción directa del amoniaco con el óxido de etileno. Es una amina primaria que en condiciones ambientales es un líquido de color claro, transparente e higroscópico

con ligero olor amoniacal. Tiene un peso molecular de 61.08 Unidades de Masa Atómica (UMA) el cual se considera pequeño. Ha tenido un uso difundido en la remoción de gases ácidos.

La MEA, se usa preferiblemente en procesos no selectivos de remoción del CO_2 y H_2S , aunque la presencia de impurezas tienden a degradar la solución, por lo que su uso se ha ido reduciendo con el paso de los años. Debido a su pequeño peso molecular la MEA presenta la mayor capacidad de transporte para gases ácidos con base a peso o volumen. La presión de vapor de la MEA es mayor que la de otras aminas a la misma temperatura, lo cual puede producir mayores pérdidas por vaporización.

2.1.2 Dietanolamina.

La DEA es una amina secundaria y se obtiene haciendo reaccionar a la MEA con el óxido de etileno. A temperaturas mayores al ambiente es un líquido claro, higroscópico y viscoso, con un suave olor amoniacal. El peso molecular de la DEA es de 105.14 UMA. Su principal aplicación es en el tratamiento de gases de refinería, en los cuales pueden existir compuestos sulfurosos que son capaces de degradar la MEA. La DEA es mucho menos corrosiva que la MEA, pero las soluciones se vuelven muy viscosas en concentraciones altas. La presión de vapor es menor que el de la MEA, por lo que las pérdidas por vaporización son menores.

2.1.3 Metildietanolamina.

La MDEA es una amina terciaria, en condiciones ambientales es un líquido amarillo claro transparente con olor amoniacal. Es miscible con agua, alcohol y benceno. También se conoce como N- metil dietanolamina. Se usa como disolvente para la remoción de H_2S y CO_2 de corrientes gaseosas. Presenta una mayor selectividad a H_2S , por lo que se emplea en procesos donde se requiera una remoción selectiva de dicho gas. Requiere bajos gastos energéticos para su regeneración, además de ser difícilmente degradable en los procesos de remoción de H_2S de corrientes gaseosas.

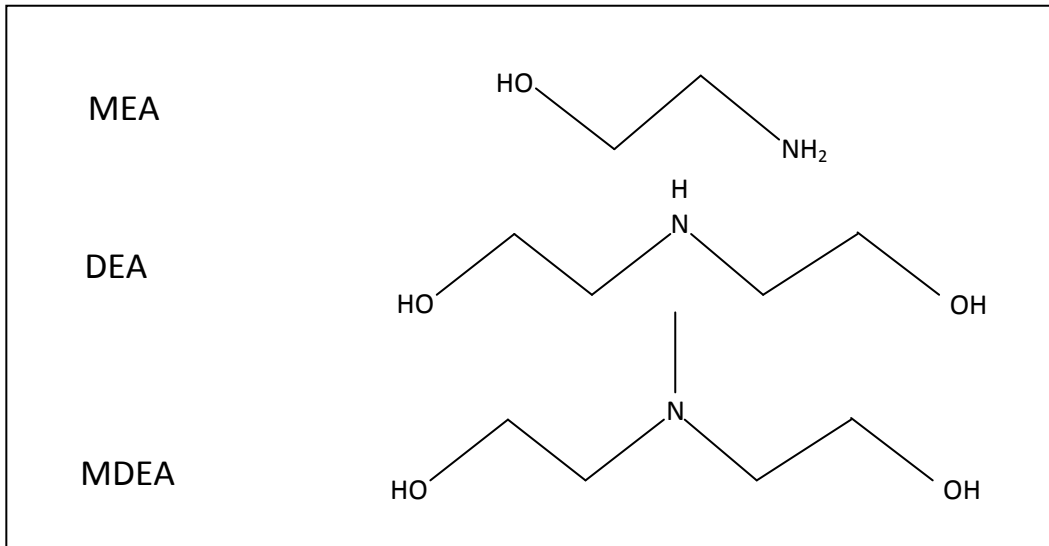


Figura 2-1 Estructura de las alcanolaminas estudiadas

2.2 Procesos industriales.

El principal uso de las mezclas alcanolaminas-agua en la industria química, consiste en la remoción de CO₂ y H₂S de corrientes gaseosas en donde su presencia sea indeseable. Destacan dos procesos en los cuales se emplean alcanolaminas en disolución, una es la remoción de CO₂ y H₂S del gas natural conocido como endulzamiento de gas natural, y la otra, la captación de CO₂ en gases de combustión.

2.2.1 Endulzamiento de gas natural.

El gas natural es un combustible que se obtiene de rocas porosas del interior de la corteza terrestre, se le ha dado una amplia gama de aplicaciones que van desde el uso doméstico, hasta en diversas ramas industriales. Para que este combustible pueda ser utilizado es conveniente que pase por un proceso de purificación, al que se le denomina endulzamiento, ya que el gas, tal como se extrae de los yacimientos, contiene algunos compuestos indeseables como son CO₂, H₂S y agua. Dichos compuestos ocasionan contaminación, corrosión y restan poder calorífico al gas natural.

El incremento en la demanda de gas natural obliga a mejorar los procesos de endulzamiento, teniendo como principales objetivos la disminución de los costos

de operación en dicho proceso y el cumplimiento de los niveles máximos permitidos de CO_2 y H_2S .

Uno de los procesos más importantes en el endulzamiento de gas natural, es la eliminación de gases ácidos por absorción química. De los solventes disponibles para remover CO_2 y H_2S de una corriente de gas natural, las alcanolaminas son generalmente las más aceptadas debido a varios factores como son: costo, selectividad, experiencia en el manejo de dichas sustancias, etc.

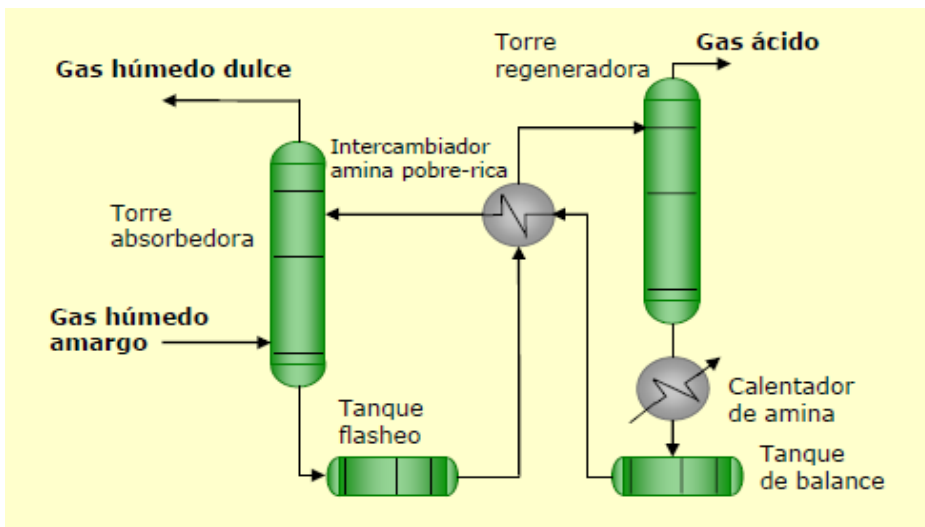


Figura 2-2 Unidad básica de endulzamiento de gas natural.

En el proceso de endulzamiento de gas natural a nivel industrial, las soluciones de alcanolaminas son empleadas y procesadas en los equipos:

- Torre absorbidora de gases ácidos.
- Torre regeneradora de aminas.
- Intercambiadores de calor.
- Tanque de flasheo.

Debido a la importancia del proceso de endulzamiento de gas natural y de los múltiples equipos en donde las alcanolaminas intervienen, es de suma importancia contar con modelos matemáticos que permitan una caracterización adecuada de

dichas soluciones. Lo que repercutirá en mejores diseños de equipos y una disminución en los costos de operación.

2.2.2. Captura de CO₂ de gases de combustión.

El fenómeno de efecto invernadero que desempeñan ciertos gases en la atmósfera, es de suma importancia para el control de la temperatura en la superficie terrestre. Gracias a estos gases, la temperatura promedio es de **15 °C** y las variaciones de temperatura entre el día y la noche son atenuadas.

El CO₂ en la atmósfera es responsable del 76% en el efecto invernadero. Este gas es producido en la naturaleza durante los procesos de respiración, combustión, fermentación etc. Actualmente, la actividad humana ha modificado la composición de la atmósfera terrestre al liberar una gran cantidad de gases de combustión, repercutiendo en el clima de todo el planeta y modificando la temperatura promedio de la superficie terrestre.

La mayor parte del CO₂ producido por la actividad humana es liberada durante la combustión de hidrocarburos, principalmente en plantas térmicas de generación eléctrica, en donde se produce aproximadamente el 30% de las emisiones humanas de dicho gas a la atmósfera.

Actualmente se han desarrollado procesos mediante el cual, el CO₂ producido puede ser capturado por sustancias como las alcanolaminas. Dichos procesos consisten en la absorción química del CO₂ mediante el uso de soluciones de alcanolaminas. La absorción química se lleva a cabo en torres de absorción donde la solución de alcanolaminas entra en contacto con los gases de combustión. Posteriormente el CO₂ es desorbido y las alcanolaminas reutilizadas.

Otra ventaja de retirar el CO₂, es el valor económico que este tiene en el mercado. El CO₂ es usado en una gran gama de procesos químicos, por lo que la venta de CO₂ esta comenzado a representar otra fuente de ingresos para las plantas térmicas de generación eléctrica.

Contar con modelos capaces de representar el comportamiento termodinámico de soluciones de alcanolaminas, ayudará a un mejor diseño de equipos y por consiguiente, en una disminución de costos operativos.

3. Termodinámica.

3.1 Ecuación de estado.

Una ecuación de estado es un modelo matemático que permite predecir el comportamiento termodinámico de un fluido. Dicho modelo busca representar cualitativa y cuantitativamente las interrelaciones de las variables de estado: presión, volumen, temperatura y composición. Las variables de estado como su nombre lo indica, son aquellas que dependen únicamente del estado del sistema y no de la trayectoria que experimentó este para alcanzar dicho estado, por lo que al quedar definidas estas variables el sistema queda completamente definido en el estado de equilibrio.

Mediante una ecuación de estado y empleando las herramientas que la termodinámica nos brinda, es posible representar los equilibrios líquido-vapor, realizar cálculos de entropía, entalpías y muchas propiedades más de gran importancia en la industria química. Es deseable por consiguiente, que una ecuación de estado alcance un equilibrio entre generalidad y sencillez, de manera que sea capaz de predecir el mayor número posibles de sustancias y no presente una complejidad matemática excesiva.

La primera ecuación de estado capaz de representar el equilibrio líquido-vapor, fue propuesta por J.D van der Waals en 1873 a partir de la ecuación del gas ideal. Van der Waals planteó un modelo en el que se representan las dos principales interacciones moleculares en el seno de un fluido. En primer lugar toma en cuenta las interacciones de repulsión presentes en el seno de un fluido que ocasionan un incremento en la presión total, por otro lado, modela mediante un segundo término el fenómeno de atracción que pueden experimentar las moléculas del fluido y que provoca una disminución en la presión total.

$$P = P_{rep} + P_{atrc} \quad (3.1)$$

El resultado de esta propuesta fue la ecuación cúbica de estado de Van der Waals, la cual es una ecuación polinomial de tercer grado en el término de volumen.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.2)$$

El parámetro a está relacionado a las fuerzas de atracción intermoleculares y b es el covolumen, que está relacionado al volumen ocupado por las moléculas. Ambos parámetros pueden ser obtenidos a partir de las propiedades críticas de los fluidos empleando el principio de continuidad de estados desarrollado por van der Waals [5] el cual presenta la siguiente forma.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (3.3)$$

La ecuación de van der Waals pertenece a una categoría de ecuaciones de estado, las cuales se caracterizan por presentar forma polinomial en el término de volumen molar, son llamadas ecuaciones cúbicas de estado. Sin embargo existen otras ecuaciones de estado que no presentan esta característica y que están basadas en teorías diferentes para representar el comportamiento termodinámico de los fluidos, un ejemplo de ellas son las ecuaciones de estado viriales.

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado, comenzó con la publicación del trabajo de Redlich/kwong (**RK**) en el año de 1949. La ecuación de estado **RK** se basa en el modelo propuesto por **vW**, replantea las expresiones que predicen los efectos atractivos y repulsivos en el seno de un fluido, y propone nuevos modelos que representen dichos efectos de manera más precisa.

Posteriormente y siguiendo las bases del trabajo de Redlich/kwong, se han desarrollado un gran número de ecuaciones de estado que buscan representar de mejor manera el comportamiento molecular de las sustancias y por consiguiente, una predicción del comportamiento termodinámico más cercano a la realidad, así como una generalidad de sustancias más amplia.

En resumen, la mayoría de las ecuaciones cúbicas de estado propuestas desde la introducción de la ecuación de **vW**, son casos especiales de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V+b)(V^2+\kappa V+\lambda)} \quad (3.4)$$

Donde una clase importante de ecuaciones se obtienen haciendo las siguientes designaciones:

$$\eta = b \quad (3.5)$$

$$\theta = a(T) \quad (3.6)$$

$$k = (\epsilon + \sigma)b \quad (3.7)$$

$$\lambda = \epsilon \sigma b^2 \quad (3.8)$$

Ecuación de Estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ
RK	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748
SRK	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)$	1	0	0.08664	0.42748
PR	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0.07779	0.45724

$$\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$$

3.1.1 Reglas de mezclado.

Para poder aplicar las ecuaciones cúbicas de estado a mezclas multicomponentes, se requiere que los parámetros sean expresados como función de la composición. Debido a la carencia de una teoría que relacione los parámetros en función de la composición, se han desarrollado reglas empíricas conocidas como reglas de mezclado. Las expresiones reales más simples son una regla de mezclado lineal para el parámetro **b** y una regla de mezclado cuadrática para el parámetro **a**, esta última originada por la regla exacta de la ecuación virial.

$$b = \sum y_i b_i \quad (3.9)$$

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (3.10)$$

El parámetro de interacción a_{ij} se evalúa a partir de los parámetros de especie pura por reglas de combinación, por ejemplo:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (3.11)$$

Las ecuaciones (3.9) y (3.10) son ejemplos de reglas de mezclado que se han empleado de manera exitosa en el modelado termodinámico de mezclas multicomponentes. Sin embargo, existe una amplia gama de reglas de mezclado con diferentes desempeños dependiendo del sistema a estudiar [6].

Avances en mecánica estadística y el incremento en el poder computacional, han permitido desarrollar ecuaciones de estado más complejas, basadas en principios moleculares las cuales son capaces de predecir fluidos reales y mezclas de manera más precisa.

3.2 Equilibrio líquido-vapor.

En termodinámica se define al equilibrio como el estado en el que no se presentan modificaciones en las propiedades macroscópicas de un sistema con el paso del tiempo, alcanzándose un balance de todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio en dicho sistema. Para el caso del equilibrio líquido-vapor (ELV), se define como el estado de coexistencia de las fases vapor y líquido, en el que ambas fases no presentan cambios de temperatura, presión y composición en el transcurso del tiempo.

En un sistema cerrado de dos fases que no se encuentra en equilibrio, se presenta un intercambio de materia y energía entre dichas fases hasta que el estado de equilibrio es alcanzado. Los cambios en la composición son un resultado deseado, no solo para las reacciones químicas, si no para un número importante de operaciones de transferencia de masa.

En la industria química el ELV es de suma importancia en el diseño y operación de equipos de proceso como son: torres de destilación, secadores, torres de

absorción, etc. Dichos equipos son usados en operaciones de separación de un componente perteneciente a una mezcla. Debido a la importancia de los procesos, de separación, es imperativo el contar con modelos matemáticos basados en la teoría termodinámica que sean capaces de predecir el ELV de manera precisa.

Para el ELV, el estado termodinámico de un sistema PVT con **N** especies químicas y π fases queda completamente determinado, al fijar el número de variables intensivas independientes **F** conocido como grados de libertad del sistema y producto de la aplicación de la regla de fases representada por la siguiente ecuación:

$$F = 2 - \pi + N \quad (3.12)$$

En el estudio del ELV, es muy frecuente trabajar con los conceptos de punto de burbuja y rocío. Se conoce como punto de burbuja al estado en el que el sistema se encuentra mayoritariamente conformado por líquido y se ha desprendido la primera burbuja de vapor. Se puede apreciar dicho estado en la figura 3.1 por el punto A. El punto de rocío se conoce como el estado en el que el sistema se encuentra formado por vapor y se ha condensado la primera gota de líquido. Se aprecia por el punto B en la figura 3.1.

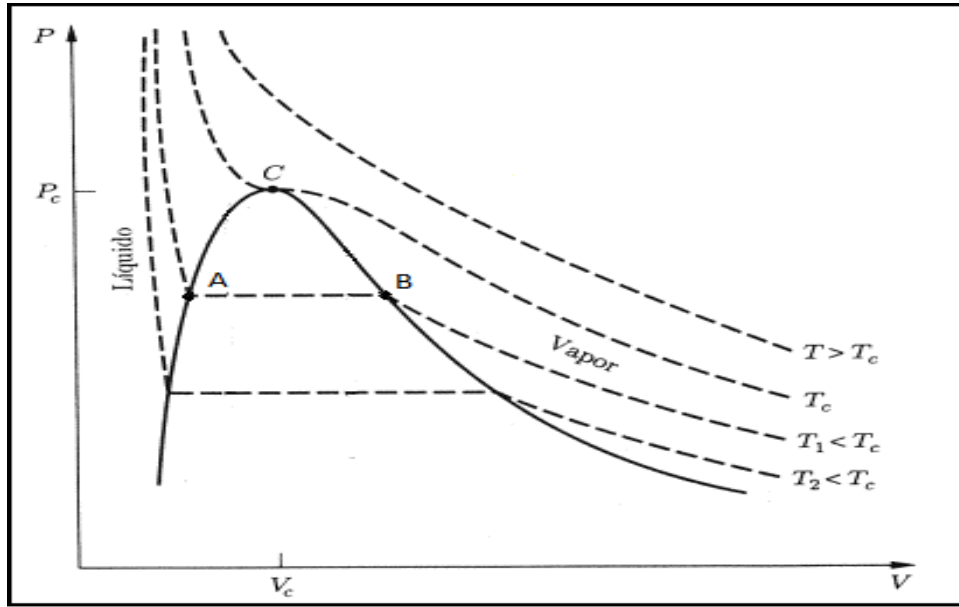


Figura 3.1- Diagrama P-V-T.

Una medida conveniente de la tendencia de una especie química ha pertenecer a la fase vapor o líquida, es la relación de equilibrio **K**, definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.13)$$

Esta relación nos indica la tendencia del componente **i** a favorecer la fase vapor o líquida y la proporción en la que se encuentra dicho componente en cada una de las fases. Por otro lado, la relación de equilibrio **K** es una herramienta numérica de gran ayuda al realizar los cálculos de punto de rocío y burbuja

Desde el punto de vista numérico se recomienda el uso de funciones objetivo lo más lineales posibles para evitar problemas de convergencia. Prauznit [7] sugiere el uso de las siguientes funciones objetivos para calcular los puntos de burbuja y rocío.

Temperatura de burbuja.

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left[\sum_{i=1}^N (k_i x_i)\right] \quad (3.14)$$

Temperatura de rocío.

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{k_i} \right) \right] \quad (3.15)$$

Presión de burbuja.

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \ln \left[\sum_{i=1}^N (k_i x_i - 1) \right] \quad (3.16)$$

Presión de rocío.

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \ln \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{k_i} - 1 \right) \right] \quad (3.17)$$

3.3 Propiedades residuales

Las propiedades residuales son una herramienta termodinámica muy importante con la cual podemos calcular las propiedades reales de un fluido. La definición matemática de una propiedad residual es la siguiente:

$$M^R = M - M^{ig} \quad (3.18)$$

Donde **M** es cualquier propiedad termodinámica y los superíndices **ig** de gas ideal y **R** de residual.

La importancia de las propiedades residuales consiste en que a partir de estas y apoyándonos en las propiedades de gas ideal se pueden calcular de manera relativamente sencilla las propiedades reales de un fluido. Las propiedades residuales se calculan fácilmente a partir de la elección de una ecuación de estado. A continuación se presentan las ecuaciones matemáticas de las propiedades residuales más empleadas en ingeniería química.

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P}{P} dP - \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP \quad (3.19)$$

$$\frac{G_i^R}{RT} = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP \quad (3.20)$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P}{P} dP \quad (3.21)$$

3.4 Fugacidades.

Múltiples fases a la misma **T** y **P** se encuentran en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en cada una de las fases como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \dots \dots = \mu_i^\pi \quad (3.22)$$

El concepto de fugacidad fue introducido para facilitar el criterio de equilibrio y evitar el inconveniente, de no poder conocer los valores absolutos de potencial químico. El origen del concepto de fugacidad, reside en la definición de la energía de Gibbs parcial residual:

$$\bar{G}_i^{ig} = \Gamma_i(T) + R T \ln(y_i P) \quad (3.23)$$

Mediante la ecuación (3.23) la cual es validad solo para el componente **i** en una mezcla a condiciones de gas ideal se puede escribir para un fluido real la ecuación análoga donde se introdujo el término \hat{f}_i conocido como fugacidad de la especie **i** en la solución y que sustituye a la presión parcial $y_i P$ en la ecuación (3.23).

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + R T \ln(\hat{f}_i) \quad (3.24)$$

El término f_i se convierte en la presión parcial a medida que las condiciones se aproximan a la idealidad.

Usando el concepto de propiedad residual ecuación (3.18), es posible calcular la energía de Gibbs residual parcial \bar{G}_i^R para el componente **i** de una mezcla restando la ecuación (3.24) de la (3.23) ambas escritas para la misma **T** y **P**.

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} = R T \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{y_i P}\right) \quad (3.25)$$

La relación adimensional $\frac{f_i}{y_i P}$ es una propiedad definida como coeficiente de fugacidad y representada por el símbolo ϕ_i como lo indica la siguiente ecuación:

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (3.26)$$

Al combinar las ecuaciones (3.25), (3.26) con la ecuación (3.20) es posible obtener la siguiente relación.

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (3.27)$$

De manera análoga al criterio de equilibrio basado en los potenciales químicos, la fugacidad \hat{f}_i y por consiguiente el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$, nos brindan criterios de equilibrio fácilmente calculables.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \dots = \hat{f}_i^\gamma \quad (3.28)$$

3.4.1 Cálculo de fugacidades.

La definición de $\hat{\phi}_i$ dada por la ecuación (3.27), presenta la desventaja de ser incompatible con las ecuaciones cúbicas de estado ya que estas son explícitas en presión, por lo que se requiere reacomodarla para que esta definición pueda hacer uso de dichas ecuaciones de estado. Mediante un fácil desarrollo matemático, se puede expresar la ecuación (3.27) de la siguiente manera:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_\infty^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (3.29)$$

Para poder emplear la ecuación (3.29) en el cálculo de $\hat{\phi}_i$ se requiere resolver $\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)$ a partir de una ecuación cúbica de estado, las cuales son explícitas en presión.

Una vez calculado $\hat{\phi}_i$ para cada uno de los componentes presentes en una mezcla y para las diferentes fases del sistema, se puede saber si existe o no equilibrio al corroborar el cumplimiento de la ecuación (3.26).

3.5 Capacidades Caloríficas.

Empleando la primera ley de la termodinámica, la capacidad calorífica del sistema a volumen constante (C_v) y a presión constante (C_p), están definidas por las siguientes ecuaciones:

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{dQ_v}{dT} \quad (3.30)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \frac{dQ_p}{dT} \quad (3.31)$$

La ecuación (3.30) nos indica que el calor transferido desde el entorno y el aumento de la temperatura a volumen constante, ocasiona un cambio en la energía interna del sistema. Los procesos a volumen constante son útiles para aquellos sistemas que son, al menos en parte gaseoso.

La ecuación (3.31) indica la relación que existe en los procesos a presión constante con los cambios de entalpía del sistema al modificarse la temperatura del sistema. Los procesos a presión constante son muy comunes y el C_p fácilmente medible.

3.5.1 Cálculo de capacidades caloríficas.

El poder calcular C_p y C_v de un sistema, es de gran importancia para muchos procesos químicos. A continuación se presenta la forma de hacer dichos cálculos posible, empleando una ecuación cúbica de estado explícita en presión.

A partir de la definición de la energía de Helmholtz, se puede desarrollar las expresiones necesarias para el cálculo de las capacidades caloríficas.

$$a = u - Ts \quad (3.32)$$

La energía de Helmholtz ecuación (3.32), es una propiedad de estado definida por conveniencia. Empleando la definición de a , se puede obtener $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ como se indica a continuación.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial v} (a + Ts) \right] = \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad (3.33)$$

Empleando las siguientes relaciones de Maxwell, es posible expresar $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ en términos de \mathbf{P}, \mathbf{V} y \mathbf{T} , propiedades de estado fácilmente medibles.

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -P \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (3.35)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.34) y (3.35) en (3.33) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (3.36)$$

Al escribir \mathbf{u} en función de \mathbf{T} y \mathbf{v} , se obtiene la siguiente ecuación.

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (3.37)$$

Es posible sustituir la ecuación (3.37) por los términos definidos en las ecuaciones (3.36), (3.30), obteniéndose la siguiente igualdad.

$$dU = C_v dT + \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] dv \quad (3.38)$$

Al derivar la ecuación (3.10) con respecto a \mathbf{v} y \mathbf{T} constante, se alcanzan las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \right] \right\} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \quad (3.39)$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \quad (3.40)$$

Integrando la ecuación (3.40) como se muestra a continuación, se logra la definición de \mathbf{C}_v^R

$$\int_{C_v^{ig}}^{C_v} dC_v = T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v dv \quad (3.41)$$

$$C_v^R = T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v dv \quad (3.42)$$

Para obtener la ecuación que defina de \mathbf{C}_p^R se requiere conocer la relación que existe entre \mathbf{c}_p y \mathbf{c}_v . Esta relación puede demostrarse a partir de las siguientes definiciones:

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (3.43)$$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \quad (3.44)$$

Empleando la definición $v(T,P)$ y diferenciando, se puede describir la ecuación (3.44) de la siguiente forma.

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP \right] \\ &= \left[\frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned} \quad (3.46)$$

Combinando las ecuaciones (3.24) y (3.26) obtenemos la relación que existe entre C_p y C_v .

$$\frac{c_p}{T} = \frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (3.47)$$

Al aplicar la regla cíclica, se llega a la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} \quad (3.48)$$

Sustituyendo la ecuación (3.48) en (3.47) es posible obtener la relación que define al C_p de un gas real.

$$C_p = C_v - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} \quad (3.49)$$

Para el caso de un gas ideal se emplean las siguientes igualdades para obtener las relaciones entre C_p y C_v .

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad (3.50)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{v^2} \quad (3.51)$$

Con lo que obtenemos:

$$C_P^{ig} = C_v^{ig} - T \frac{\left(\frac{R}{v}\right)^2}{\frac{RT}{v^2}} = C_v^{ig} + R \quad (3.52)$$

$$C_P^{ig} - C_v^{ig} = R \quad (3.53)$$

De acuerdo a la definición de una propiedad residual, ecuación (3.18), empleamos las ecuaciones (3.53) y (3.49) para obtener la siguiente expresión:

$$C_P = C_v^R + C_v^{ig} - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T} = C_v^R + C_P^{ig} - R - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T} \quad (3.54)$$

A partir de la ecuación (3.54) y mediante un despeje matemático, se puede obtener la expresión para el cálculo de C_P residual:

$$C_P^R + C_P^{ig} = C_v^R + C_P^{ig} - R - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} \quad (3.55)$$

$$C_P^R = C_v^R - R - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} \quad (3.56)$$

Si la ecuación de estado es explícita en presión, las derivadas en la ecuación (3.56) pueden ser determinadas directamente.

En la siguiente sección se empleara la ecuación CTS para el desarrollo de las herramientas termodinámicas aquí descritas.

4. Ecuación CTS.

4.1 Orígenes.

En el seno de un fluido, existen un conjunto de fuerzas que interactúan entre si y que son responsables de las propiedades termodinámicas. La magnitud y naturaleza de estas fuerzas, dependen de la estructura y características moleculares de las sustancias que forman el sistema. Un entendimiento profundo de tales fuerzas, nos permite desarrollar modelos matemáticos capaces de predecir propiedades termodinámicas con mayor precisión.

El conjunto de fuerzas presentes en el seno de un fluido, se pueden clasificar en dos clases principales, fuerzas de atracción y de repulsión.

Las fuerzas de repulsión, son aquellas que se manifiesta cuando las moléculas en un sistema, se acercan entre si, a tal grado que sus orbitales electrónicos comienzan a traslaparse, por lo que las fuerzas de repulsión se incrementan cuando las moléculas se acercan más unas con otras. El efecto más notorio de las fuerzas de repulsión en las propiedades de un fluido es la dificultad para comprimir la materia condensada

Las fuerzas atractivas aparecen cuando las moléculas se alejan unas de otras al aumentar la distancia de separación, por lo que se les llama fuerzas de largo alcance. Dentro de las fuerzas atractivas destacan: fuerzas dispersivas, fuerzas electrostáticas y fuerzas específicas. Las interacciones dispersivas son aquellas que se producen debido a la creación de momentos multipolares temporales siendo un ejemplo las fuerzas de London. Las interacciones electrostáticas se deben a la presencia de momentos multipolares permanentes que ocasionan interacciones carga-carga, dipolo-dipolo inducido Por otro lado, Las fuerzas específicas se llevan a cabo en regiones particulares de algunas moléculas, lo que requiere una orientación espacial particular. El carácter de orientación y la mayor intensidad de las fuerzas específicas comparadas con el resto de las fuerzas de atracción, tiene efectos notables en las propiedades termodinámicas de las sustancias. El ejemplo principal de fuerzas específicas son los puentes de

hidrogeno, estos enlaces temporales le otorgan propiedades muy particulares a las sustancias, como son elevados puntos de ebullición y de fusión.

En el desarrollo original de las ecuaciones de estado como la (SRK) o la de (PR), no se contemplo el efecto de fuerzas especificas, por lo que dichas ecuaciones predicen pobremente las propiedades macroscópicas de fluidos con este tipo de interacciones.

La ecuación CTS desarrollada por Medeiros y colaboradores [8], incorpora a la ecuación de estado de Redlich-Kwon- Soave (SRK) una expresión simple basada en el esquema de asociación llamado two-state association model (TSAM) [8], el cual es capaz de representar las interacciones especificas en el seno de un fluido de manera satisfactoria.

De acuerdo al modelo de asociación (TSAM), en un fluido que presenta interacciones específicas, las moléculas forman conglomerados donde varias de estas se asocian temporalmente mientras que otras están presentes en forma monomérica, entre ambos tipos de estado molecular .Existe un equilibrio dinámico que permite que moléculas pertenecientes al conglomerado pasen a un estado monomérico y viceversa. De acuerdo al modelo de asociación (TSAM), las moléculas poseen estados energéticos diferentes dependiendo si se encuentran en forma monomérica o pertenecen a un conglomerado molecular.

El modelo de asociación (TSAM), se apoya en la función de partición canónica (NVT)[10] para representar los dos niveles energéticos que presentas las moléculas en el seno de un fluido con interacciones especificas.

$$q = \sum_j e^{-\beta * E_j} \quad (4.1)$$

Donde $\beta = 1/kT$ y k es la constante de Boltzman y j son los diferentes estados que pueden presentar las moléculas en el seno del fluido, asociados y no asociados. Basados en las suposiciones antes mencionadas, Medeiros y colaboradores [8], modelaron el efecto de las interacciones especificas en la

presión total de un sistema mediante el término de $P^{as}(\mathbf{w}, \mathbf{v}, T)$, mostrado a continuación:

$$P^{as}(\mathbf{w}, \mathbf{v}, T) = -R T \sum_i^{Nc} w_i \frac{\sum_j^{Nc} w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v(v + \sum_j^{Nc} w_j v_{ij} f_{ij}(T))} \quad (4.2)$$

Donde $f_{ij}(T)$ que es la función de Mayer es representado por:

$$f_{ij}(T) = e^{\frac{-E_{ij}^{as}}{RT}} - 1 \quad (4.3)$$

El término E_{ij}^{as} , representa la energía de asociación entre los componentes ij con capacidad de formación de puentes de hidrógeno, v_{ij} es el término que cuantifica el volumen de asociación debida a puentes de hidrógeno.

Al desarrollarse el término para la presión de asociación, se prosiguió a emplear una ecuación de estado que pudiera representar de manera adecuada los fenómenos de repulsión y atracción presentes, de tal manera que las tres contribuciones fueran cuantificadas a la hora de determinar la presión total.

$$P = P_{rep} + P_{atrac} + P_{as} \quad (4.4)$$

Al conjuntar las ecuaciones (4.2) y (4.3) con el modelo de la ecuación cubica de estado (SRK), se obtuvo la ecuación (CTS), mostrada a continuación.

$$P(x, v, T) = \frac{RT}{v-b(x)} - \frac{a(x, T)}{v(v+b(x))} + -R T \sum_i^{Nc} w_i \frac{\sum_j^{Nc} w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v(v + \sum_j^{Nc} w_j v_{ij} f_{ij}(T))} \quad (4.5)$$

Donde:

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4.6)$$

El desarrollo completo de la ecuación CTS puede ser consultada en la bibliografía, ya que dicho procedimiento escapa a los alcances de la presente tesis.

4.2. Significado físico de los parámetros de la CTS.

La ecuación CTS (4.5) cuenta con 5 parámetros de los cuales (a, b, c1) pertenecen originalmente a la ecuación SRK y no toman en cuenta las interacciones específicas, Los parámetros E_{ij} y v_{ij} son aquellos proporcionados por el modelo TSAM, estos dos parámetros sí toman en cuenta las interacciones específicas. Se puede observar que el término agregado por la TSAM a la ecuación SRW ocasiona una disminución de la presión cuando se tienen interacciones específicas en el seno del fluido. Este comportamiento se explica debido a que las moléculas al estar empaquetadas a causa de dichas interacciones, cuentan con una movilidad menor.

- A temperatura constante, si incrementarse el volumen, el valor absoluto del término de presión por asociación disminuye, debido a que las moléculas se encuentran a una distancia mayor como para que se lleve a cabo las interacciones específicas y por ende el empaquetamiento molecular
- A volumen constante: al aumentarse la temperatura, la energía cinética de las moléculas se incrementa y esto ocasiona que las interacciones específicas se rompan, ocasionando que un mayor número de partículas aparezcan en el mismo volumen por lo que se tiene como resultado un incremento en el valor de la presión total. Este comportamiento se observa en la disminución del parámetro f_{ij} al incrementarse la temperatura.

El parámetro E_{ij} representa la energía de asociación, este cuantifica la intensidad de la interacción entre las moléculas i-j. Para interacciones fuertes energía de asociación es pequeña (negativa) siendo cero para aquellas sustancias donde no existe interacciones específicas

V_{ij} es el parámetro que representa el volumen de asociación, cuantificando el espacio disponible en una molécula para que se lleven a cabo las interacciones específicas. El volumen de asociación depende de la cantidad de centros de atracción disponibles en una molécula y del espacio disponible para llegar a

dichos centros por parte de otras moléculas. El valor del parámetro V_{ij} es menor cuando existe la presencia de grupos voluminosos de átomos que impidan el acercamiento por impedimento estérico de otras moléculas a los centros de atracción.

En moléculas donde existen varios centros de asociación, se pueden formar diferentes enlaces de asociación con otras moléculas (moléculas de la misma especie o de diferentes especies). Los parámetros E_{ij} y v_{ij} en la CTS, representan el promedio de las energías de asociación y de volúmenes de asociación presentes en moléculas con múltiples centros de asociación.

Existen otros modelos CPA [11] y SAFT [12], que buscan caracterizar de manera individual los diferentes enlaces de asociaciones que se pueden presentar en una molécula. Sin embargo, estos modelos introducen una complejidad matemática excesiva en la representación termodinámica de sustancias con interacciones específicas.

4.3 CTS para sustancias puras.

4.3.1 Determinación de raíces para la ecuación CTS.

Para la obtención de las raíces mediante la ecuación CTS se requiere expresar esta en forma de una ecuación polinomial.

Para un componente puro que presenta interacciones específicas entre sus moléculas La ecuación polinomial se obtiene mediante un despeje algebraico quedando de la siguiente forma.

$$0 = Z^4 + Z^3(\gamma - 1) + Z^2(\alpha - \beta(\beta + 1)) + Z(\alpha(\beta + 1) + \beta\gamma(\beta + 1)) - \beta\gamma(\gamma + \beta) \quad (4.7)$$

Donde Z , α , β , y γ , se definen de la siguiente manera:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (4.8)$$

$$\gamma = \frac{P v_i f_i}{R T} \quad (4.9)$$

$$\alpha = \frac{P a}{(R T)^2} \quad (4.10)$$

$$\beta = \frac{P b}{R T} \quad (4.11)$$

La ecuación (4.7) puede resolverse mediante la utilización de un método numérico como el de Laguerre empleado en esta tesis.

La ecuación presenta cuatro raíces de las cuales, de una a tres son mayores al covolumen como fue demostrado por Reynoso et. Al. [13]. Se pueden presentar 3 raíces reales positivas de las cuales dos tiene significado físico, la raíz mayor será la compresibilidad de la fase vapor y la raíz menor la compresibilidad de la fase líquida. En caso de que solo exista una raíz real positiva mayor al covolumen, el sistema estará formado únicamente por una fase, ya sea líquida o vapor.

4.3.2 Fugacidades.

De acuerdo a la ecuación (3.29), los coeficientes de fugacidad se pueden determinar para cada una de las fases de un sistema, seleccionando previamente una ecuación de estado. En el caso de la ecuación CTS empleada en el presente trabajo, el cálculo de fugacidades se determina de la siguiente manera:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{v}{v - b_i} + \frac{b_i}{v - b_i} + \frac{a(T)}{b_i R T} \ln \frac{v}{v + b_1} - \frac{a(T)}{R T (v + b_i)} + \ln \frac{v}{v + v_i f_i(T)} - \frac{v_i f_i(T)}{v + v_i f_1(T)} - \ln Z \quad (4.12)$$

El volumen se determina mediante la solución de las ecuaciones (4.7) y (4.8).

4.3.3 Presión de saturación.

Debido a la facilidad para controlar la temperatura, la presión de saturación se puede determinar fácilmente de manera experimental, siendo una práctica muy común en el laboratorio. La determinación teórica de la presión de saturación se lleva a cabo mediante el enfoque $\phi - \phi$ en el que se calculan los coeficientes de fugacidad para ambas fases y se comprueba si el equilibrio existe mediante la ecuación (3.28). Numéricamente el equilibrio líquido- vapor se resuelve mediante el uso de la constante de equilibrio K. En el apéndice se puede observar el programa desarrollado para el cálculo de la presión de saturación usando la herramienta Mathcad y la ecuación CTS

4.3.4 Cálculo de C_p y C_v .

Para el cálculo de C_p y C_v de acuerdo al desarrollo explicado en la sección anterior, es necesario el empleo de una ecuación de estado explícita en presión. En la presente tesis se empleó la ecuación CTS para dichos cálculos. A continuación se explicara los pasos seguidos para el cálculo de estas propiedades térmicas

Para obtener las capacidades caloríficas se requiere obtener Z y v mediante la ecuación CTS. Para realizar estos cálculos, es conveniente expresar la CTS de la siguiente forma

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + RT \left(\frac{1}{v+F_{as}} - \frac{1}{v} \right) \quad (4.13)$$

Donde F_{as} se define como:

$$F_{as} = v_{as} \left[\exp \left(\frac{E_{as}}{RT} \right) - 1 \right] \quad (4.14)$$

De acuerdo a las ecuaciones (3.42) y (3.56) que define el C_v^R y C_p^R , se requiere obtener las derivadas $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ y $\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$ para el caso de la CTS, como se muestran a continuación.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + RT \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_{as})^2} \right] \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{b} \left[\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right] + R \left[\frac{1}{v+F_{as}} - \frac{1}{v} \right] - \frac{v_{as}+F_{as}}{(v+F_{as})^2} \frac{E_{as}}{T} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v &= \frac{a''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) - \frac{RF'_{as}}{(v+F_{as})^2} + \frac{E_{as}}{T^2} \frac{v_{as}+F_{as}}{(v+F_{as})^2} + \frac{2E_{as}}{T} \frac{v_{as}+F_{as}}{(v+F_{as})^3} F'_{as} \\ &\quad - \frac{F'_{as}}{(v+F_{as})^2} \frac{E_{as}}{T} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Donde a' , a'' y F'_{as} son definidos como:

$$a' = -\frac{1}{T_r^{0.5}} \frac{a_0 c_1}{T_c} [1 + c_1(1 - T_r^{0.5})] \quad (4.18)$$

$$a'' = \frac{0.5}{T_r^{1.5}} \frac{a_0 c_1 (1+c_1)}{T_c^2} \quad (4.19)$$

$$F'_{as} = \frac{E_{as}}{T} (v_{as} + F_{as}) \quad (4.20)$$

Al sustituir la ecuación (4.17) en (3.42) se prosigue a integrar, con lo que se obtiene la expresión de C_v^R .

$$C_v^R = \frac{T a^s}{b} \ln \frac{v+b}{v} + R \left(\frac{E_{as}}{RT} \right)^2 \frac{(F_{as}+v_{as})(v-v_{as})}{(F_{as}+v)^2} \quad (4.21)$$

Sustituyendo la ecuación (4.15),(4.16) y (4.21) en (3.56) obtenemos la expresión para C_p^R .

$$\begin{aligned}
C_p^R &= \frac{T a^s}{b} \ln \frac{v+b}{v} + R \left(\frac{E_{as}}{RT} \right)^2 \frac{(F_{as} + v_{as})(v - v_{as})}{(F_{as} + v)^2} - R \\
&- T \frac{\frac{a''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) - \frac{RF'_{as}}{(v+F_{as})^2} + \frac{E_{as}}{T^2} \frac{v_{as} + F_{as}}{(v+F_{as})^2} + \frac{2E_{as}}{T} \frac{v_{as} + F_{as}}{(v+F_{as})^3} F'_{as} - \frac{F'_{as}}{(v+F_{as})^2} \frac{E_{as}}{T}}{-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + RT \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_{as})^2} \right]}
\end{aligned}
\tag{4.22}$$

Mediante la ecuación (4.21) y (4.22) se puede obtener fácilmente C_p y C_v , realizando los cálculos de las propiedades de gas ideal y empleando la definición de propiedad residual dada por la ecuación (3.18).

4.4 CTS para mezclas multicomponentes.

En mezclas multicomponentes, el fenómeno de asociación se puede presentar de dos maneras diferentes. Puede existir la asociación entre moléculas de la misma especie o se puede presentar la asociación entre moléculas de especies diferentes. Si en una mezcla no existen sustancias con capacidad de asociación los parámetros E_{ij} y v_{ij} tendrán valores de cero y la ecuación CTS recuperara la forma original de la ecuación SRK. Cuando en una mezcla existe sustancias con capacidad de asociación, la ecuación CTS presentara la forma de un polinomio de grado igual a $m = N_{as} + 3$, en donde N_{as} es el número de componentes con capacidad de asociarse, de acuerdo al análisis llevado a cabo por Reynoso, Téllez Arredondo y Medeiros [13].

Para una mezcla de dos componentes, la ecuación CTS (4.5) adquiere la forma:

$$\begin{aligned}
P(x, v, T) = & \frac{RT}{v - b(x_1)} - \frac{a(x, T, k_{ij})}{v(v + b(x_1))} \\
& - R \frac{T}{v} \left[(1 - x_1) \frac{x_1 f_{21}(T, l_{ij}) + (1 - x_1) f_2(T)}{v + x_1 f_{21}(T, l_{ij}) + (1 - x_1) f_2(T)} \right. \\
& \left. + x_1 \frac{x_1 f_1(T) + (1 - x_1) f_{12}(T, l_{ij})}{v + x_1 f_1(T) + (1 - x_1) f_{12}(T, l_{ij})} \right]
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Donde f_{12} y f_{21} están dadas por la ecuación (4.14), para la interacción de moléculas de diferente especie, debido a enlaces de asociación. k_{ij} y l_{ij} son parámetros de interacción binaria los cuales serán explicados posteriormente.

4.4.1 Fugacidades en mezclas multicomponentes.

Para una mezcla multicomponente, los coeficientes de fugacidad empleando la ecuación CTS se definen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\ln \phi_i = & \ln \frac{v}{v - b(x)} + \left(\frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right) \frac{1}{v - b(x)} \\
& + \frac{1}{b(x)RT} \left\{ \left[\left(\frac{1}{N} \frac{\partial N^2 a}{\partial N_i} \right) - \frac{a(T, x)}{b(x)} \left(\frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right) \right] \ln \frac{v}{v - b(x)} - \left(\frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right) \frac{a(T, x)}{v - b(x)} \right\} \\
& + \ln \frac{v}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} - \sum_i \frac{x_{ij} v_{ij} f_{ji}(T)}{v + \sum_j x_i v_{ij} f_{ij}} - \ln Z
\end{aligned} \tag{4.24}$$

El cálculo de fugacidades en una mezcla multicomponente de los estados líquido y vapor, requiere que se determinen los volúmenes o el factor de compresibilidad de ambas fases mediante una ecuación de estado.

La ecuación CTS (4.12) mediante un arreglo algebraico y ciertas simplificaciones se puede expresar de la siguiente manera:

$$0 = Z - \frac{Z}{Z - \beta} + \frac{\alpha}{Z + \beta} + \frac{x_A \gamma_1 + \gamma_2}{Z + \gamma_1 + \gamma_3} + \frac{\gamma_2 + \gamma_4 x_B}{Z + \gamma_5 + \gamma_4} \tag{4.25}$$

Donde se define:

$$\gamma_1 = \frac{P x_A v_A f_A}{R.T} \quad (4.26)$$

$$\gamma_2 = \frac{P x_A x_B v_{AB} f_{AB}}{R.T} \quad (4.27)$$

$$\gamma_3 = \frac{P x_A v_{AB} f_{AB}}{R.T} \quad (4.28)$$

$$\gamma_4 = \frac{P x_B v_B f_B}{R.T} \quad (4.29)$$

$$\gamma_5 = \frac{P x_B v_{AB} f_{AB}}{R.T} \quad (4.30)$$

Al desarrollar la ecuación (4.25) en la forma polinomial, se puede obtener la siguiente expresión.

$$0 = c_5 Z^5 + c_4 Z^4 + c_3 Z^3 + c_2 Z^2 + c_1 Z + c_0 \quad (4.31)$$

Donde

$$c_5 = 1 \quad (4.32)$$

$$c_4 = x_1(\gamma_{11}\gamma_{21}) + x_2(\gamma_{22}\gamma_{12}) \quad (4.33)$$

$$c_3 = -(x_2^2\gamma_{12} + x_1^2\gamma_{21} + \beta^2 + \beta - \alpha - x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} - x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} - x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} - x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} + x_2\gamma_{22} + x_1\gamma_{11}x_2) \quad (4.34)$$

$$c_2 = -(-x_2\beta^2 - x_1\beta^2 + \alpha\beta + \beta^2 + x_1\beta^2\gamma_{21} + \beta^2x_2\gamma_{22} + \beta^2x_1\gamma_{11} + x_2\beta^2\gamma_{12} + \beta x_1\gamma_{21} + \beta x_2\gamma_{22} + \beta x_1\gamma_{11} + \beta x_2\gamma_{12} - \alpha x_2\gamma_{22} - \alpha x_1\gamma_{11} - \alpha x_1\gamma_{21} - \alpha x_2\gamma_{12}) \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned}
c_1 = & -(x_1\beta^2\gamma_{21} + \beta^2x_2\gamma_{22} + \beta^2x_1\gamma_{11} + \beta^2x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \beta^2x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} \\
& + \beta^2x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} + \beta^2x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} + \beta x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \beta x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} \\
& + \beta x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} - \alpha x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} - \alpha x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} - \alpha x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} \\
& - \alpha x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} + \alpha\beta x_1\gamma_{21} + \alpha\beta x_2\gamma_{22} + \alpha\beta x_1 + \alpha\beta x_2\gamma_{12} \\
& - x_1^2\beta^2x_2\gamma_{21} - x_1\beta^2x_2\gamma_{22} - x_2\beta^2x_1\gamma_{11} - x_2^2\beta^2\gamma_{12})
\end{aligned}
\tag{4.36}$$

$$\begin{aligned}
c_0 = & -(\beta^2x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \beta^2x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} + \beta^2x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} + \beta^2x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} \\
& + \alpha\beta x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \alpha\beta x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} + \alpha\beta x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} \\
& + \alpha\beta x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22})
\end{aligned}
\tag{4.37}$$

4.4.2 Reglas de mezclado.

La ecuación CTS como se mencionó anteriormente, posee 5 parámetros, de los cuales **a**, **b**, **c1** pertenecen originalmente a la ecuación SRW y no toman en cuenta las interacciones específicas, **E_{ij}** y **v_{ij}** son aquellos proporcionados por el modelo TSAM, estos dos parámetros si toman en cuenta las interacciones específicas.

Para poder usar la ecuación CTS en el cálculo de mezclas multicomponentes, es necesario emplear reglas de mezclado. En el caso de los tres primeros parámetros **a**, **b**, **c1** se emplearon las reglas propuestas por van der Waals descritas a continuación.

$$a(x, T) = \sum_i^{Nc} \sum_j^{Nc} x_i x_j a_{ij}(T) \tag{4.38}$$

$$a_{ij}(T) = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i(T)a_j(T)} \tag{4.39}$$

$$b(x) = \sum_i^{Nc} \sum_j^{Nc} x_i x_j b_{ij} \tag{4.40}$$

$$b_{ij} = \frac{b_1 + b_j}{2} \tag{4.41}$$

En la ecuación (4.39), k_{ij} es un parámetro de interacción binaria, el cual corrige el término de las interacciones dispersivas de la ecuación CTS.

Para los parámetros de la CTS que toman en cuenta el fenómeno de asociación ϵ_{ij} y v_{ij} , se usaron las siguientes reglas de mezclado.

$$v_{ij} = \min(v_i v_j) \quad (4.42)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{\epsilon_i + \epsilon_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (4.43)$$

En donde l_{ij} es un parámetro de interacción binaria que corrige el término de energía de asociación

Estas reglas de mezclado se eligieron debido a los buenos resultados obtenidos para cálculos de sistemas alcohol-alcohol y alcohol-agua en trabajos previos [1,2, 3,4].

4.4.3 Cálculo de puntos de rocío y burbuja.

Siguiendo el enfoque $\phi - \phi$, para sistemas multicomponentes, el cálculo de punto de burbuja y rocío, resulta de la solución simultánea de la ecuación (3.26) para cada uno de los componentes presentes en ambas fases. Desde el punto de vista numérico los cálculos se pueden facilitar en gran medida empleando funciones objetivo sugeridas por Prauznitz [7], expresadas por las ecuaciones (3.14) a (3.17).

En el apéndice B se presentan los algoritmos utilizados para el cálculo de puntos de rocío y burbuja de mezclas multicomponentes empleando el programa de Mathcad.

4.4.4 Cálculo de C_p y C_v para mezclas binarias.

Para el caso de mezclas binarias, la determinación de C_p y C_v se facilita expresando la ecuación CTS de la siguiente forma.

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + RTx_1 \left(\frac{1}{v+F_1} - \frac{1}{v} \right) + RTx_2 \left(\frac{1}{v+F_2} - \frac{1}{v} \right) \quad (4.44)$$

Donde F_1 y F_2 se define de la siguiente manera:

$$F_1 = x_1v_{11}f_{11} + x_2v_{12}f_{12} \quad (4.45)$$

$$F_2 = x_1v_{12}f_{12} + x_2v_{22}f_{22} \quad (4.46)$$

De acuerdo a las definiciones de C_v^R y C_p^R dadas por las ecuaciones (3.42) y (3.56), se requiere la determinación $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$, $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$ a partir de la ecuación CTS (4.10).

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = & -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + RTx_1 \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_1)^2} \right] \\ & + RTx_2 \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_2)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = & \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{b} \left[\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right] + x_1R \left[\frac{1}{v+F_1} - \frac{1}{v} \right] - \frac{x_1RTF_1}{(v+F_1)^2} + x_2R \left[\frac{1}{v+F_2} - \frac{1}{v} \right] \\ & - \frac{x_2RTF_2}{(v+F_2)^2} \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = & \frac{a''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) - \frac{2x_1RTF'_1}{(v+F_1)^2} \left[\frac{1}{T} - \frac{F'_1}{v+F_1} + \frac{1}{2} \frac{F''_1}{F'_1} \right] \\ & - \frac{2x_2RTF'_2}{(v+F_2)^2} \left[\frac{1}{T} - \frac{F'_2}{v+F_2} + \frac{1}{2} \frac{F''_2}{F'_2} \right] \end{aligned} \quad (4.49)$$

Al sustituir la ecuación (4.49) en (3.42) e integrar, se obtiene la expresión para C_v^R de una mezcla binaria.

$$C_v^R = \frac{Ta''}{b} \ln \frac{v+b}{v} + 2x_1 RT^2 F'_1 \left[\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \frac{F''_1}{F'_1} - \frac{1}{2} \frac{F'_1}{(v+F_1)^2} \right] + 2x_2 RT^2 F'_2 \left[\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \frac{F''_2}{F'_2} - \frac{1}{2} \frac{F'_2}{(v+F_2)^2} \right] \quad (4.50)$$

Donde las derivadas parciales se definen de la siguiente forma

$$a = x_1^2 a_{11} + x_2^2 a_{22} + 2x_1 x_2 (1 - k_{12}) (a_{11} a_{22})^{0.5} \quad (4.51)$$

$$a' = x_1^2 a'_{11} + x_2^2 a'_{22} + \frac{x_1 x_2 (1 - k_{12})}{(a_{11} a_{22})^{0.5}} (a_{11} a'_{22} + a'_{22} a_{11}) \quad (4.52)$$

$$a'' = x_1^2 a''_{11} + x_2^2 a''_{22} - \frac{1}{2} \frac{x_1 x_2 (1 - k_{12})}{(a_{11} a_{22})^{0.5}} (a_{11} a'_{22} + a_{22} a'_{11})^2 + \frac{x_1 x_2 (1 - k_{12})}{(a_{11} a_{22})^{0.5}} (a_{11} a''_{22} + a_{22} a''_{11} + 2a'_{11} a'_{22}) \quad (4.53)$$

$$a_{ii} = a_{0i} [1 + c_{1i} (1 - Tr_i^{0.5})]^2 \quad (4.54)$$

$$a_{ii} = -\frac{1}{Tr_i^{0.5}} \frac{a_{0i} c_{1i}}{Tc_i} [1 + c_{1i} (1 - Tr_i^{0.5})] \quad (4.55)$$

$$a_{ii} = -\frac{0.5}{Tr_i^{0.5}} \frac{a_{0i} c_{1i} (1 + c_{1i})}{Tc_i^2} \quad (4.56)$$

$$F'_1 = x_1 v_{11} f'_{11} + x_2 v_{12} f'_{12} \quad (4.57)$$

$$F''_1 = x_1 v_{11} f''_{11} + x_2 v_{12} f''_{12} \quad (4.58)$$

$$F'_2 = x_1 v_{12} f'_{12} + x_2 v_{22} f'_{22} \quad (4.59)$$

$$F''_2 = x_1 v_{12} f''_{12} + x_2 v_{22} f''_{22} \quad (4.60)$$

$$f'_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}}{T^2} e^{-\varepsilon_{ij}/T} \quad (4.61)$$

$$f''_{ij} = \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{T} - 2 \right) \frac{\varepsilon_{ij}}{T^3} e^{-\varepsilon_{ij}/T} \quad (4.62)$$

Para obtener la expresión que defina C_p^R para una mezcla, se combinan las ecuaciones (4.47), (4.48) y (4.50) con (3.56)

Finalmente las expresiones para C_p y C_v se obtienen de la definición de propiedades residuales expresadas por la ecuación (3.10)

Se puede consultar en el apéndice B, los algoritmos de cálculo desarrollados mediante el programa de Mathcad siguiendo el procedimiento previamente explicado para C_p y C_v .

5. Resultados y discusión.

5.1 Sustancias puras.

En el presente trabajo, se obtuvieron los parámetros de sustancias puras, requeridos por la CTS para las alcanolaminas MEA, DEA, MDEA a partir de datos experimentales de presión de saturación, densidad de saturación y capacidades caloríficas. La diferencia de estos nuevos parámetros respecto a los reportados por Téllez Arredondo [14], consiste en la inclusión de datos experimentales de C_p . [15] para la reparametrización de sustancias puras. Los parámetros originales se apoyaron únicamente en datos experimentales de densidad de saturación y presión de saturación [16], por lo que al emplear dichos parámetros en la predicción de capacidades caloríficas de sustancias puras, los resultados eran poco satisfactorios.

La reparametrización se realizó mediante la minimización de los errores cuadráticos dada por la siguiente expresión, empleando la función solver del programa Excel®.

$$\begin{aligned} F(a_0, b, c_1, v_{11}, E_{11},) \\ = \sum \left(\frac{p^{sCTS} - p^{sExp}}{p^{sExp}} \right)^2 + \sum \left(\frac{\rho^{sCTS} - \rho^{sExp}}{\rho^{sExp}} \right)^2 \\ + \sum \left(\frac{Cp^{lsCTS} - Cp^{lsExp}}{Cp^{lsExp}} \right)^2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Para reparametrizar las Alcanolaminas puras se emplearon datos experimentales de presión de saturación, densidad de líquido saturado y C_p de líquidos [14,15] Los datos calculados para la presión de saturación en la ecuación se obtuvieron mediante el procedimiento explicado en la sección (4.2.3).los cálculos de C_p se llevaron a cabo mediante el procedimiento descrito en la sección (4.2.4). La predicción de los valores de densidad de saturación se obtuvo a partir de la siguiente función:

$$\rho_s = \frac{P_s}{Z_{liq}(a_0, b, c_1, E_{11}, v_{ij})} \quad (5.2)$$

En el apéndice B se pueden consultar los algoritmos empleados para el cálculo de las propiedades antes mencionadas.

A continuación se presentan los valores obtenidos para los parámetros ($a_0, b, c_1, v_{ij}, E_{ij}$) utilización de datos experimentales de C_p y los reportados previamente.

Compuestos puros								
Parámetros CTS	MEA		DEA		MDEA		H2O	
	a	b	a	b	a	b	a	b
a_0 (Pa*m ⁶ /mol ²)	1.4820069	1.4767470	3.3200720	2.1477440	3.8425078	3.2752780	0.3099000	0.342784
b (m ³ /mol)	5.496E-05	5.465E-05	9.474E-05	8.907E-05	1.107E-04	1.083E-04	1.506E-05	1.521E-05
c_1 -	1.0459803	0.8052640	1.1885554	1.4317090	0.9732383	0.8050250	0.8759000	0.591539
v_{11} (m ³ /mol)	1.592E-06	5.929E-07	5.247E-07	3.615E-06	7.483E-07	9.758E-07	4.768E-06	1.548E-06
$-E_{11}/R$ (K)	1690.7135	2444.9160	2386.6432	2894.4540	2270.5227	2894.454	1339.0000	1813.407

Tabla 5.1: Parámetros de CTS para sustancias puras. ((a) parámetros incluyendo ajustes de datos de C_p , (b) parámetros sin incluir ajustes de datos de C_p)

En la figura 5.1 se presentan los parámetros obtenidos mediante regresión de datos experimentales para MEA DEA MDEA y agua. Los datos presentados en las columnas con etiqueta **A** son aquellos que se obtuvieron al utilizar datos experimentales de C_p en la regresión. Los datos presentados en las columnas con etiqueta **B** son aquellos obtenidos en trabajos previos [14], los cuales fueron obtenidos únicamente mediante la regresión de densidades de saturación y presiones de saturación.

Se observó que al incluir datos experimentales de C_p en la reparametrización de las alcanolaminas estudiadas, los valores de los parámetros de asociación E_{ij} y v_{ij} presentaron cambios importantes, mientras que los parámetros de no asociación tuvieron modificaciones menores en sus valores.

Para el caso de la MEA el valor de E_{ij} presentó una disminución importante en su valor, mientras que v_{ij} , mostró un aumento de valor. El incremento de E_{ij} indica que las energías de asociación de los puentes de hidrógeno, en realidad son de

menor intensidad de lo que se tenía pensado. v_{ij} de mayor valor numérico, indica centros de asociación con mayor volumen de asociación, indicando una molécula con menor impedimento estérico.

Los valores de los nuevos parámetros para DEA y MDEA presentaron un decremento en los parámetros de asociación E_{ij} y v_{ij} . La disminución en el valor de E_{ij} , indica que la energía de asociación es menor de lo que se tenía contemplada, y se concluye que los puentes de hidrógeno cuentan con energías de asociación de menor intensidad. El decremento de v_{ij} indica que el volumen de asociación es menor, por lo que se puede concluir un mayor impedimento estérico en las moléculas de ambas sustancia, por lo tanto los centros de asociación son alcanzados con mayor dificultad por otras moléculas.

Al tomar en cuenta datos de C_p experimentales y obtener parámetros distintos de los reportados, permite tener un conocimiento más completo de las características estructurales de las moléculas y de la intensidad de las interacciones específicas que se presentan entre ellas.

A continuación se observa de manera gráfica los datos obtenidos para las densidades de líquido saturado, presión de saturación y capacidades caloríficas de líquidos. Se presenta los cálculos llevados a cabo mediante la CTS reparametrizada y se compara con los valores obtenidos con los parámetros anteriores.

5.1.1 MEA.

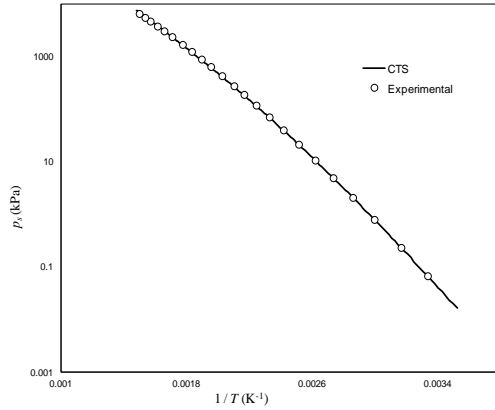


Figura 5.1.-MEA. $\ln(P_s)$ Vs $1/T$ Nuevos parámetros

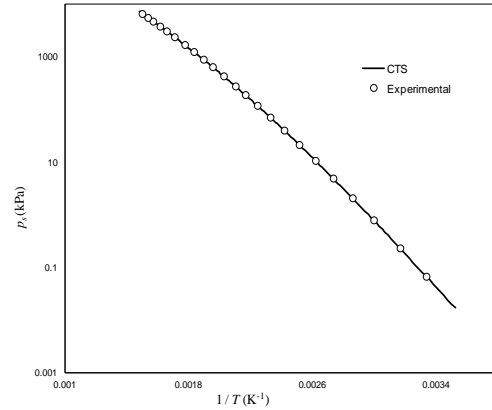


Figura 5.2. MEA $\ln(P_s)$ Vs $1/T$ parámetros previos

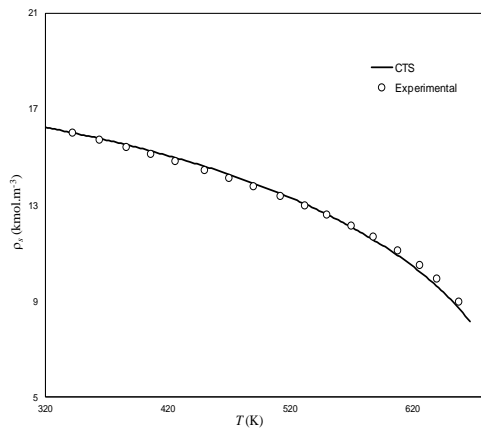


Figura 5.3.-MEA. ρ^s Vs T) Nuevos parámetros

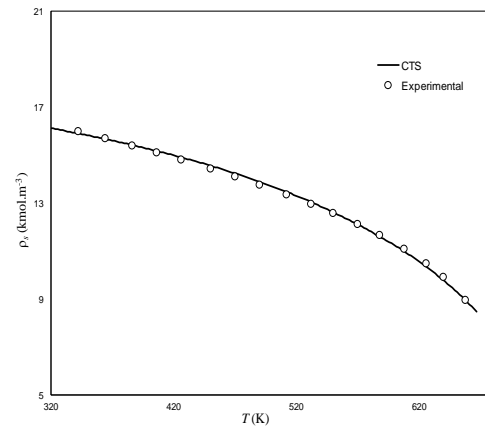


Figura 5.4. MEA ρ^s Vs T) parámetros previos

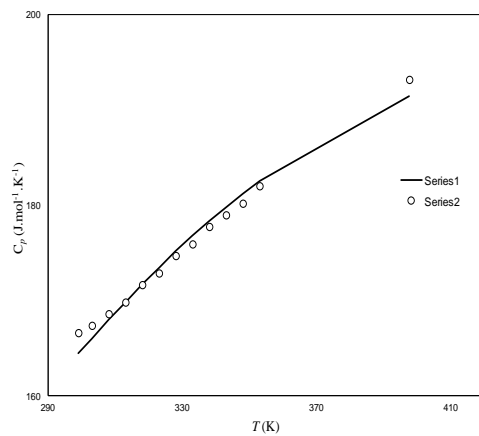


Figura 5.5.-MEA. C_p Vs T Nuevos parámetros

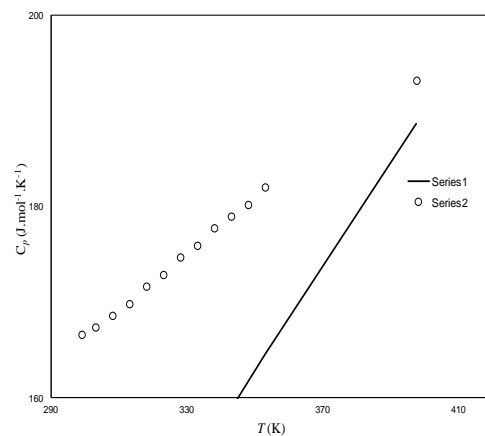


Figura 5.6. MEA C_p Vs T parámetros previos

Con los nuevos parámetros obtenidos para MEA, se observó un incremento sustancial en la capacidad predicción de las capacidades caloríficas, sin sacrificar

de manera importante precisión en el cálculo de propiedades de equilibrio de fases como son la presión de saturación o densidad de liquido saturado.

5.1.2 DEA

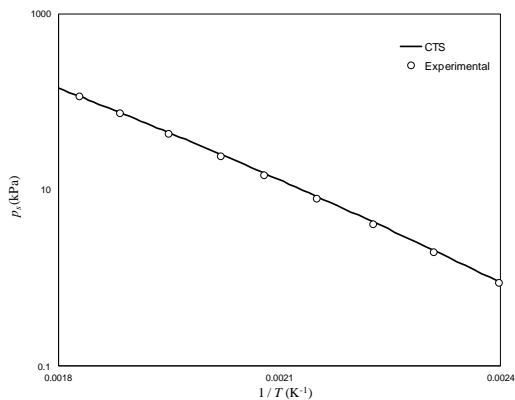


Figura 5.7.-DEA. $\ln(P_s \text{ Vs } 1/T)$ Nuevos parámetros

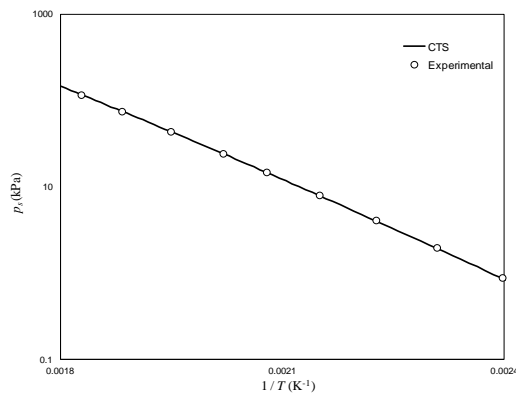


Figura 5.8. DEA $\ln(P_s \text{ Vs } 1/T)$ parámetros previos

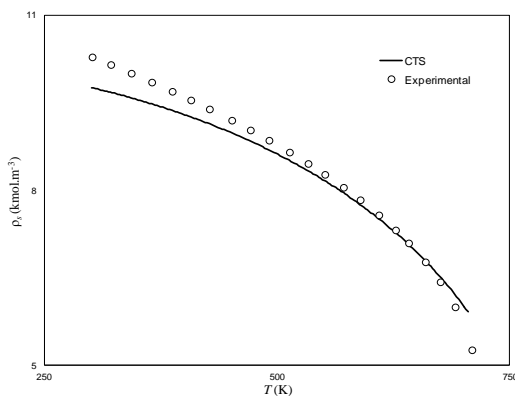


Figura 5.9.-DEA. $\rho^s \text{ Vs } T$ Nuevos parámetros

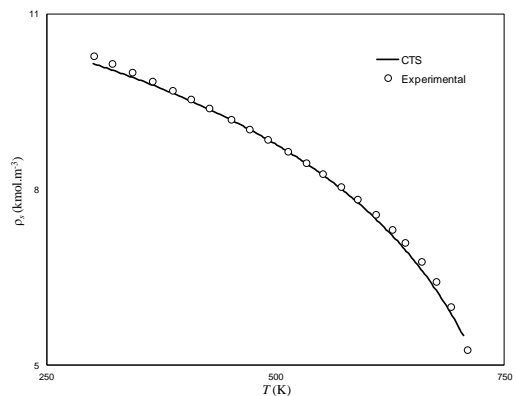


Figura 5.10. DEA $\rho^s \text{ Vs } T$ parámetros previos

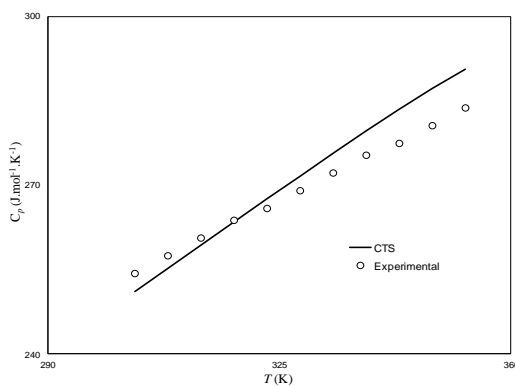


Figura 5.11.-DEA. $C_p \text{ Vs } T$ Nuevos parámetros

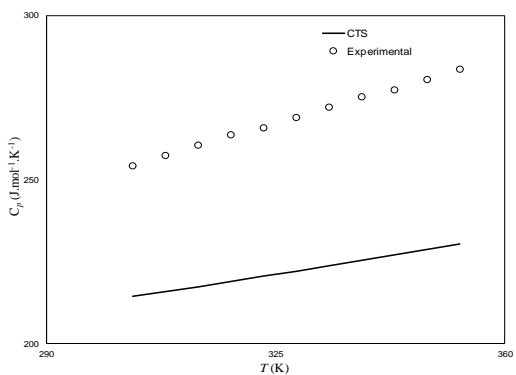


Figura 5.12. DEA $C_p \text{ Vs } T$ parámetros previos

Los nuevos parámetros obtenidos para DEA mostraron una mejoría notable en la capacidad del cálculo de C_p , sin embargo, se observó un decremento de calidad para el cálculo de las propiedades de equilibrio: presión de saturación y densidad de líquido saturado. En el caso de los cálculos de presión de saturación y densidad de líquido saturado, aunque se observó una menor capacidad de representación con los nuevos parámetros, esto fue relativamente menor para el caso de la presión de saturación. Para la densidad de líquido saturado se presentó cambios importantes.

5.1.3 MDEA

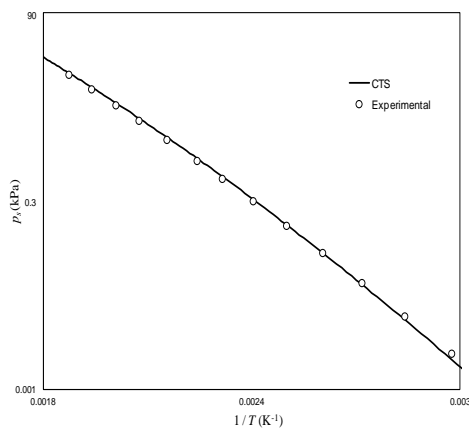


Figura 5.13.-MDEA. $\ln(P_s)$ Vs $1/T$ (CTS reparametrizada).

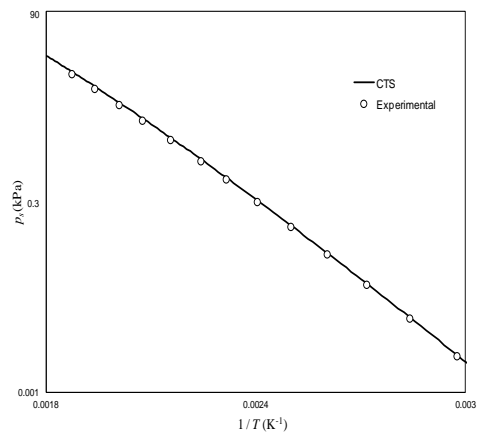


Figura 5.14. MDEA $\ln(P_s)$ Vs $1/T$ (parámetros previos).

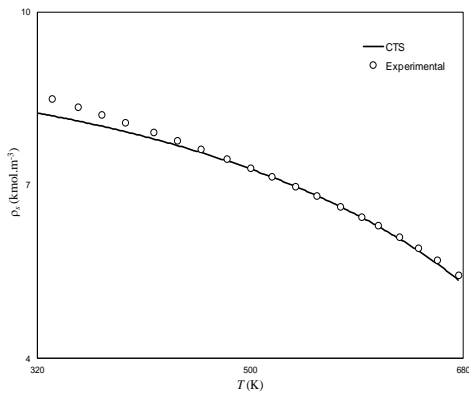


Figura 5.15.-MDEA. ρ^s Vs T (CTS reparametrizada).

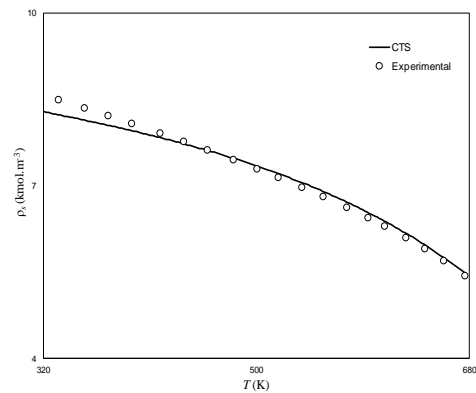


Figura 5.16. MDEA ρ^s Vs T (parámetros previos).

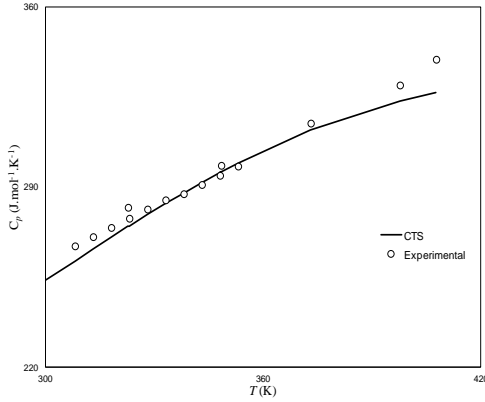


Figura 5.17.-DEA. Cp Vs T (CTS reparametrizada).

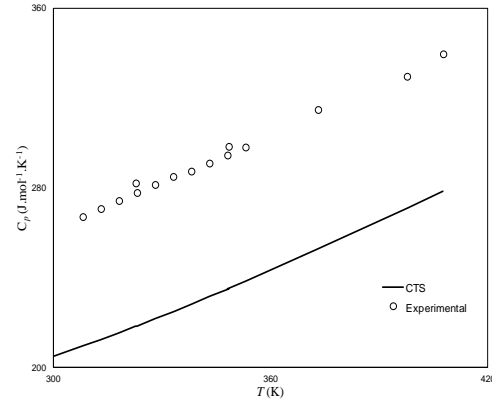


Figura 5.18. DEA Cp Vs T (parámetros previos).

Para la MDEA, el uso de los nuevos parámetros representó un aumento importante en la capacidad de predecir capacidades caloríficas sacrificando precisión en la predicción densidad de líquido saturado y mostrando un comportamiento prácticamente igual para el cálculo de presiones de saturación.

El incremento en la predicción de la capacidad calorífica al emplear los nuevos parámetros y la disminución para representar las propiedades de equilibrio, se observa cuantitativamente en la tabla presentada a continuación:

Error cuadrático						
	MEA		DEA		MDEA	
	A	B	A	B	A	B
P_s	7.13E-04	1.32E-04	3.54E-01	1.14E-02	1.41E-02	5.43E-03
ρ_s	4.18E-04	6.46E-04	4.15E-02	8.54E-03	4.81E-04	7.40E-04
C_p	1.45E-04	8.12E-02	1.11E-03	1.59E-01	3.61E-02	2.58E-01

Tabla 5.2- Error cuadrático, predicción de C_p , P^s y ρ^s (A) CTS reparametrizada, (B) CTS parámetros previos).

Realizar buenas predicciones de C_p y P_s , es de suma importancia para el diseño de muchos equipos presentes en la industria química. Por otro lado, el incremento en el error mostrado al predecir la densidad de saturación, puede ser aceptado al tener en cuenta que esta propiedad, no es tan crucial en el diseño de equipos de proceso.

5.1 Mezclas Binarias.

El cálculo de propiedades termodinámicas para mezclas químicas, es de suma importancia debido a que en la industria química, rara vez se trabaja con sustancias puras. De acuerdo a los resultados presentados previamente, los nuevos parámetros permiten hacer una adecuada predicción de las condiciones de equilibrio y de capacidades caloríficas para sustancias puras empleando la CTS. Basado en dichos resultados es deseable saber si los nuevos parámetros permiten el adecuado modelaje termodinámico de mezclas alconolamina-agua al emplear la CTS.

En el presente trabajo se llevó a cabo cálculos de equilibrios líquido-vapor y capacidades caloríficas para mezclas binarias de MEA, DEA y MDEA con agua empleando los parámetros previamente obtenidos. El objetivo es corroborar si la CTS es capaz de predecir los equilibrios líquido-vapor y capacidades caloríficas de líquidos para las mezclas de alconolamina-agua y cuál es la precisión de dichos cálculos al compararlos con datos experimentales.

Se emplearon reglas de mezclado descritas por las ecuaciones (4.38) a (4.44). Se requirió calcular nuevos valores de k_{ij} y l_{ij} para cada una de las mezclas empleadas mediante una regresión de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor. La obtención de k_{ij} y l_{ij} se realizó mediante el cálculo de propiedades de equilibrio líquido-vapor (puntos de rocío y burbuja) para las diferentes mezclas empleadas. Se minimizó la función error presentada a continuación empleando datos experimentales reportados en la bibliografía especializada [15].

$$Err(k_{ij}, l_{ij}) = \sum \left(\frac{x_{exp} - x_{calc}(k_{ij}, l_{ij})}{x_{exp}} \right)^2 \quad (5.1)$$

Donde X es cualquier propiedad de equilibrio como son T-burbuja, T-rocío, P-burbuja, etc. La elección de la propiedad de equilibrio a emplear en la función 5.1 depende de los datos experimentales con los que se cuenten.

Los cálculos realizados para mezclas alconolaminas-agua, fueron hechos con la ayuda del programa Mathcad, Se puede consultar en el apéndice B los algoritmos

programados para modelar puntos de rocío y burbuja así como capacidades caloríficas de mezclas líquidas.

Para obtener los parámetros k_{ij} y l_{ij} , se emplearon dos reglas de mezclado (promedio aritmético y mínimo) para el cálculo del parámetro de asociación v_{ij} . Se escogieron dichas reglas de mezclado por los resultados mostrados previamente en el modelado termodinámico de disoluciones alcanolaminas- agua [14].

Mezcla	v _{ij} mínimo			v _{ij} prom aritmético		
	k _{ij}	l _{ij}	Error cuadrático	k _{ij}	l _{ij}	Error cuadrático
MEA-H2O	-0.13874	-0.17702	0.00065	-0.14258	-0.03125	0.00110
DEA-H2O	-0.15602	-0.27659	0.07000	-0.15600	0.03952	0.06400
MDEA-H2O	-0.25058	-0.21500	0.00230	-0.25795	-0.00547	0.09224

Tabla 5.3. Valores de k_{ij} y l_{ij} .

De acuerdo a los datos presentados en la tabla 5.3, se observaron mejores resultados de predicción al emplear la regla de mezclado del v_{ij} mínimo para disoluciones de MEA y MDEA con agua. En el caso de disoluciones DEA-agua los mejores ajustes se obtuvieron al emplear la regla de mezclado v_{ij} promedio aritmético.

	MEA-H2O		DEA-H2O		MDEA-H2O	
	A	B	A	B	A	B
K _{ij}	-0.13874	-0.12165	-0.15600	-0.17387	-0.25058	-0.27839
l _{ij}	-0.17702	-0.13560	0.03952	-0.01854	-0.21500	-0.01349
Error Cuadrático	0.00065	0.00049	0.064	0.031	0.0023	0.04252

Tabla 5.4. Error cuadrático para la obtención de k_{ij} y l_{ij} . ((A) nuevos parámetros, (B) parámetros previos).

La tabla 5.4 muestra que para las soluciones DEA- H2O y MDEA-H2O, se presentó un cambio sustancial en los valores de l_{ij} a los reportados para parámetros previos. La modificación drástica del valor l_{ij} , indica que se requirió hacer correcciones importantes a la energía de asociación de la mezcla.

En la tabla 5.4 se observa que al utilizar los nuevos parámetros de sustancias puras, y obtener k_{ij} y l_{ij} , se obtuvieron errores cuadráticos en la regresión lineal

muy parecidos para MEA y DEA de los que se tenían reportado con los parámetros anteriores. Esto indica que los nuevos parámetros para las dos sustancias mantuvieron la capacidad de representar el equilibrio líquido-vapor de manera adecuada. En el caso de la MDEA se obtuvo un error cuadrático menor, lo que indica que la predicción del equilibrio de fases mejoró al emplear los nuevos parámetros.

Se realizó para cada una de las mezclas de alcanolamina-agua, el modelado termodinámico de capacidades caloríficas de mezclas líquidas. Posteriormente se comparó con datos experimentales reportados en la bibliografía especializada [17,18]. Se observó una gran mejoría en la capacidad de la CTS reparametrizada de predecir las propiedades térmicas de disoluciones de alcanolaminas con agua.

Para efectos de visualización, se muestra en las siguientes gráficas el modelado del equilibrio líquido-vapor y de C_p líquidos para disoluciones alcanolamina-agua al emplear la CTS.

5.2.1 Disolución MEA-H₂O.

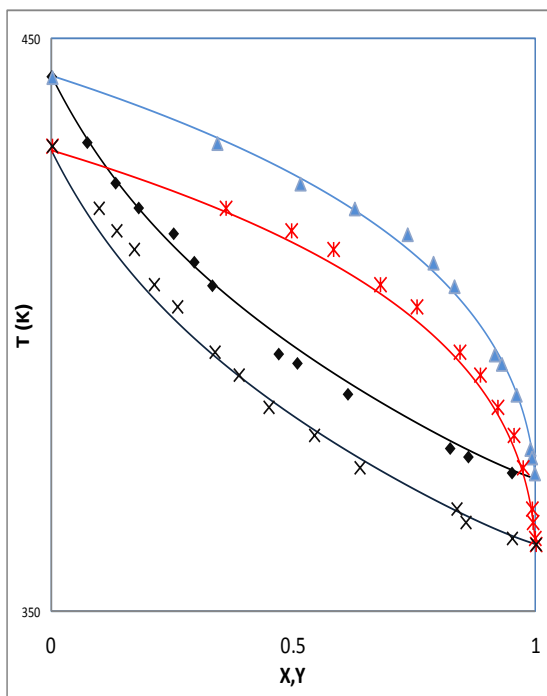


Figura 5.19. Envoltente de fases MEA-H₂O (CTS Reparametrizada)

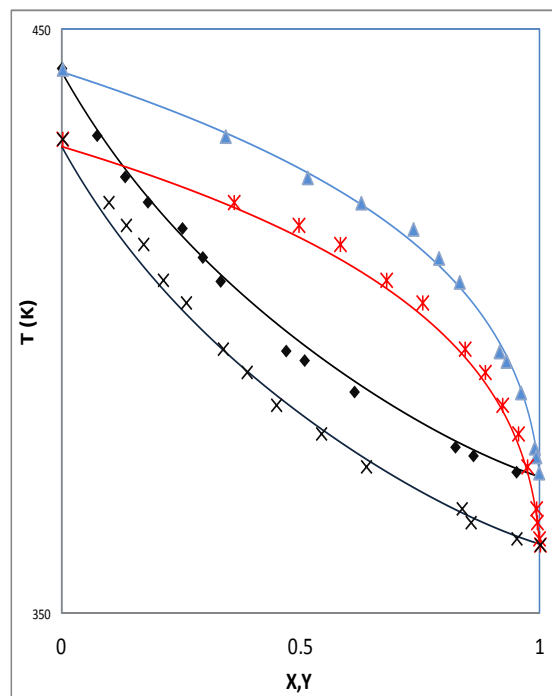


Figura 5.20. Envoltente de fases MEA-H₂O (Parámetros previos)

Se puede observar en las figuras 5.19 y 5.20, que no existió una modificación importante en la capacidad de la CTS de representar el equilibrio líquido-vapor, al utilizarse los nuevos parámetros.

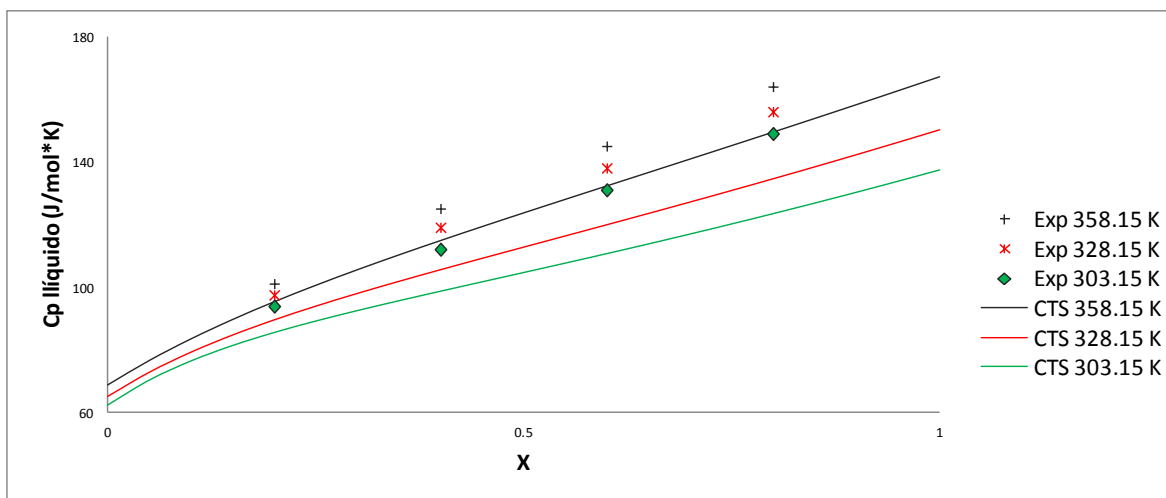


Figura 5.21. C_p líquido MEA- H_2O (CTS parámetros previos).

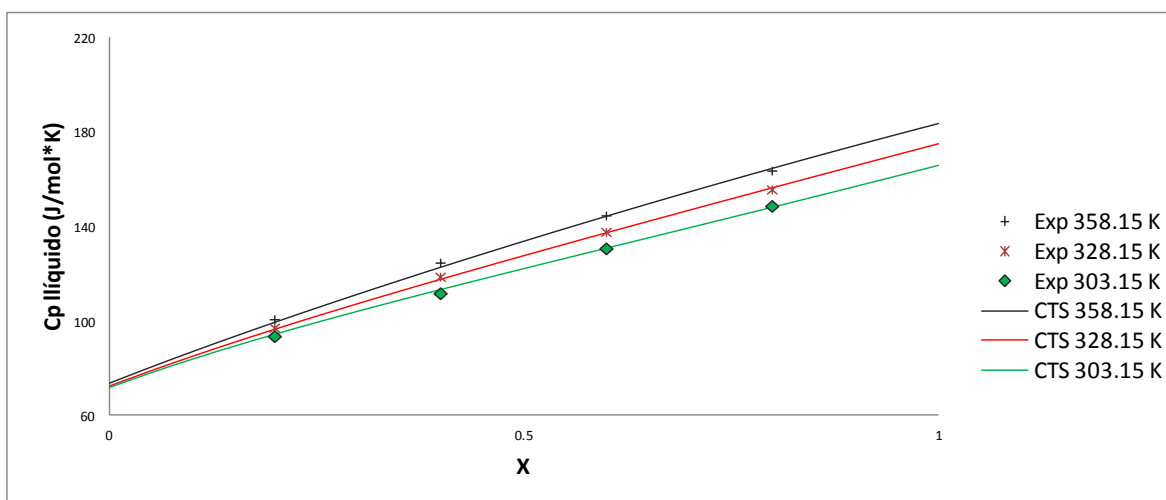


Figura 5.22. C_p líquido MEA- H_2O (CTS reparametrizada).

Los cálculos de C_p presentaron una mejoría notable empleando los nuevos valores de los parámetros para la CTS como se observa en las figura 5.22

5.2.2 Disolución DEA-H₂O.

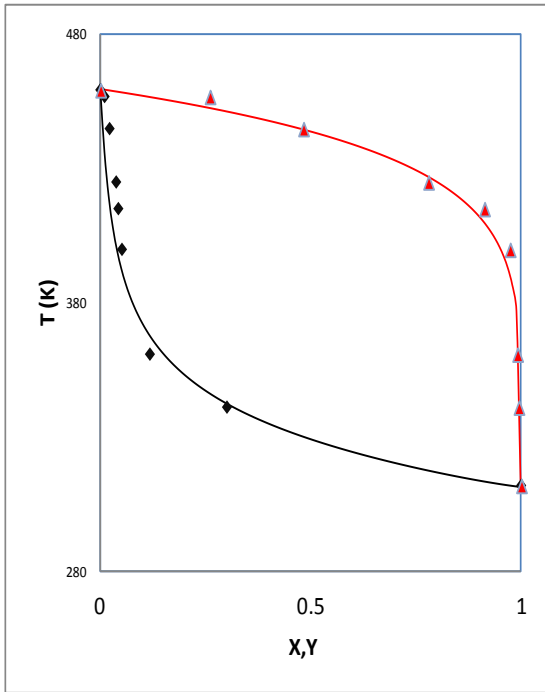


Figura 5.23. Envolve de fases MEA-H₂O (Reparametrizados)

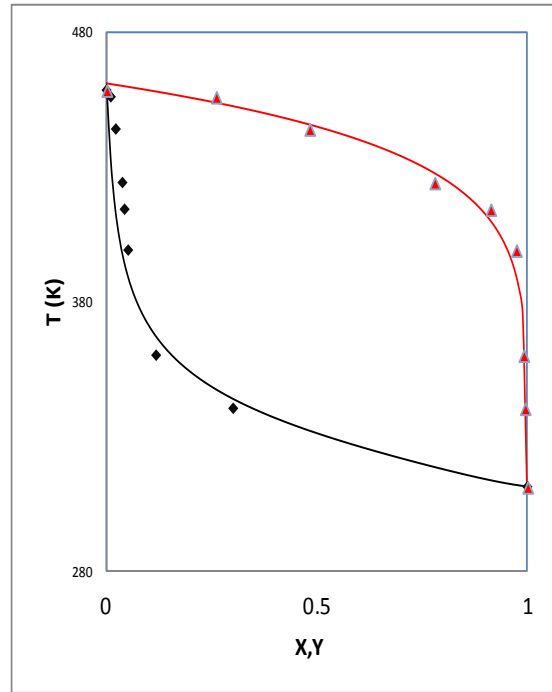


Figura 5.24. Envolve de fases MEA-H₂O (Parámetros previos)

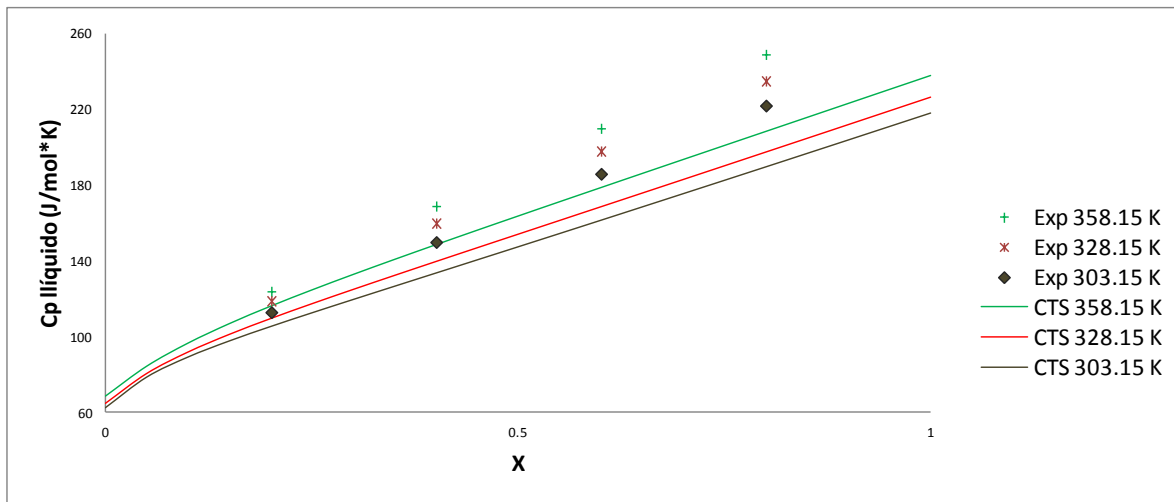


Figura 5.25. Cp líquido DEA-H₂O (CTS parámetros previos)

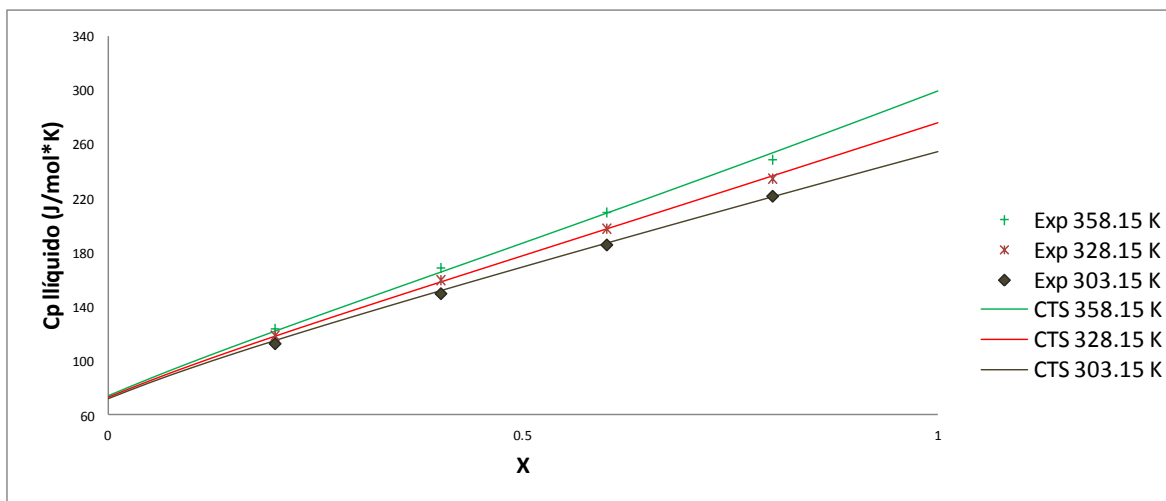


Figura 5.26. C_p líquido DEA-H₂O (CTS reparametrizada)

Al igual que en la disolución MEA-Agua, la modelación del equilibrio líquido-vapor para la disoluciones DEA-Agua, se presentó un incremento sustancial en la capacidad de la CTS de modelar datos de capacidad calorífica al emplear los nuevos parámetros y no se perdió precisión al representar el equilibrio líquido vapor. Los nuevos parámetros permiten extender el uso de CTS a procesos de intercambio térmico donde se utilicen mezclas DEA-Agua.

5.2.3 Disolución MDEA-H₂O.

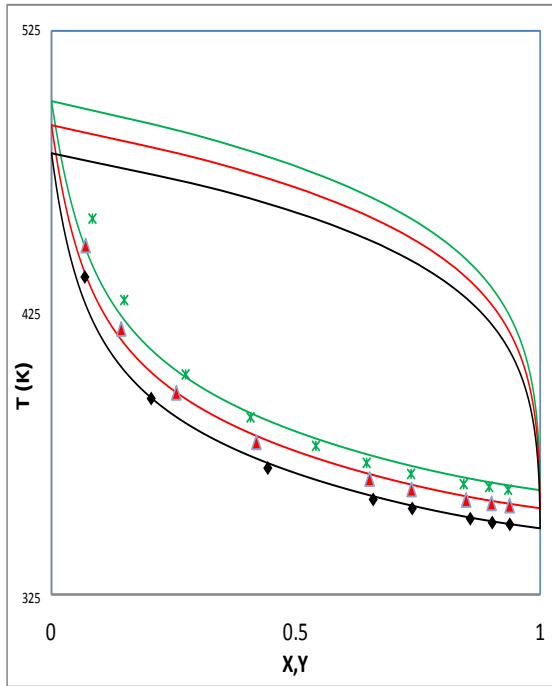


Figura 5.27. Envolvente de fases MDEA-H₂O (Reparametrizados)

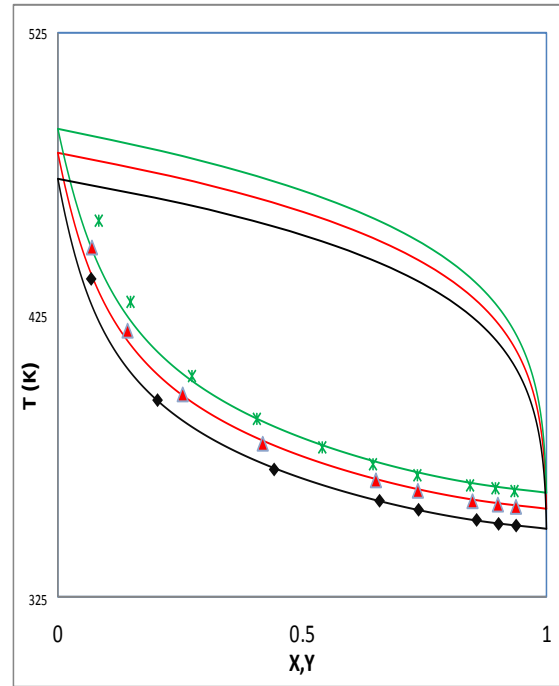


Figura 5.28. Envolvente de fases MDEA-H₂O (Parámetros previos)

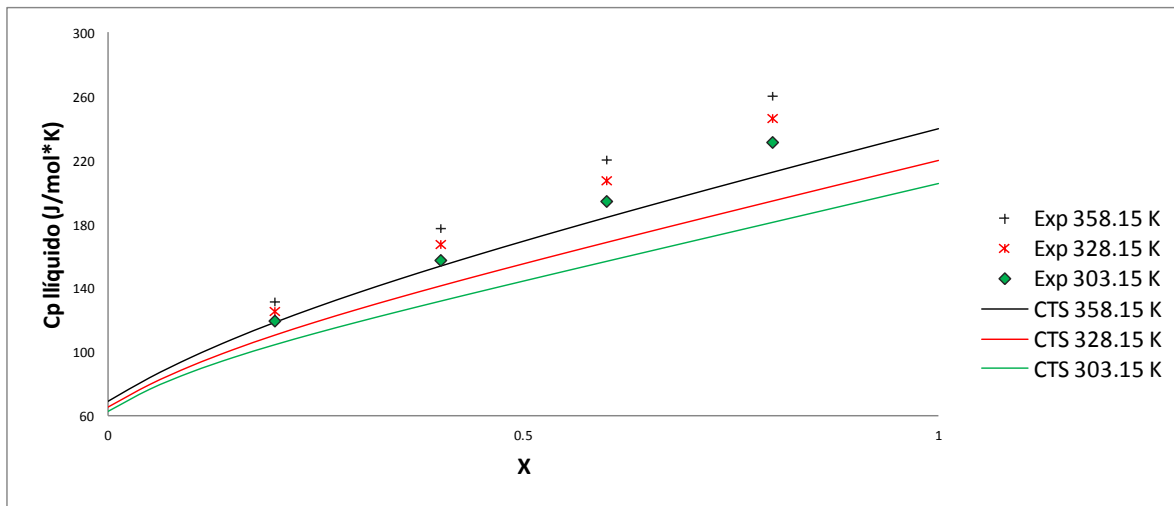


Figura 5.26. Cp líquido MDEA- H₂O (CTS parámetros previos)

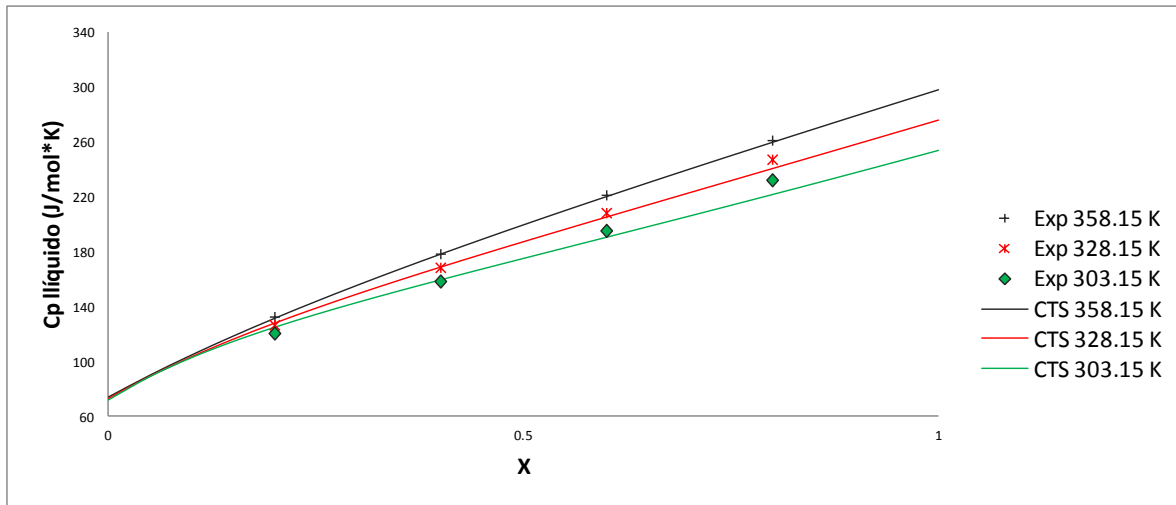


Figura 5.26. C_p líquido MEA- H_2O (CTS reparametrizada)

Para las disoluciones MDEA-Agua, se observó el mismo comportamiento de las mezclas anteriores. Por un lado se mantuvo la capacidad de representar el equilibrio líquido-vapor y por otro, se observó un incremento sustancial en la capacidad de modelar la capacidad calorífica de mezclas líquidas.

Con los nuevos parámetros se observó para las tres mezclas estudiadas, una mejoría en la predicción de C_p y se mantuvo la capacidad de representar el equilibrio líquido-vapor que se tenía con los parámetros previos.

6. Conclusiones.

- Los parámetros de sustancias puras obtenidos mediante la regresión de datos experimentales de C_p , P^s y ρ^s , permitieron mejorar de manera sustancial el cálculo de capacidades caloríficas y mantener una buena predicción de propiedades de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias.
- La reparametrización para las alcanolaminas empleadas MEA DEA y MDEA, dio como resultado cambios importantes en los valores de los parámetros de asociación v_{ij} y E_{ij} , mientras que el resto de los parámetros no presentaron modificaciones sustanciales en sus valores.
- A partir de los nuevos valores de parámetros de asociación, es posible obtener una imagen más precisa de la energía de interacción de los puentes de hidrógeno y del volumen de asociación disponible para cada una de las alcanolaminas, lo que permite un mayor entendimiento a nivel molecular de dichas sustancias.
- Al emplear dos reglas diferentes de mezclado para el parámetro de asociación v_{ij} , se obtuvieron valores de k_{ij} y l_{ij} diferentes para cada una de las reglas de Mezclado. La determinación del equilibrio líquido-vapor para una de las mezclas, fue más precisa al emplear la regla de mezclado de promedio geométrico. Mientras que para las otras dos aminas se obtuvieron mejores resultados empleando la regla de v_{ij} mínimo.
- El cálculo de las propiedades caloríficas de líquidos para mezclas alcanolamina-agua, presentó una mejora sustancial al hacer uso de los parámetros obtenidos en el presente trabajo comparado con los parámetros empleados en trabajos anteriores.
- Los nuevos parámetros permitieron mantener una buena predicción para el cálculo de equilibrios líquido-vapor de mezclas alcanolaminas-agua, por lo que,

al buscar una mejor predicción de las propiedades térmicas, no se sacrificó precisión en el modelado del equilibrio de fases líquido-vapor.

- Con los nuevos parámetros, es posible utilizar la ecuación CTS para el diseño de equipos de proceso químicos donde se emplean alcanolaminas. Procesos donde exista transferencia térmica así como equilibrio líquido-vapor, pueden ser modelados de manera adecuada.
- La ecuación CTS mostró una buena capacidad para modelar sistemas de alcanolaminas y una sencillez de solución numérica remarcable, lo que la hace una buena opción para el modelado termodinámico de sustancias con interacciones específicas.
- Se sugiere ampliar el estudio a mezclas múltiples de alcanolaminas empleando la CTS, ya que en la industria existe una tendencia creciente a emplear mezclas más complejas de dichas aminas.

Bibliografía.

1. **Téllez-Arredondo, Pablo.** Modificación de la ecuación de estado cúbica de SRK incorporando el modelo de asociación de dos estados (TSAM): cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas alcohol-alcano”. Tesis de licenciatura. UNAM. México D.F., 2006.
2. **Téllez-Arredondo, Pablo.** Equilibrio de fases en sistemas con asociaciones cruzadas a través de la ecuación CTS”. Tesis de Maestría. México D.F. 2008.
3. **Galicia-Andrés, Edgar.** “Modelado termodinámico de los sistemas presentes en el proceso de deshidratación de gas natural con glicoles empleando la ecuación de estado CTS”. Tesis de licenciatura. UNAM. México D.F, 2010.
4. **López-García, Cuauhtémoc Jonathan.** “Modelado termodinámico de sistemas de mezclas alcohol-agua con el empleo de la ecuación CTS”. Tesis de licenciatura. UNAM. México D.F., 2012.
5. **Smith- Van-Ness.** “Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química”. Ed. Mc Graw-Hill.
6. **Solórzano Zavala M.** “Estudio comparativo de algunas reglas de mezclado para ecuaciones de estado cúbicas en la predicción de equilibrio líquido-vapor multicomponente”. Tesis de licenciatura. Facultad de química. UNAM. México D.F. 1993.
7. **John M. Praustnitz, Roberet C. Reid, Bruce E. Poling.**”The properties of gases and liquids”. Ed. Mc Graw Hill. 4a edición.

8. Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids. **Milton Medeiros and Pablo Téllez-Arredondo**. 2008. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, pp 5723–5733.
9. Temperature Dependence of the Excess Molar Heat Capacities for Alcohol-Alkane Mixtures. Experimental Testing of the Predictions from a Two-State Model. **Cerdeiriña, C. A.; Tovar, C. A.; Carballo, E.; Romani, L.; Delgado, M. C.; Torres, L. A.; Costas, M.** 2002, *J. Phys. Chem. B* 106,
10. **Prauznitz, John M.; Lichtenhaler, Rüdiger N., Azevedo Edmundo G.** “Termodinámica molecular de los equilibrios de fases”. Madrid. Ed. Prentice Hall, 2000.
11. An Equation of State for Associating Fluids **Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4310.
12. Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches **Müller, E. A.; Gubbins, K. E.** 2001, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2193
13. The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes. **Reynoso-Lopez, Rodolfo; Téllez-Arredondo, Pablo; Medeiros, Milton.** 2010, *Fluid Phase Equilibria* 297, pp 98-106., In press.
14. Modeling CO₂ and H₂S solubilities in aqueous alkanolamine solutions via an extension of the Cubic-Two-State equation of state. **Pablo Téllez-Arredondo, Milton Medeiros.** 2013. *Fluid Phase Equilibria*, 344 pp 45-58.
15. American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIAPRO, 2007

16. Modeling the system containing alkanolamines with the CPA equation of state. **Ane S. Avlund, Georgios M. Kontogeorgis, and Michael L. Michelsen.** 2008, Ind. Eng. Chem. Res, 47, pp 7441–7446.
17. Heat Capacity of Alkanolamines by Differential Scanning Calorimetry. **Li-Feng Chiu, Hsiao-Fen Liu, and Meng-Hui Li.** 1999 J. Chem. Eng. Data, 44, pp 631-636.
18. Heat Capacity of Alkanolamine Aqueous Solutions. **Li-Feng Chiu and Meng-Hui Li.** 1999, J. Chem. Eng. Data, 44, pp 1396-1401.

PROGRAMA:

Mathcad 14. Parametric Technology Corporation. 2008.

Apéndice A.

Datos termodinámicos sustancias puras

Propiedades generales

		Agua	MEA	DEA	MDEA
Peso molecular	kg/kmol	18.02	61.08	105.14	119.16
Temperatura Crítica	K	647.10	678.20	736.60	675.00
Presión crítica	Pa	2.21E+07	7.12E+06	4.27E+06	3.88E+06
Volumen crítico	m ³ /kmol	0.06	0.23	0.35	0.37
Factor de compresibilidad crítico		0.23	0.28	0.24	0.25
Punto de fusión	K	273.15	283.65	301.15	252.15
Temperatura punto triple	K	273.16	283.65	301.15	252.15
Presión punto triple	Pa	611.73	13.37	0.10	2.04E-03

Cp gas ideal

$$Cp \left(\frac{j}{K \cdot mol} \right) = A + BT + CT^2 + DT^3$$

Constantes Cp gas ideal					
		Agua	MEA	DEA	MDEA
A	J/mol*K	32.3720	10.3610	6.7952	-11.2000
B	J/mol*K ²	0.0016	0.3029	0.5443	0.7049
C	J/mol*K ³	1.00E-05	-0.0002	-0.0003	-0.0005
D	J/mol*K ⁴	-3.00E-09	4.00E-08	8.00E-08	1.00E-07

Constantes para el cálculo de P^s y ρ^s experimentales:

$$P^s(Pa) = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \right]$$

$$\rho^{ls}(\text{mol/L}) = \frac{A}{[B^{1+(1-T/C)^D}]}$$

		MEA		DEA		MDEA	
		Ps	ρ_l	Ps	ρ_l	Ps	ρ_l
A		92.62	1.00	106.38	0.68	94.16	0.73
B		-10367.00	0.23	-13714.00	0.24	-11725.00	0.27
C		-9.47	678.20	-11.06	736.60	-9.61	741.90
D		1.90E-18	0.22	3.27E-18	0.21	2.30E-18	0.28
E		6.00		6.00		6.00	
Temperatura mínima	K	283.65		301.15		252.15	
Temperatura máxima	K	678.20		736.60		741.90	

Apéndice B.

Modelado termodinámico alcanolamina-Agua

Sustancia 1: Agua

Sustancia 2: DEA

Constantes

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

Propiedades sustancias puras.

$$T_{c1} \equiv 647.096\text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 678.2\text{K}$$

$$a_{01} \equiv 0.3099\text{Pa}\cdot\frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$a_{02} \equiv 1.48200694\text{Pa}\cdot\frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b_1 \equiv 15.06\cdot 10^{-6}\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$b_2 \equiv 5.49579\text{E-}05\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.8759$$

$$c_{12} \equiv 1.04598026\text{C}$$

$$v_1 \equiv 4.7680\cdot 10^{-6}\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_2 \equiv 1.59248\text{E-}06\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\varepsilon_1 \equiv 1339\text{K}$$

$$\varepsilon_2 \equiv 1690.713546\text{K}$$

$$a_1(T) \equiv a_{01} \left[1 + c_{11} \cdot (1 - \text{Tr}1(T)^{0.5}) \right]^2 \quad a_2(T) \equiv a_{02} \left[1 + c_{12} \cdot (1 - \text{Tr}2(T)^{0.5}) \right]^2$$

Reglas de mezclado.

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

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

$$a_m(T, w_1, k_{ij}) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot w_1 \cdot (1 - w_1) \cdot a_{12}(T, k_{ij}) + (1 - w_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(w_1) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + (1 - w_1)^2 \cdot b_2 + 2w_1 \cdot (1 - w_1) \cdot b_{12}$$

$$da_m(T, w_1, k_{ij}) \equiv y_1^2 \cdot da_1(T) + (1 - w_1)^2 \cdot da_2(T) + \frac{y_1 \cdot (1 - w_1) \cdot (1 - k_{ij})}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))$$

$$d^2a_m(T, w_1, k_{ij}) \equiv y_1^2 \cdot d^2a_1(T) + (1 - w_1)^2 \cdot d^2a_2(T) - \frac{1}{2} \frac{w_1 \cdot (1 - w_1) \cdot (1 - k_{ij})}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{w_1 \cdot (1 - w_1) \cdot (1 - k_{ij})}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d^2a_2(T) + a_2(T) \cdot d^2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

$$\varepsilon_{12}(k_{ij}) \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} (1 - k_{ij})$$

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

$$v_{12} \equiv (v_1 \cdot v_2)^{0.5}$$

$$v_{12} \equiv \frac{v_1 + v_2}{2}$$

$$f_1(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_2(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{12}(T, k_{ij}) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(k_{ij})}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{21}(T, k_{ij}) \equiv f_{12}(T, k_{ij})$$

$$\begin{aligned}
df_1(T) &\equiv -v_1 \frac{\varepsilon_1}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) & df_2(T) &\equiv -v_2 \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) & df_{12}(T, k_{ij}) &\equiv -v_{12} \frac{\varepsilon_{12}(k_{ij})}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(k_{ij})}{T}\right) \\
d^2f_1(T) &\equiv v_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T} + 2\right) \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) & d^2f_2(T) &\equiv v_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T} + 2\right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) & d^2f_{12}(T, k_{ij}) &\equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}(k_{ij})}{T} + 2\right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}(k_{ij})}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(k_{ij})}{T}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_1(T, w_1, k_{ij}) &\equiv w_1 \cdot f_1(T) + (1 - w_1) \cdot f_{12}(T, k_{ij}) & F_2(T, w_1, k_{ij}) &\equiv w_1 \cdot f_2(T, k_{ij}) + (1 - w_1) \cdot f_2(T) \\
dF_1(T, w_1, k_{ij}) &\equiv w_1 \cdot df_1(T) + (1 - w_1) \cdot df_{12}(T, k_{ij}) & dF_2(T, w_1, k_{ij}) &\equiv w_1 \cdot df_{12}(T, k_{ij}) + (1 - w_1) \cdot df_2(T) \\
d^2F_1(T, w_1, k_{ij}) &\equiv w_1 \cdot d^2f_1(T) + (1 - w_1) \cdot d^2f_{12}(T, k_{ij}) & d^2F_2(T, w_1, k_{ij}) &\equiv w_1 \cdot d^2f_{12}(T, k_{ij}) + (1 - w_1) \cdot d^2f_2(T)
\end{aligned}$$

Parámetros adimensionales.

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

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

$$\gamma_1(T, p) \equiv p \cdot \frac{f_1(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_2(T, p) \equiv p \cdot \frac{f_2(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{12}(T, p, k_{ij}) \equiv p \cdot \frac{f_{12}(T, k_{ij})}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{21}(T, p, k_{ij}) \equiv \gamma_{12}(T, p, k_{ij})$$

Ecuación CTS explícita en presión.

$$pr(T, v, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(w1)} - \frac{a_m(T, w1, k_{ij})}{v \cdot (v + b_m(w1))} - R \cdot \frac{T}{v} \left[(1 - w1) \cdot \frac{w1 \cdot f_{l1}(T, l_{ij}) + (1 - w1) \cdot f_2(T)}{v + w1 \cdot f_{l1}(T, l_{ij}) + (1 - w1) \cdot f_2(T)} + w1 \cdot \frac{w1 \cdot f_1(T) + (1 - w1) \cdot f_{l2}(T, l_{ij})}{v + w1 \cdot f_1(T) + (1 - w1) \cdot f_{l2}(T, l_{ij})} \right]$$

Ecuaciones para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido

Constantes de polinomio

$$0 = c_5 Z^5 + c_4 Z^4 + c_3 Z^3 + c_2 Z^2 + c_1 Z + c_0$$

$$c_5 \equiv 1$$

$$c_4(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \begin{cases} g1 \leftarrow \gamma_1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, l_{ij}) \\ g2 \leftarrow \gamma_2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, l_{ij}) \\ w1 \leftarrow w1 \\ w1 \cdot (g1 + g21) + (1 - w1) \cdot (g2 + g12) - 1 \end{cases}$$

$$c3(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \left| \begin{array}{l} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, l_{ij}) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, l_{ij}) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k_{ij}) \\ w1 \leftarrow w1 \\ w1^2 \cdot g1 + w1 \cdot (1 - w1) \cdot g12 - w1^2 \cdot g21 - w1 \cdot (1 - w1) \cdot g2 + a - b^2 - b + w1^2 \cdot g1 \cdot g21 + w1 \cdot g1 \cdot (1 - w1) \cdot g2 + (1 - w1) \cdot g12 \cdot w1 \cdot g21 + (1 - w1)^2 \cdot g2 \cdot g12 - w1 \cdot g1 - (1 - w1) \cdot g12 \end{array} \right.$$

$$c2(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \left| \begin{array}{l} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, l_{ij}) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, l_{ij}) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k_{ij}) \\ w1 \leftarrow w1 \\ - [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12 + w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b^2 + b - a) + a \cdot b \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
c1(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) &\equiv \left\{ \begin{array}{l}
g1 \leftarrow \gamma 1(T, p) \\
g21 \leftarrow \gamma 21(T, p, l_{ij}) \\
g2 \leftarrow \gamma 2(T, p) \\
g12 \leftarrow \gamma 12(T, p, l_{ij}) \\
b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\
a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k_{ij}) \\
w1 \leftarrow w1 \\
- [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12] \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b^2 + b - a) + b^2 \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] + a \cdot b \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12 + w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] + w1 \cdot b^2 \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12 - w1 \cdot g21 - (1 - w1) \cdot g2]
\end{array} \right. \\
c0(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) &\equiv \left\{ \begin{array}{l}
g1 \leftarrow \gamma 1(T, p) \\
g21 \leftarrow \gamma 21(T, p, l_{ij}) \\
g2 \leftarrow \gamma 2(T, p) \\
g12 \leftarrow \gamma 12(T, p, l_{ij}) \\
b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\
a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k_{ij}) \\
w1 \leftarrow w1 \\
-b \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12] \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b + a)
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$z(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ c1(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ c2(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ c3(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ c4(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij})))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}))_2, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij})))$$

$$z_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij})))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}))_4, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij})))$$

$$V_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv z_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot R \cdot \frac{T}{p} \quad \rho_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \frac{1}{V_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij})}$$

$$V_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv z_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot R \cdot \frac{T}{p} \quad \rho_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \frac{1}{V_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij})}$$

Fugacidades.

$$\mu_{srk_1}(T, v, w_1, k_{ij}) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(w_1) \\ am \leftarrow a_m(T, w_1, k_{ij}) \\ db \leftarrow b_{1p}(w_1) \\ da \leftarrow a_{1p}(T, w_1, k_{ij}) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - am \cdot \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

$$\mu_{srk_2}(T, v, w_1, k_{ij}) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(w_1) \\ am \leftarrow a_m(T, w_1, k_{ij}) \\ db \leftarrow b_{2p}(w_1) \\ da \leftarrow a_{2p}(T, w_1, k_{ij}) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - am \cdot \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

$$\mu_{as_1}(T, v, w_1, l_{ij}) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + w_1 \cdot f_1(T) + (1 - w_1) \cdot f_{12}(T, l_{ij})}\right] - \frac{w_1 \cdot f_1(T)}{v + w_1 \cdot f_1(T) + (1 - w_1) \cdot f_{12}(T, l_{ij})} - \frac{(1 - w_1) \cdot f_{12}(T, l_{ij})}{v + w_1 \cdot f_{12}(T, l_{ij}) + (1 - w_1) \cdot f_2(T)}$$

$$\mu_{as_2}(T, v, w_1, l_{ij}) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + w_1 \cdot f_{21}(T, l_{ij}) + (1 - w_1) \cdot f_2(T)}\right] - \frac{w_1 \cdot f_{21}(T, l_{ij})}{v + w_1 \cdot f_1(T) + (1 - w_1) \cdot f_{12}(T, l_{ij})} - \frac{(1 - w_1) \cdot f_2(T)}{v + w_1 \cdot f_{12}(T, l_{ij}) + (1 - w_1) \cdot f_2(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ \exp(\mu_{srk1}(T, v, w1, k_{ij}) + \mu_{as1}(T, v, w1, l_{ij}) - \ln(z_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}))) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ \exp(\mu_{srk1}(T, v, w1, k_{ij}) + \mu_{as1}(T, v, w1, l_{ij}) - \ln(z_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ \exp(\mu_{srk2}(T, v, w1, k_{ij}) + \mu_{as2}(T, v, w1, l_{ij}) - \ln(z_L(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}) \\ \exp(\mu_{srk2}(T, v, w1, k_{ij}) + \mu_{as2}(T, v, w1, l_{ij}) - \ln(z_V(T, p, w1, k_{ij}, l_{ij}))) \end{cases}$$

$$K_1(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x1, k_{ij}, l_{ij})}{\Phi_{1V}(T, p, y1, k_{ij}, l_{ij})} \quad K_2(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x1, k_{ij}, l_{ij})}{\Phi_{2V}(T, p, y1, k_{ij}, l_{ij})}$$

$$f1(T, p) \equiv K_1(T, p, 1, 1, 0, 0) - 1 \quad f2(T, p) \equiv K_2(T, p, 0, 0, 0, 0) - 1$$

$$p0 \equiv 0.001 \text{ bar}$$

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(f1(T, p0), p0) \quad p_{s2}(T) \equiv \text{root}(f2(T, p0), p0)$$

Puntos de burbuja.

Presión de burbuja.

$$F_{pb}(T, ip, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv x1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}\right) + (1 - x1) \cdot K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}\right) - 1$$

$$p_{bu}(T, x1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \left| \begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ y1 \leftarrow ip \cdot x1 \cdot p_{s1}(T) \\ \text{while } \left| x1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}\right) + (1 - x1) \cdot K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} ip \leftarrow \text{Re}(\text{root}(F_{pb}(T, ip, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}), ip)) \\ y1 \leftarrow x1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}\right) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} \frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \\ y1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$P_b(T, x1, k_{ij}, l_{ij}) := p_{bu}(T, x1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot \text{bar}$$

$$y_{pb}(T, x1, k_{ij}, l_{ij}) := p_{bu}(T, x1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot 1$$

Temperatura de Burbuja.

$$FTb(iT, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \ln \left[x1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right) + (1 - x1) \cdot K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right) \right]$$

$$Tbu(p, x1, k_{ij}, l_{ij}) := \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 370K \\ y1 \leftarrow 0.99 \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[x1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right) + (1 - x1) \cdot K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right) \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{Re}(\text{root}(FTb(iT, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}), iT)) \\ y1 \leftarrow \text{Re} \left(x1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right) \right) \end{array} \right. \\ \left. \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot K} \\ y1 \end{array} \right) \end{array} \right)$$

$$Tb(p, x1, k_{ij}, l_{ij}) := Tbu(p, x1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot K$$

$$yTb(p, x1, k_{ij}, l_{ij}) := Tbu(p, x1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot 1$$

Puntos de rocío.

Presión de rocío.

$$Fpr(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \frac{y1}{K_1(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij})} + \frac{(1 - y1)}{K_2(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij})} - 1$$

$$pro(T, y1, k_{ij}, l_{ij}) := \left| \begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ x1 \leftarrow y1 \cdot \frac{p}{p_{s1}(T)} \\ \text{while } \left| \frac{y1}{K_1(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij})} + \frac{(1 - y1)}{K_2(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij})} - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow Re(\text{root}(Fpr(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}), p)) \\ x1 \leftarrow \frac{y1}{K_1(T, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij})} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{c} \frac{p}{\text{bar}} \\ x1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Pr(T, y1, k_{ij}, l_{ij}) := pro(T, y1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot \text{bar}$$

$$xpr(T, y1, k_{ij}, l_{ij}) := pro(T, y1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot 1$$

Temperatura de rocío.

$$FT(iT, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \ln \left[\frac{y1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right)} + \frac{(1 - y1)}{K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right)} \right]$$

$$T_{ro}(p, y1, k_{ij}, l_{ij}) := \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 350K \\ x1 \leftarrow y1 \cdot \frac{p}{p_{s1}(T)} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[\frac{y1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right)} + \frac{(1 - y1)}{K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right)} \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left(\begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FT(iT, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij}), iT) \\ x1 \leftarrow \frac{y1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k_{ij}, l_{ij} \right)} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot K} \\ x1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$T_f(p, y1, k_{ij}, l_{ij}) := T_{ro}(p, y1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot 0 \cdot K$$

$$xT_f(p, y1, k_{ij}, l_{ij}) := T_{ro}(p, y1, k_{ij}, l_{ij}) \cdot 1$$

Capacidad calorífica.

$$dpdv(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k_{ij}) \\ \frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + y_1 \cdot R \cdot T \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_1(T, y_1, l_{ij}))^2} \right] + (1-y_1) \cdot R \cdot T \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_2(T, y_1, l_{ij}))^2} \right] \end{array} \right.$$

$$dpdt(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k_{ij}) \\ ap \leftarrow da_m(T, y_1, k_{ij}) \\ fl \leftarrow F_1(T, y_1, l_{ij}) \\ fl2 \leftarrow F_2(T, y_1, l_{ij}) \\ fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1, l_{ij}) \\ fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1, l_{ij}) \\ \frac{R}{(v-b)} + \frac{ap}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+fl} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot fp1}{(v+fl)^2} + (1-y_1) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+fl2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1-y_1) \cdot R \cdot T \cdot fp2}{(v+fl2)^2} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
\text{cvr}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \\
b \leftarrow b_m(y_1) \\
a \leftarrow a_m(T, y_1, k_{ij}) \\
ap \leftarrow da_m(T, y_1, k_{ij}) \\
a2p \leftarrow d2a_m(T, y_1, k_{ij}) \\
fl \leftarrow F_1(T, y_1, l_{ij}) \\
f2 \leftarrow F_2(T, y_1, l_{ij}) \\
fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1, l_{ij}) \\
fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1, l_{ij}) \\
f2p1 \leftarrow d2F_1(T, y_1, l_{ij}) \\
f2p2 \leftarrow d2F_2(T, y_1, l_{ij}) \\
\frac{T \cdot a2p}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp1 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p1}{fp1}}{v+fl} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp1}{(v+fl)^2} \right] + 2 \cdot (1-y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp2 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p2}{fp2}}{v+f2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp2}{(v+f2)^2} \right]
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$\text{cpr}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \text{cvr}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) - R - T \cdot \frac{dpdt(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij})^2}{dpdv(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij})}$$

$$\text{cpe}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) - y_1 \cdot \text{cpr}(T, p, 1, 0, 0) - (1 - y_1) \cdot \text{cpr}(T, p, 0, 0, 0)$$

$$\text{cpgid}_{\text{H}_2\text{O}}(T) \equiv \left(\begin{array}{l} A \leftarrow 32.372 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}} \\ B \leftarrow .0016 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}^2} \\ C \leftarrow 1.00\text{E-}05 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}^3} \\ D \leftarrow -3.00\text{E-}09 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}^4} \\ (A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3) \end{array} \right)$$

$$\text{cpgid}_{\text{MEA}}(T) \equiv \left(\begin{array}{l} A \leftarrow 10.361 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}} \\ B \leftarrow 0.3029 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}^2} \\ C \leftarrow -0.0002 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}^3} \\ D \leftarrow 4.00\text{E-}08 \cdot \frac{\text{J}}{\text{molK}^4} \\ A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \end{array} \right)$$

$$\text{cpsid}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv y_1 \cdot (\text{cpgid}_{\text{MEA}}(T) + \text{cpr}(T, p, 1, 0, 0)) + [(1 - y_1) \cdot (\text{cpr}(T, p, 0, 0, 0) + \text{cpgid}_{\text{H}_2\text{O}}(T))]$$

$$\text{CP}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) \equiv \text{cpe}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij}) + \text{cpsid}(T, p, y_1, k_{ij}, l_{ij})$$

Regresión datos experimentales equilibrio líquido-vapor

Cálculo de K_{ij} y l_{ij} .

$$\text{Err}(k_{ij}, l_{ij}) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Tbe1})-1} \left(\frac{\text{Tbe1}_i - \text{Tb}(1.013\text{bar}, \text{Xe1}_i, k_{ij}, l_{ij})}{\text{Tbe1}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Tbe2})-1} \left(\frac{\text{Tbe2}_i - \text{Tb}(.6666\text{bar}, \text{Xe2}_i, k_{ij}, l_{ij})}{\text{Tbe2}_i} \right)^2$$

$$k_{ij} := -0.14258 \quad l_{ij} := -0.03125 \quad \text{Err}(k_{ij}, l_{ij}) = \blacksquare \quad \text{Minimiz}(\text{Err}, k_{ij}, l_{ij}) = \blacksquare$$

$$k := \text{Minimiz}(\text{Err}, k_{ij}, l_{ij}) \quad \text{Err}(k_0, k_1) = \blacksquare \quad k_{ij} := -0.121653 \quad l_{ij} := 0$$