



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“MODELADO TERMODINÁMICO DE MEZCLAS GLICOLES-AGUA A TRAVÉS DE  
LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS.**

**TESIS**

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

**PRESENTA (N)**

**RUBÉN SÁNCHEZ GUDIÑO**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



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: ENRIQUE RODOLFO BAZUA RUEDA**

**VOCAL:**                   **Profesor: GERARDO OMAR HERNANDEZ SEGURA**

**SECRETARIO:**       **Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVERA**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: MARCO ANTONIO ALMARAZ GIRON**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: HUMBERTO HINOJOSA GOMEZ**

**EL PRESENTE TRABAJO SE ELABORO EN LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, EN LA FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, CUBÍCULO 106 Y BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVERA.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVERA**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**RUBÉN SÁNCHEZ GUDIÑO**

# ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b> .....   | <b>5</b>  |
| <b>1. RESUMEN</b> .....  | <b>8</b>  |
| 1.1 OBJETIVOS .....  | 8         |
| <b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....   | <b>9</b>  |
| 2.1 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA ECUACIÓN CTS .....                                       | 9         |
| 2.2 ACTIVIDADES.....   | 10        |
| <b>3. ANTECEDENTES</b> .....   | <b>10</b> |
| 3.1 EL GAS NATURAL .....   | 10        |
| 3.2 DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL .....   | 12        |
| 3.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL .....                  | 17        |
| 3.4 FUNCIONES DE LOS PRINCIPALES EQUIPOS INVOLUCRADOS EN EL SISTEMA.....             | 18        |
| 3.5 PROBLEMAS QUE SE PRESENTAN EN LA DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL .....            | 21        |
| 3.5.1 <i>Corrosión</i> .....   | 21        |
| 3.5.2 <i>Descomposición térmica</i> .....  | 22        |
| 3.5.3 <i>Contaminación por sales</i> .....   | 22        |
| 3.5.4 <i>Presencia de hidrocarburos</i> .....  | 22        |
| 3.5.5 <i>Lodos o barros</i> .....  | 22        |
| 3.5.6 <i>Espuma</i> .....  | 23        |
| <b>4. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS</b> .....   | <b>24</b> |
| 4.1 ECUACIONES CÚBICAS .....   | 24        |
| 4.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR .....   | 26        |
| <b>5. DESCRIPCIÓN DE LA ECUACIÓN CÚBICA DE DOS ESTADOS (CTS)</b> .....               | <b>28</b> |
| 5.1 GENERALIDADES.....   | 28        |
| 5.2 CONSTRUCCIÓN DE LA ECUACIÓN CÚBICA DE DOS ESTADOS .....                          | 29        |
| 5.3 SENTIDO FÍSICO DE LOS PARÁMETROS DE LA CTS.....                                  | 31        |
| 5.4 SUSTANCIAS PURAS .....   | 32        |
| 5.4.1 <i>Ecuación para compresibilidad para sustancia pura</i> .....                 | 33        |
| 5.4.2 <i>Fugacidades con la ecuación CTS</i> .....                                   | 33        |
| 5.5 CÁLCULO DE <b>cp</b> CON LA ECUACIÓN CTS PARA UNA SUSTANCIA PURA .....           | 34        |
| 5.6 MEZCLAS BINARIAS CON LA ECUACIÓN CTS.....  | 39        |
| 5.7 REGLAS DE COMBINACIÓN Y MEZCLADO.....  | 39        |
| 5.8 POLINOMIO PARA LA COMPRESIBILIDAD EN UNA MEZCLA BINARIA .....                    | 41        |
| 5.9 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA UNA MEZCLA.....                        | 42        |
| 5.10 CÁLCULO DE CURVAS DE ROCÍO Y BURBUJA .....                                      | 44        |
| 5.11 CÁLCULO DE <b>cp</b> CON LA ECUACIÓN CTS PARA MEZCLAS BINARIAS.....             | 45        |
| <b>6. MODELADO TERMODINÁMICO DE MEZCLAS GLICOLES-AGUA</b> .....                      | <b>46</b> |
| 6.1 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS PARA SUSTANCIA PURA. ....                            | 46        |
| 6.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA <i>kij</i> y <i>lij</i> ..... | 54        |
| 6.3 RESULTADOS DE MEZCLAS BINARIAS. ....   | 55        |

|  |            |
|--|------------|
| 6.3.1 <i>Envolventes de fases</i> .....  | 55         |
| 5.3.2 <i>cp de las mezclas</i> .....   | 59         |
| <b>7. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.</b> .....  | <b>63</b>  |
| <b>REFERENCIAS.</b> .....  | <b>65</b>  |
| <b>APENDICE A. PARÁMETROS DE FUNCIONES EMPÍRICAS TOMADOS DEL DIPPR.</b> .....  | <b>67</b>  |
| <b>APÉNDICE B. ELECCIÓN DE LA RELACIÓN PRIMARIA PARA CALCULAR <i>Pas</i></b> .....   | <b>68</b>  |
| <b>APÉNDICE C. DEDUCCIÓN DEL POLINOMIO DE COMPRESIBILIDAD PARA LA CTS.</b> .....   | <b>69</b>  |
| <b>APÉNDICE D. DESARROLLO DE LA EXPRESIÓN EXACTA PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD</b> .....  | <b>71</b>  |
| <b>APÉNDICE E. DEDUCCIÓN DE LA EXPRESIÓN PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD UTILIZANDO LA CTS.</b> .....                                     | <b>73</b>  |
| <b>APENDICE F. MEMORIA DE CÁLCULO</b> .....  | <b>79</b>  |
| 1. <i>CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS PARA UNA SUSTANCIA PURA HACIENDO USO DE LA ECUACIÓN CTS</i> .....  | 79         |
| 2. <i>CÁLCULO DE <i>ELV</i> PARA MEZCLAS GLICOL-AGUA</i> .....   | 85         |
| 3. <i>CÁLCULO DE <i>Cp</i> PARA MEZCLAS GLICOL-AGUA</i> .....  | 100        |
| <b>APENDICE G. DATOS EXPERIMENTALES, CÁLCULOS CON LA ECUACIÓN CTS Y ERRORES CALCULADOS PARA ENCONTRAR LOS PARÁMETROS DE LAS SUSTANCIAS PURAS</b> ..... | <b>115</b> |

## ***Abreviaturas y símbolos.***

$a$  = Energía libre de Helmholtz

$a_m$  = Parámetro energético de mezclado

$a_i$  = Parámetro energético para una especie pura  $i$

$a_{ij}$  = Parámetro energético entre la especie  $i$  y  $j$

$a_0$  = Parámetro energético ajustable de una especie pura

$b_m$  = Parámetro de covolumen de mezclado.

$b_i$  = Parámetro de covolumen para una especie pura  $i$

$b_{ij}$  = Parámetro de covolumen entre la especie  $i$  y  $j$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$CPA$  = Ecuación de estado cúbica más asociación

$CTS$  = Ecuación cúbica de dos estados

$c_1$  = Parámetro de ecuación de estado cúbica

$c_p$  = Capacidad térmica molar a presión constante

$c_v$  = Capacidad térmica molar a volumen constante

$DEG$  = Dietilenglicol

$EoS$  = Ecuación de estado

$ELV$  = Equilibrio líquido vapor

$E_i$  = Energía de asociación de la especie  $i$

$E_{ij}$  = Energía de asociación entre la especie  $i$  y  $j$

$\phi_i^\pi$  = Coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en la fase  $\pi$

$f_i^\pi$  = Fugacidad de la especie  $i$  en la fase  $\pi$

$f_{ij}$  = Función de Meyer

$h$  = Entalpía

$k_B$  = Constante de Boltzmann

$k_{ij}, l_{ij}$  = Parámetros de interacción binarios

*MEG* = Monoetilenglicol

$\mu_i$  = Potencial químico de la especie *i*

$N_j$  = Número de sitios de asociación tipo *j* donde la molécula *i* puede asociarse

$p$  = Presión

$p_c$  = Presión crítica

$\rho$  = Densidad

$q_i$  = Función de partición de una partícula

$R$  = Constante de los gases

*SRK* = Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong

$s$  = Entropía

*TEG* = Trietilenglicol

*TSAM* = Modelo de asociación de dos estados

$T$  = Temperatura

$T_c$  = Temperatura crítica

$T_r$  = Temperatura reducida

$V$  = Volumen

$v$  = Volumen molar

$v_i$  = Volumen de asociación de la especie *i*

$v_{ij}$  = Volumen de asociación entre la especie *i* y *j*

$W$  = índice de Wobbe

$w_i$  = Fracción molar

$x_i$  = Fracción molar en la fase líquida

$y_i$  = Fracción molar en la fase vapor

$z$  = Factor de compresibilidad

***Índices y superíndices***

$i, j, k$  = Los compuestos  $i, j$  y  $k$

$as$  =Asociación

$id$  =Ideal

$ns$  = No específica

$s$  = Saturación



# 1. Resumen

En ingeniería química las ecuaciones de estado son de gran importancia para poder calcular el equilibrio de fases de una mezcla binaria o multicomponente. Una ecuación de estado debe de ser fácil de utilizar, sin gran complejidad numérica y capaz de describir el equilibrio de fases en un amplio rango de temperatura, presión y composición para diversas especies químicas. Una ecuación ampliamente aceptada en ingeniería química es la ecuación de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong (SRK) la cual es capaz de describir apropiadamente el equilibrio líquido-vapor de sustancias no polares, sin embargo para sustancias polares los resultados se alejan de la realidad.

La propuesta de esta tesis es utilizar una ecuación de estado que describa el equilibrio líquido-vapor de compuestos polares, en particular aquellos que presentan puentes de hidrógeno como es el caso de las mezclas glicol-agua. Se utilizará la ecuación de estado Cubic-Two-State (CTS), la cual combina la simplicidad de la ecuación SRK y que representa las interacciones no específicas, con el modelo Two State Association Model (TSAM) la cual describe las interacciones específicas como son los puentes de hidrógeno. La ecuación CTS se utilizará para calcular el equilibrio líquido-vapor de los glicoles puros y de las mezclas glicol-agua, además se incluirá el cálculo y mejora de la capacidad térmica de las sustancias puras y mezclas con respecto a trabajos anteriores [1].

## 1.1 Objetivos

- Aplicar la ecuación de estado CTS (Cubic-Two-State) en sistemas complejos donde se presentan la formación de puentes de hidrógeno.
- Encontrar los parámetros adecuados para utilizar esta ecuación de estado.
- Describir propiedades como la presión de vapor, densidad de líquido saturado y capacidad térmica de los compuestos puros con importancia tecnológica, en este caso los glicoéteres monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol.
- Describir el equilibrio líquido-vapor de mezclas glicol-agua.
- Calcular propiedades termodinámicas para sustancias puras y mezclas de glicoles-agua, tales como la capacidad térmica.

- Probar con diferentes reglas de combinación para calcular el término de energía de asociación cruzada entre el agua y los glicoles y determinar la más efectiva para la predicción/correlación de propiedades termodinámicas.
- Comparar los resultados obtenidos con la ecuación CTS con datos experimentales reportados en la literatura.

## 2. Introducción

### 2.1 Breve descripción de la ecuación CTS.

La ecuación CTS fue propuesta por Milton Medeiros y Pablo Téllez-Arredondo [1]. Consiste básicamente en una modificación a la ecuación de estado SRK, agregando un nuevo término para considerar las contribuciones debidas a las interacciones fuertes como es el caso de los puentes de hidrógeno. Este término tiene origen en el modelo mecano-estadístico de dos estados para las moléculas asociativas (TSAM). La combinación de la ecuación cúbica con el término de asociación de dos estados generó la ecuación CTS (“Cubic + Two-State”).

El modelo TSAM produce una expresión simple para la contribución de la presión debida a las fuerzas específicas de asociación. También tuvo éxito en la descripción del fenómeno de asociación en líquidos [2]. Este hecho la hace adecuada para unirla con una EoS que pueda representar la contribución física de la presión pero no la específica asociativa.

En trabajos previos, la CTS ha descrito con éxito el fenómeno de asociación para sustancias puras y mezclas binarias con asociaciones cruzadas (alcohol-alcanos, alcohol-alcohol y agua-alcohol), al observar este hecho notamos buenas correlaciones obtenidas para las propiedades de equilibrio de fases tanto de sustancias puras como de mezclas.

La ecuación CTS tiene 5 parámetros ajustables para cada compuesto. Así puede describir sistemas con interacciones fuertes, siendo de especial interés para nosotros aquellos que forman puentes de hidrógeno.

La ventaja de la CTS sobre otras ecuaciones modernas, como la CPA (Cubic plus Association) [3], es que tiene una forma polinomial con respecto a su volumen molar. Como

consecuencia, es de fácil resolución numérica. El polinomio resultante tiene grado  $N_{as}+3$ , donde  $N_{as}$  es el número de sustancias capaces de asociarse.

## 2.2 Actividades

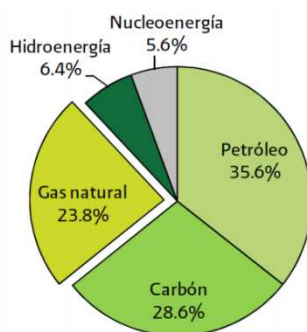
- Revisión de fundamentos teóricos, estudio de la ecuación Soave-Redlich-Wong (SRK)
- Desarrollo de las expresiones matemáticas para la ecuación Cubic-Two-State (CTS) que describirán el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras y mezclas.
- Búsqueda de datos experimentales en bibliografía especializada de equilibrio líquido-vapor y capacidad térmica ( $c_p$ ) de sustancias puras y mezclas.
- Determinación de los parámetros característicos de la ecuación CTS para sustancias puras, modelando el equilibrio líquido-vapor, el  $c_p$  y contrastándolo con datos experimentales.
- Ajuste de parámetros de interacción binarios y modelado de equilibrio líquido-vapor de mezclas glicol-agua. Comparar con datos experimentales.
- Cálculo del equilibrio líquido-vapor cambiando la regla de combinación para la energía de asociación cruzada.
- Utilizando los parámetros encontrados y la mejor regla de mezclado, predecir el equilibrio líquido-vapor y el comportamiento de la capacidad térmica  $c_p$  de mezclas glicol-agua.

## 3. Antecedentes

### 3.1 El gas natural

El gas natural es un energético natural de origen fósil que se encuentra normalmente en el subsuelo continental y marino. Se formó hace millones de años cuando una serie de organismos descompuestos quedaron atrapados bajo lodo y arena, en lo más profundo de los lagos y océanos. Con el paso del tiempo, el lodo, la arena y los sedimentos comenzaron a formar capas de rocas a gran profundidad. La presión originada por estas capas de rocas así como la temperatura de la tierra fueron transformando lentamente el material orgánico

en petróleo crudo y gas natural. El gas natural constituye la tercera fuente de energía después del petróleo y el carbón, como se muestra a continuación en la figura 3-1.



**Figura 3-1.** Comparación del uso del gas natural contra otras fuentes de energía

Algunas veces el gas natural se acumula entre la porosidad de las rocas, pero en otras ocasiones queda atrapado bajo rocas sólidas que evitan que el gas fluya, formándose lo que comúnmente conocemos como yacimiento.

El gas natural se puede encontrar en forma “asociada” cuando el yacimiento se encuentra acompañado de petróleo, o se puede encontrar como gas natural “no asociado” cuando está acompañado de pequeñas cantidades de otros hidrocarburos o gases. Por otra parte, el gas natural se puede clasificar como gas amargo que es cuando contiene derivados de azufre como el ácido sulfúrico, mercaptanos y sulfuros o bien como gas dulce, el cual se encuentra libre de derivados de azufre y se obtiene generalmente al endulzar el gas amargo.

El gas natural es incoloro e inodoro y se compone principalmente por metano, aunque comúnmente se encuentra mezclado con otros hidrocarburos como: etano, propano, n-butano, n-pentano, dióxido de carbono, nitrógeno, vapor de agua, sulfuro de hidrógeno y helio, cuya composición típica se presenta en la tabla I.

**Tabla I.** Composición típica del gas natural asociado y no asociado.

| <b>COMPOSICIÓN TÍPICA DEL GAS NATURAL</b> |                               |                        |                     |
|---|-------------------------------|------------------------|---------------------|
| <b>Compuesto</b>                          | <b>Fórmula química</b>        | <b>Gas no asociado</b> | <b>Gas asociado</b> |
| <b>Metano</b>                             | CH <sub>4</sub>               | 95-98%                 | 60-80%              |
| <b>Etano</b>                              | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 1-3%                   | 10-20%              |
| <b>Propano</b>                            | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0.5-1%                 | 5-12%               |

|                             |                                |          |        |
|-----------------------------|--------------------------------|----------|--------|
| <b>Butano</b>               | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0.2-0.5% | 2-5%   |
| <b>Pentano</b>              | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 0.2-0.5% | 1-3%   |
| <b>Dióxido de carbono</b>   | CO <sub>2</sub>                | 0-8%     | 0-8%   |
| <b>Nitrógeno</b>            | N <sub>2</sub>                 | 0-5%     | 0-5%   |
| <b>Sulfuro de Hidrógeno</b> | H <sub>2</sub> S               | 0-5%     | 0-5%   |
| <b>Otros</b>                | He, Ar, Xe, Ne                 | trazas   | trazas |

El procesamiento total del gas natural está compuesto por varias etapas las cuales se mencionan a continuación:

- I. Remoción de condensados y agua.
- II. Endulzamiento
- III. Recuperación de azufre
- IV. Deshidratación de gas natural
- V. Remoción del mercurio.
- VI. Rechazo de nitrógeno
- VII. Recuperación de los líquidos del GN.

El tema principal de la tesis está relacionado de forma directa con la etapa número IV, la deshidratación del gas natural. A continuación haremos una breve descripción del proceso, donde podremos comprender el porqué de la importancia del estudio del equilibrio líquido-vapor y la capacidad térmica de la mezcla agua-glicoles.

### 3.2 Deshidratación del gas natural

El gas natural tal como lo encontramos en la naturaleza contiene muchos contaminantes, el más común de ellos es el agua. Cuando un volumen de gas sale a la superficie para su procesamiento y transporte ocurre de manera natural una reducción de presión y temperatura. Esto tiene como consecuencia que la capacidad del gas natural para contener vapor de agua se vea disminuida y por lo tanto que el agua libre que posee se condense. El gas natural está saturado con vapor de agua a la temperatura y a la presión a la cual es producido. Es necesario remover este vapor para prevenir la condensación del agua en el

sistema de transporte y para cumplir con las especificaciones de los contratos. Algunos de los requerimientos que se solicitan para el gas natural son:

1. Poder calorífico (en México debe de ser entre 34 y 40 MJ/m<sup>3</sup>)
2. Ausencia de partículas sólidas y agua líquida.
3. Tolerancia máxima de componentes como el H<sub>2</sub>S, mercaptanos y vapor de agua.
4. Índice de Wobbe el cual es la relación del poder calorífico con respecto a la raíz cuadrada de la densidad relativa.

$$W = \frac{H_s}{\sqrt{\rho}}$$

El gas natural generalmente contiene agua en estado líquido y/o vapor. El contenido de agua en el gas debe ser reducido y controlado. Las principales razones para eliminar el agua son:

- El gas natural en las condiciones adecuadas puede combinarse con el agua libre para formar hidratos sólidos los cuales pueden taponear válvulas, accesorios e incluso tuberías.
- La presencia de agua líquida puede incrementar la corrosividad del gas natural, especialmente cuando el gas contiene H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.
- El agua puede condensar en la tubería causando flujo tapón con posible erosión y corrosión.
- El volumen del vapor de agua disminuye el contenido energético del gas.
- Los vendedores y transportistas deben lograr ciertas especificaciones en el contenido del agua en el gas natural (112Kg por millón de m<sup>3</sup>)

Los separadores de agua ubicados cerca de la boca del pozo y en ubicaciones estratégicas eliminan la gran mayoría del contenido del agua. Sin embargo, la remoción del vapor de agua que existe disuelto en el gas natural requiere de un tratamiento más complejo. Este tratamiento consiste en la deshidratación del gas natural, la cual se logra reduciendo la temperatura de punto de rocío de la mezcla agua-gas.

Existen muchos métodos para deshidratar el gas natural. Los más comunes son la deshidratación por líquidos desecantes (glicoles), la deshidratación por sólidos desecantes y

deshidratación por refrigeración. Los dos primeros métodos utilizan la transferencia de masa de las moléculas de agua hacia un disolvente líquido (solución de glicol) o hacia una estructura cristalina (desección en seco).

Para la deshidratación por sólidos desecantes se utilizan materiales tales como la sílica gel, alúmina activada, carbón activado y tamices moleculares. Esta deshidratación trabaja con el principio de adsorción. Esta adsorción implica una adhesión entre la superficie del sólido desecante y el vapor de agua. Los desecantes son sólidos con una enorme área de superficie efectiva por unidad de masa que contiene un número alto de poros microscópicos y capilares abiertos. Los costos de la deshidratación del gas natural por medio de sólidos desecantes exceden a las típicas unidades de deshidratación con glicoles.

El tercer método emplea el enfriamiento para condensar las moléculas de agua, después se inyecta un inhibidor para evitar la formación de hidratos. Este proceso está basado en el principio de que el gas bajo presión puede experimentar una gran caída de temperatura durante una brusca reducción de la presión, fenómeno conocido como el efecto Joule-Thomson. Un enfriamiento adicional puede obtenerse por la expansión del gas a través de una turbina.

Generalmente se utilizan los métodos de absorción por medio de glicoles y adsorción con desecantes sólidos.

La absorción es la técnica más común de secado de gases. En este método el vapor de agua de la corriente gaseosa se absorbe en una corriente líquida de un disolvente. La elección del disolvente que se utilizará para la deshidratación del gas natural debe seguir los siguientes criterios:

1. Fuerte afinidad por el agua.
2. Bajo costo.
3. No corrosivo.
4. Baja afinidad por los gases ácidos y los hidrocarburos.
5. Estabilidad térmica.
6. Fácil regeneración.
7. Baja viscosidad.


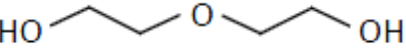

8. Baja presión de saturación a la temperatura del contactor.
9. Baja solubilidad en hidrocarburos.
10. Baja tendencia a formar espuma o a emulsificarse.

Los glicoles son los líquidos absorbentes más utilizados ya que poseen propiedades que se adaptan tanto al proceso como a la aplicación comercial. En general, su naturaleza higroscópica, la gran atracción entre el agua y el glicol, el abatimiento de la presión de vapor de agua en la solución los hacen ideales para su uso en el proceso de deshidratación del gas natural. También son muy atractivos para su uso debido a la confiabilidad de la operación y simplicidad de los equipos.

En estado líquido las moléculas del agua se encuentran asociadas por medio de los puentes de hidrógeno. Los glicoles, por medio de su grupo éter y su grupo hidroxilo también son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua. Debido a este fenómeno, los glicoles tienen una alta afinidad por el agua. Este fenómeno es muy importante ya que tiene como consecuencia que las soluciones agua-glicol tiendan a reducir la presión parcial del vapor de agua sobre la solución.

En la tabla II, se muestran los glicoles comúnmente utilizados para el proceso de deshidratación del gas natural.

**Tabla II.** Glicoles comúnmente empleados en el proceso de deshidratación del gas natural.

| Nombre común     | Acrónimo | Nombre IUPAC                      | Estructura química  |
|------------------|----------|-----------------------------------|---|
| Monoetilenglicol | MEG      | Etano-1,2-diol                    |  |
| Dietilenglicol   | DEG      | (2-hidroxietoxi)etano-2-ol        |  |
| trietilenglicol  | TEG      | 2-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)etanol |  |



Las características generales que poseen este tipo de glicoles son:

1. MEG (monoetilenglicol): Presenta una alta presión de vapor por lo que tiende a escapar en la fase vapor del contactor. Se utiliza como inhibidor de hidratos donde se puede recuperar del gas mediante separación a temperaturas inferiores a 10°C.
2. DEG (dietilenglicol): Su presión de vapor relativamente alta lleva a altas pérdidas en el contactor. Su baja temperatura de descomposición implica bajas temperaturas para poder reconcentrarlo (160°C a 170°C) por lo que no puede obtenerse lo suficientemente puro para la mayoría de las aplicaciones.
3. TEG (trietilenglicol): Es el glicol más utilizado, se reconcentra entre temperaturas de 170°C a 200°C cuando posee alta pureza. Si la temperatura del contactor supera los 50°C puede existir una alta tendencia a altas pérdidas en la fase vapor. Puede lograrse disminuciones en el punto de rocío mayores a 80°C con gas stripping.

A continuación se presentan algunas de las propiedades de los glicoles en la tabla III:

**Tabla III.** Propiedades de los glicoles.

| <b>Propiedades de los glicoles</b>        | <b>Etilenglicol</b>                          | <b>Dietilenglicol</b>                         | <b>Trietilenglicol</b>                        |
|---|--|---|---|
| <b>Acrónimo</b>                           | MEG  | DEG   | TEG   |
| <b>Fórmula química</b>                    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> |
| <b>Masa molecular (g/mol)</b>             | 62.068                                       | 106.122                                       | 150.175                                       |
| <b>Punto de fusión (°C)</b>               | -13  | -10.45  | -7.35   |
| <b>Punto de ebullición a 1 atm (°C)</b>   | 197.3  | 245   | 277.85  |
| <b>Densidad a 25°C (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | 1110   | 1115  | 1122  |
| <b>Viscosidad absoluta a 25°C (Pa*s)</b>  | 0.01771                                      | 0.03021                                       | 0.03673                                       |
| <b>Temperatura crítica (K)</b>            | 720  | 744.6   | 769.5   |

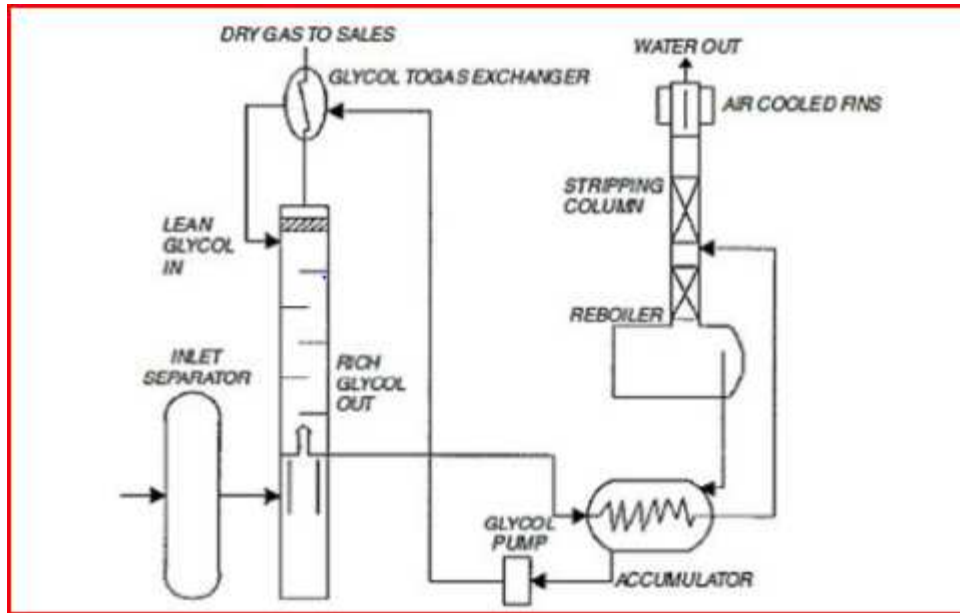
El TEG es el glicol más utilizado para la deshidratación del gas natural y las ventajas de su utilización son:

- Se regenera más fácilmente a concentraciones de 98-99% en un desorbedor atmosférico debido a su alto punto de ebullición y a su alta temperatura de descomposición. La temperatura de descomposición teórica del TEG es de 207°C la cual es alta comparada con la del DEG la cual es de 164°C.
- Sus pérdidas por vaporización son menores que las del MEG y DEG, esto significa que lo podemos regenerar fácilmente a altas concentraciones.
- Sus costos de capital y operativos son menores.

### 3.3 Descripción del proceso de deshidratación del gas natural.

El gas natural húmedo entra primero a un separador para remover los hidrocarburos líquidos. Luego el gas fluye hacia el absorbedor (contactor) donde se ponen en contacto a contracorriente con TEG, lo que elimina el contenido de humedad del gas natural. El TEG también absorbe compuestos orgánicos volátiles que se evaporan junto con el agua en el rehervidor. El gas natural seco que se obtiene pasa directamente a un intercambiador de calor gas-glicol y posteriormente a la tubería de transporte. El glicol húmedo o “rico” que sale del absorbedor, es conducido por los tubos del acumulador donde se precalienta utilizando el glicol seco caliente. Una vez realizado el intercambio de calor glicol-glicol, el glicol rico entra al desorbedor y fluye a través del lecho empacado hacia el rehervidor. El vapor generado en el rehervidor despoja el agua absorbida y los compuestos orgánicos volátiles del glicol a medida que sube por el lecho empacado. El vapor de agua y el gas desorbido se ventean por la cabeza del desorbedor. El glicol seco regenerado que está caliente, sale del rehervidor y se dirige hacia el acumulador donde es enfriado debido al intercambio de calor con el glicol rico que retorna. Por último el glicol seco se bombea hacia el intercambiador de calor glicol-gas y se retorna al domo del absorbedor. El esquema general del proceso antes descrito se muestra en la figura 3-2.

En la siguiente sección, se describirán las funciones de los principales equipos involucrados en este proceso.



**Figura 3-2.** Esquema general para la deshidratación de gas natural. (Manning and Thomson, 1991)

### 3.4 Funciones de los principales equipos involucrados en el sistema.

#### *Separador de entrada (tanque flash trifásico)*

La principal función del separador de entrada es evitar que grandes cantidades de agua e hidrocarburos entren en la torre de absorción y contaminen la solución de glicol.

Si el separador de entrada no es colocado, el agua que se transporta en grandes cantidades con el gas podría diluir el TEG, lo que produciría una menor eficiencia en la torre de absorción y por lo tanto, un mayor flujo de TEG para recompensar esta baja eficiencia. Otro inconveniente de no utilizar un tanque separador en la entrada son las sales y sólidos disueltos que el agua puede contener, pues esto traería como consecuencia problemas de incrustaciones en el rehervidor disminuyendo la eficiencia del equipo. Además existe la presencia una gran cantidad de hidrocarburos líquidos arrastrados por el gas natural, estos pueden llegar hasta la columna del rehervidor, donde las fracciones livianas podrían llegar al domo de la columna como vapor y producir un riesgo de fuego si estas fracciones de hidrocarburos en vapor se presentan en grandes cantidades.

### ***Filtro separador de gas de entrada***

Este filtro se coloca en la línea que se dirige a la torre de absorción. Su función es separar líquidos que aún pudiese haber en el gas proveniente del tanque separador y eliminar algunas partículas.

### ***Absorbedor***

La columna absorbidora es el equipo de transferencia de masa que trabaja a alta presión, baja temperatura y a contracorriente. El propósito de este equipo es eliminar la humedad del gas utilizando una solución de TEG por medio de un empaque estructurado para obtener un mejor contacto líquido-vapor, cuya fotografía se muestra en la figura 3-3.

Contactora de gas-Glicol



**Figura 3-3.** Fotografía de una columna absorbidora que forma parte del proceso de deshidratación del gas natural.

El gas natural es alimentado por los fondos de la columna mientras que la solución de TEG “pobre” se introduce por los domos de la misma. El gas que ha sido secado en esta etapa es enviado a un filtro donde se elimina el glicol que viene con el gas para poder enviarlo a un sistema de deshidratación con tamices moleculares y posterior envío a un proceso criogénico.

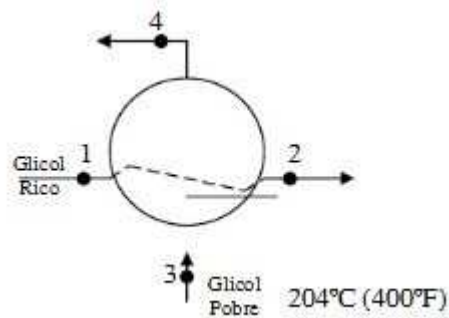
La limpieza del equipo es muy importante para prevenir altos puntos de rocío del gas tratado, causado por espuma y/o pobre contacto gas-líquido.

### ***Tanque separador gas-glicol***

El TEG además de absorber agua tiene la capacidad de absorber algunos hidrocarburos y dióxido de carbono. El propósito de este tanque flash (también conocido como tanque de venteo), es remover hidrocarburos gaseosos que hayan sido absorbidos por el glicol. Estos gases son separados como resultado de la caída de presión y de la elevación de la temperatura.

### ***Intercambiador de calor glicol-glicol***

El intercambiador de calor se da entre el glicol “rico” proveniente de la torre de absorción y el glicol “pobre” que ha sido regenerado. Son instalados para reducir el calor que demanda el rehervidor y obtener el máximo calor recuperado del glicol “pobre” que sale del rehervidor. El esquema general de dicho intercambiador de calor, se ilustra en la figura 3-4.



**Figura 3-4.** Esquema general que muestra el intercambiador de calor glicol pobre-glicol rico

### ***Columna de desorción***

Este equipo es utilizado para regenerar la solución de glicol con la pureza necesaria para reutilizarla de nuevo en la torre de absorción. La columna se encuentra empacada y localizada en la parte superior del rehervidor y su función es separar el agua del glicol. La separación se logra operando la columna a una temperatura que permita la condensación del glicol pero no la del vapor de agua.

El vapor que se obtiene en la parte superior de la torre tiene una composición del 99.5% en agua, valor muy superior a las fracciones del vapor al entrar al equipo que son de 42% TEG y 58% agua. El vapor formado por glicol y agua va disminuyendo la concentración del glicol a medida que va ascendiendo por la columna.

Si en esta etapa se producen depósitos de sedimentos, sales o hidrocarburos la consecuencia será que el empaque se contamina, causando espuma y pérdidas de glicol. Un arrastre de hidrocarburos líquidos dentro de este equipo puede llegar a ser peligroso pues si llegan al rehervidor pueden crear riesgo de fuego.

### ***Rehervidor***

El objetivo del equipo es calentar el glicol a la temperatura necesaria para poder regenerarlo. Básicamente efectúa una destilación. El agua evaporada junto con pequeñas cantidades del glicol fluyen del rehervidor a la columna de desorción. El glicol “pobre” que se obtiene en la columna poco a poco fluye hacia abajo para dirigirse de nuevo al rehervidor. Posteriormente, este glicol pobre se dirige al intercambiador de calor glicol-glicol donde disminuirá su temperatura transfiriendo calor al glicol “rico”.

### ***Bomba de recirculación***

La bomba se coloca a la salida del intercambiador de calor para transportar la corriente de glicol pobre al domo de la torre y así reutilizarla de nuevo en el proceso.

## **3.5 Problemas que se presentan en la deshidratación del gas natural.**

Durante el proceso de deshidratación de gas natural se pueden presentar diversos problemas en la operación de los equipos provocando un mal funcionamiento de los mismos. A continuación se describirá brevemente algunos de los principales problemas que se pueden presentar en este proceso.

### **3.5.1 Corrosión**

Los glicoles se oxidan fácilmente en presencia de oxígeno y forman ácidos orgánicos corrosivos. Por esta razón, se recomienda que los equipos posean una purga de gas para mantener el aire fuera del sistema, además de que se pueden emplear inhibidores de

corrosión. Para asegurarse que no existan problemas de corrosión, el pH de la solución de glicol debe mantenerse en un intervalo de 6 a 8.5, y al mismo tiempo realizar el análisis de contenido de hierro y de cloruros. Generalmente se utiliza una solución de monoetanolamina (MEA) para proveer una adecuada protección.

### 3.5.2 Descomposición térmica

Un exceso en la temperatura provoca la descomposición del glicol y la formación de compuestos corrosivos. Este problema se puede presentar en el rehervidor, pues aquí, si no hay el cuidado necesario, la temperatura puede elevarse por encima de la temperatura de descomposición del glicol. La descomposición térmica se manifiesta por un olor a quemado del glicol, bajos valores de pH y color negro en la solución.

### 3.5.3 Contaminación por sales.

Los depósitos de sales aceleran la corrosión de los equipos y dificultan la transferencia de calor en los tubos del rehervidor. Es necesario un buen funcionamiento del tanque separador de entrada para poder tener el mínimo de problemas causados por el depósito de sales. La presencia de sales en la solución de glicol esta indirectamente relacionado con formación de espuma y corrosión.

### 3.5.4 Presencia de hidrocarburos

Los hidrocarburos líquidos que han sido arrastrados con el gas incrementan la formación de espuma y la degradación de la solución de glicol. El mayor inconveniente de la presencia de estos hidrocarburos líquidos es que se pueden depositar en la superficie de contacto de la torre absorbadora, lo que tiene causa una menor eficiencia en la transferencia de masa. Otro inconveniente con estos hidrocarburos es que pueden provocar zonas calientes en los tubos del rehervidor, provocando que la transferencia de calor no sea la óptima y resultar como consecuencia en un incendio al interior de los tubos del rehervidor.

### 3.5.5 Lodos o barros

Las soluciones de glicol llegan a presentar una acumulación de partículas sólidas e hidrocarburos a los cuales se les denomina lodos. Estos lodos se encuentran suspendidos en la solución de glicol y con el tiempo pueden acumularse y presentarse una sedimentación de los mismos. Este fenómeno desencadena en la corrosión y obstrucción de los equipos tales como, válvulas, bombas, etc.

### 3.5.6 Espuma

La formación de espuma aumenta las pérdidas del glicol y reduce el contacto entre el gas y la solución de glicol. Algunas de las causas de la formación de espuma son:

- Presencia de hidrocarburos líquidos
- Presencia de inhibidores de corrosión provenientes del yacimiento
- Sólidos suspendidos
- Turbulencia excesiva y alta velocidad de contacto líquido-vapor.

La mejor forma de evitar la espuma es la precaución, es decir, tener un buen cuidado de la solución de glicol y una limpieza óptima del gas antes de entrar al circuito de deshidratación. No se recomienda utilizar anti-espumante pues generalmente solo resuelven el problema de manera temporal. En caso de utilizarse su propósito es ganar tiempo para poder identificar el verdadero problema que está produciendo la espuma.

Como se puede notar, es necesario el estudio del equilibrio L-V y de las propiedades termodinámicas de la mezcla agua-glicol. En esta tesis se desarrollará el uso de una ecuación de estado que sea capaz de describir el comportamiento del sistema agua-glicol, pues con ecuaciones de estado convencionales como es el caso de Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Wong (SRK) no es posible describir apropiadamente el comportamiento de tales sistemas sin la utilización de reglas de combinación y mezclado apropiadas, pues estas ecuaciones fueron desarrolladas para trabajar con moléculas no polares.



## 4. Fundamentos termodinámicos

### 4.1 Ecuaciones cúbicas

Una ecuación de estado es una ecuación que relaciona, para un sistema en equilibrio termodinámico, las variables de estado que lo describen. Su forma general es del tipo:

$$f(P, T, v, \mathbf{x}) = 0 \quad (4-1)$$

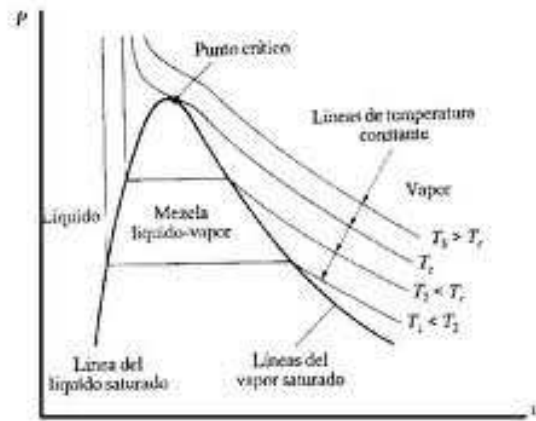
Una de las maneras más fáciles de poder representar el comportamiento termodinámico de las fases líquidas y vapor de los compuestos puros y sus mezclas es a través de una ecuación cúbica en el volumen molar. El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas se dio a partir de 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich/Kwong.

Las ecuaciones de estado cúbicas son explícitas en presión. Esta característica permite que las propiedades termodinámicas se calculen a partir de una ecuación de tercer grado, teniendo al volumen como variable independiente.

Las ecuaciones cúbicas de estado tienen 3 raíces para el volumen: Tres raíces reales o dos raíces complejas y una raíz real. Las raíces reales son siempre positivas y mayores que el co-volumen  $b$ . Los casos que se pueden presentar para las distintas isothermas en una ecuación cúbica se describen a continuación:

- Cuando la temperatura es mayor que la temperatura crítica entonces existe solo una raíz real y positiva de  $v$  para cualquier valor de presión.
- Si la temperatura es igual a la temperatura crítica, lo descrito anteriormente sigue siendo cierto con la única excepción en  $p = p_c$  existirán 3 raíces reales y positivas, pero siendo las tres iguales al volumen crítico ( $v_c$ ).
- Para temperaturas menores a la temperatura crítica pueden existir 1 o 3 raíces reales y positivas. La raíz intermedia no tiene significado físico, la raíz más pequeña representa el volumen del líquido y la mayor representa el volumen del vapor. El estado más estable corresponderá al de menor fugacidad.

El diagrama típico  $P$  vs  $V$  para sustancia pura a diferentes temperaturas se presenta a continuación en la figura 4-1.



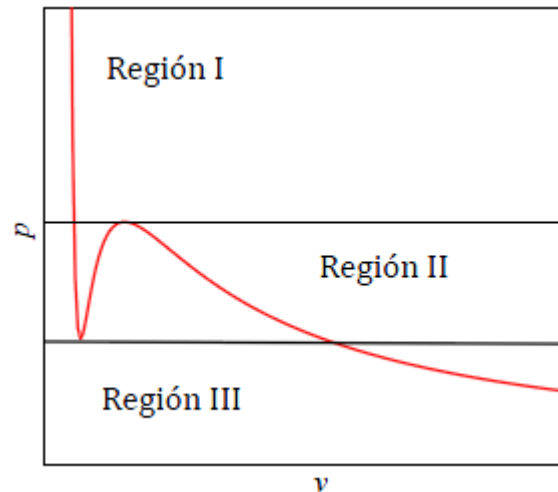
**Figura 4-1.** Isothermas en diagrama  $pv$  para sustancia pura.

En un diagrama  $pv$  (figura 4-1) una ecuación cúbica nos predice una transición uniforme de la fase líquida a la fase vapor. Sin embargo, esta transición generalmente se representa como un segmento horizontal dentro de la región de dos fases donde el líquido y el vapor coexisten en diferentes proporciones a la presión de saturación.

Para discutir el significado físico de las 3 raíces de la ecuación cúbica, de acuerdo con la figura 4-1, se considera una isoterma subcrítica para una sustancia pura, en la cual se pueden distinguir claramente tres regiones para esta isoterma; las cuales se presentan en la figura 4-2. Estas tres regiones son:

1. La región I, donde solo existe una raíz real positiva. Esta raíz corresponde a volúmenes bajos a altas presiones, lo que indica que pertenece a la fase líquida.
2. La región II que exhibe tres raíces de las cuales la intermedia no tiene significado físico. La raíz más pequeña es la que representa al líquido, mientras que la raíz más grande representa al vapor. Para poder saber cuál es la fase más estable o si las dos fases se encuentran en equilibrio es necesario el cálculo de fugacidades. La fase estable será aquella con la menor fugacidad. En el caso de que las fugacidades de la fase líquida y vapor sean iguales, entonces existirán dos fases en equilibrio.
3. La región III, donde solo existe una raíz real y positiva, la cual se ubica a bajas presiones y le corresponden valores altos de volumen, lo que indica que está raíz pertenece a la fase vapor.

La ecuación CTS, objeto de estudio en este trabajo, presenta el mismo comportamiento cualitativo de una ecuación cúbica. Reynoso y cds. [4] han demostrado que el número de raíces en la región de volúmenes molares físicamente posibles también puede ser una o tres, con los mismos comportamientos descritos en el párrafo anterior.



**Figura 4-2.** Regiones en un diagrama  $pv$

## 4.2 Equilibrio líquido-vapor

El equilibrio es una condición estática donde las propiedades macroscópicas de un sistema no cambian con el tiempo ya que hay un balance en todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio. El sistema se encuentra en equilibrio cuando se alcanzan las condiciones necesarias para la temperatura, presión y composición. A nivel microscópico, las condiciones no son estáticas: el equilibrio se puede describir como un fenómeno dinámico, pues las moléculas que se están transfiriendo de una fase a otra en realidad se encuentran en movimiento. Cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio, las velocidades con que se transfieren las moléculas de una fase a otra son iguales en ambas direcciones.

Las condiciones que se deben de cumplir para establecer el equilibrio termodinámico se expresan de manera matemática de la siguiente forma:

- Equilibrio mecánico: La presión en todas las fases debe de ser igual.

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (4-2)$$

- Equilibrio térmico: La temperatura en todas las fases debe ser la misma.

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (4-3)$$

- Equilibrio material: El potencial químico de cada una de las especies  $i$  en todas las fases debe ser la misma.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (4-4)$$

Las relaciones de equilibrio líquido-vapor son necesarias para poder resolver diversos problemas en procesos como la destilación, absorción y extracción donde es necesario poner en contacto diferentes fases con composiciones distintas cuando no están en equilibrio.

La relación de equilibrio  $K$ , es una medida que nos describe como la especie química  $i$  se distribuye entre las fases líquida y vapor. La relación es muy conveniente para realizar cálculos, ya que permite la eliminación formal de uno de los dos conjuntos de fracciones molares ( $x_i$ ,  $y_i$ ). Para una especie química ligera, la  $K$  será mayor a 1, mientras que para una especie pesada, será menor a 1.

$$K = \frac{y_i}{x_i} \quad (4-5)$$

Cuando las fases líquida y vapor se pueden describirse por una ecuación de estado, se dice que se está utilizando el enfoque  $\phi$ - $\phi$ . La fugacidad de una especie  $i$  en una determinada fase puede escribirse de la siguiente manera:

$$\text{Fase líquida:} \quad f_i^l = \phi_i^l x_i p \quad (4-6)$$

$$\text{Fase vapor:} \quad f_i^v = \phi_i^v y_i p \quad (4-7)$$

Donde  $x_i$  y  $y_i$  son las fracciones molares de la especie química  $i$  en las fases líquida y vapor respectivamente,  $p$  es la presión total, mientras que  $\phi_i^l$  y  $\phi_i^v$  son los coeficientes de fugacidad de la especie  $i$  en las fases líquida y vapor respectivamente.

La condición de equilibrio material, es decir, la igualdad de fugacidades, se puede escribir de la siguiente manera:

$$x_i \phi_i^l = y_i \phi_i^v \quad (4-8)$$

Como podemos observar de la ecuación 4-8, el equilibrio líquido-vapor (ELV) de una sustancia  $i$  se alcanza cuando hay igualdad de fugacidades. Esta relación de equilibrio tiene que resolverse simultáneamente con las demás relaciones de equilibrio de cada compuesto, así como las del equilibrio mecánico y térmico para poder describir apropiadamente el comportamiento líquido-vapor.

## 5. Descripción de la ecuación cúbica de dos estados (CTS)

### 5.1 Generalidades

Una de las herramientas más importantes para poder realizar cálculos en los procesos dentro de la ingeniería química son las ecuaciones de estado (EoS). Las ecuaciones de estado más comunes son las ecuaciones cúbicas de las cuales podemos mencionar como las clásicas la ecuación de Peng-Robinson (PR) y la de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Estas ecuaciones de estado convencionales representan muy bien sistemas con interacciones dispersivas, como son las fuerzas de dispersión de London, sin embargo, existen sistemas que presentan interacciones más fuertes entre las moléculas, como es la formación de puentes de hidrógeno. Este tipo de interacciones atractivas son altamente direccionales, es decir, solo se pueden llevar a cabo en sitios específicos y con orientaciones específicas. Estas fuerzas intermoleculares son del tipo de interacciones específicas y son causadas por fuerzas electrostáticas. Las EoS convencionales no son capaces de describir sistemas con interacciones específicas a menos que se les propongan ciertas modificaciones con la inclusión de muchos parámetros ajustables.

El modelo de asociación de los dos estados o TSAM (two-state-association-model) es un nuevo enfoque de asociación capaz de producirnos una expresión simple para la contribución por la presión debido a las interacciones específicas. El TSAM tiene como hipótesis que una molécula puede residir en dos niveles energéticos, asociado o

monomérico. El modelo TSAM tuvo éxito en la descripción del fenómeno de asociación en líquidos, cuantificado a través de la capacidad térmica de diversos compuestos que forman puentes de hidrógeno. Este hecho hizo que fuese adecuado para unirlo con una EoS convencional, que en este caso fue la SRK, y así poder generar la ecuación de estado CTS (Cubic + Two-State).

La ventaja de la CTS con respecto a otras ecuaciones modernas, como la CPA (cubic-plus-association) [3], es que es una ecuación que puede arreglarse de forma polinomial con respecto a su volumen molar y que por lo tanto, permita plantear una resolución numérica. Con la ecuación CTS se puede obtener un polinomio de grado  $N_{as} + 3$ , donde  $N_{as}$  es el número de sustancias capaces de asociarse[2].

## 5.2 Construcción de la ecuación cúbica de dos estados

Para la creación de la ecuación CTS, se empleó el enfoque que propone el modelo TSAM. Utilizando las ideas fundamentales del TSAM, se logró desarrollar una expresión a partir de la energía de Helmholtz debido al fenómeno de asociación, cuya descripción se presenta a continuación.

Se considera que la energía de Helmholtz de un sistema es la suma de tres contribuciones, la ideal, la no específica y la de asociación, la cual se representa como:

$$a(N, V, T) = a^{id} + a^{ns} + a^{as} \quad (5-1)$$

A partir de la ecuación 5-1 se trabajó bajo la hipótesis de que el sistema es un fluido hipotético el cual no contempla la contribución en las interacciones no específicas  $a^{ns}$  y por lo tanto, las únicas contribuciones importantes son debidas a la idealidad  $a^{id}$  y a las interacciones de asociación  $a^{as}$ . Las contribuciones no específicas  $a^{ns}$  serán incluidas posteriormente al combinar la parte específica de la ecuación con una ecuación de estado convencional como es el caso de la ecuación de SRK.

Por medio de esta hipótesis, se desarrolló la función de partición de una partícula de un "gas ideal asociado", es decir, un gas donde la única interacción intermolecular posible es la formación de asociaciones fuertes de muy corto alcance entre las moléculas:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \quad (5-2)$$

Donde:

$v$  : Volumen.

$N_j$  : Es el número de sitios de asociación tipo  $j$  donde la molécula  $i$  puede asociarse.

$v_{ij}$  : Es el volumen de asociación de la interacción entre la molécula  $i$  y la  $j$ .

$E_{ij}$ : Es la energía de asociación de la interacción  $i$  y  $j$ .

$\beta = 1/k_B T$  donde  $k_B$  es la constante de Boltzman.

Utilizando la aproximación del campo medio considerando que el sistema está conformado por moléculas distinguibles, la función de partición canónica estará dada por:

$$Q^{as}(N, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} = \prod_i \left[ 1 + \frac{1}{v} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \right]^{N_i} \quad (5-3)$$

Por otra parte, la expresión de la energía de Helmholtz de asociación en términos de la función de partición canónica es:

$$a^{as} = -k_B T \ln Q^{as} \quad (5-4)$$

Ahora si se sustituye la expresión de la función de partición de una partícula (5-3) se obtiene:

$$a^{as}(w, V, T) = -RT \sum_i w_i \ln \left[ 1 + \frac{1}{v} \sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (5-5)$$

Donde

$$f_{ij}(T) = e^{-\beta E_{ij}} - 1 \quad (5-6)$$

Utilizando la ecuación 5-5, que es la energía de Helmholtz, y utilizando la relación primaria apropiada (Apéndice C) es posible describir diferentes propiedades termodinámicas. En el presente trabajo nos interesa saber la presión debida a la asociación:

$$p^{as} = \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right)_{T, N} \quad (5-7)$$

De donde obtenemos:

$$P^{as}(w, v, T) = -RT \sum_i w_i \frac{\sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v[\sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T)]} \quad (5-8)$$

La ecuación 5-8, en principio, es capaz de cuantificar el fenómeno de asociación en sustancias puras y mezclas. Posteriormente, la contribución de asociación se acopló con una ecuación que contempla la parte no asociativa. En la CTS se usó la ecuación SRK, dando como resultado la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} + P^{as} \quad (5-9)$$

Al sustituir la ecuación 5-8 en la ecuación 5-9 se obtiene:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - RT \sum_i w_i \frac{\sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v[v + \sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T)]} \quad (5-10)$$

Donde, para sustancias puras  $b$  es el covolumen, que es independiente de la temperatura y característico de una sustancia:

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (5-11)$$

### 5.3 Sentido físico de los parámetros de la CTS

Como se discutió en la sección anterior, la ecuación CTS posee 5 parámetros ajustables para cada compuesto puro. La manera en la que fue construida esta ecuación, permite describir sistemas con interacciones específicas, siendo de especial interés aquellos que formen puentes de hidrógeno.

De los 5 parámetros que posee la ecuación de estado CTS, 3 pertenecen a la parte no específica de la ecuación, es decir a la parte de SRK. Estos parámetros son:  $a_0$ ,  $b$  y  $c_1$ . Los dos parámetros restantes pertenecen a la parte específica y son:  $E_{ij}$  y  $v_{ij}$ .

Como se sabe de la ecuación cúbica de Van der Waals, el parámetro  $a_0$  está relacionado con las fuerzas intermoleculares débiles que se presentan, es decir, de la parte no específica. El término  $b$  toma en cuenta el tamaño finito de las moléculas y es llamado covolumen de van der Waals.

Los dos nuevos parámetros que son del interés de este trabajo son los términos  $E_{ij}$  y  $v_{ij}$  los cuales pertenecen a la parte asociativa de la ecuación.



El término  $E_{ij}$  es la energía de asociación de la interacción i-j. Esta energía cuantifica la intensidad de la interacción entre las moléculas i-j. Este término siempre será menor o igual a cero. Mientras menor sea el término  $E_{ij}$  entonces mayor será la fuerza de la interacción.

El término  $v_{ij}$  es el volumen característico de asociación de la interacción i-j. Cuantifica la facilidad con que se lleva a cabo la asociación entre las moléculas i-j. Este parámetro depende de dos factores principalmente:

- El número de sitios de asociación con los que cuenta la molécula (pares electrónicos o hidrógenos que se encuentran enlazados a átomos muy electronegativos).
- El espacio alrededor con el que cuenta los sitios de asociación. Los sitios impedidos implican valores menores para este parámetro y esto a su vez nos indica una menor posibilidad de formar enlaces.

Para una mezcla multicomponente, cada par de moléculas con la capacidad de asociarse tendrán parámetros característicos  $E_{ij}$  y  $v_{ij}$ . En el caso de moléculas diferentes será necesario el uso de reglas de combinación para la determinación de estos parámetros a partir de los encontrados para sustancias puras. Cuando se presente el caso de que no haya contribución debida a la parte asociativa los parámetros  $E_{ij}$  y  $v_{ij}$  tendrán valores de cero y la ecuación CTS regresará a su forma convencional SRK.

Los 5 parámetros de la ecuación CTS son parámetros que se pueden ajustar a datos reportados en la literatura. El propósito fundamental de este trabajo es encontrar los parámetros óptimos para describir el comportamiento de las mezclas glicoles-agua.

## 5.4 Sustancias Puras

La ecuación para una sustancia pura con capacidad de asociarse toma la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - RT \frac{v f_i(T)}{v(v+v f_i(T))} \quad (5-12)$$

En esta ecuación  $v_i = v_{ii}$ , el cual es el volumen de asociación característico de la sustancia  $i$ . La función de Mayer contiene el parámetro  $E_i = E_{ii}$  y es la energía de asociación de la sustancia  $i$ . La ecuación 5-12 es la ecuación de estado CTS con la cual se puede modelar el

equilibrio líquido-vapor una vez que se hayan encontrado los parámetros adecuados para la sustancia pura.

#### 5.4.1 Ecuación para compresibilidad para sustancia pura.

Utilizando la ecuación 5-12 y realizando el álgebra correspondiente (Apéndice D) podemos transformar la ecuación en términos de compresibilidades obteniendo como resultado:

$$z - \frac{z}{z-B} + A \frac{z}{(z+\varepsilon B)(z+\sigma B)} + \frac{C}{z+C} = 0 \quad (5-13)$$

La ecuación 4-11 puede reescribirse en su forma polinomial:

$$z^4 + (C - 1)z^3 + (A - B - B^2)z^2 + (AC - AB - BC - B^2C)z - ABC - B^2C = 0 \quad (5-14)$$

Donde:

$$A = \frac{Pa(T)}{(RT)^2} \quad (5-15)$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad (5-16)$$

$$C = v_i f_i(T) \frac{P}{RT} \quad (5-17)$$

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (5-18)$$

La ecuación 5-14 es una ecuación de cuarto grado. El análisis de las raíces de esta ecuación es muy similar a cualquier ecuación de estado cúbica. Se puede demostrar [4] que esta ecuación siempre tendrá una raíz negativa. Por lo tanto, puede presentarse una sola raíz real, positiva y mayor al covolumen; esto significará que solo hay una fase presente. También pueden presentarse 3 raíces reales adicionales, positivas y mayores al covolumen pero solo dos de ellas tendrán significado físico. De estas 3 raíces la menor corresponde a la compresibilidad de la fase líquida y la mayor corresponde a la compresibilidad de la fase vapor.

#### 5.4.2 Fugacidades con la ecuación CTS

Para obtener la ecuación correspondiente para calcular el coeficiente de fugacidad es necesario desarrollar la siguiente expresión exacta:

$$RT \ln \phi_i = \int_{\infty}^V \left[ \frac{RT}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - RT \ln z \quad (5-19)$$

La expresión resultante para calcular el coeficiente de fugacidad a partir de la ecuación CTS es:

$$\ln \phi_i = \frac{A}{B} \ln \left( \frac{z}{z+B} \right) - \ln(z-B) + \ln \left( \frac{z}{z+C} \right) + (z-1) \quad (5-20)$$

Las raíces que contiene la ecuación 5-14 son las compresibilidades del líquido y del vapor. Utilizando la ecuación 5-18 se puede encontrar el volumen del líquido y del vapor utilizando las compresibilidades correspondientes. Al realizar los cálculos con la ecuación 5-20 se puede encontrar el coeficiente de fugacidad de la sustancia  $i$  en la fase líquida o en la fase vapor, dependiendo de la raíz que se esté utilizando a una determinada presión y temperatura.

Para encontrar la presión de saturación de la sustancia  $i$  a una determinada presión y temperatura se deben resolver las relaciones de equilibrio. Lo anterior significa que hay que resolver la siguiente ecuación, la cual implica igualdad de fugacidades entre las fases líquido y vapor.

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = 1 \quad (5-21)$$

La ecuación 5-21 se resuelve utilizando algún método numérico.

### 5.5 Cálculo de $c_p$ con la ecuación CTS para una sustancia pura

El principal aporte del presente trabajo con respecto a trabajos anteriores se encuentra en el intento de calcularse el  $c_p$  de las sustancias puras y mezclas con la ecuación CTS.

A continuación se presentan las ecuaciones y relaciones de la termodinámica necesarias para el cálculo del  $c_v$  y  $c_p$ . La energía interna molar  $u$  se puede escribir como función de la temperatura y del volumen:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (5-22)$$

Por medio de la definición de la energía de Helmholtz podemos escribir la energía interna de la siguiente manera:

$$u = a + Ts \quad (5-23)$$

Tenemos que encontrar las derivadas parciales de la ecuación 5-22, por lo tanto se derivará la ecuación 5-23 con respecto al volumen a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T + T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad (5-24)$$

Utilizando las relaciones de Maxwell se puede escribir la ecuación 5-24 de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (5-25)$$

Pero el  $c_v$ , por definición, está dado por:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (5-26)$$

Ahora se puede sustituir la ecuación 5-25 y 5-26 en la ecuación 5-22 y encontrar a la energía interna como función de  $T$  y  $V$ .

$$du = c_v dT + \left[-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] dv \quad (5-27)$$

Como la ecuación 5-27 es una ecuación diferencial exacta, cumple con la igualdad de las ecuaciones diferenciales cruzadas:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right] \right\}_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (5-28)$$

Integrando la ecuación 5-28 desde el estado ideal a un valor de  $c_v$  a temperatura constante encontramos, para el  $c_v$  residual:

$$c_v^R = T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv \quad (5-29)$$

Para la evaluación de la expresión 5-29 es necesario determinar la segunda derivada de la presión con respecto a la temperatura. Se puede mostrar que para la ecuación CTS:

$$T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = \frac{Ta''}{b} \left( \frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + 2E_i \frac{v_i + F_{as}}{(v + F_{as})^3} F'_{as} - \frac{F'_{as}}{(v + F_{as})^2} E_i \quad (5-30)$$

Integrando obtenemos.

$$c_v^R = \frac{Ta'}{b} \ln \frac{v+b}{v} + R \left( \frac{E_i}{RT} \right)^2 \frac{(F_{as} + v_i)(v - v_i)}{(v + F_{as})^2} \quad (5-31)$$

donde:

$$a = a_0 [1 + c_1 (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (5-32)$$

$$a' = -\frac{1}{T_r^{0.5}} \frac{a_0 c_1}{T_c} [1 + c_1 (1 - T_r^{0.5})] \quad (5-33)$$

$$a'' = \frac{0.5}{T_r^{1.5}} \frac{a_0 c_1 (1 + c_1)}{T_c^2} \quad (5-34)$$

$$F_{as} = v_{as} \left[ \exp \left( -\frac{E_{as}}{RT} - 1 \right) \right] \quad (5-35)$$

$$F'_{as} = v_{as} \exp \left( -\frac{E_{as}}{RT} \right) \frac{E_{as}}{RT^2} \quad (5-36)$$

Por otro lado, existe una relación entre  $c_v$  y  $c_p$  que está determinada por la ecuación de estado que se utilice. A continuación, se mostrará la deducción de esta ecuación. Tomando como referencia las siguientes ecuaciones diferenciales exactas para  $s$  y  $v$ .

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \frac{c_v}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (5-37)$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (5-38)$$

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \quad (5-39)$$

Sustituyendo la ecuación 5-39 en 5-37

$$\begin{aligned}
 ds &= \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left[ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \right] \\
 &= \left[ \frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp
 \end{aligned}
 \tag{5-40}$$

Las ecuaciones 5-38 y 5-40 son equivalentes. Del primer término de las ecuaciones 5-38 y 5-40 se observa que:

$$\frac{c_p}{T} = \frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p
 \tag{5-41}$$

Aplicando la regla cíclica:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}
 \tag{5-42}$$

Al sustituir la expresión 5-42 en 5-41 se obtiene:

$$c_p = c_v - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}
 \tag{5-43}$$

Para el caso de un gas ideal las derivadas son:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}
 \tag{5-44}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = - \frac{RT}{v^2}
 \tag{5-45}$$

Por lo tanto al colocar las expresiones 5-43 y 5-44 en 5-45 se puede escribir:

$$c_p^{id} = c_v^{id} - T \frac{\left(\frac{R}{v}\right)^2}{-\frac{RT}{v^2}} = c_v^{id} + R
 \tag{5-46}$$

Utilizando la definición de una propiedad residual:

$$c_v^R = c_v - c_v^{id} \quad (5-47)$$

$$c_p^R = c_p - c_p^{id} \quad (5-48)$$

Por medio de la ecuación 5-46 y 5-47 se puede escribir la ecuación 5-43 de la siguiente manera:

$$c_p = c_p^R + C_p^{id} \quad (5-49)$$

$$c_v = c_v^R + C_v^{id} \quad (5-50)$$

$$c_p^R + C_p^{id} = c_v^R + C_v^{id} - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (5-51)$$

$$c_p^R + C_p^{id} - C_v^{id} = c_v^R - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (5-52)$$

Pero:

$$C_p^{id} - C_v^{id} = R \quad (5-53)$$

Entonces la expresión resultante es:

$$c_p^R = c_v^R - R - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (5-54)$$

Todas las expresiones necesarias para evaluar 5-54 pueden ser obtenidas a través de una ecuación de estado. En el caso de la ecuación CTS estas expresiones están dadas por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[ \frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + RT \left[ \frac{1}{v^2} - \frac{1}{(1+F_{as})^2} \right] \quad (5-55)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{b} \left( \frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + R \left( \frac{1}{v+F_{as}} - \frac{1}{v} \right) - \frac{v_i+F_{as}}{(v+F_{as})^2} \frac{E_i}{T} \quad (5-56)$$

El algoritmo de cálculo para evaluar el  $c_p$  se describe a continuación.

1. Resolver la ecuación de estado CTS (ecuación 5-14). Determinar las compresibilidades y los volúmenes correspondientes para cada fase.
2. Determinar las derivadas  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$  y  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$  a partir de 5-55 y 5-56.
3. Determinar el  $c_v^R$  con la expresión 5-31.
4. Determinar el  $c_p^R$  con la expresión 5-54.
5. Calcular el  $c_p$  utilizando la definición de propiedad residual con la ecuación 5-49.

## 5.6 Mezclas binarias con la ecuación CTS

La expresión para la presión de asociación en una mezcla está dada por la siguiente ecuación:

$$p^{as}(x, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v[\nu + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)]} \quad (5-57)$$

En una mezcla multi-componente se presentan 2 fenómenos:

1. Auto-asociación: Asociación entre moléculas de la misma especie.
2. Asociación cruzada: Asociación entre moléculas de distinta especie

Las mezclas glicoles-agua son mezclas que presentan auto-asociaciones y asociaciones cruzadas lo cual significa que es necesario utilizar reglas de combinación para describir  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $E_{ij}$  y  $v_{ij}$  a partir de los parámetros de asociación de las sustancias puras. Para el caso de la  $a_{ij}$  y  $E_{ij}$  es necesario dos parámetros de interacción binarios,  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$  respectivamente. Estos dos parámetros se ajustaron para cada sistema estudiado, a partir de datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) de las mezclas binarias, para poder describir con la mayor precisión posible los sistemas glicol-agua.

## 5.7 Reglas de combinación y mezclado

Para que una ecuación de estado que describe el comportamiento de una sustancia pura sea capaz de producir buenos resultados con mezclas, es necesario utilizar reglas de combinación y mezclado para cada parámetro de la ecuación. Estos parámetros serán



funciones de la composición de la mezcla. Las reglas de mezclado son semiempíricas y relacionan los parámetros de mezclado con los parámetros de las sustancias puras.

Para la contribución no específica se utilizarán las reglas de combinación y mezclado de van der Waals.

$$a_m(w, T) = \sum_i^{Nc} \sum_j^{Nc} w_i w_j a_{ij} \quad (5-58)$$

$$a_{ij}(T) = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i(T) a_j(T)} \quad (5-59)$$

$$b_m(w, T) = \sum_i^{Nc} \sum_j^{Nc} w_i w_j b_{ij} \quad (5-60)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (5-61)$$

Cuando los subíndices  $i$  y  $j$  son iguales entonces significa que los parámetros son los de las sustancias puras. Como puede observarse, las reglas de Van der Waals exigen un nuevo parámetro de interacción  $k_{ij}$ , el cual se determinara a partir de un ajuste con datos experimentales de ELV. Este parámetro representa la desviación de la regla de combinación de los promedios geométricos del parámetro  $a_{ij}$ .

Las reglas de combinación que se proponen para la parte específica son:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (5-62)$$

$$v_{ij} = \frac{v_i + v_j}{2} \quad (5-63)$$

$$v_{ij} = \sqrt{v_i v_j} \quad (5-64)$$

La ecuación para  $v_{ij}$  que se utilice en los cálculos dependerá de cuál sea la regla que proporcione resultados con el menor error posible al compararlos con los datos experimentales.

Para la energía de interacción del par  $i$ - $j$  es necesario utilizar el parámetro  $l_{ij}$  el cual corrige el término energético.

## 5.8 Polinomio para la compresibilidad en una mezcla binaria.

Para una mezcla binaria la ecuación de compresibilidad que se dedujo a partir de la ecuación CTS resulta tener la siguiente forma:

$$Z^5 + C_4 Z^4 + C_3 Z^3 + C_2 Z^2 + C_1 Z + C_0 \quad (5-65)$$

Que es un polinomio de grado  $N_{as} + 3$  donde  $N_{as} = 2$  (glicol-agua)

Los coeficientes de la ecuación 5-65 se describen a continuación:

$$C_4 = [w_1(\gamma_1 + \gamma_{21}) + (1 - w_1)(\gamma_2 + \gamma_{12}) - 1] \quad (5-66)$$

$$C_3 = [w_1^2 \gamma_1 + w_1(1 - w_1)\gamma_{12} - w_1^2 \gamma_{21} - w_1(1 - w_1)\gamma_2 + a - b^2 - b + w_1^2 \gamma_1 \gamma_{21} + w_1 \gamma_1 (1 - w_1)\gamma_2 + (1 - w_1)\gamma_{12} w_1 \gamma_{21} + (1 - w_1)^2 \gamma_2 \gamma_{12} - w_1 \gamma_1 - (1 - w_1)\gamma_{12}] \quad (5-67)$$

$$C_2 = [-(w_1 \gamma_1 + (1 - w_1)\gamma_{12} + w_1 \gamma_{21} + (1 - w_1)\gamma_2)(b^2 + b - a) + ab] \quad (5-68)$$

$$C_1 = [-(w_1 \gamma_1 + (1 - w_1)\gamma_{12})(w_1 \gamma_{21} + (1 - w_1)\gamma_2)(b^2 + b - a) + b^2(w_1 \gamma_{21} + (1 - w_1)\gamma_2) + ab(w_1 \gamma_1 + (1 - w_1)\gamma_{12} + w_1 \gamma_{21} + (1 - w_1)\gamma_2) + w_1 b^2(w_1 \gamma_1 + (1 - w_1)\gamma_{12} - w_1 \gamma_{21} - (1 - w_1)\gamma_2)] \quad (5-69)$$

$$C_0 = [-b(w_1 \gamma_1 + (1 - w_1)\gamma_{12})(w_1 \gamma_{21} + (1 - w_1)\gamma_2)(b + a)] \quad (5-70)$$

Donde:

$$a = \alpha(T, p, w_1, k) = \frac{p a_m(T, w_1, k)}{(RT)^2} \quad (5-71)$$

$$b = \beta(T, p, w_1) = \frac{p b_m(w_1)}{RT} \quad (5-72)$$

$$\gamma_{ij}(T, p) = p \frac{f_{ij}(T)}{RT} \quad (5-73)$$

La ecuación CTS en su forma polinomial tiene un orden igual a  $m = N_{as} + 3$ , donde  $N_{as}$  es el número de sustancias con capacidad de asociarse [2]. Aunque el grado del polinomio va aumentando con el número de compuestos con la capacidad de asociarse, la ecuación CTS sigue manteniendo su esencia similar a la de una ecuación cúbica. La ecuación CTS al ser una función polinomial es de fácil resolución numérica, esto hace que el nuevo enfoque sea más atractivo que algunas otras ecuaciones más complejas.

## 5.9 Cálculo del coeficiente de fugacidad para una mezcla

El cálculo del coeficiente de fugacidad se realizó dividiendo la ecuación CTS en las 2 partes que la conforman con el fin de simplificar la deducción.

$$p^{CTS} = p^{SRK} + p^{as} \quad (5-74)$$

Utilizando la definición de potencial químico:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^{ideal}(T, p, x) + RT \ln \phi_i(T, p, x) \quad (5-75)$$

Conociendo la siguiente expresión:

$$\mu_i^{ideal}(T, p, x) = \mu_i^{ideal}(T, v, x) + RT \ln(z) \quad (5-76)$$

Sustituyendo la ecuación (4-68) en (4-69) obtenemos:

$$\mu_i(T, v, x) = \mu_i^{ideal}(T, v, x) + RT \ln z + RT \ln \phi_i(T, v, x) \quad (5-77)$$

Despejando el logaritmo natural del coeficiente de fugacidad.

$$\ln \phi_i(T, v, x) = \frac{\mu_i(T, v, x) - \mu_i^{ideal}(T, v, x)}{RT} - \ln z \quad (5-78)$$

Utilizando la expresión general que se dedujo para el cálculo del coeficiente de fugacidad.

$$RT \ln \phi_i^{SRK} = \int_{\infty}^v \left[ \frac{RT}{v} - N \left( \frac{\partial p_{SRK}}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_j} \right] dv - RT \ln z \quad (5-79)$$

Y comparando la ecuación (5-79) con la (5-78) podemos afirmar que:

$$\mu_i^{SRK} - \mu_i^{ideal} = \int_{\infty}^v \left[ \frac{RT}{v} - N \left( \frac{\partial p_{SRK}}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_j} \right] dv \quad (5-80)$$

Retomando la ecuación (5-78) y aplicándola para la ecuación de estado CTS, se obtiene:

$$\ln\phi_i^{CTS}(T, v, x) = \frac{\mu_i^{CTS}(T, v, x) - \mu_i^{ideal}(T, v, x)}{RT} - \ln z \quad (5-81)$$

La ecuación anterior se puede escribir considerando la contribución del modelo SRK y la de asociación.

$$\ln\phi_i^{CTS} = \frac{\mu_i^{SRK}(T, v, x) + \mu_i^{as}(T, v, x) - \mu_i^{ideal}(T, v, x)}{RT} - \ln z \quad (5-82)$$

$$\ln\phi_i^{CTS} = \frac{\mu_i^{SRK}(T, v, x) - \mu_i^{ideal}(T, v, x)}{RT} + \frac{\mu_i^{as}(T, v, x)}{RT} - \ln z \quad (5-83)$$

El primer término de la ecuación 5-83 es equivalente a la expresión 5-80, mientras que el segundo término de la ecuación que es la parte que corresponde al término específico el cual se puede calcular con la expresión 5-81 [1] :

$$\frac{\mu^{SRK} - \mu^{ideal}}{RT} = \frac{b'}{v - b_m} + \ln\left(\frac{v}{v - b_m}\right) + \frac{1}{b_m RT} \ln\left(\frac{v}{v + b_m}\right) \left(a_m + a' - a_m \frac{b'}{b_m}\right) - \frac{a_m b'}{b_m RT (v + b_m)} \quad (5-84)$$

$$\frac{\mu_k^{as}(T, v, x)}{RT} = \ln\left[\frac{v}{v + \sum_j x_j v_{kj} f_{kj}}\right] - \sum_i \frac{x_i v_{ik} f_{ik}}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \quad (5-85)$$

La ecuación final para el cálculo del coeficiente de fugacidad para una mezcla binaria, entonces, es:

$$\begin{aligned} \ln\phi_i = & \frac{b'}{v - b_m} + \ln\left(\frac{v}{v - b_m}\right) + \frac{1}{b_m RT} \ln\left(\frac{v}{v + b_m}\right) \left(a_m + a' - a_m \frac{b'}{b_m}\right) \\ & - \frac{a_m b'}{b_m RT (v + b_m)} + \ln\left[\frac{v}{v + w_1 f_1(T) + (1 - w_1) f_{12}(T, l_{ij})}\right] \\ & - \frac{w_1 f_1(T)}{v + w_1 f_1(T) + (1 - w_1) f_{12}(T, l_{ij})} - \frac{(1 - w_1) f_{12}(T, l_{ij})}{v + w_1 f_{12}(T, l_{ij}) + (1 - w_1) f_2(T)} \end{aligned} \quad (5-86)$$

## 5.10 Cálculo de curvas de rocío y burbuja

Para el cálculo de los puntos de burbuja y rocío se utilizaron las funciones objetivo propuestas por Prausnitz y cds [5], esto con el propósito de evitar problemas de convergencia. De acuerdo con Prausnitz, estas funciones se acercan a un comportamiento lineal mejorando la convergencia de los cálculos realizados.

Para la temperatura de burbuja:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{Nc} K_i x_i\right) \quad (5-87)$$

Para la presión de burbuja:

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \left(\sum_{i=1}^{Nc} K_i x_i\right) - 1 \quad (5-88)$$

Para la temperatura de rocío:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{Nc} \frac{y_i}{K_i}\right) \quad (5-89)$$

Para la presión de rocío:

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{Nc} \frac{y_i}{K_i}\right) - 1 \quad (5-90)$$

Donde  $G$  es la función objetivo.

Este tipo de funciones objetivos se utilizan debido a que los métodos de punto-pendiente convergen con mayor rapidez para estas funciones.

Como podemos observar, las ecuaciones para el cálculo de puntos de burbuja y rocío se encuentran en función de  $\frac{1}{T}$  y  $\frac{1}{P}$ , esto se debe a que la  $K_i$  tiende a variar de forma lineal si se utilizan las variables  $\frac{1}{P}$  y  $e^{\frac{1}{T}}$ .

### 5.11 Cálculo de $c_p$ con la ecuación CTS para mezclas binarias.

La metodología de cálculo es la misma que para una sustancia pura, con la diferencia de que esta vez se utilizará la ecuación CTS para mezclas. Las derivadas que hay que resolver y la expresión para el cálculo del  $c_v^R$  cambian relativamente poco.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[ \frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + x_1 RT \left[ \frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_1)^2} \right] + x_2 RT \left[ \frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_2)^2} \right] \quad (5-91)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{b} \left( \frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + x_1 R \left( \frac{1}{v+F_1} - \frac{1}{v} \right) - \frac{x_1 RT F'_1}{(v+F_1)^2} + x_2 R \left( \frac{1}{v+F_2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{x_2 RT F'_2}{(v+F_2)^2} \quad (5-92)$$

Donde:

$$F_1 = x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12} \quad (5-93)$$

$$F_2 = x_1 v_{12} f_{12} + x_2 v_{22} f_{22} \quad (5-94)$$

Por último la expresión para el  $c_v^R$  queda de la siguiente manera:

$$c_v^R = \frac{Ta''}{b} \ln \frac{v+b}{v} + 2x_1 RT^2 F'_1 \left[ \frac{\frac{1}{T} + \frac{1F''_1}{2F_1}}{(v+F_1)} - \frac{1}{2} \frac{F'_1}{(v+F_1)^2} \right] + 2x_2 RT^2 F'_2 \left[ \frac{\frac{1}{T} + \frac{1F''_2}{2F_2}}{(v+F_2)} - \frac{1}{2} \frac{F'_2}{(v+F_2)^2} \right] \quad (5-95)$$

Para encontrar el  $c_p$  es necesario resolver las ecuaciones 5-49 y 5-54. Estas expresiones no cambian para las mezclas.

## 6. Modelado termodinámico de mezclas glicoles-agua.

### 6.1 Determinación de parámetros para sustancia pura.

La ecuación CTS posee 5 parámetros ajustables para cada sustancia pura, de los cuales tres de ellos son de la parte no específica y los otros 2 son de la parte específica de la ecuación 5-10. Los parámetros se encontraron por medio de un método numérico para minimización de errores, que está incorporado al programa MathCad. Se utilizaron datos experimentales de presión de saturación, densidad de líquido saturado y  $c_p$  para cada sustancia pura y así poder ajustar los parámetros de la ecuación. El objetivo en esta parte del trabajo es minimizar los errores calculados entre los datos experimentales y los cálculos realizados por la ecuación CTS a través de la siguiente función objetivo.

$$f(a_0, b, c_1, \varepsilon_{ij}, \nu_{ij}) = \sum_k \left( \frac{P_{CTS_k}^s - P_{exp_k}^s}{P_{exp_k}^s} \right)^2 + \sum_k \left( \frac{\rho_{CTS_k}^s - \rho_{exp_k}^s}{\rho_{exp_k}^s} \right)^2 + \sum_k \left( \frac{Cp_{CTS_k}^s - Cp_{exp_k}^s}{Cp_{exp_k}^s} \right)^2 \quad (6-1)$$

La ecuación 6-1 es una de las ecuaciones más utilizadas para determinar parámetros de sustancias en ecuaciones de estado. La diferencia principal del presente trabajo con trabajos realizados anteriormente [6] es la inclusión del  $c_p$  de sustancias puras en la determinación de los datos experimentales.

Se realizó una búsqueda bibliográfica especializada para encontrar los datos experimentales para cada especie química pura. La base de datos utilizada fue la del DIPPR [7].

Los datos experimentales se obtuvieron con las siguientes ecuaciones informadas en el DIPPR [7]

$$p_i^{sat} = \exp \left( A_p + \frac{B_p}{T} + C_p \ln(T) + D_p T^{E_p} \right) \quad (6-2)$$

$$\rho(T) = \frac{A_d}{\left[ B_d \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T}{C_d} \right)^{D_d} \right] \right]} \quad (6-3)$$

$$c_p(T) = A_c + B_c T + C_c T^2 \quad (6-4)$$

$$c_p^{ideal} = A_g + B_g \left( \frac{\left( \frac{C_g}{T} \right)}{\left( \sinh \frac{C_g}{T} \right)} \right)^2 + D_g \left( \frac{\left( \frac{E_g}{T} \right)}{\left( \cosh \frac{E_g}{T} \right)} \right)^2 \quad (6-5)$$

**Tabla IV.** Parámetros ajustables a partir de la ecuación 6-1 para glicoles puros.

| Parámetros  | Unidades                            | MEG       | DEG       | TEG       |
|-------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $a_0$       | Pa·m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> | 1.4339    | 3.017     | 4.839     |
| $b$         | m <sup>3</sup> /mol                 | 5.103E-05 | 9.014E-05 | 1.282E-04 |
| $c_1$       | adimensional                        | 1.0171    | 0.8996    | 0.9247    |
| $v_{11}$    | m <sup>3</sup> /mol                 | 2.366E-06 | 3.35E-07  | 1.658E-07 |
| $-E_{11}/R$ | K                                   | 1807      | 2825      | 3041      |
| $T_c$       | K                                   | 720       | 744.6     | 769.5     |

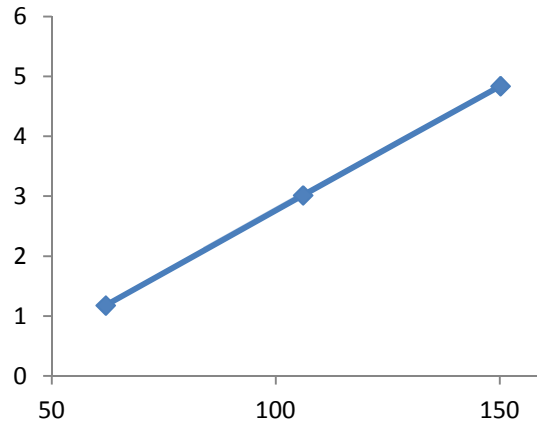
**Tabla V.** Parámetros reportados en trabajos anteriores para glicoles puros[15].

| Parámetros  | Unidades                            | MEG       | DEG       | TEG       |
|-------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $a_0$       | Pa·m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> | 1.411     | 3.046     | 4.742     |
| $b$         | m <sup>3</sup> /mol                 | 5.082E-05 | 9.090E-05 | 1.307E-04 |
| $c_1$       | adimensional                        | 0.8857    | 1.011     | 1.091     |
| $v_{11}$    | m <sup>3</sup> /mol                 | 1.291E-06 | 2.865E-07 | 2.043E-07 |
| $-E_{11}/R$ | K                                   | 2307      | 2613      | 2722      |
| $T_c$       | K                                   | 720       | 744.6     | 769.5     |

Al comparar los valores de los parámetros ajustables del modelo CTS representados en la tabla IV con los reportados en la tabla V para los glicoles puros, se observa que los valores, son cercanos entre sí, lo que indica que la calidad del ajuste es buena.

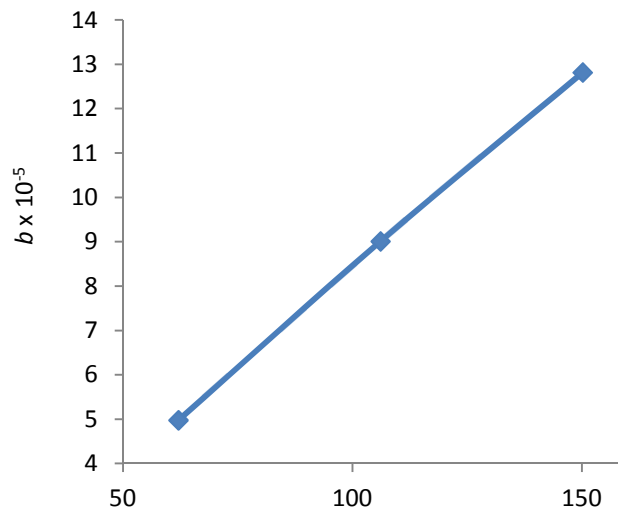
Además, se observa que los datos ajustados son consistentes con su significado físico, puesto que, el parámetro  $a_0$ , que cuantifica las interacciones de tipo dispersivo entre las moléculas, aumenta de manera proporcional con la masa molar.





**Figura 6-1.** Variación del parámetro  $a_0$  (Pa·m<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>) con respecto a la masa molar de los glicoles(g/mol).

El parámetro  $b$  que está relacionado al volumen finito de las moléculas, también aumenta de manera proporcional con respecto a la masa molar. Al aumentar la masa molar de la especie química tiende a ser más grande y por lo tanto tener un mayor volumen. La tendencia general para  $b$  se muestra en la figura 6-2.



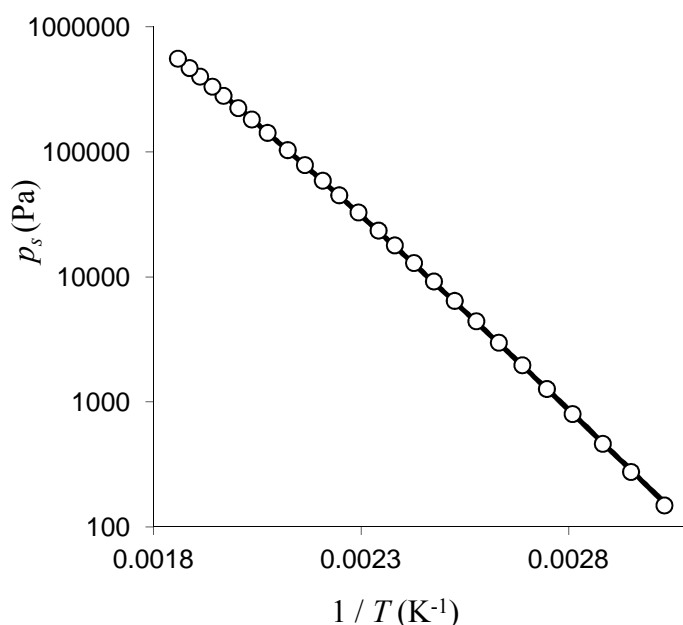
**Figura 6-2.** Variación del parámetro  $b$  (m<sup>3</sup>/mol) con respecto a la masa molar de los glicoles (g/mol).

El parámetro  $v_{11}$  cuantifica la posibilidad con que se puede llevar a cabo una interacción del tipo puente de hidrógeno entre las moléculas  $i$  y  $j$ . Los glicoles con mayor masa molar son más grandes y poseen más grupos  $-OH$  y  $-O-$  y por lo tanto debería ser más fácil que

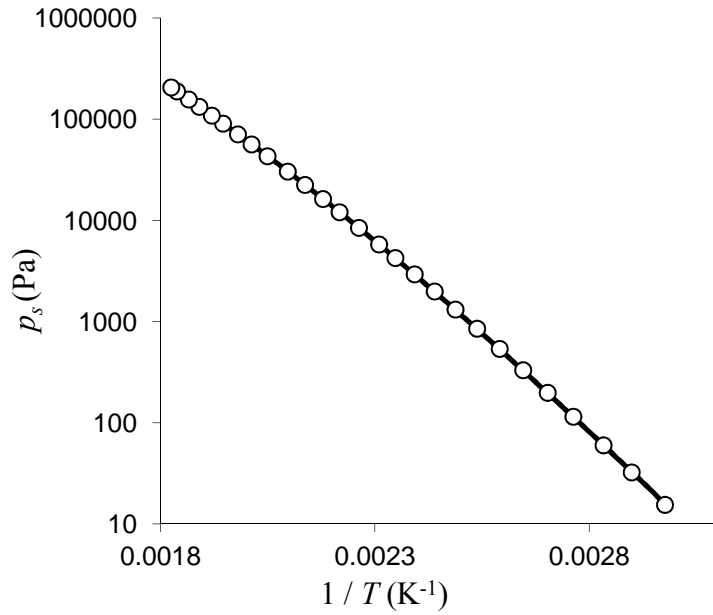
se lleve a cabo este tipo de interacción. Los resultados obtenidos van en contra de esta tendencia. Una posible explicación es la mayor facilidad de formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, fenómeno que la ecuación CTS no es capaz de describir, además de la esteoquímica de las moléculas. El parámetro  $\varepsilon_{11}$  cuantifica la energía de asociación entre  $i$  y  $j$ . Como las asociaciones entre estas sustancias son del tipo puentes de hidrógeno  $\text{OH}\cdots\text{O}$ , es de esperarse que los valores de las energías de autoasociación sean similares. Esto es exactamente lo que se observa en los valores determinados que se muestran en la tabla IV.

Las figuras 6-3 a 6-8 presentan los resultados obtenidos para correlación de las propiedades de las tres sustancias en estudio. Se puede notar que la representación de la densidad de líquido saturado y de la presión de saturación son bastante satisfactorios, es decir, no hubo pérdida de calidad al incluir el  $c_p$  en el ajuste. Sin embargo, como se puede ver en las figuras 5-9 hasta 5-11, la reparametrización mejoró significativamente la representación de la capacidad calorífica para sustancias puras.

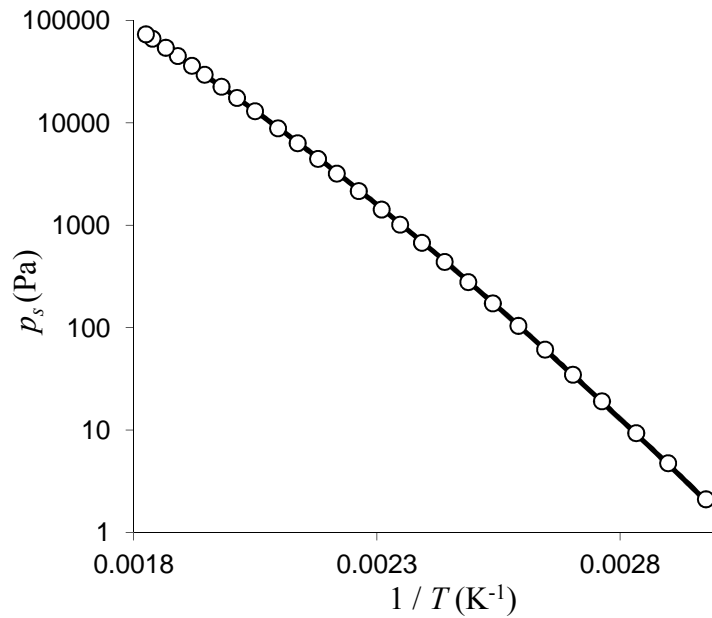
Presión de saturación ajustada a datos experimentales para MEG, DEG y TEG.



**Figura 6-3.** Presión de saturación como función del inverso de la temperatura. Los puntos representan a los datos experimentales de MEG, mientras que la línea continua corresponde al comportamiento predicho por la ecuación CTS.

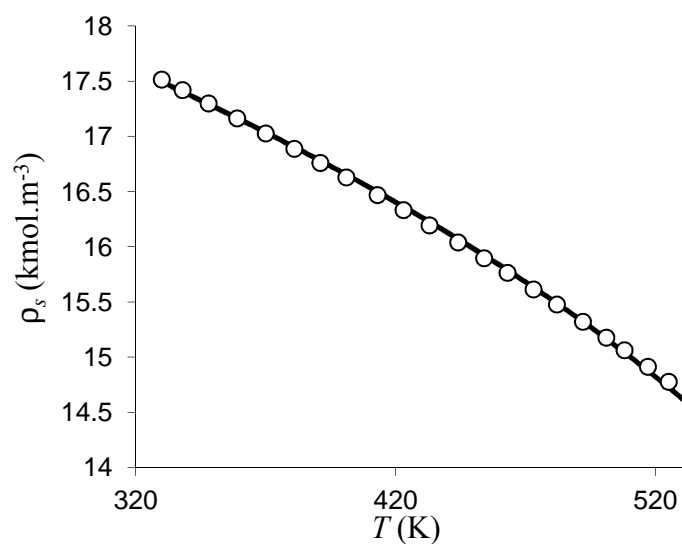


**Figura 6-4.** Presión de saturación como función del inverso de la temperatura. Los puntos representan a los datos experimentales de DEG, mientras que la línea continua corresponde al comportamiento predicho por la ecuación CTS.

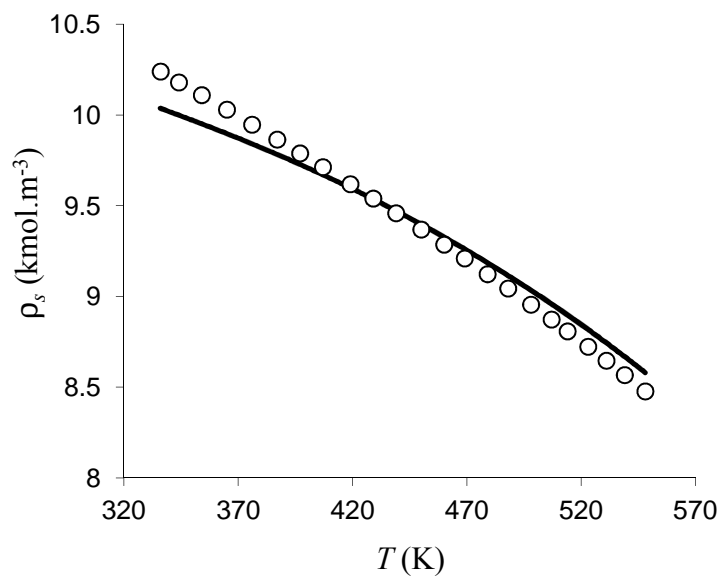


**Figura 6-5.** Presión de saturación como función del inverso de la temperatura. Los puntos representan a los datos experimentales de TEG, mientras que la línea continua corresponde al comportamiento predicho por la ecuación CTS.

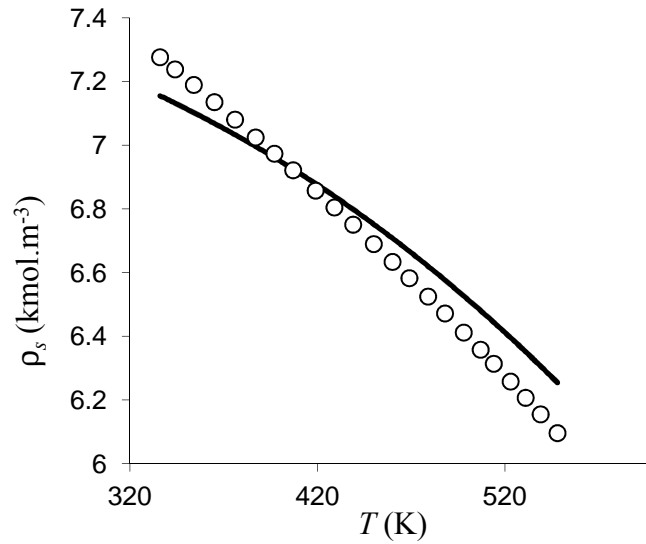
Densidad de líquido saturado ajustada a datos experimentales para los compuestos MEG, DEG y TEG.



**Figura 6-6.** Densidad de líquido saturado como función de temperatura. Los puntos son datos experimentales de MEG, la línea continua es lo descrito por la ecuación CTS.

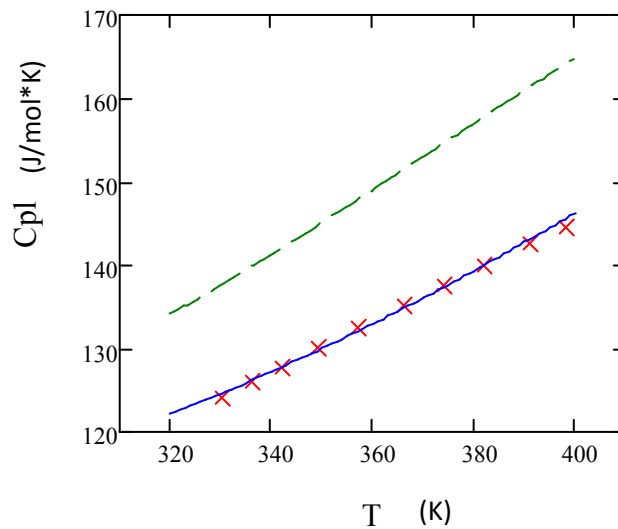


**Figura 6-7.** Densidad de líquido saturado como función de temperatura. Los puntos son datos experimentales de DEG, la línea continua es lo descrito por la ecuación CTS

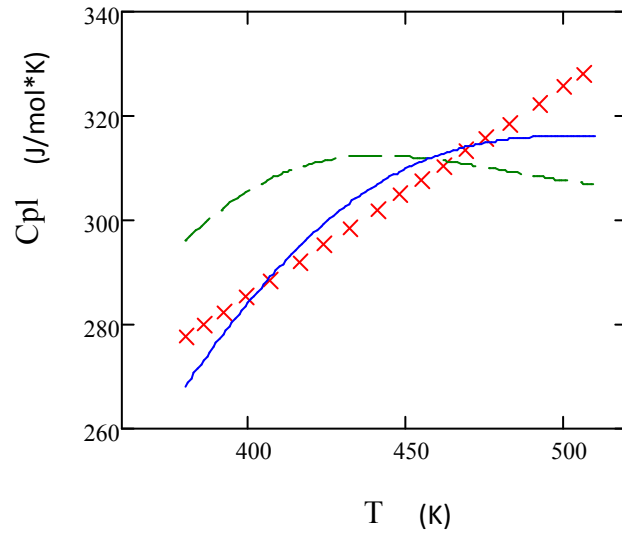


**Figura 6-8.** Densidad de líquido saturado como función de temperatura. Los puntos son datos experimentales de TEG, la línea continua es lo descrito por la ecuación CTS

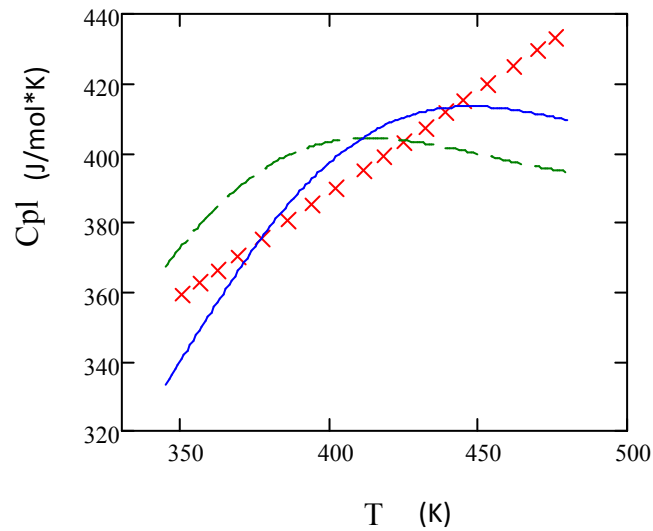
Capacidad calorífica ajustada a datos experimentales para los compuestos MEG, DEG y TEG



**Figura 6-9.** Capacidad térmica de la fase líquida como función de la temperatura. Las cruces son datos experimentales del MEG. La línea discontinua verde son los cálculos con la ecuación CTS con parámetros anteriores para MEG[15]. La línea color azul corresponde a lo descrito con la ecuación CTS con los nuevos parámetros para MEG.



**Figura 6-10.** Capacidad térmica de la fase líquida como función de la temperatura. Las cruces son datos experimentales del DEG. La línea discontinua verde son los cálculos con la ecuación CTS con parámetros anteriores para DEG[15]. La línea color azul corresponde a lo descrito con la ecuación CTS con los nuevos parámetros para DEG.



**Figura 6-11.** Capacidad térmica de la fase líquida como función de la temperatura. Las cruces son datos experimentales del TEG. La línea discontinua verde son los cálculos con la ecuación CTS con parámetros anteriores para TEG[15]. La línea color azul corresponde a lo descrito con la ecuación CTS con los nuevos parámetros para TEG.

La ecuación CTS mejoró la representación del  $c_p$  en los tres glicoles puros con respecto a la predicción que se obtiene con los parámetros encontrados en trabajos anteriores [6], especialmente para el MEG. De las figuras 6-9, 6-10 y 6-11 se observa que la descripción del  $c_p$  para el MEG es mucho más satisfactoria que para el DEG y TEG. Los cálculos del  $c_p$  son mejores para el caso del MEG debido a que los puentes de hidrógeno que se forman al autoasociarse las moléculas, sólo se deben a la interacción de los grupos hidroxilos. En el caso del DEG y TEG los puentes de hidrógeno se pueden formar al interactuar un grupo hidroxilo con otro grupo hidroxilo o con la interacción de un grupo hidroxilo con un grupo éter. La interacción  $-OH$  con un  $-O-$  se puede realizar entre dos moléculas distintas de DEG o TEG, pero también es posible que una sola molécula de DEG o una de TEG pueda interactuar con ella misma y formar un puente de hidrógeno intramolecular.

La naturaleza en la formación de puentes de hidrógeno para el caso del DEG y TEG es más complicada que para el MEG. Para el MEG, al presentar solo interacciones  $-OH$  con  $-OH$  los parámetros  $E_{ii}$  y  $v_{ii}$  son capaces de describir adecuadamente el fenómeno de auto-asociación. Como se mencionó anteriormente, el DEG y TEG tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno de diferentes maneras, por lo que los parámetros  $E_{ii}$  y  $v_{ii}$  en realidad son un promedio que cuantifica todas las posibles interacciones que se pueden dar entre moléculas de DEG y de TEG.

Como se puede observar no tenemos un parámetro específico para cada interacción tipo puente de hidrógeno que se puede realizar entre las moléculas de DEG y TEG. La consecuencia de tomar un solo parámetro  $E_{ii}$  y  $v_{ii}$  que involucre todas las interacciones de puentes de hidrógeno posibles se nota en una correlación no totalmente satisfactoria como es en el caso del MEG. Los errores de la figuras 6-3 a 6-11 se muestran en el apéndice G.

## 6.2 Determinación de parámetros de interacción binaria $k_{ij}$ y $l_{ij}$

Utilizando los parámetros característicos que se encontraron para las sustancias puras con la ecuación CTS es posible hacer los cálculos correspondientes para mezclas binarias. Sin embargo, las predicciones utilizando únicamente los 5 parámetros ajustados para sustancias puras, pueden presentar errores considerables y por lo tanto grandes desviaciones con

respecto a los datos experimentales. Es necesario determinar los parámetros de interacción binarios  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$ . Los parámetros se obtienen minimizando los errores entre los puntos de burbuja y rocío experimentales con los calculados por la ecuación CTS con el fin de conseguir resultados confiables.

Los parámetros  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$  son parte de las reglas de combinación y se determinan a partir de un ajuste con datos experimentales a la ecuación CTS. La función objetivo a minimizar es:

$$error(k_{ij}, l_{ij}) = \sum_m \sum_k \left[ \frac{P_k^{CTS}(T_m, k_{ij}, l_{ij}) - P_k^{exp}(T_m)}{P_k^{exp}(T_m)} \right]^2 + \sum_m \sum_k \left[ \frac{T_k^{CTS}(P_m, k_{ij}, l_{ij}) - T_k^{exp}(P_m)}{T_k^{exp}(P_m)} \right]^2 \quad (6-6)$$

Donde  $P_k$  es la presión de burbuja o rocío a una temperatura constante  $T_m$ .  $T_k$  es la temperatura de burbuja o rocío a una presión constante  $P_m$ . El superíndice *CTS* indica que la variable se calculó con la ecuación CTS, o bien si el superíndice es *exp* entonces corresponden a los datos experimentales.

Para los 3 sistemas estudiados solo se minimizó el error para la presión de burbuja y temperatura de burbuja, pues estos cálculos son más simples de realizar que los cálculos de temperatura y presión de rocío. Al ajustar las curvas de burbuja automáticamente se ajustan las curvas de rocío. Con los nuevos parámetros encontrados para la ecuación CTS en sustancias puras y, en conjunto con los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$ , se espera representar adecuadamente el  $c_p$  de las 3 mezclas binarias estudiadas. Los resultados obtenidos se detallan en la sección 6.3.

## 6.3 Resultados de mezclas binarias.

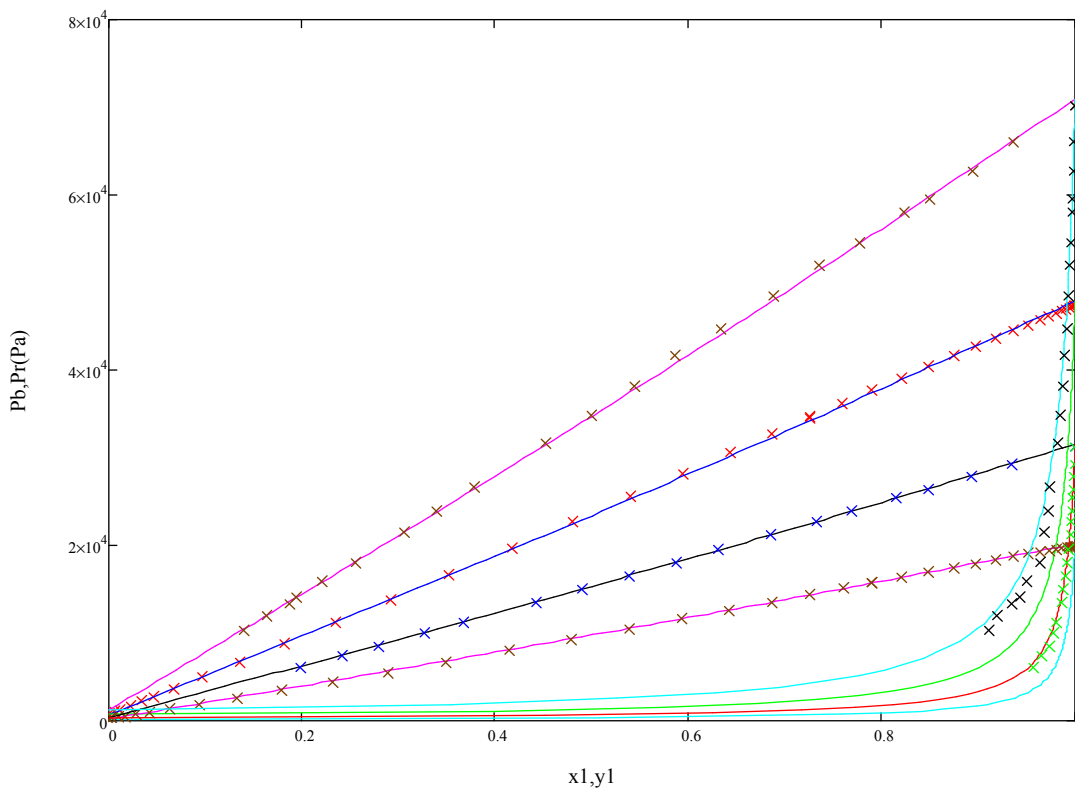
### 6.3.1 Envoltentes de fases

Las mezclas estudiadas son MEG-agua, DEG-agua y TEG-agua.

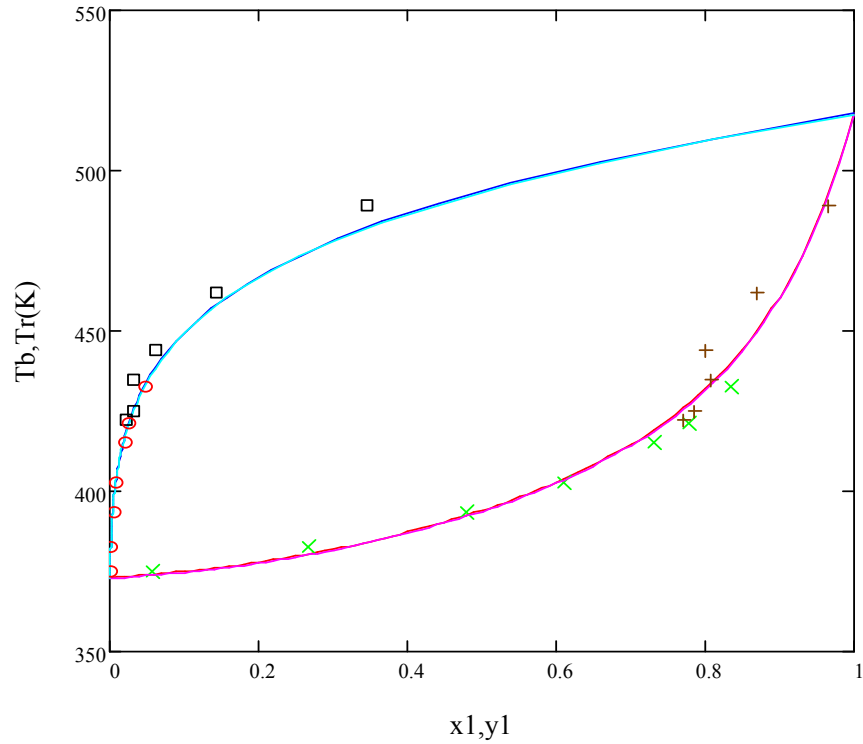
Para realizar los ajustes a datos experimentales, se utilizó en las 3 mezclas la regla de combinación de promedio aritmético para la  $\varepsilon_{ij}$ , (ver ecuación 5-62). En trabajos anteriores [6], se demostró que el promedio aritmético describe mejor la energía de asociación cruzada. Para la regla de combinación del volumen de asociación cruzado ( $v_{ij}$ ), se eligió la regla de mezclado que mejor correlaciona los datos experimentales. Para las tres mezclas



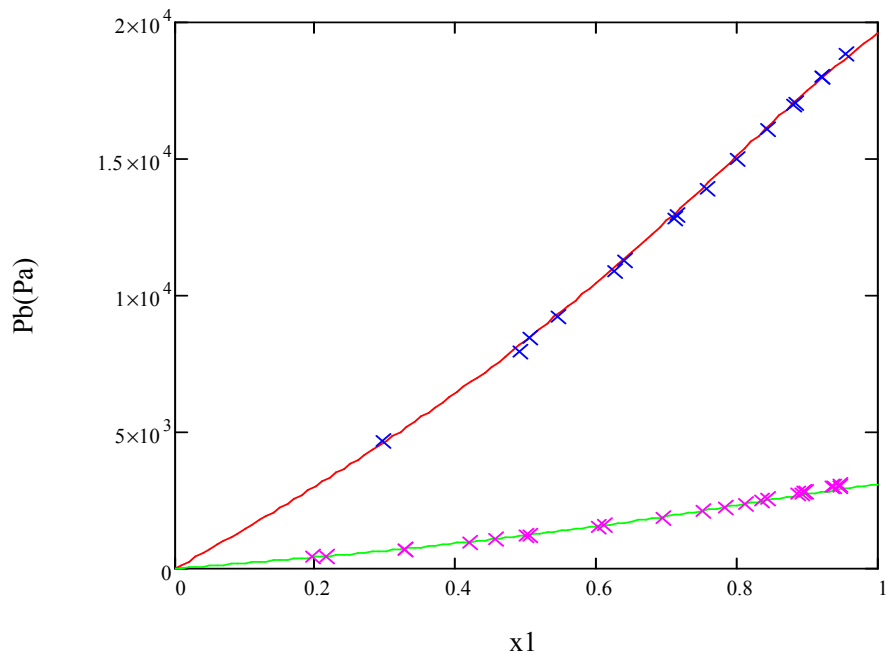
MEG-agua, DEG-agua y TEG-agua, se empleó el promedio geométrico (ecuación 5-64). Los parámetros de interacción binarias encontrados para las mezclas glicoles agua son presentados en la tabla VI.



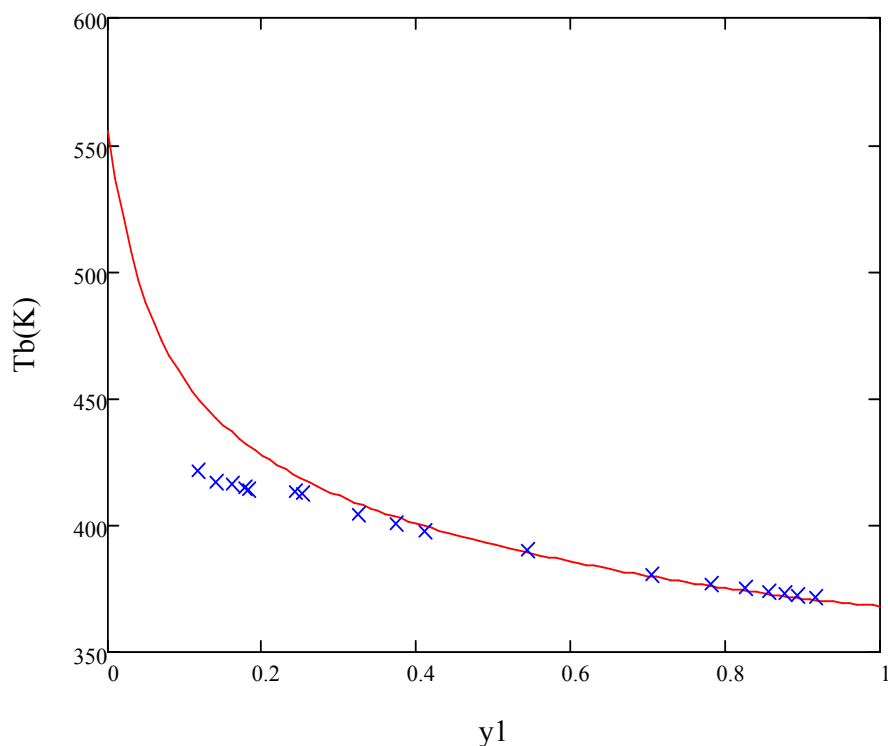
**Figura 6-12.** Presiones de burbuja y rocío para la mezcla MEG-agua. Líneas continuas son los cálculos de la CTS, mientras que las cruces corresponden a los datos experimentales. Compuesto 1-agua, compuesto 2-MEG.



**Figura 6-13.** Temperaturas de burbuja y rocío para mezcla DEG-agua. Líneas continuas son los cálculos de la CTS. Cuadrados, cruces y círculos son los datos experimentales. Compuesto 1-DEG, compuesto 2-agua.



**Figura 6-14.** Presión de burbuja para la mezcla TEG-agua. Líneas continuas son los cálculos con la CTS. Cruces son los datos experimentales. Compuesto 1-agua, compuesto 2-TEG.



**Figura 6-15.** Temperatura de burbuja para la mezcla TEG-agua. Línea continua son cálculos con la CTS. Cruces son datos experimentales. Compuesto 1-agua, compuesto 2-TEG.

**Tabla VI.** Parámetros de interacción binarios para las mezclas glicol-agua estudiadas.

| mezcla          | $k_{ij}$ | $l_{ij}$    | Error ec. 5-6 |
|-----------------|----------|-------------|---------------|
| <b>MEG-agua</b> | -0.09109 | 0.01919     | 0.070         |
| <b>DEG-agua</b> | -0.147   | 0.147       | 2.328E-03     |
| <b>TEG-agua</b> | -0.2663  | -5.8039E-03 | 0.321         |

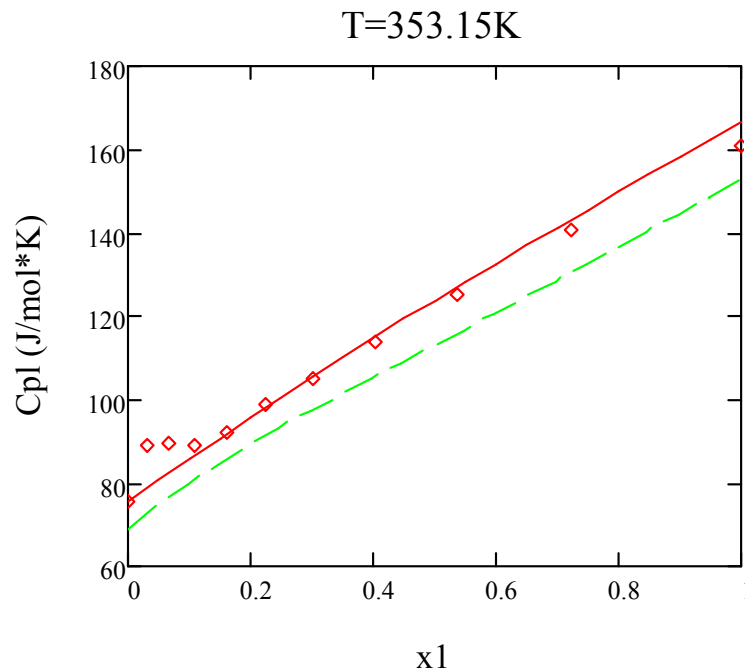
De acuerdo con la información reportada en la tabla VI, los errores son aceptables en las 3 mezclas glicoles-agua. Cabe destacar que la reparametrización de los 5 parámetros de los glicoles puros en conjunto con los nuevos parámetros de interacción binarias describen apropiadamente el ELV. Los cálculos realizados mantienen la misma precisión descrita en trabajos anteriormente realizados [6] y, como se puede observar en las figuras 6-9 a 6-11, se ha mejorado la descripción de la capacidad calorífica de los glicoles puros.

Con los parámetros  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$  encontrados se prosiguió a calcular el  $c_p$  de las mezclas lo cual es uno de los puntos principales del trabajo.

### 5.3.2 $c_p$ de las mezclas

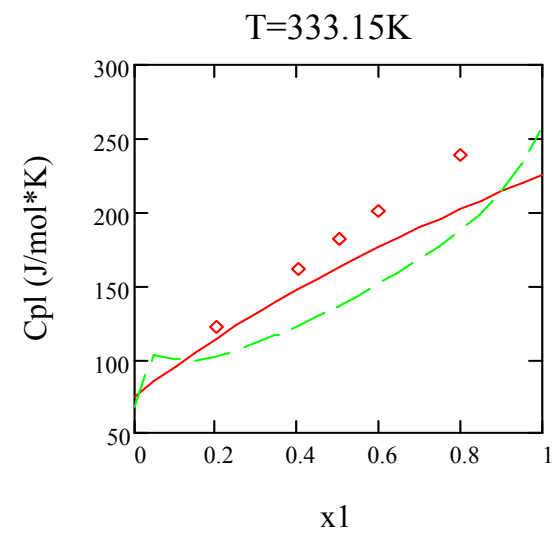
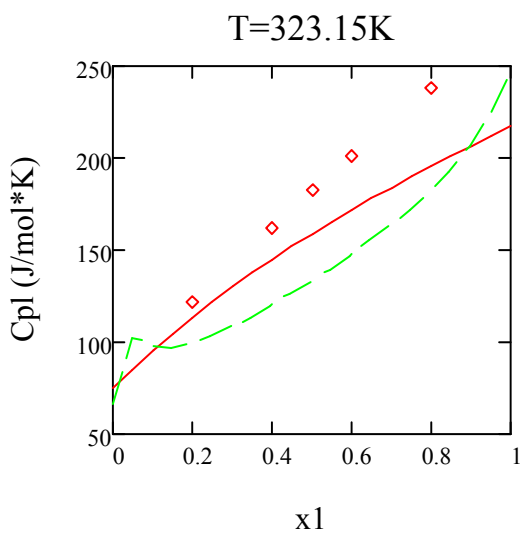
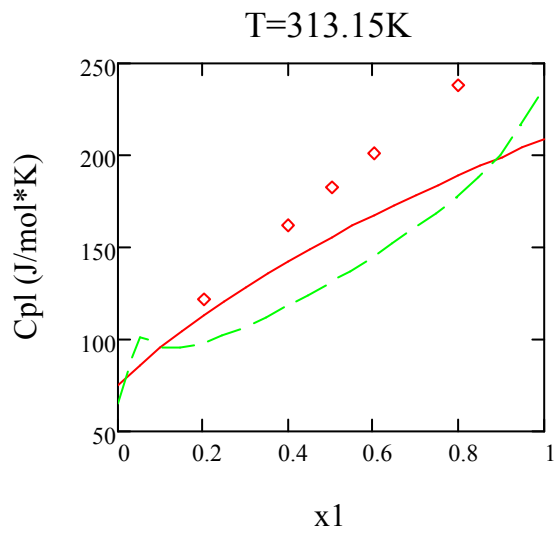
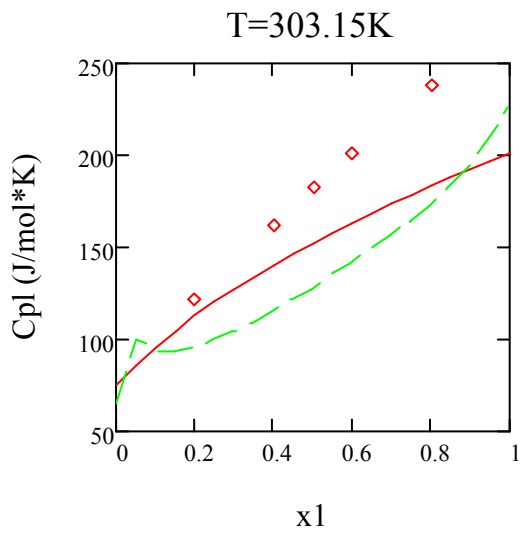
A continuación se presentan los resultados obtenidos para la predicción del  $c_p$  de las mezclas glicoles- agua. En las figuras siguientes, también se presentan el  $c_p$  calculado con el conjunto de parámetros obtenidos a partir de datos de sustancias puras donde no se incluyó esta propiedad en su determinación [6].

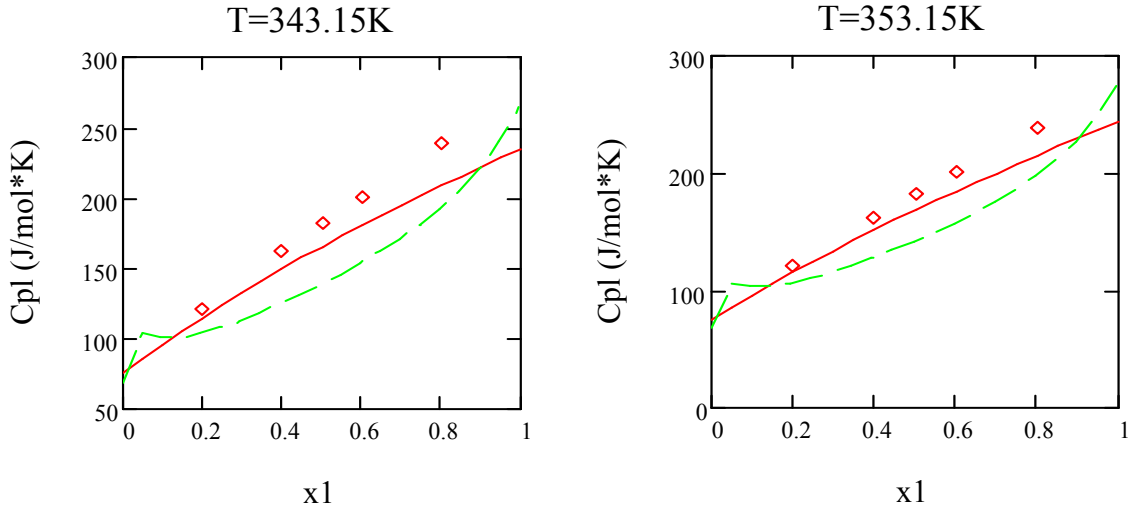
#### $c_p$ para mezcla MEG-agua



**6-16.** Capacidad calorífica como función de la composición de la mezcla MEG-agua. Rombos son datos experimentales. Línea verde son los cálculos con parámetros anteriores[15]. Línea roja son los cálculos con los nuevos parámetros encontrados.

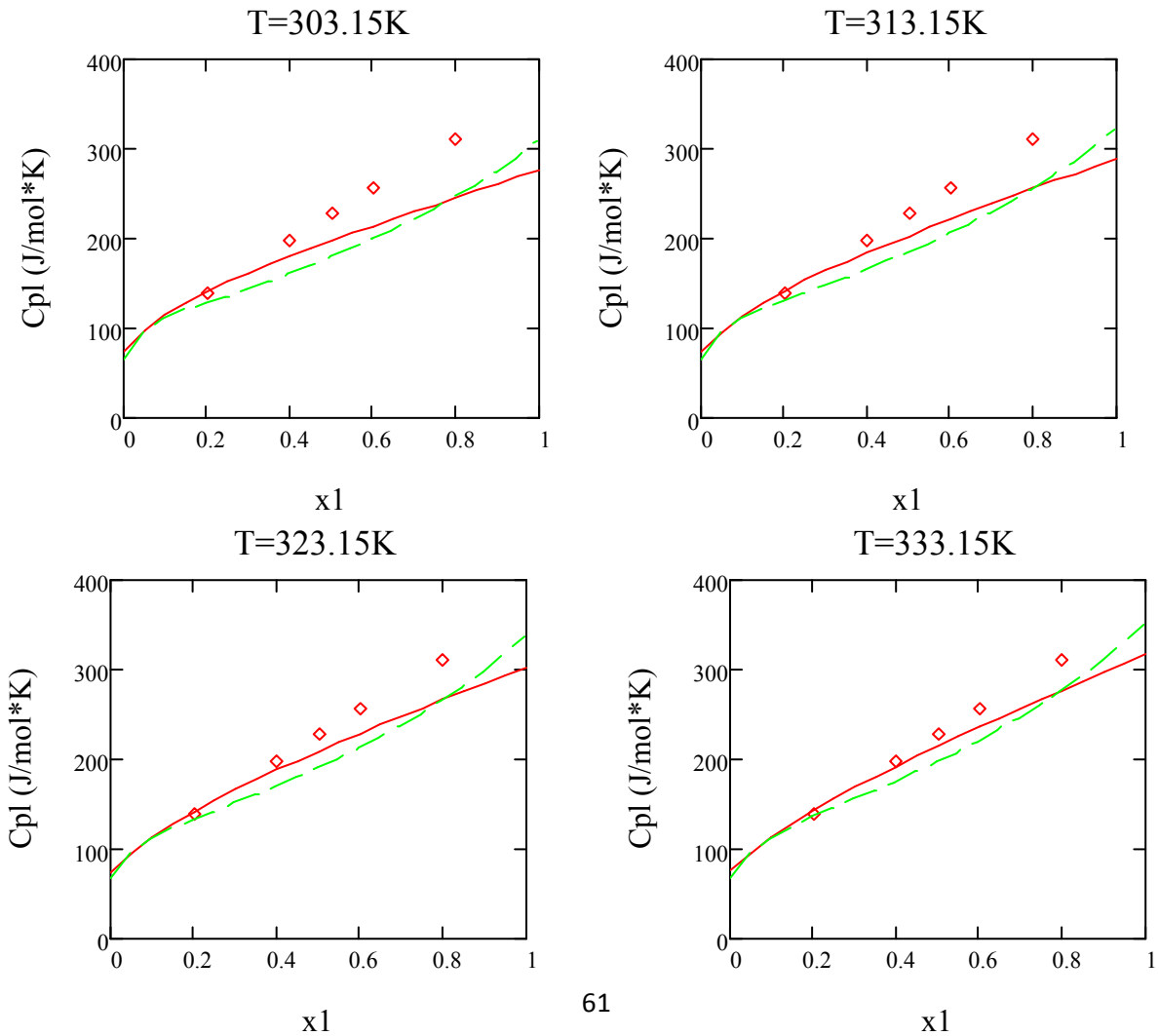
*c<sub>p</sub> para mezcla DEG-agua*

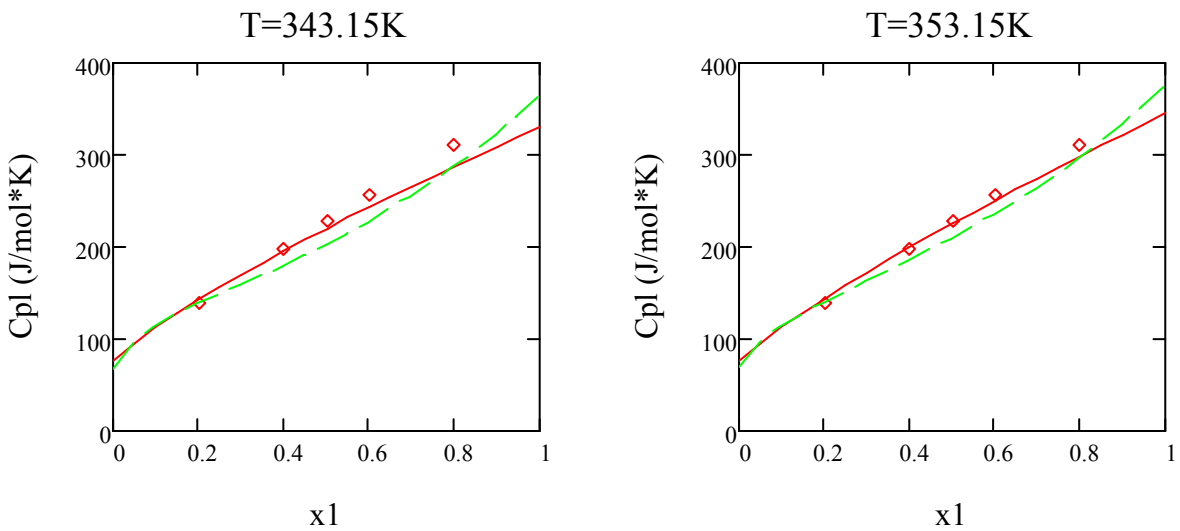




**Figura 6-17.** Capacidad calorífica como función de la composición de la mezcla DEG-agua. Rombos son datos experimentales. Línea verde son los cálculos con parámetros anteriores [15]. Línea roja son los cálculos con los nuevos parámetros encontrados.

*c<sub>p</sub> para mezcla TEG-agua*





**Figura 6-18.** Capacidades caloríficas como función de la composición de la mezcla TEG-agua. Rombos son datos experimentales. Línea verde son los cálculos con parámetros anteriores[15]. Línea roja son los cálculos con los nuevos parámetros encontrados.

Podemos observar de las figuras 6-16, 6-17 y 6-18 que se ha logrado mejorar la descripción del  $c_p$  de las mezclas glicoles-agua utilizando la ecuación CTS. Aunque la representación del  $c_p$  aún no es perfecta, se puede afirmar que hubo una mejor descripción de esta propiedad termodinámica con respecto al trabajo informado en la referencia [6]. También de acuerdo con los resultados mostrados en la sección 6.3.1 la mejora en el  $c_p$  no afecta de manera considerable la precisión de los cálculos para el ELV.

## 7. Conclusiones y sugerencias.

- La ecuación CTS es capaz de describir el comportamiento de las sustancias puras MEG, DEG y TEG ajustando los 5 parámetros de la ecuación con datos experimentales. La ecuación CTS predice de manera cuantitativa y muy acertadamente la presión de vapor y la densidad de líquido saturado. Para el caso del  $c_p$  los resultados para sustancia pura con la ecuación CTS aun se alejan un poco de la realidad.
- Para el estudio del sistema DEG y TEG, se trabajó bajo la suposición de que los parámetros  $E_{ii}$  y  $v_{ii}$  involucran todas las posibles interacciones de puente de hidrógeno que se pueden dar entre estas moléculas. Para este caso se podría proponer alguna modificación a la ecuación para obtener mejores resultados para el  $c_p$ , por ejemplo se podría proponer que alguno(s) de los parámetros de la ecuación se hagan funciones de la temperatura.
- Para mezclas binarias la ecuación CTS describe muy bien el equilibrio líquido-vapor para cada una de las mezclas binarias glicol-agua. Esto se logró ajustando los dos parámetros de interacción  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$  a datos experimentales de puntos de burbuja y rocío.
- Con los nuevos parámetros para sustancias puras y los parámetros de interacción binarios, se logró representar de mejor manera el  $c_p$  de las mezclas glicol-agua sin perder la precisión en la descripción de los envolventes del ELV de las mismas mezclas.
- Los parámetros  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$  no se ajustaron a datos experimentales de  $c_p$ , solo se tomaron los parámetros obtenidos del ajuste a datos experimentales de ELV. El



resultado es que la ecuación CTS no es capaz de describir de forma precisa el  $c_p$  de las mezclas glicoles-agua, así también se observó que da mejores resultados al aumentar la temperatura y a bajas concentraciones.

## Referencias.

1. **Medeiros, Milton; Tellez-Arredondo, Pablo.** “*A Cubic Two. State Equation of State for Associating Fluids*”. 2008. Ind. Eng. Chem. Res. 47, pp 5723-5733.
2. **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
3. **Xiang, H. W., Montel, F., Graciaa, A., Mendiboure, B., Miqueu, C.** “*Generalized Cubic-Plus-Association Equation of State*”. Engineering Sciences and Fundamentals, 2005.
4. **Reynoso- López, Rodolfo; Tellez- Arredondo, Pablo; Medeiros, Milton.** “*The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes*”. 2010. Fluid Phase Equilibria 297, pp 98-106., In press.
5. **Prausnitz, John M.; Lichtenthaler, Rüdiger N.; Azevedo Edmundo G.** “*Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*”. Madrid. Ed. Prentice Hall, 2000.
6. **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. 2010.
7. **Danner, R.P.; Daubert, T.E.** Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation. Hemisphere Publishing Corporation., 1989.
8. **Téllez- Arredondo, Pablo.** “*Equilibrio de fases en sistemas con asociaciones cruzadas a través de la ecuación CTS*”. Tesis de Maestría. México D.F., 2008.
9. **Smith-Van-Ness.** “*Introducción a la termodinámica a la Ingeniería Química*”. 4ª edición. Ed. McGraw-Hill ,pp 64, 65, 66, 73, 338, 339, 341, 342, 343, 363.
10. **John M. Prausnitz, Robert C. Reid, Bruce E. Poling.** “*The properties of gases and liquids*”. Ed. Mc Graw-Hill. 4a edición, pp 668, 669,670, 671, 676, 677, 678.
11. **CDATA: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering. Department of Physical Chemistry.** Institute for Chemical Technology (distributed by FIZ Chemie GmbH): Prague, 1991.

12. **Stryjek, R. and Vera, J.H.**, 1986. *Vapor—liquid equilibrium of hydrochloric acid solutions with the PRSV equation of state. Fluid Phase Equilibria*, 25: 279–290.
13. **Huron, M.-J. and Vidal, J.**, 1979. *New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. Fluid Phase Equilibria*, 3: 255-271.
14. **Wong, D. S. H. and Sandler, S. I.** (1992). "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state". *AIChE Journal* **38**: 671–680.
15. **Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., Radosz, M.** "SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids. *Fluid Phase Equilibria*". 52:31-38 (1989).
16. **Soave, G.** "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 27, 1197-1203.
17. **Hernandez Valencia, Vicente N.; Hlavinka, Michael W.; Bullin, Jerry A.** Design Glycol Units for Maximum Efficiency. Bryan Research and Engineering, Inc.- Technical Papers., 2006.
18. **Kontogeorgis, Georgios M.; Breil, Martin P.** Thermodynamics of Triethylene Glycol and Tetraethylene Glycol Containing Systems Described by the Cubic-Plus- Association Equation of State. 2009, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, pp 5472-5480.
19. **H.; Tassone, Vince; Sim, Wayne D.; Watanasiri, Suphat.** Advanced equation of state method for modeling TEG-water for glycol gas dehydration. **Two, Chong** 2005, *Fluid Phase Equilibria*.
20. **Cerdireña, C; Costas, M.; Delgado, M.d.** Towards and Understanding of the Heat Capacity of Liquids.. 2004, *Journal of Chemical Physics*.
21. **Medeiros, M.; Armas-Alemán, C.O.; Costas, M.** Temperature Dependence of the Heat Capacity and Vapor Pressure of Pure Self-Associated Liquids. A New Correlation Based on a Two-State Association Model. 2006, *Ind. Eng. Chem. Res.*
22. **Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W.; Rarery-Nies, J. R.** Vapor-liquid equilibrium data collection. Vol I. DECHEMA Chemistry Data Series, 1988.
23. **Herskowitz, Mordechai; Gottlieb, Moshe.** Vapor Liquid Equilibrium in Aqueous Solutions of Various Glycols and Poly (ethylene Glycols). 1. Triethylene Glycol. 1984, *J. Chem. Eng. Data*.
24. **Rosman, A.** Water Equilibrium in the Dehydration of Natural Gas with Triethylene Glycol. 1973, *Society of Petroleum Engineers Journal* 13.

## APENDICE A. Parámetros de funciones empíricas tomados del DIPPR.

**Tabla A1.** Parámetros de funciones empíricas tomados del DIPPR.

| Compuesto | Propiedad                            | A        | B         | C         | D          | E        |
|-----------|--------------------------------------|----------|-----------|-----------|------------|----------|
| MEG       | $p^{sat}, Pa$                        | 84.09    | -10411    | -8.1976   | 1.6536E-18 | 6        |
|           | $\rho, Kmol/m^3$                     | 1.315    | 0.25125   | 720       | 0.21868    | -        |
|           | $Cp, \frac{J}{Kmol \cdot K}$         | 35.54    | 436.78    | -0.18486  | -          | -        |
|           | $Cp^{ideal}, \frac{J}{Kmol \cdot K}$ | 6.30E+04 | 1.46E+05  | 1.67E+03  | 9.73E+04   | 7.74E+02 |
| DEG       | $p^{sat}, Pa$                        | 142.45   | -15050    | -16.318   | 5.95E-18   | 6        |
|           | $\rho, Kmol/m^3$                     | 0.83692  | 0.26112   | 744.6     | 0.2422     | -        |
|           | $Cp, \frac{J}{Kmol \cdot K}$         | 1.25E+05 | 4.01E+02  | -         | -          | -        |
|           | $Cp^{ideal}, \frac{J}{Kmol \cdot K}$ | 8.79E+04 | 2.71E+05  | 1.40E+03  | 1.70E+05   | 6.24E+02 |
| TEG       | $p^{sat}, Pa$                        | 1.52E+02 | -1.64E+04 | -17.67    | 6.45E-18   | 6.00E+00 |
|           | $\rho, Kmol/m^3$                     | 5.97E-01 | 2.62E-01  | 769.5     | 2.46E-01   | -        |
|           | $Cp, \frac{J}{Kmol \cdot K}$         | 1.54E+05 | 5.87E+02  | -         | -          | -        |
|           | $Cp^{ideal}, \frac{J}{Kmol \cdot K}$ | 9.04E+04 | 4.20E+05  | -1.26E+03 | 2.77E+05   | 5.31E+02 |

Los parámetros descritos en la tabla A1 se utilizan con las ecuaciones 6-2, 6-3, 6-4 y 6-5; mostradas en el capítulo 6.

## Apéndice B. Elección de la relación primaria para calcular $P^{as}$ .

Para la elección de la relación primaria apropiada que se utiliza en el trabajo para calcular la  $P^{as}$ , se realizó de la siguiente manera:

La ecuación 5-5 corresponde a la energía de Helmholtz de asociación.

$$a^{as}(w, V, T) = -RT \sum_i w_i \ln \left[ 1 + \frac{1}{V} \sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (5-5)$$

Como esta propiedad depende de  $T, V$  y  $N$ .

$$a^{as} = a^{as}(T, V, N) \quad (B-I)$$

Al diferenciar esta función se obtiene:

$$da^{as} = \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial N} \right)_{T,V} dN \quad (B-II)$$

De la cuarta ecuación fundamental de la termodinámica:

$$da^{as} = -S^{as} dT - P^{as} dV + \mu^{as} dN \quad (B-III)$$

Al comparar las ecuaciones C-II con C-III, se observa que:

$$\left( \frac{\partial a^{as}}{\partial T} \right)_{V,N} = -S^{as} \quad (B-IV)$$

$$\left( \frac{\partial a^{as}}{\partial V} \right)_{T,N} = P^{as} \quad (B-V)$$

$$\left( \frac{\partial a^{as}}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu^{as} \quad (B-VI)$$

Como el propósito en el presente trabajo, es conocer la presión debida a la asociación, entonces la ecuación C-V en la de mayor interés.

Al aplicar la ecuación C-V a la ecuación 5-5, se obtiene:

$$P^{as} = \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left[ -RT \sum_i w_i \ln \left[ 1 + \frac{1}{V} \sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \right] \quad (B-VII)$$

o bien:

$$P^{as}(w, v, T) = -RT \sum_i w_i \frac{\sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v[\sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T)]} \quad (5-8)$$

## Apéndice C. Deducción del polinomio de compresibilidad para la CTS.

Deducción para la ecuación de compresibilidad de la ecuación CTS.

La ecuación 5-12 es la presión para una sustancia pura con la ecuación CTS.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - RT \frac{v_i f_i(T)}{v(v+v_i f_i(T))} \quad (5-12)$$

Definimos:

$$A = \frac{Pa(T)}{(RT)^2} \quad (5-15)$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad (5-16)$$

$$C = v_i f_i(T) \frac{P}{RT} \quad (5-17)$$

Y sabemos que:

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (5-18)$$

Entonces multiplicamos toda la ecuación por  $\left(\frac{v}{RT}\right)$ .

$$\left[ P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - RT \frac{v_i f_i(T)}{v(v+v_i f_i(T))} \right] \left( \frac{v}{RT} \right) \quad (C-I)$$

Y obtenemos:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT} \frac{v}{v(v+b)} - v \left[ \frac{v_i f_i(T)}{v(v+v_i f_i(T))} \right] \quad (C-II)$$

Ahora los términos del lado derecho de la ecuación los multiplicamos por  $\frac{\frac{P}{RT}}{\frac{P}{RT}} = 1$ , para obtener.

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

Igualando a cero y rescribiendo la ecuación:

$$z - \frac{z}{z-B} + A \frac{1}{(z+B)} + \frac{C}{z+C} = 0 \quad (C-IV)$$

El siguiente paso es multiplicar cada uno de los términos de la ecuación C-IV por todos los términos que se encuentran en los denominadores, es decir por  $(z - B)(z + B)(z + C)$ .

$$\left[ z - \frac{z}{z-B} + A \frac{1}{(z+B)} + \frac{C}{z+C} = 0 \right] [(z-B)(z+B)(z+C)] \quad (\text{C-V})$$

La expresión resultante es:

$$z(z-B)(z+B)(z+C) - z(z+B)(z+C) + A(z-B)(z+C) + C(z-B)(z+B) \quad (\text{C-VI})$$

Desarrollando los términos de la ecuación C-VI:

-Término 1.

$$z(z-B)(z+B)(z+C) = (z^3 - B^2z)(z+C) = z^4 + z^3C - z^2B^2 - zB^2C \quad (\text{C-VII})$$

-Término 2.

$$-z(z+B)(z+C) = (z^2 + zC + Bz + BC)(-z) = -z^3 - z^2C - z^2B - zBC \quad (\text{C-VIII})$$

-Término 3.

$$A(z-B)(z+C) = A(z^2 + zC - zB - BC) = z^2A + zAC - zAB - ABC \quad (\text{C-IX})$$

-Término 4.

$$C(z-B)(z+B) = C(z^2 - B^2) = z^2C - B^2C \quad (\text{C-X})$$

La ecuación total resultante es:

$$z^4 + z^3C - z^2B^2 - zB^2C = -z^3 - z^2C - z^2B - zBC + z^2A + zAC - zAB - ABC + z^2C - B^2C = 0 \quad (\text{C-XI})$$

Reagrupando los términos, la expresión resultante es:

$$z^4 + (C-1)z^3 + (A-B-B^2)z^2 + (AC-AB-BC-B^2C)z - ABC - B^2C = 0 \quad (5-14)$$

## Apéndice D. Desarrollo de la expresión exacta para el cálculo del coeficiente de fugacidad.

Desarrollo de la expresión exacta que debe resolverse para el cálculo del coeficiente de fugacidad  $\phi_i$  de una ecuación explícita en presión.

Utilizando la ecuación fundamental de la termodinámica tenemos:

$$dA = -SdT - PdV + \mu_i dn_i \quad (D-I)$$

Por medio de las relaciones de Maxwell.

$$\left[ \frac{\partial}{\partial Y} \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y \right]_X = \left[ \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial F}{\partial Y} \right)_X \right]_Y \quad (D-II)$$

Entonces podemos escribir:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T, n_i} = - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (D-III)$$

Con T y n constantes.

$$\frac{d\mu_i}{dV} = -P_i \quad (D-IV)$$

$$d\mu_i = -P_i dV \quad (D-V)$$

La definición de potencial químico es:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P_0, x_0) + RT \ln \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^0(T, P_0, x_0)} \quad (D-VI)$$

Obteniendo la diferencial.

$$d\mu_i = RT(d \ln f_i) \quad (D-VII)$$

Sabemos que la definición de coeficiente de fugacidad es la siguiente:

$$\phi_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{x_i P} \quad (D-VIII)$$

Entonces:

$$f_i = \phi_i x_i P \quad (D-IX)$$

Sustituyendo D-IX en D-VII.

$$d\mu_i = RT(d \ln(\phi_i x_i P)) \quad (D-X)$$

Para sustancia pura  $x_i = 1$  y aplicando las leyes de los logaritmos llegamos a:



$$d\mu_i = RT(d\ln\phi_i + d\ln P) \quad (\text{D-XI})$$

La presión la podemos escribir como:

$$P = \frac{znRT}{V} \quad (\text{D-XII})$$

Aplicando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación, podemos escribir:

$$\ln P = \ln z + \ln(n) + \ln(RT) - \ln V \quad (\text{D-XIII})$$

Haciendo la derivada marcada en la ecuación D-XI y recordando que T y n son constantes, obtenemos:

$$d\ln P = d\ln z - d\ln V \quad (\text{D-XIV})$$

Sustituyendo D-XIV en D-XI:

$$d\mu_i = RT(d\ln\phi_i + d\ln z - d\ln V) \quad (\text{D-XV})$$

Igualando D-V con D-XV.

$$-P_i dV = RT(d\ln\phi_i + d\ln z - d\ln V) \quad (\text{D-XVI})$$

Resolviendo para el coeficiente de fugacidad, escribimos:

$$RT d\ln\phi_i = -P_i dV - RT d\ln z + RT d\ln V \quad (\text{D-XVII})$$

Ahora debemos de integrar la ecuación D-XVII con los límites adecuados.

$$RT \int_0^{\ln\phi_i} d\ln\phi_i = RT \int_{\infty}^V \frac{1}{V} dV - \int_{\infty}^V P_i dV - RT \int_0^{\ln z} d\ln z \quad (\text{D-XVIII})$$

Agrupando términos y aplicando las integrales correspondientes, la expresión resultante es:

$$RT \ln\phi_i = \int_{\infty}^V \left( \frac{RT}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \right) dV - RT \ln z \quad (\text{D-XIX})$$

La ecuación D-XIX, es la expresión para calcular el coeficiente de fugacidad para una ecuación explícita en presión.

## Apéndice E. Deducción de la expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad utilizando la CTS.

Escribimos la ecuación fundamental de la termodinámica de la siguiente forma:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_i dn_i \quad (\text{E-I})$$

Utilizando las relaciones de Maxwell, podemos escribir.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{E-II})$$

$$\frac{d\mu_i}{dP} = v_i \quad (\text{E-III})$$

$$d\mu_i = V_i dP \quad (\text{E-IV})$$

La definición de potencial químico es:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P_0, x_0) + RT \ln \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^0(T, P_0, x_0)} \quad (\text{E-V})$$

Obteniendo la diferencial.

$$d\mu_i = RT(d\ln f_i) \quad (\text{E-VI})$$

Sabemos que la definición de coeficiente de fugacidad es la siguiente:

$$\phi_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{x_i P} \quad (\text{E-VII})$$

Entonces:

$$f_i = \phi_i x_i P \quad (\text{E-VIII})$$

Sustituyendo E-VIII en E-VI.

$$d\mu_i = RT(d\ln(\phi_i x_i P)) \quad (\text{E-IX})$$

Para sustancia pura  $x_i = 1$  y aplicando las leyes de los logaritmos llegamos a:

$$d\mu_i = RT(d\ln \phi_i + d\ln P) \quad (\text{E-X})$$

Igualando E-IV con E-X

$$v_i dP = RT(d\ln \phi_i + d\ln P) \quad (\text{E-XI})$$

Resolviendo para el coeficiente de fugacidad.

$$RTd(\text{Ln}\phi_i) = v_i dP - RTd\text{Ln}P \quad (\text{E-XII})$$

$$RTd(\text{Ln}\phi_i) = v_i dP - RT \frac{1}{P} dP \quad (\text{E-XIII})$$

Aplicando las integrales correspondientes.

$$RT \int_0^{\text{Ln}\phi_i} d(\text{Ln}\phi_i) = \int_{P=0}^P \left[ v - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (\text{E-XIV})$$

Escribiendo la presión de la siguiente manera.

$$P = \frac{zRT}{v} \quad (\text{E-XV})$$

Derivando la expresión E-XV

$$dP = RTd \left( z \cdot \frac{1}{v} \right) \quad (\text{E-XVI})$$

$$dP = RT \left( -\frac{z}{v^2} dv + \frac{1}{v} dz \right) \quad (\text{E-XVII})$$

De la ecuación E-XV podemos escribir.

$$\frac{RT}{P} = \frac{v}{z} \quad (\text{E-XVIII})$$

Sustituyendo E-XVII y E-XVIII en E-XIV y cambiando los límites de integración obtenemos.

$$RT\text{Ln}\phi_i = \int_{\infty}^v \left[ v - \frac{v}{z} \right] \left[ RT \left( -\frac{z}{v^2} dv + \frac{1}{v} dz \right) \right] \quad (\text{E-XIX})$$

Agrupando términos.

$$\text{Ln}\phi_i = \int_{\infty}^v \left[ -\frac{z}{v} + \frac{1}{v} \right] dv + \int_1^z \left[ 1 - \frac{1}{z} \right] dz \quad (\text{E-XX})$$

Resolviendo la integral para z encontramos

$$\text{Ln}\phi_i = \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v} - \frac{z}{v} \right] dv + (z - 1) - \text{Ln}z \quad (\text{E-XXI})$$

Ahora sabemos de E-XVIII.

$$\frac{z}{v} = \frac{P}{RT} \quad (\text{E-XXII})$$

La ecuación para la presión de una sustancia pura utilizando la ecuación CTS es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} - RT \frac{v f_i(T)}{v(v+v f_i(T))} \quad (\text{E-XXIII})$$

Multiplicando E-XXIII por  $\frac{1}{RT}$  nos queda.

$$\frac{z}{v} = \frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{a(T)}{RT} \frac{1}{v(v+b)} - \frac{v f_i(T)}{v(v+v f_i(T))} \quad (\text{E-XXIV})$$

La expresión E-XXIV se sustituye en E-XXI

$$Ln\phi_i = \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} + \frac{a(T)}{RT} \frac{1}{v(v+b)} + \frac{v f_i(T)}{v(v+v f_i(T))} \right] dv + (z-1) - Ln z \quad (\text{E-XXV})$$

Para resolver la integral primero se evaluara el límite inferior de la integral aplicando el límite en el infinito.

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} + \frac{a(T)}{RT} \frac{1}{v(v+b)} \right] = 0 \quad (\text{E-XXVI})$$

El límite es cero. Para resolver la integral se utilizó el método de fracciones parciales.

Primero se resolverán los tres primeros términos de la integral, es decir:

$$\int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} + \frac{a(T)}{RT} \frac{1}{v(v+b)} \right] dv \quad (\text{E-XXVII})$$

Los dos primeros términos se pueden resolver de manera directa, el tercer término lo escribimos de la siguiente forma.

$$\frac{1}{v(v+b)} = \frac{A}{v} + \frac{B}{v+b} \quad (\text{E-XXVIII})$$

$$A(v+b) + Bv = 1 \quad (\text{E-XXIX})$$

$$v(A+B) + Ab = 1 \quad (\text{E-XXX})$$

Si  $A = -B$  entonces el primer término de E-XXX es igual a cero y nos queda.

$$Ab = 1 \quad (\text{E-XXXI})$$

Y por lo tanto obtenemos.

$$A = \frac{1}{b} \text{ y } B = -\frac{1}{b} \quad (\text{E-XXXII})$$

Entonces la solución de la integral es:

$$\int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} + \frac{a(T)}{RT} \left[ \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{v} - \frac{1}{b} \frac{1}{(v+b)} \right] \right] dv = \text{Ln}v - \text{Ln}(v-b) + \frac{a(T)}{RT} \left[ \frac{1}{b} \text{Ln}v - \frac{1}{b} \text{Ln}(v+b) \right] \quad (\text{E-XXXIII})$$

Aplicando las reglas de los logaritmos, la parte izquierda de la igualdad de E-XXXIII la podemos escribir de la siguiente manera.

$$\text{Ln} \frac{v}{v-b} + \frac{a(T)}{bRT} \text{Ln} \frac{v}{v+b} \quad (\text{E-XXXIV})$$

Definimos

$$A = \frac{Pa(T)}{(RT)^2} \quad (\text{E-XXXV})$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad (\text{E-XXXVI})$$

Entonces.

$$\frac{A}{B} = \frac{a(T)}{bRT} \quad (\text{E-XXXV})$$

Los numeradores y denominadores que se encuentran en los logaritmos naturales de la ecuación E-XXIV los multiplicaremos por  $\frac{P}{RT}$  para poder poner la expresión en términos de compresibilidades. La expresión E-XXXIV entonces nos queda.

$$\text{Ln} \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \text{Ln} \frac{z}{z+B} = \text{Ln}z - \text{Ln}(z-B) + \frac{A}{B} \text{Ln} \frac{z}{z+B} \quad (\text{E-XXXVI})$$

Ahora la expresión E-XXV para calcular el coeficiente de fugacidad nos queda de la siguiente manera.

$$\text{Ln}\phi_i = \int_{\infty}^v \left[ \frac{v_i f_i(T)}{v(v+v_i f_i(T))} \right] dv + \text{Ln}z - \text{Ln}(z-B) + \frac{A}{B} \text{Ln} \frac{z}{z+B} (z-1) - \text{Ln}z \quad (\text{E-XXXVII})$$

$$\text{Ln}\phi_i = \int_{\infty}^v \left[ \frac{v_i f_i(T)}{v(v+v_i f_i(T))} \right] dv + \frac{A}{B} \text{Ln} \frac{z}{z+B} - \text{Ln}(z-B) + (z-1) \quad (\text{E-XXXVIII})$$

Ahora se debe resolver la integral que corresponde a la parte específica de la ecuación CTS.

$$\int_{\infty}^v \left[ \frac{v_i f_i(T)}{v(v+v_i f_i(T))} \right] dv \quad (\text{E-XXXIX})$$

El límite inferior de la integral se resolverá utilizando la definición de límite.

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v f_i(T)}{v(v + v f_i(T))} = 0 \quad (\text{E-XL})$$

La integral de E-XXXIX se resuelve utilizando el método de fracciones parciales. Primero escribiremos la integral de la siguiente manera.

$$v f_i(T) \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v(v + v f_i(T))} \right] dv \quad (\text{E-XLI})$$

El término dentro de la integral lo expresamos de la siguiente forma.

$$\frac{1}{v(v + v f_i(T))} = \frac{A}{v} + \frac{B}{(v + v f_i(T))} \quad (\text{E-XLII})$$

$$A(v + v f_i(T)) + Bv = 1 \quad (\text{E-XLIII})$$

$$v(A + B) + A(v f_i(T)) = 1 \quad (\text{E-XLIV})$$

Si  $A = -B$  nos queda.

$$A(v f_i(T)) = 1 \quad (\text{E-XLV})$$

Entonces obtenemos.

$$A = \frac{1}{v f_i(T)} \text{ y } B = -\frac{1}{v f_i(T)} \quad (\text{E-XLVI})$$

Por lo tanto.

$$v f_i(T) \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v(v + v f_i(T))} \right] dv = Lnv - Ln(v + v f_i(T)) \quad (\text{E-XLVII})$$

Ahora la ecuación E-XXXVIII la escribimos de la siguiente manera.

$$Ln\phi_i = \frac{A}{B} Ln \frac{z}{z+B} - Ln(z - B) + (z - 1) + \frac{1}{v f_i(T)} Lnv - \frac{1}{v f_i(T)} Ln(v + v f_i(T)) \quad (\text{E-XLVIII})$$

$$Ln\phi_i = \frac{A}{B} Ln \frac{z}{z+B} - Ln(z - B) + (z - 1) + Ln \frac{v}{(v + v f_i(T))} \quad (\text{E-XLIX})$$

El último término de la ecuación E-XLIX que pertenece a la parte específica lo multiplicaremos en el numerador y el denominador por  $\frac{P}{RT}$  para que también se encuentre en términos de compresibilidades.

$$Ln\phi_i = \frac{A}{B} Ln \frac{z}{z+B} - Ln(z - B) + (z - 1) + Ln \frac{z}{(z + \frac{P}{RT} v f_i(T))} \quad (\text{E-L})$$

Definimos.

$$C = \frac{P}{RT} v_i f_i(T)$$

Por lo tanto la expresión final para calcular el coeficiente de fugacidad para una sustancia pura haciendo uso de la ecuación CTS es:

$$\ln \phi_i = \frac{A}{B} \ln \frac{z}{z+B} - \ln(z-B) + (z-1) + \ln \frac{z}{(z+C)} \quad (\text{E-LI})$$

## APENDICE F. Memoria de cálculo.

### 1. Cálculo de propiedades termodinámicas para una sustancia pura haciendo uso de la ecuación CTS.

Compuesto agua

Propiedades críticas

$$\text{bar} \equiv 100000\text{Pa} \quad \text{KPa} \equiv 100\text{Pa}$$

$$T_c \equiv 647.1\text{K}$$

$$p_c \equiv 220.5\text{bar}$$

$$z_c \equiv 0.229$$

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

#### Constantes para ecuación de estado

$$\varepsilon \equiv 0$$

$$c_1 \equiv 0.5628$$

$$b \equiv 14.7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_{11} \equiv 1.422 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\sigma \equiv 1$$

$$a_0 \equiv 0.302 \text{Pa} \cdot \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$E_{11} \equiv 2062\text{K} \cdot (-R)$$

#### Inicio de cálculos

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

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



$$f_{11}(T) \equiv e^{\frac{-E_{11}}{R \cdot T} - 1}$$

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

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

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

$$z(T, p) \equiv \left( \begin{array}{c} -A(T, p) \cdot B(T, p) \cdot C(T, p) - B(T, p)^2 \cdot C(T, p) \\ A(T, p) \cdot C(T, p) - A(T, p) \cdot B(T, p) - B(T, p) \cdot C(T, p) - B(T, p)^2 \cdot C(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) - B(T, p)^2 \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{array} \right)$$

$$z_l(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_1$$

$$z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_3$$

$$V_l(T, p) \equiv z_l(T, p) \cdot R \cdot \frac{T}{p}$$

$$V_v(T, p) \equiv z_v(T, p) \cdot R \cdot \frac{T}{p}$$

$$\Delta v_{\text{ap}}(T, p) \equiv V_v(T, p) - V_l(T, p)$$

$$\rho_l(T, p) \equiv \frac{1}{V_l(T, p)}$$

$$\Phi_l(T, p) \equiv e^{\left[ (z_l(T, p) - 1 - \ln(z_l(T, p) - B(T, p))) + \ln\left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + C(T, p)}\right) + \frac{A(T, p) \cdot \ln\left(\frac{z_l(T, p) + \sigma \cdot B(T, p)}{z_l(T, p) + \varepsilon \cdot B(T, p)}\right)}{B(T, p) \cdot (\varepsilon - \sigma)} \right]}$$

$$\Phi_v(T, p) \equiv e^{\left[ (z_v(T, p) - 1 - \ln(z_v(T, p) - B(T, p))) + \ln\left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + C(T, p)}\right) + \frac{A(T, p) \cdot \ln\left(\frac{z_v(T, p) + \sigma \cdot B(T, p)}{z_v(T, p) + \varepsilon \cdot B(T, p)}\right)}{B(T, p) \cdot (\varepsilon - \sigma)} \right]}$$

$$f_l(T, p) \equiv \Phi_l(T, p) \cdot p$$

$$f_v(T, p) \equiv \Phi_v(T, p) \cdot p$$

$$d(T, p) \equiv f_l(T, p) - f_v(T, p)$$

$$T1 := 300\text{K}$$

$$p := 1\text{bar}$$

$$g(T) := \text{root}(d(T, p), p)$$

$$g(373.15\text{K}) = 1.012\text{bar}$$

## Cálculo de propiedades residuales

$$F_{11}(T) \equiv v_{11} \cdot f_{11}(T)$$

$$a'(T) \equiv \frac{-a_0}{Tc} \cdot \left[ 1 + c_1 \cdot (1 - Tr(T))^{0.5} \right] \cdot \frac{c_1}{Tr(T)^{0.5}}$$

$$F'_{11}(T) \equiv v_{11} \cdot \frac{E_{11} \cdot e^{-\frac{E_{11}}{R \cdot T}}}{R \cdot T^2}$$

$$hl_{\text{residual}}(T, p) \equiv \frac{R \cdot T}{b \cdot R} \cdot \left( \frac{a(T)}{T} - a'(T) \right) \cdot \ln \left( \frac{zl(T, p)}{zl(T, p) + B(T, p)} \right) + R \cdot T^2 \cdot \frac{F'_{11}(T)}{Vl(T, p) + F_{11}(T)} + R \cdot T \cdot (zl(T, p) - 1)$$

$$Cp_{\text{residual}}(T, p) \equiv \frac{d}{dT} hl_{\text{residual}}(T, p)$$

$$hv_{\text{residual}}(T, p) \equiv \frac{R \cdot T}{b \cdot R} \cdot \left( \frac{a(T)}{T} - a'(T) \right) \cdot \ln \left( \frac{zv(T, p)}{zv(T, p) + B(T, p)} \right) + R \cdot T^2 \cdot \frac{F'_{11}(T)}{Vv(T, p) + F_{11}(T)} + R \cdot T \cdot (zv(T, p) - 1)$$

$$Cpv_{\text{residual}}(T, p) \equiv \frac{d}{dT} hv_{\text{residual}}(T, p)$$

$$gl_{\text{residual}}(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \ln(\Phi l(T, p))$$

$$gv_{\text{residual}}(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \ln(\Phi v(T, p))$$

$$s^l_{\text{residual}}(T, p) \equiv \frac{(h^l_{\text{residual}}(T, p) - g^l_{\text{residual}}(T, p))}{T}$$

$$s^v_{\text{residual}}(T, p) \equiv \frac{(h^v_{\text{residual}}(T, p) - g^v_{\text{residual}}(T, p))}{T}$$

Constantes para calor específico de gas ideal

$$a_{\text{cp}} \equiv 3.37633610^1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$e_{\text{cp}} \equiv 1.09748710^{-12} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^5}$$

$$T_0 \equiv 273.15 \text{K}$$

$$p_0 \equiv 1 \text{bar}$$

$$b_{\text{cp}} \equiv -5.94595810^{-3} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$$

$$c_{\text{cp}} \equiv 2.23575410^{-5} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^3}$$

$$d_{\text{cp}} \equiv -9.96200910^{-9} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^4}$$

$$C_{pgi}(T) \equiv a_{cp} + b_{cp} \cdot T + c_{cp} \cdot T^2 + d_{cp} \cdot T^3 + e_{cp} \cdot T^4$$

$$s_{ideal}(T, p) \equiv \int_{T_0}^T \frac{C_{pgi}(T)}{T} dT - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$h_{ideal}(T) \equiv \int_{T_0}^T C_{pgi}(T) dT$$

$$hl(T, p) \equiv hl_{residual}(T, p) + h_{ideal}(T)$$

$$hv(T, p) \equiv hv_{residual}(T, p) + h_{ideal}(T)$$

$$\Delta h_{vap}(T, p) \equiv hv(T, p) - hl(T, p)$$

$$sl(T, p) \equiv sl_{residual}(T, p) + s_{ideal}(T, p)$$

$$sv(T, p) \equiv sv_{residual}(T, p) + s_{ideal}(T, p)$$

$$gl(T, p) \equiv hl(T, p) - T \cdot sl(T, p)$$

$$gv(T, p) \equiv hv(T, p) - T \cdot sv(T, p)$$

$$K_{mol} \equiv 1000 \text{mol}$$

$$C_{pl}(T, p) \equiv C_{pl_{residual}}(T, p) + C_{pgi}(T)$$

$$C_{pv}(T, p) \equiv C_{pv_{residual}}(T, p) + C_{pgi}(T)$$

## 2. Cálculo de ELV para mezclas glicoles-agua

### Mezcla MEG-AGUA

Compuesto 1: agua

Compuesto 2: MEG

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

### PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS.

$$T_{c2} \equiv 720\text{K}$$

$$T_{c1} \equiv (647.25)\text{K}$$

$$a_{02} \equiv 1.180\text{Pa} \cdot \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$a_{01} \equiv 0.3105\text{Pa} \cdot \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b_2 \equiv 4.979 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$b_1 \equiv 1.519\text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.920\text{°}$$

$$c1_1 \equiv 0.964$$

$$v_2 \equiv 1.382 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_1 \equiv 7.784 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\varepsilon_2 \equiv 2736 \text{K}$$

$$\varepsilon_1 \equiv 1093 \text{K}$$

$$\text{Tr2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

$$\text{Tr1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$$

$$a1(T) \equiv a0_1 \left[ 1 + c1_1 \cdot (1 - \text{Tr1}(T)^{0.5}) \right]^2$$

$$a2(T) \equiv a0_2 \left[ 1 + c1_2 \cdot (1 - \text{Tr2}(T)^{0.5}) \right]^2$$

## REGLAS DE MEZCLADO Y COMBINACIÓN

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

$$b_{12} \equiv \frac{b_1 + b_2}{2}$$

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

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

$$a_{1p}(T, w_1, k) \equiv 2 \cdot w_1 \cdot a_1(T) + 2 \cdot (1 - w_1) \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, w_1, k)$$

$$a_{2p}(T, w_1, k) \equiv 2 \cdot (1 - w_1) \cdot a_2(T) + 2 \cdot w_1 \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, w_1, k)$$

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

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

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

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

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

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



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

$$f_{12}(T, l_{ij}) \equiv (v_1 \cdot v_2)^{0.5} \cdot \left( \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(l_{ij})}{T}\right) - 1 \right)^{\square}$$

$$f_{12}(T, l_{ij}) \equiv \left( \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \cdot \left( \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(l_{ij})}{T}\right) - 1 \right)$$

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

## PARAMETROS ADIMENSIONALES

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

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

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

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

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

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

## ECUACIÓN PARA PRESION

$$p_r(T, v, w_1, k, li) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(w_1)} - \frac{a_m(T, w_1, k)}{v \cdot (v + b_m(w_1))} - R \cdot \frac{T}{v} \left[ (1 - w_1) \cdot \frac{w_1 \cdot f_{21}(T, li) + (1 - w_1) \cdot f_2(T)}{v + w_1 \cdot f_{21}(T, li) + (1 - w_1) \cdot f_2(T)} + w_1 \cdot \frac{w_1 \cdot f_1(T) + (1 - w_1) \cdot f_{12}(T, li)}{v + w_1 \cdot f_1(T) + (1 - w_1) \cdot f_{12}(T, li)} \right]$$

## ECUACIÓN PARA COMPRESIBILIDADES (POLINOMIO)

$$c_5 \equiv 1$$

$$c_4(T, p, w_1, k, li) \equiv \begin{cases} g_1 \leftarrow \gamma_1(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p, li) \\ g_2 \leftarrow \gamma_2(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p, li) \\ w_1 \leftarrow w_1 \\ w_1 \cdot (g_1 + g_{21}) + (1 - w_1) \cdot (g_2 + g_{12}) - 1 \end{cases}$$

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

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

$$c1(T, p, w1, k, lij) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, lij) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, lij) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k) \\ w1 \leftarrow w1 \\ - \left[ [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12] \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b^2 + b - a) + b^2 \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] + a \cdot b \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12] + w1 \cdot b^2 \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12 - w1 \cdot g21 - (1 - w1) \cdot g2] \right] \end{array} \right.$$

$$c0(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, lij) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, lij) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k) \\ w1 \leftarrow w1 \\ -b \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12] \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b + a) \end{cases}$$

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

$$z_L(T, p, w1, k, lij) \equiv \text{if} \left( \text{Im} \left( \text{polyroots} \left( z(T, p, w1, k, lij) \right)_2 \right) = 0, \text{polyroots} \left( z(T, p, w1, k, lij) \right)_2, \text{polyroots} \left( z(T, p, w1, k, lij) \right)_4 \right)$$

$$z_V(T, p, w1, k, lij) \equiv \text{if} \left( \text{Im} \left( \text{polyroots} \left( z(T, p, w1, k, lij) \right)_4 \right) = 0, \text{polyroots} \left( z(T, p, w1, k, lij) \right)_4, \text{polyroots} \left( z(T, p, w1, k, lij) \right)_2 \right)$$

$$V_L(T, p, w1, k, lij) \equiv z_L(T, p, w1, k, lij) \cdot R \cdot \frac{T}{p}$$

$$\rho_L(T, p, w1, k, lij) \equiv \frac{1}{V_L(T, p, w1, k, lij)}$$

$$V_V(T, p, w1, k, lij) \equiv z_V(T, p, w1, k, lij) \cdot R \cdot \frac{T}{p}$$

$$\rho_V(T, p, w1, k, lij) \equiv \frac{1}{V_V(T, p, w1, k, lij)}$$

## ***FUGACIDAD Y PRESIÓN DE SATURACIÓN***

$$\mu_{srk1}(T, v, w1, k) \equiv \left\{ \begin{array}{l} bm \leftarrow b_m(w1) \\ am \leftarrow a_m(T, w1, k) \\ db \leftarrow b_{1p}(w1) \\ da \leftarrow a_{1p}(T, w1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - am \cdot \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{array} \right.$$

$$\mu_{srk2}(T, v, w1, k) \equiv \left\{ \begin{array}{l} bm \leftarrow b_m(w1) \\ am \leftarrow a_m(T, w1, k) \\ db \leftarrow b_{2p}(w1) \\ da \leftarrow a_{2p}(T, w1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - am \cdot \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{array} \right.$$

$$\mu_{as1}(T, v, w1, lij) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f12(T, lij)}\right] - \frac{w1 \cdot f1(T)}{v + w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f12(T, lij)} - \frac{(1 - w1) \cdot f12(T, lij)}{v + w1 \cdot f12(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)}$$

$$\mu_{as2}(T, v, w1, lij) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + w1 \cdot f21(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)}\right] - \frac{w1 \cdot f21(T, lij)}{v + w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f12(T, lij)} - \frac{(1 - w1) \cdot f2(T)}{v + w1 \cdot f12(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, w1, k, lij) \equiv \left\{ \begin{array}{l} v \leftarrow V_L(T, p, w1, k, lij) \\ \exp(\mu_{srk1}(T, v, w1, k) + \mu_{as1}(T, v, w1, lij) - \ln(z_L(T, p, w1, k, lij))) \end{array} \right.$$

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

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

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

$$K_1(T, p, x1, y1, k, lij) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x1, k, lij)}{\Phi_{1V}(T, p, y1, k, lij)}$$

$$K_2(T, p, x1, y1, k, lij) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x1, k, lij)}{\Phi_{2V}(T, p, y1, k, lij)}$$

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

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

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

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(f1(T, p), p0)$$

$$p_{s2}(T) \equiv \text{root}(f2(T, p), p0)$$

$$p_{s1}(380\text{K}) = \blacksquare \cdot \text{bar}$$

$$p_{s2}(380\text{K}) = \blacksquare \cdot \text{bar}$$

## ***Puntos de burbuja y roció***

### ***Presión de burbuja***

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

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

$$P_b(T, x1, k, lij) := p_{bu}(T, x1, k, lij)_0 \cdot \text{bar}$$

$$P_b(390\text{K}, 0.59, 0, 0) = \blacksquare \cdot \text{bar}$$

$$y_{pb}(T, x1, k, lij) := p_{bu}(T, x1, k, lij)_1$$

$$y_{pb}(390\text{K}, 0.999, 0, 0) = \blacksquare$$

### ***Temperatura de burbuja***

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

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

$$Tb(p, x1, k, lij) := Tbu(p, x1, k, lij)_0 \cdot K$$

$$Tb(1bar, 0.4, 0, 0) = \blacksquare$$

$$yTb(p, x1, k, lij) := Tbu(p, x1, k, lij)_1$$

$$yTb(1bar, 0.99, 0, 0) = \blacksquare$$

### ***Presión de rocío***

$$Fpr(T, p, x1, y1, k, lij) \equiv \frac{y1}{K_1(T, p, x1, y1, k, lij)} + \frac{(1 - y1)}{K_2(T, p, x1, y1, k, lij)} - 1$$



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

$$\text{Pr}(T, y1, k, lij) := \text{pro}(T, y1, k, lij)_0 \cdot \text{bar}$$

$$\text{xpr}(T, y1, k, lij) := \text{pro}(T, y1, k, lij)_1$$

### ***Temperatura de rocío***

$$\text{FTr}(iT, p, x1, y1, k, lij) \equiv \ln \left[ \frac{y1}{K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij\right)} + \frac{(1-y1)}{K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij\right)} \right]$$

$$\begin{array}{l}
\text{Tro}(p, y1, k, lij) := \left| \begin{array}{l}
T \leftarrow 470\text{K} \\
x1 \leftarrow y1 \cdot \frac{p}{p_{s1}(T)} \\
iT \leftarrow \frac{1}{T} \\
\text{while } \left| \ln \left[ \frac{y1}{K_1 \left( \frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)} + \frac{(1-y1)}{K_2 \left( \frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)} \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\
\quad \left| \begin{array}{l}
iT \leftarrow \text{root}(\text{FTr}(iT, p, x1, y1, k, lij), iT) \\
x1 \leftarrow \frac{y1}{K_1 \left( \frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)}
\end{array} \right. \\
\left. \begin{array}{l}
\left( \frac{1}{iT \cdot K} \right) \\
x1
\end{array} \right)
\end{array} \right.
\end{array}$$

$$\text{Tr}(p, y1, k, lij) := \text{Tro}(p, y1, k, lij)_0 \cdot K$$

$$\text{Tr}(0.1\text{bar}, 0.4, 0, 0) = \blacksquare$$

$$\text{xTr}(p, y1, k, lij) := \text{Tro}(p, y1, k, lij)_1$$

$$\text{xTr}(0.1\text{bar}, 0.4, 0, 0) = \blacksquare$$

$$\text{mmHg} \equiv 1.33289473710^{-3} \text{bar}$$

$$\text{KPa} \equiv 100\text{Pa}$$

**DATOS EXPERIMENTALES**

|                                      |            |            |           |                                      |            |            |            |     |
|--------------------------------------|------------|------------|-----------|--------------------------------------|------------|------------|------------|-----|
|                                      | ( 0.1986 ) | ( 0.9562 ) | ( 6.053 ) |                                      | ( 0.1395 ) | ( 0.9105 ) | ( 10.378 ) |     |
|                                      | 0.2419     | 0.9654     | 7.391     |                                      | 0.1638     | 0.9197     | 11.944     |     |
|                                      | 0.2784     | 0.9729     | 8.417     |                                      | 0.1866     | 0.9344     | 13.362     |     |
|                                      | 0.3264     | 0.977      | 9.926     |                                      | 0.1933     | 0.9433     | 14.079     |     |
|                                      | 0.367      | 0.9805     | 11.14     |                                      | 0.2204     | 0.9494     | 15.953     |     |
|                                      | 0.442      | 0.9858     | 13.5      |                                      | 0.2548     | 0.9634     | 17.976     |     |
|                                      | 0.4892     | 0.9875     | 15.017    |                                      | 0.3057     | 0.9678     | 21.518     |     |
|                                      | 0.5385     | 0.9905     | 16.557    | xe <sup>4</sup> <sub>363.15</sub> := | 0.3384     | 0.9724     | 23.943     |     |
|                                      | 0.5873     | 0.9922     | 18.027    |                                      | 0.3786     | 0.9741     | 26.622     |     |
| xe <sup>3</sup> <sub>343.15</sub> := | 0.63       | 0.9933     | 19.513    |                                      | 0.452      | 0.9819     | 31.699     |     |
|                                      | 0.6854     | 0.9952     | 21.201    | ye <sup>3</sup> <sub>343.15</sub> := | 0.4989     | 0.9842     | 34.833     |     |
|                                      | 0.7316     | 0.9964     | 22.753    |                                      | 0.5437     | 0.9868     | 38.16      |     |
|                                      | 0.7682     | 0.9969     | 23.989    | Pe <sup>3</sup> <sub>343.15</sub> := | 0.5855     | 0.9892     | 41.653     |     |
|                                      | 0.8144     | 0.9975     | 25.467    |                                      | 0.6332     | 0.9916     | 44.707     |     |
|                                      | 0.8484     | 0.9984     | 26.438    |                                      | 0.6869     | 0.993      | 48.508     |     |
|                                      | 0.8921     | 0.9989     | 27.923    |                                      | 0.7357     | 0.9945     | 51.948     |     |
|                                      | 0.9349     | 0.9996     | 29.258    |                                      | 0.7765     | 0.9954     | 54.62      |     |
|                                      | 1          | 1          | 31.188    | KPa                                  | 0.8228     | 0.9967     | 57.961     |     |
|                                      |            |            |           |                                      | 0.8491     | 0.9974     | 59.614     |     |
|                                      |            |            |           |                                      | 0.8945     | 0.9984     | 62.778     |     |
|                                      |            |            |           |                                      | 0.9364     | 0.9991     | 66.016     |     |
|                                      |            |            |           |                                      | 1          | 1          | 70.149     | KPa |

|         |       |         |       |
|---------|-------|---------|-------|
| 0       | 0.22  | 0       | 0.77  |
| 0.00327 | 0.28  | 0.00589 | 1.02  |
| 0.00949 | 0.39  | 0.01148 | 1.28  |
| 0.01634 | 0.51  | 0.02172 | 1.72  |
| 0.02723 | 0.71  | 0.03311 | 2.22  |
| 0.04142 | 0.96  | 0.04538 | 2.76  |
| 0.0634  | 1.35  | 0.06678 | 3.7   |
| 0.09276 | 1.87  | 0.09633 | 4.99  |
| 0.13218 | 2.58  | 0.13585 | 6.71  |
| 0.17827 | 3.43  | 0.18162 | 8.76  |
| 0.23101 | 4.42  | 0.2346  | 11.15 |
| 0.28891 | 5.52  | 0.29193 | 13.81 |
| 0.34875 | 6.69  | 0.35156 | 16.6  |
| 0.41455 | 7.99  | 0.41702 | 19.7  |
| 0.47769 | 9.27  | 0.4797  | 22.7  |
| 0.53779 | 10.49 | 0.53926 | 25.58 |
| 0.59256 | 11.61 | 0.59356 | 28.22 |
| 0.64202 | 12.64 | 0.64227 | 30.61 |
| 0.68626 | 13.55 | 0.6868  | 32.75 |
| 0.72541 | 14.37 | 0.72475 | 34.59 |
| 0.75942 | 15.09 | 0.72575 | 34.65 |
| 0.78920 | 15.72 | 0.75803 | 36.16 |
| 0.78979 | 15.81 | 0.78978 | 37.66 |
| 0.82005 | 16.42 | 0.82003 | 39.1  |
| 0.84816 | 16.99 | 0.84811 | 40.40 |
| 0.87391 | 17.5  | 0.87384 | 41.61 |
| 0.89719 | 17.94 | 0.89707 | 42.69 |
| 0.918   | 18.38 | 0.91785 | 43.67 |
| 0.93601 | 18.74 | 0.93584 | 44.5  |
| 0.95154 | 19.04 | 0.95131 | 45.15 |
| 0.96334 | 19.22 | 0.9631  | 45.72 |
| 0.97303 | 19.43 | 0.97277 | 46.2  |

xe<sub>1333.15</sub> :=

Pe<sub>1333.15</sub> :=

KPa xe<sub>2353.15</sub> :=

Pe<sub>2353.15</sub> :=

KPa

$$\text{err}(k) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Pe1}_{333.15})-1} \left( \frac{\text{Pe1}_{333.15_i} - \text{Pb}(333.15\text{K}, \text{xe1}_{333.15_i}, k_0, k_1)}{\text{Pe1}_{333.15_i}} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Pe2}_{353.15})-1} \left( \frac{\text{Pe2}_{353.15_i} - \text{Pb}(353.15\text{K}, \text{xe2}_{353.15_i}, k_0, k_1)}{\text{Pe2}_{353.15_i}} \right)^2$$

$$+ \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Pe3}_{343.15})-1} \left( \frac{\text{Pe3}_{343.15_i} - \text{Pb}(343.15\text{K}, \text{xe3}_{343.15_i}, k_0, k_1)}{\text{Pe3}_{343.15_i}} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Pe4}_{363.15})-1} \left( \frac{\text{Pe4}_{363.15_i} - \text{Pb}(363.15\text{K}, \text{xe4}_{363.15_i}, k_0, k_1)}{\text{Pe4}_{363.15_i}} \right)^2$$

$$k := \begin{pmatrix} -0.02954 \\ 0.03165 \end{pmatrix}$$

$$\text{err}(k) = \blacksquare$$

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

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

$$\text{kk} = \blacksquare$$

### 3. Cálculo de $C_p$ para mezclas glicol-agua

#### Compuesto: DEG-agua

#### 0. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

$$\text{L} \equiv 10^{-3} \text{m}^3$$

## ***1. Constantes, Propiedades Críticas***

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

$$T_{c1} \equiv 744.6 \text{ K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{ K}$$

### ***1.1 Temperatura Reducida***

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

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

## ***2. Ecuación CP2***

### ***2.1 Parámetros de asociación***

$$a_{o1} \equiv 3.017 \text{ Pa} \cdot \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 9.014 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.8996$$

$$\varepsilon_1 \equiv 2825 \text{ K}$$

$$v_1 \equiv 3.350 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_{o2} \equiv (0.3105) \cdot \text{Pa} \cdot \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv (1.519\text{E-}05) \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv (0.9645)$$

$$\varepsilon_2 \equiv (1093)\text{K}$$

$$v_2 \equiv (7.784\text{E-}06) \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

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

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

$$da_2(T) \equiv \frac{-1}{T_{r2}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12}}{T_{c2}} \cdot \left[ 1 + c_{12} \cdot \left( 1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$da_1(T) \equiv \frac{-1}{T_{r1}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11}}{T_{c1}} \cdot \left[ 1 + c_{11} \cdot \left( 1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$d2a_2(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r2}(T)^{1.5}} \cdot \frac{ao_2 \cdot c1_2 \cdot (1 + c1_2)}{T_{c2}^2}$$

$$d2a_1(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r1}(T)^{1.5}} \cdot \frac{ao_1 \cdot c1_1 \cdot (1 + c1_1)}{T_{c1}^2}$$

### 2.3 Reglas de Mezclado

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

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

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

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

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

$$d2a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot d2a_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot d2a_2(T) - \frac{1}{2} \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d2a_2(T) + a_2(T) \cdot d2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

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

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



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

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

$$f_{11}(T) \equiv v_1 \cdot \left( \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left( \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

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

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

$$df_{11}(T) \equiv -v_1 \frac{\varepsilon_1}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$df_{22}(T) \equiv -v_2 \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df_{12}(T, lij) \equiv -v_{12} \frac{\varepsilon_{12}(lij)}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(lij)}{T}\right)$$

$$d^2f_{11}(T) \equiv v_1 \cdot \left( \frac{\varepsilon_1}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$d2f22(T) \equiv v_2 \cdot \left( \frac{\varepsilon_2}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left( \frac{\varepsilon_2}{T} \right)$$

$$d2f12(T, lij) \equiv v_{12} \cdot \left( \frac{\varepsilon_{12}(lij)}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}(lij)}{T^3} \cdot \exp\left( \frac{\varepsilon_{12}(lij)}{T} \right)$$

$$F_1(T, y_1, lij) \equiv y_1 \cdot f11(T) + (1 - y_1) \cdot f12(T, lij)$$

$$F_2(T, y_1, lij) \equiv y_1 \cdot f12(T, lij) + (1 - y_1) \cdot f22(T)$$

$$dF_1(T, y_1, lij) \equiv y_1 \cdot df11(T) + (1 - y_1) \cdot df12(T, lij)$$

$$dF_2(T, y_1, lij) \equiv y_1 \cdot df12(T, lij) + (1 - y_1) \cdot df22(T)$$

$$d2F_1(T, y_1, lij) \equiv y_1 \cdot d2f11(T) + (1 - y_1) \cdot d2f12(T, lij)$$

$$d2F_2(T, y_1, lij) \equiv y_1 \cdot d2f12(T, lij) + (1 - y_1) \cdot d2f22(T)$$

## ***2.4 Parámetros Adimensionales***

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

$$\beta(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{21}(T, p, lij) \equiv \frac{p \cdot f21(T, lij)}{R \cdot T}$$

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

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

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

## ***2.5 Ecuación para presión***

$$pr(T,v,y_1,k,lij) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1)} - \frac{a_m(T,y_1,k)}{v \cdot (v + b_m(y_1))} - y_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_1(T,y_1,lij)}{v \cdot (v + F_1(T,y_1,lij))} - (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_2(T,y_1,lij)}{v \cdot (v + F_2(T,y_1,lij))}$$

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

$$c5 \equiv 1$$

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

$$c3(T, p, x_1, x_2, k, lij) \equiv \left. \begin{array}{l} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, lij) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, lij) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ -\left(x2^2 \cdot g12 + x1^2 \cdot g21 + b^2 + b - a - x1^2 \cdot g11 \cdot g21 - x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 - x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 - x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + x1 \cdot x2 \cdot g22 + x1 \cdot g11 \cdot x2\right) \end{array} \right\}$$

$$c4(T, p, x_1, x_2, k, lij) \equiv \left. \begin{array}{l} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, lij) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, lij) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ -\left(x2b^2 - x1b^2 + ab + b^2 + x1b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x1g11 + x2b^2 \cdot g12 + b \cdot x1g21 + b \cdot x2g22 + b \cdot x1g11 + b \cdot x2g12 - a \cdot x1g21 - a \cdot x2g22 - a \cdot x1g11 - a \cdot x2g12\right) \end{array} \right\}$$

$$\begin{array}{l}
c1(T, p, x_1, x_2, k, lij) \equiv \left\{ \begin{array}{l}
g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\
g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, lij) \\
g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, lij) \\
g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\
b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\
a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\
x1 \leftarrow x_1 \\
x2 \leftarrow x_2 \\
\left( x1 \cdot b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 + x2 \cdot b^2 \cdot g12 + b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + b \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 - a \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 - a \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 \right. \\
\left. - a \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 - a \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x2 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g11 + a \cdot b \cdot x2 \cdot g12 - x1^2 \cdot b^2 \cdot g21 - x1 \cdot b^2 \cdot x2 \cdot g22 - x2 \cdot b^2 \cdot x1 \cdot g11 - x2^2 \cdot b^2 \cdot g12 \right)
\end{array} \right.
\end{array}$$

$$\begin{array}{l}
c0(T, p, x_1, x_2, k, lij) \equiv \left\{ \begin{array}{l}
g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\
g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p, lij) \\
g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p, lij) \\
g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\
b \leftarrow \beta(T, p, x_1) \\
a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\
x1 \leftarrow x_1 \\
x2 \leftarrow x_2 \\
\left( b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 \right)
\end{array} \right.
\end{array}$$

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

$$z_1(T, p, y_1, k, lij) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, lij)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, lij))_2, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, lij))_4)$$

$$z_v(T, p, y_1, k, lij) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, lij)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, lij))_4, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k, lij))_2)$$

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

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

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

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

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

$$\text{dpdt}(T, p, y_1, k, \text{lij}) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k, \text{lij}) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ \text{ap} \leftarrow \text{da}_m(T, y_1, k) \\ f1 \leftarrow F_1(T, y_1, \text{lij}) \\ f2 \leftarrow F_2(T, y_1, \text{lij}) \\ \text{fp1} \leftarrow \text{dF}_1(T, y_1, \text{lij}) \\ \text{fp2} \leftarrow \text{dF}_2(T, y_1, \text{lij}) \\ \frac{R}{(v-b)} + \frac{\text{ap}}{b} \cdot \left( \frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left( \frac{1}{v+f1} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot \text{fp1}}{(v+f1)^2} + (1-y_1) \cdot R \cdot \left( \frac{1}{v+f2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1-y_1) \cdot R \cdot T \cdot \text{fp2}}{(v+f2)^2} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
\text{cvr}(T, p, y_1, k, lij) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k, lij) \\
b \leftarrow b_m(y_1) \\
a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\
ap \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\
a2p \leftarrow d2a_m(T, y_1, k) \\
f1 \leftarrow F_1(T, y_1, lij) \\
f2 \leftarrow F_2(T, y_1, lij) \\
fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1, lij) \\
fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1, lij) \\
f2p1 \leftarrow d2F_1(T, y_1, lij) \\
f2p2 \leftarrow d2F_2(T, y_1, lij) \\
\frac{T \cdot a2p}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp1 \cdot \left[ \frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p1}{fp1}}{v+f1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp1}{(v+f1)^2} \right] + 2 \cdot (1-y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp2 \cdot \left[ \frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p2}{fp2}}{v+f2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp2}{(v+f2)^2} \right]
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

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

$$\text{cpe}(T, p, y_1, k, lij) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k, lij) - y_1 \cdot \text{cpr}(T, p, 1, 0, 0) - (1 - y_1) \cdot \text{cpr}(T, p, 0, 0, 0)$$



## 2.7 Ecuaciones CDATE

$$\text{cpag}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[ 20.9634 - 10.1344 \frac{\text{TK}}{100} + 2.8253 \left( \frac{\text{TK}}{100} \right)^2 - 0.256738 \left( \frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 380 \\ R \cdot \left[ -22.0666 + 23.8366 \frac{\text{TK}}{100} - 6.11445 \left( \frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 0.52745 \left( \frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 590 \\ R \cdot \left[ -40151.8 + 20428.8 \frac{\text{TK}}{100} - 3464.58 \left( \frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 195.921 \left( \frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ otherwise} \end{array} \right.$$

$$\text{cpagid}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-2770.56}{\text{TK}} \\ F2 \leftarrow \frac{-7187.15}{\text{TK}} \\ \left[ 33.295 + 25.47 F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 17.34 F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{array} \right.$$

$$\text{cpoh}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{100K} \\ 5.88415 + 4.37971 \text{TK} - 0.109376 \text{TK}^2 \end{array} \right.$$

## Cp gas idela (J/Kmol\*K)

$$A_g \equiv 8.79 \cdot 10^4$$

$$B_g \equiv 2.713 \cdot 10^5$$

$$C_g \equiv 1.3963 \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$D_g \equiv 1.7035 \cdot 10^5$$

$$E_g \equiv -6.2404 \cdot 10^2 \text{ K}$$

$$c_{pohid}(T) \equiv \frac{\left[ A_g + B_g \left[ \frac{\left( \frac{C_g}{T} \right)}{\sinh \left( \frac{C_g}{T} \right)} \right]^2 + D_g \left[ \frac{\left( \frac{E_g}{T} \right)}{\cosh \left( \frac{E_g}{T} \right)} \right]^2 \right] \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{1000}$$

$$c_{pohid}(340\text{K}) = \bullet \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$c_{pliq}(T, p, y_1, k, lij) \equiv c_{pr}(T, p, y_1, k, lij) + y_1 \cdot c_{pohid}(T) + (1 - y_1) \cdot c_{pagid}(T)$$

$$T_{exp1} \equiv 353.15\text{K}$$

$$T_{exp2} \equiv 343.15\text{K}$$

$$T_{exp3} \equiv 303.15\text{K}$$

$$c_{pexp1} \equiv \begin{pmatrix} 121.7 \\ 161.8 \\ 182.2 \\ 201.2 \\ 238.5 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$x_{exp1} \equiv \begin{pmatrix} 0.2 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.8 \end{pmatrix}$$

$$c_{pexp2} \equiv \begin{pmatrix} 119.3 \\ 158.7 \\ 178.7 \\ 197.3 \\ 233.6 \end{pmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$c_{pexp3} \equiv \begin{pmatrix} 111.8 \\ 148.7 \\ 167.6 \\ 184.5 \\ 217.9 \end{pmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{\text{exp4}} \equiv 333.15\text{K}$$

$$T_{\text{exp5}} \equiv 323.15\text{K}$$

$$T_{\text{exp6}} \equiv 313.15\text{K}$$

$$c_{\text{pexp4}} \equiv \begin{pmatrix} 117.4 \\ 155.9 \\ 175.5 \\ 193.6 \\ 229.1 \end{pmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$c_{\text{pexp5}} \equiv \begin{pmatrix} 115.3 \\ 153.3 \\ 172.6 \\ 190.3 \\ 225 \end{pmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$c_{\text{pexp6}} \equiv \begin{pmatrix} 113.5 \\ 150.7 \\ 169.9 \\ 187.1 \\ 221.2 \end{pmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

## APENDICE G. Datos experimentales, cálculos con la ecuación CTS y errores calculados para encontrar los parámetros de las sustancias puras.

**Para el DEG**

|                        |           |        |       |
|------------------------|-----------|--------|-------|
|                        | $p$       | $\rho$ | $c_p$ |
| # datos                | 213       | 213    | 127   |
| Función Objetivo Error | 1.719E-03 |        |       |

| $T / (K)$ | $p_{sat} / (Pa)$ |      |          | $\rho_{sat} / (mol/m^3)$ |       |          |
|-----------|------------------|------|----------|--------------------------|-------|----------|
|           | calc.            | exp. | error    | calc.                    | exp.  | error    |
| 336       | 16               | 16   | 6.41E-04 | 10036                    | 10240 | 3.96E-04 |
| 337       | 17               | 17   | 5.48E-04 | 10032                    | 10230 | 3.76E-04 |
| 338       | 19               | 18   | 4.64E-04 | 10027                    | 10220 | 3.56E-04 |
| 339       | 20               | 20   | 3.91E-04 | 10023                    | 10210 | 3.37E-04 |
| 340       | 22               | 22   | 3.26E-04 | 10018                    | 10210 | 3.54E-04 |
| 341       | 24               | 24   | 2.69E-04 | 10013                    | 10200 | 3.35E-04 |
| 342       | 26               | 26   | 2.20E-04 | 10009                    | 10190 | 3.17E-04 |
| 343       | 28               | 28   | 1.77E-04 | 10004                    | 10190 | 3.34E-04 |
| 344       | 30               | 30   | 1.40E-04 | 9999                     | 10180 | 3.15E-04 |
| 345       | 33               | 33   | 1.09E-04 | 9995                     | 10170 | 2.98E-04 |
| 346       | 36               | 35   | 8.26E-05 | 9990                     | 10160 | 2.81E-04 |
| 347       | 38               | 38   | 6.07E-05 | 9985                     | 10160 | 2.96E-04 |
| 348       | 41               | 41   | 4.29E-05 | 9980                     | 10150 | 2.79E-04 |
| 349       | 45               | 44   | 2.88E-05 | 9976                     | 10140 | 2.63E-04 |
| 350       | 48               | 48   | 1.79E-05 | 9971                     | 10140 | 2.78E-04 |
| 351       | 52               | 52   | 9.79E-06 | 9966                     | 10130 | 2.62E-04 |
| 352       | 56               | 56   | 4.41E-06 | 9961                     | 10120 | 2.46E-04 |
| 353       | 60               | 60   | 1.23E-06 | 9956                     | 10110 | 2.31E-04 |
| 354       | 65               | 65   | 2.53E-08 | 9952                     | 10110 | 2.46E-04 |
| 355       | 70               | 70   | 5.41E-07 | 9947                     | 10100 | 2.30E-04 |
| 356       | 75               | 75   | 2.55E-06 | 9942                     | 10090 | 2.16E-04 |
| 357       | 81               | 81   | 5.80E-06 | 9937                     | 10090 | 2.30E-04 |
| 358       | 87               | 87   | 1.02E-05 | 9932                     | 10080 | 2.15E-04 |
| 359       | 93               | 93   | 1.54E-05 | 9927                     | 10070 | 2.01E-04 |
| 360       | 100              | 100  | 2.13E-05 | 9922                     | 10060 | 1.88E-04 |
| 361       | 107              | 108  | 2.78E-05 | 9917                     | 10060 | 2.01E-04 |
| 362       | 115              | 115  | 3.48E-05 | 9912                     | 10050 | 1.88E-04 |
| 363       | 123              | 124  | 4.20E-05 | 9907                     | 10040 | 1.75E-04 |
| 364       | 132              | 133  | 4.95E-05 | 9902                     | 10040 | 1.88E-04 |
| 365       | 141              | 142  | 5.70E-05 | 9897                     | 10030 | 1.75E-04 |
| 366       | 151              | 152  | 6.45E-05 | 9892                     | 10020 | 1.62E-04 |

|     |      |      |          |      |       |          |
|-----|------|------|----------|------|-------|----------|
| 367 | 161  | 163  | 7.20E-05 | 9887 | 10010 | 1.50E-04 |
| 368 | 173  | 174  | 7.93E-05 | 9882 | 10010 | 1.63E-04 |
| 369 | 184  | 186  | 8.65E-05 | 9877 | 9998  | 1.46E-04 |
| 370 | 197  | 199  | 9.33E-05 | 9872 | 9991  | 1.42E-04 |
| 371 | 210  | 212  | 1.00E-04 | 9867 | 9984  | 1.37E-04 |
| 372 | 225  | 227  | 1.06E-04 | 9862 | 9976  | 1.31E-04 |
| 373 | 239  | 242  | 1.12E-04 | 9857 | 9969  | 1.27E-04 |
| 374 | 255  | 258  | 1.18E-04 | 9852 | 9962  | 1.23E-04 |
| 375 | 272  | 275  | 1.23E-04 | 9846 | 9954  | 1.17E-04 |
| 376 | 290  | 293  | 1.27E-04 | 9841 | 9947  | 1.13E-04 |
| 377 | 309  | 312  | 1.32E-04 | 9836 | 9939  | 1.08E-04 |
| 378 | 329  | 333  | 1.35E-04 | 9831 | 9932  | 1.04E-04 |
| 379 | 350  | 354  | 1.39E-04 | 9825 | 9925  | 1.01E-04 |
| 380 | 372  | 377  | 1.42E-04 | 9820 | 9917  | 9.53E-05 |
| 381 | 396  | 400  | 1.44E-04 | 9815 | 9910  | 9.21E-05 |
| 382 | 420  | 425  | 1.46E-04 | 9810 | 9902  | 8.71E-05 |
| 383 | 447  | 452  | 1.48E-04 | 9804 | 9895  | 8.41E-05 |
| 384 | 474  | 480  | 1.49E-04 | 9799 | 9887  | 7.94E-05 |
| 385 | 503  | 510  | 1.50E-04 | 9794 | 9880  | 7.66E-05 |
| 386 | 534  | 541  | 1.50E-04 | 9788 | 9872  | 7.21E-05 |
| 387 | 566  | 573  | 1.50E-04 | 9783 | 9865  | 6.95E-05 |
| 388 | 600  | 608  | 1.49E-04 | 9777 | 9857  | 6.53E-05 |
| 389 | 636  | 644  | 1.49E-04 | 9772 | 9850  | 6.29E-05 |
| 390 | 674  | 682  | 1.47E-04 | 9766 | 9842  | 5.90E-05 |
| 391 | 714  | 723  | 1.46E-04 | 9761 | 9835  | 5.67E-05 |
| 392 | 756  | 765  | 1.44E-04 | 9755 | 9827  | 5.31E-05 |
| 393 | 800  | 809  | 1.42E-04 | 9750 | 9820  | 5.10E-05 |
| 394 | 846  | 856  | 1.40E-04 | 9744 | 9812  | 4.75E-05 |
| 395 | 894  | 905  | 1.37E-04 | 9739 | 9804  | 4.43E-05 |
| 396 | 945  | 956  | 1.35E-04 | 9733 | 9797  | 4.24E-05 |
| 397 | 999  | 1010 | 1.23E-04 | 9728 | 9789  | 3.94E-05 |
| 398 | 1055 | 1067 | 1.27E-04 | 9722 | 9782  | 3.77E-05 |
| 399 | 1114 | 1126 | 1.16E-04 | 9716 | 9774  | 3.49E-05 |
| 400 | 1176 | 1189 | 1.26E-04 | 9711 | 9766  | 3.22E-05 |
| 401 | 1240 | 1254 | 1.18E-04 | 9705 | 9759  | 3.07E-05 |
| 402 | 1308 | 1322 | 1.08E-04 | 9699 | 9751  | 2.82E-05 |
| 403 | 1379 | 1394 | 1.11E-04 | 9693 | 9743  | 2.58E-05 |
| 404 | 1454 | 1469 | 1.07E-04 | 9688 | 9736  | 2.46E-05 |
| 405 | 1532 | 1547 | 9.76E-05 | 9682 | 9728  | 2.24E-05 |
| 406 | 1613 | 1629 | 9.31E-05 | 9676 | 9720  | 2.04E-05 |
| 407 | 1699 | 1715 | 9.14E-05 | 9670 | 9713  | 1.93E-05 |
| 408 | 1788 | 1805 | 9.04E-05 | 9664 | 9705  | 1.75E-05 |
| 409 | 1881 | 1899 | 8.86E-05 | 9659 | 9697  | 1.57E-05 |
| 410 | 1979 | 1997 | 8.46E-05 | 9653 | 9689  | 1.40E-05 |
| 411 | 2080 | 2099 | 7.77E-05 | 9647 | 9682  | 1.32E-05 |
| 412 | 2187 | 2206 | 7.51E-05 | 9641 | 9674  | 1.18E-05 |
| 413 | 2298 | 2317 | 6.74E-05 | 9635 | 9666  | 1.04E-05 |
| 414 | 2414 | 2434 | 6.81E-05 | 9629 | 9658  | 9.08E-06 |
| 415 | 2535 | 2555 | 6.19E-05 | 9623 | 9650  | 7.90E-06 |

|     |       |       |          |      |      |          |
|-----|-------|-------|----------|------|------|----------|
| 416 | 2661  | 2682  | 6.07E-05 | 9617 | 9643 | 7.35E-06 |
| 417 | 2793  | 2814  | 5.73E-05 | 9611 | 9635 | 6.31E-06 |
| 418 | 2930  | 2951  | 5.12E-05 | 9605 | 9627 | 5.35E-06 |
| 419 | 3073  | 3094  | 4.67E-05 | 9599 | 9619 | 4.49E-06 |
| 420 | 3222  | 3244  | 4.68E-05 | 9592 | 9611 | 3.71E-06 |
| 421 | 3377  | 3399  | 4.21E-05 | 9586 | 9603 | 3.01E-06 |
| 422 | 3538  | 3561  | 4.00E-05 | 9580 | 9595 | 2.39E-06 |
| 423 | 3707  | 3729  | 3.61E-05 | 9574 | 9587 | 1.84E-06 |
| 424 | 3882  | 3904  | 3.31E-05 | 9568 | 9580 | 1.63E-06 |
| 425 | 4064  | 4086  | 3.02E-05 | 9562 | 9572 | 1.20E-06 |
| 426 | 4253  | 4275  | 2.70E-05 | 9555 | 9564 | 8.38E-07 |
| 427 | 4450  | 4472  | 2.51E-05 | 9549 | 9556 | 5.45E-07 |
| 428 | 4654  | 4676  | 2.19E-05 | 9543 | 9548 | 3.16E-07 |
| 429 | 4867  | 4889  | 2.09E-05 | 9536 | 9540 | 1.52E-07 |
| 430 | 5087  | 5109  | 1.79E-05 | 9530 | 9532 | 4.77E-08 |
| 431 | 5317  | 5338  | 1.60E-05 | 9524 | 9524 | 2.48E-09 |
| 432 | 5555  | 5576  | 1.46E-05 | 9517 | 9516 | 1.35E-08 |
| 433 | 5802  | 5822  | 1.21E-05 | 9511 | 9508 | 7.85E-08 |
| 434 | 6058  | 6078  | 1.08E-05 | 9504 | 9500 | 1.95E-07 |
| 435 | 6324  | 6343  | 9.00E-06 | 9498 | 9492 | 3.61E-07 |
| 436 | 6600  | 6618  | 7.60E-06 | 9491 | 9484 | 5.74E-07 |
| 437 | 6886  | 6903  | 6.30E-06 | 9485 | 9476 | 8.31E-07 |
| 438 | 7182  | 7199  | 5.55E-06 | 9478 | 9467 | 1.37E-06 |
| 439 | 7489  | 7505  | 4.45E-06 | 9471 | 9459 | 1.74E-06 |
| 440 | 7807  | 7822  | 3.52E-06 | 9465 | 9451 | 2.15E-06 |
| 441 | 8137  | 8150  | 2.60E-06 | 9458 | 9443 | 2.59E-06 |
| 442 | 8478  | 8490  | 1.98E-06 | 9452 | 9435 | 3.07E-06 |
| 443 | 8831  | 8841  | 1.21E-06 | 9445 | 9427 | 3.58E-06 |
| 444 | 9197  | 9205  | 7.86E-07 | 9438 | 9419 | 4.12E-06 |
| 445 | 9575  | 9582  | 5.23E-07 | 9431 | 9410 | 5.15E-06 |
| 446 | 9966  | 9971  | 2.21E-07 | 9425 | 9402 | 5.77E-06 |
| 447 | 10371 | 10370 | 7.92E-09 | 9418 | 9394 | 6.41E-06 |
| 448 | 10789 | 10790 | 4.82E-09 | 9411 | 9386 | 7.06E-06 |
| 449 | 11222 | 11220 | 2.18E-08 | 9404 | 9377 | 8.34E-06 |
| 450 | 11669 | 11660 | 5.33E-07 | 9397 | 9369 | 9.06E-06 |
| 451 | 12130 | 12120 | 7.06E-07 | 9390 | 9361 | 9.79E-06 |
| 452 | 12607 | 12600 | 3.14E-07 | 9383 | 9353 | 1.05E-05 |
| 453 | 13100 | 13090 | 5.28E-07 | 9376 | 9344 | 1.20E-05 |
| 454 | 13608 | 13590 | 1.74E-06 | 9369 | 9336 | 1.28E-05 |
| 455 | 14133 | 14110 | 2.60E-06 | 9362 | 9328 | 1.36E-05 |
| 456 | 14674 | 14650 | 2.75E-06 | 9355 | 9319 | 1.52E-05 |
| 457 | 15233 | 15210 | 2.30E-06 | 9348 | 9311 | 1.60E-05 |
| 458 | 15809 | 15780 | 3.48E-06 | 9341 | 9303 | 1.68E-05 |
| 459 | 16404 | 16370 | 4.27E-06 | 9334 | 9294 | 1.86E-05 |
| 460 | 17017 | 16980 | 4.66E-06 | 9327 | 9286 | 1.94E-05 |
| 461 | 17648 | 17600 | 7.56E-06 | 9320 | 9277 | 2.12E-05 |
| 462 | 18299 | 18250 | 7.34E-06 | 9312 | 9269 | 2.20E-05 |
| 463 | 18970 | 18920 | 7.06E-06 | 9305 | 9261 | 2.28E-05 |
| 464 | 19661 | 19600 | 9.79E-06 | 9298 | 9252 | 2.47E-05 |

|     |       |       |          |      |      |          |
|-----|-------|-------|----------|------|------|----------|
| 465 | 20373 | 20310 | 9.65E-06 | 9291 | 9244 | 2.55E-05 |
| 466 | 21106 | 21040 | 9.83E-06 | 9283 | 9235 | 2.74E-05 |
| 467 | 21861 | 21780 | 1.37E-05 | 9276 | 9227 | 2.82E-05 |
| 468 | 22637 | 22550 | 1.49E-05 | 9269 | 9218 | 3.02E-05 |
| 469 | 23436 | 23350 | 1.37E-05 | 9261 | 9210 | 3.09E-05 |
| 470 | 24259 | 24160 | 1.67E-05 | 9254 | 9201 | 3.29E-05 |
| 471 | 25105 | 25000 | 1.75E-05 | 9246 | 9193 | 3.37E-05 |
| 472 | 25974 | 25860 | 1.96E-05 | 9239 | 9184 | 3.57E-05 |
| 473 | 26869 | 26750 | 1.98E-05 | 9231 | 9175 | 3.77E-05 |
| 474 | 27789 | 27660 | 2.16E-05 | 9224 | 9167 | 3.84E-05 |
| 475 | 28734 | 28600 | 2.19E-05 | 9216 | 9158 | 4.04E-05 |
| 476 | 29705 | 29560 | 2.42E-05 | 9209 | 9149 | 4.24E-05 |
| 477 | 30704 | 30550 | 2.52E-05 | 9201 | 9141 | 4.30E-05 |
| 478 | 31729 | 31570 | 2.53E-05 | 9193 | 9132 | 4.51E-05 |
| 479 | 32782 | 32610 | 2.78E-05 | 9186 | 9123 | 4.71E-05 |
| 480 | 33863 | 33680 | 2.97E-05 | 9178 | 9115 | 4.76E-05 |
| 481 | 34974 | 34780 | 3.10E-05 | 9170 | 9106 | 4.96E-05 |
| 482 | 36113 | 35910 | 3.21E-05 | 9162 | 9097 | 5.16E-05 |
| 483 | 37283 | 37070 | 3.31E-05 | 9155 | 9088 | 5.36E-05 |
| 484 | 38484 | 38260 | 3.42E-05 | 9147 | 9080 | 5.40E-05 |
| 485 | 39715 | 39480 | 3.55E-05 | 9139 | 9071 | 5.59E-05 |
| 486 | 40979 | 40730 | 3.72E-05 | 9131 | 9062 | 5.79E-05 |
| 487 | 42274 | 42020 | 3.66E-05 | 9123 | 9053 | 5.98E-05 |
| 488 | 43603 | 43330 | 3.96E-05 | 9115 | 9044 | 6.17E-05 |
| 489 | 44965 | 44680 | 4.07E-05 | 9107 | 9036 | 6.19E-05 |
| 490 | 46361 | 46060 | 4.28E-05 | 9099 | 9027 | 6.37E-05 |
| 491 | 47792 | 47480 | 4.33E-05 | 9091 | 9018 | 6.55E-05 |
| 492 | 49259 | 48930 | 4.52E-05 | 9083 | 9009 | 6.73E-05 |
| 493 | 50762 | 50420 | 4.59E-05 | 9075 | 9000 | 6.91E-05 |
| 494 | 52301 | 51940 | 4.82E-05 | 9067 | 8991 | 7.09E-05 |
| 495 | 53877 | 53500 | 4.97E-05 | 9059 | 8982 | 7.26E-05 |
| 496 | 55492 | 55100 | 5.06E-05 | 9050 | 8973 | 7.43E-05 |
| 497 | 57145 | 56740 | 5.09E-05 | 9042 | 8964 | 7.59E-05 |
| 498 | 58837 | 58410 | 5.35E-05 | 9034 | 8955 | 7.75E-05 |
| 499 | 60570 | 60130 | 5.34E-05 | 9026 | 8946 | 7.91E-05 |
| 500 | 62342 | 61880 | 5.59E-05 | 9017 | 8937 | 8.06E-05 |
| 501 | 64157 | 63680 | 5.60E-05 | 9009 | 8928 | 8.21E-05 |
| 502 | 66013 | 65520 | 5.65E-05 | 9001 | 8919 | 8.35E-05 |
| 503 | 67911 | 67390 | 5.99E-05 | 8992 | 8910 | 8.49E-05 |
| 504 | 69853 | 69320 | 5.92E-05 | 8984 | 8900 | 8.83E-05 |
| 505 | 71839 | 71280 | 6.16E-05 | 8975 | 8891 | 8.96E-05 |
| 506 | 73870 | 73290 | 6.27E-05 | 8967 | 8882 | 9.09E-05 |
| 507 | 75946 | 75340 | 6.47E-05 | 8958 | 8873 | 9.20E-05 |
| 508 | 78068 | 77440 | 6.59E-05 | 8950 | 8864 | 9.32E-05 |
| 509 | 80238 | 79590 | 6.62E-05 | 8941 | 8854 | 9.65E-05 |
| 510 | 82454 | 81780 | 6.80E-05 | 8932 | 8845 | 9.75E-05 |
| 511 | 84719 | 84020 | 6.92E-05 | 8924 | 8836 | 9.84E-05 |
| 512 | 87033 | 86310 | 7.02E-05 | 8915 | 8827 | 9.93E-05 |
| 513 | 89397 | 88650 | 7.09E-05 | 8906 | 8817 | 1.02E-04 |

|     |        |        |          |      |      |          |
|-----|--------|--------|----------|------|------|----------|
| 514 | 91811  | 91030  | 7.36E-05 | 8897 | 8808 | 1.03E-04 |
| 515 | 94276  | 93470  | 7.44E-05 | 8889 | 8799 | 1.04E-04 |
| 516 | 96793  | 95960  | 7.54E-05 | 8880 | 8789 | 1.07E-04 |
| 517 | 99363  | 98500  | 7.68E-05 | 8871 | 8780 | 1.07E-04 |
| 518 | 101987 | 101100 | 7.70E-05 | 8862 | 8770 | 1.10E-04 |
| 519 | 104665 | 103700 | 8.65E-05 | 8853 | 8761 | 1.11E-04 |
| 520 | 107397 | 106400 | 8.79E-05 | 8844 | 8751 | 1.14E-04 |
| 521 | 110186 | 109200 | 8.15E-05 | 8835 | 8742 | 1.14E-04 |
| 522 | 113031 | 112000 | 8.48E-05 | 8826 | 8732 | 1.17E-04 |
| 523 | 115934 | 114900 | 8.09E-05 | 8817 | 8723 | 1.17E-04 |
| 524 | 118894 | 117800 | 8.63E-05 | 8808 | 8713 | 1.19E-04 |
| 525 | 121914 | 120800 | 8.50E-05 | 8799 | 8704 | 1.19E-04 |
| 526 | 124993 | 123800 | 9.29E-05 | 8790 | 8694 | 1.22E-04 |
| 527 | 128133 | 126900 | 9.44E-05 | 8781 | 8685 | 1.21E-04 |
| 528 | 131334 | 130100 | 9.00E-05 | 8771 | 8675 | 1.24E-04 |
| 529 | 134597 | 133300 | 9.47E-05 | 8762 | 8665 | 1.26E-04 |
| 530 | 137924 | 136600 | 9.39E-05 | 8753 | 8655 | 1.28E-04 |
| 531 | 141314 | 140000 | 8.81E-05 | 8744 | 8646 | 1.27E-04 |
| 532 | 144768 | 143400 | 9.11E-05 | 8734 | 8636 | 1.29E-04 |
| 533 | 148288 | 146800 | 1.03E-04 | 8725 | 8626 | 1.31E-04 |
| 534 | 151875 | 150400 | 9.61E-05 | 8715 | 8616 | 1.33E-04 |
| 535 | 155528 | 154000 | 9.84E-05 | 8706 | 8607 | 1.32E-04 |
| 536 | 159249 | 157700 | 9.65E-05 | 8697 | 8597 | 1.34E-04 |
| 537 | 163039 | 161400 | 1.03E-04 | 8687 | 8587 | 1.36E-04 |
| 538 | 166899 | 165200 | 1.06E-04 | 8677 | 8577 | 1.37E-04 |
| 539 | 170829 | 169100 | 1.05E-04 | 8668 | 8567 | 1.39E-04 |
| 540 | 174831 | 173100 | 1.00E-04 | 8658 | 8557 | 1.40E-04 |
| 541 | 178904 | 177100 | 1.04E-04 | 8649 | 8547 | 1.41E-04 |
| 542 | 183051 | 181200 | 1.04E-04 | 8639 | 8537 | 1.42E-04 |
| 543 | 187271 | 185300 | 1.13E-04 | 8629 | 8527 | 1.43E-04 |
| 544 | 191567 | 189600 | 1.08E-04 | 8619 | 8517 | 1.44E-04 |
| 545 | 195938 | 193900 | 1.10E-04 | 8610 | 8507 | 1.45E-04 |
| 546 | 200385 | 198300 | 1.11E-04 | 8600 | 8497 | 1.46E-04 |
| 547 | 204910 | 202700 | 1.19E-04 | 8590 | 8487 | 1.47E-04 |
| 548 | 209513 | 207300 | 1.14E-04 | 8580 | 8477 | 1.47E-04 |

| <i>T</i> / (K) | <i>p</i> <sub>sat</sub> / (Pa) | <i>C</i> <sub>pl</sub> residual / J/mol-K |       |          | <i>C</i> <sub>pid</sub> |
|----------------|--------------------------------|---|-------|----------|-------------------------|
|                |                                | calc.                                     | exp.  | error    | J/mol-K                 |
| 380            | 372                            | 106.7                                     | 116.3 | 6.77E-03 | 161.3                   |
| 381            | 396                            | 107.3                                     | 116.4 | 6.14E-03 | 161.6                   |
| 382            | 420                            | 107.8                                     | 116.5 | 5.55E-03 | 161.9                   |
| 383            | 447                            | 108.4                                     | 116.6 | 4.99E-03 | 162.2                   |
| 384            | 474                            | 108.9                                     | 116.7 | 4.47E-03 | 162.5                   |
| 385            | 503                            | 109.4                                     | 116.8 | 3.98E-03 | 162.8                   |
| 386            | 534                            | 110.0                                     | 116.9 | 3.53E-03 | 163.1                   |
| 387            | 566                            | 110.5                                     | 117.0 | 3.11E-03 | 163.4                   |
| 388            | 600                            | 111.0                                     | 117.0 | 2.63E-03 | 163.8                   |



|     |      |       |       |          |       |
|-----|------|-------|-------|----------|-------|
| 389 | 636  | 111.5 | 117.1 | 2.28E-03 | 164.1 |
| 390 | 674  | 112.0 | 117.2 | 1.96E-03 | 164.4 |
| 391 | 714  | 112.5 | 117.3 | 1.67E-03 | 164.7 |
| 392 | 756  | 113.0 | 117.4 | 1.40E-03 | 165.0 |
| 393 | 800  | 113.5 | 117.5 | 1.16E-03 | 165.3 |
| 394 | 846  | 114.0 | 117.6 | 9.50E-04 | 165.6 |
| 395 | 894  | 114.5 | 117.7 | 7.62E-04 | 165.9 |
| 396 | 945  | 114.9 | 117.8 | 5.98E-04 | 166.2 |
| 397 | 999  | 115.4 | 117.9 | 4.56E-04 | 166.5 |
| 398 | 1055 | 115.8 | 118.0 | 3.36E-04 | 166.8 |
| 399 | 1114 | 116.3 | 118.1 | 2.36E-04 | 167.1 |
| 400 | 1176 | 116.7 | 118.2 | 1.55E-04 | 167.4 |
| 401 | 1240 | 117.2 | 118.3 | 9.24E-05 | 167.7 |
| 402 | 1308 | 117.6 | 118.4 | 4.67E-05 | 168.0 |
| 403 | 1379 | 118.0 | 118.5 | 1.70E-05 | 168.3 |
| 404 | 1454 | 118.4 | 118.7 | 5.43E-06 | 168.5 |
| 405 | 1532 | 118.8 | 118.8 | 5.84E-08 | 168.8 |
| 406 | 1613 | 119.2 | 118.9 | 7.53E-06 | 169.1 |
| 407 | 1699 | 119.6 | 119.0 | 2.68E-05 | 169.4 |
| 408 | 1788 | 120.0 | 119.1 | 5.69E-05 | 169.7 |
| 409 | 1881 | 120.4 | 119.2 | 9.67E-05 | 170.0 |
| 410 | 1979 | 120.7 | 119.3 | 1.45E-04 | 170.3 |
| 411 | 2080 | 121.1 | 119.4 | 2.02E-04 | 170.6 |
| 412 | 2187 | 121.4 | 119.5 | 2.65E-04 | 170.9 |
| 413 | 2298 | 121.8 | 119.6 | 3.34E-04 | 171.2 |
| 414 | 2414 | 122.1 | 119.8 | 3.75E-04 | 171.5 |
| 415 | 2535 | 122.4 | 119.9 | 4.51E-04 | 171.8 |
| 416 | 2661 | 122.8 | 120.0 | 5.30E-04 | 172.1 |
| 417 | 2793 | 123.1 | 120.2 | 5.70E-04 | 172.3 |
| 418 | 2930 | 123.4 | 120.3 | 6.51E-04 | 172.6 |
| 419 | 3073 | 123.7 | 120.4 | 7.33E-04 | 172.9 |
| 420 | 3222 | 123.9 | 120.5 | 8.16E-04 | 173.2 |
| 421 | 3377 | 124.2 | 120.6 | 8.99E-04 | 173.5 |
| 422 | 3538 | 124.5 | 120.7 | 9.81E-04 | 173.8 |
| 423 | 3707 | 124.7 | 120.8 | 1.06E-03 | 174.1 |
| 424 | 3882 | 125.0 | 121.0 | 1.08E-03 | 174.3 |
| 425 | 4064 | 125.2 | 121.1 | 1.16E-03 | 174.6 |
| 426 | 4253 | 125.5 | 121.2 | 1.23E-03 | 174.9 |
| 427 | 4450 | 125.7 | 121.3 | 1.30E-03 | 175.2 |
| 428 | 4654 | 125.9 | 121.4 | 1.37E-03 | 175.5 |
| 429 | 4867 | 126.1 | 121.5 | 1.43E-03 | 175.8 |
| 430 | 5087 | 126.3 | 121.7 | 1.42E-03 | 176.0 |
| 431 | 5317 | 126.5 | 121.8 | 1.47E-03 | 176.3 |
| 432 | 5555 | 126.6 | 121.9 | 1.52E-03 | 176.6 |
| 433 | 5802 | 126.8 | 122.0 | 1.56E-03 | 176.9 |
| 434 | 6058 | 127.0 | 122.1 | 1.60E-03 | 177.2 |
| 435 | 6324 | 127.1 | 122.3 | 1.56E-03 | 177.4 |
| 436 | 6600 | 127.3 | 122.4 | 1.58E-03 | 177.7 |
| 437 | 6886 | 127.4 | 122.5 | 1.60E-03 | 178.0 |

|     |       |       |       |          |       |
|-----|-------|-------|-------|----------|-------|
| 438 | 7182  | 127.5 | 122.6 | 1.62E-03 | 178.3 |
| 439 | 7489  | 127.6 | 122.8 | 1.56E-03 | 178.5 |
| 440 | 7807  | 127.8 | 122.9 | 1.56E-03 | 178.8 |
| 441 | 8137  | 127.9 | 123.0 | 1.56E-03 | 179.1 |
| 442 | 8478  | 127.9 | 123.1 | 1.55E-03 | 179.4 |
| 443 | 8831  | 128.0 | 123.3 | 1.47E-03 | 179.6 |
| 444 | 9197  | 128.1 | 123.4 | 1.45E-03 | 179.9 |
| 445 | 9575  | 128.2 | 123.5 | 1.43E-03 | 180.2 |
| 446 | 9966  | 128.2 | 123.6 | 1.40E-03 | 180.5 |
| 447 | 10371 | 128.3 | 123.8 | 1.31E-03 | 180.7 |
| 448 | 10789 | 128.3 | 123.9 | 1.27E-03 | 181.0 |
| 449 | 11222 | 128.4 | 124.0 | 1.23E-03 | 181.3 |
| 450 | 11669 | 128.4 | 124.1 | 1.19E-03 | 181.6 |
| 451 | 12130 | 128.4 | 124.3 | 1.09E-03 | 181.8 |
| 452 | 12607 | 128.4 | 124.4 | 1.04E-03 | 182.1 |
| 453 | 13100 | 128.4 | 124.5 | 9.85E-04 | 182.4 |
| 454 | 13608 | 128.4 | 124.7 | 8.82E-04 | 182.6 |
| 455 | 14133 | 128.4 | 124.8 | 8.27E-04 | 182.9 |
| 456 | 14674 | 128.4 | 124.9 | 7.72E-04 | 183.2 |
| 457 | 15233 | 128.3 | 125.1 | 6.72E-04 | 183.4 |
| 458 | 15809 | 128.3 | 125.2 | 6.16E-04 | 183.7 |
| 459 | 16404 | 128.3 | 125.3 | 5.60E-04 | 184.0 |
| 460 | 17017 | 128.2 | 125.5 | 4.69E-04 | 184.2 |
| 461 | 17648 | 128.2 | 125.6 | 4.16E-04 | 184.5 |
| 462 | 18299 | 128.1 | 125.7 | 3.64E-04 | 184.8 |
| 463 | 18970 | 128.0 | 125.9 | 2.86E-04 | 185.0 |
| 464 | 19661 | 128.0 | 126.0 | 2.40E-04 | 185.3 |
| 465 | 20373 | 127.9 | 126.1 | 1.97E-04 | 185.6 |
| 466 | 21106 | 127.8 | 126.3 | 1.37E-04 | 185.8 |
| 467 | 21861 | 127.7 | 126.4 | 1.03E-04 | 186.1 |
| 468 | 22637 | 127.6 | 126.5 | 7.33E-05 | 186.4 |
| 469 | 23436 | 127.5 | 126.7 | 3.74E-05 | 186.6 |
| 470 | 24259 | 127.4 | 126.8 | 1.96E-05 | 186.9 |
| 471 | 25105 | 127.2 | 127.0 | 3.62E-06 | 187.1 |
| 472 | 25974 | 127.1 | 127.1 | 1.60E-08 | 187.4 |
| 473 | 26869 | 127.0 | 127.2 | 2.86E-06 | 187.7 |
| 474 | 27789 | 126.8 | 127.4 | 1.88E-05 | 187.9 |
| 475 | 28734 | 126.7 | 127.5 | 3.88E-05 | 188.2 |
| 476 | 29705 | 126.6 | 127.7 | 7.99E-05 | 188.4 |
| 477 | 30704 | 126.4 | 127.8 | 1.19E-04 | 188.7 |
| 478 | 31729 | 126.2 | 127.9 | 1.67E-04 | 189.0 |
| 479 | 32782 | 126.1 | 128.1 | 2.47E-04 | 189.2 |
| 480 | 33863 | 125.9 | 128.2 | 3.17E-04 | 189.5 |
| 481 | 34974 | 125.7 | 128.4 | 4.28E-04 | 189.7 |
| 482 | 36113 | 125.6 | 128.5 | 5.21E-04 | 190.0 |
| 483 | 37283 | 125.4 | 128.6 | 6.25E-04 | 190.3 |
| 484 | 38484 | 125.2 | 128.8 | 7.81E-04 | 190.5 |
| 485 | 39715 | 125.0 | 128.9 | 9.11E-04 | 190.8 |
| 486 | 40979 | 124.8 | 129.1 | 1.10E-03 | 191.0 |

|     |       |       |       |          |       |
|-----|-------|-------|-------|----------|-------|
| 487 | 42274 | 124.6 | 129.2 | 1.26E-03 | 191.3 |
| 488 | 43603 | 124.4 | 129.4 | 1.48E-03 | 191.5 |
| 489 | 44965 | 124.2 | 129.5 | 1.67E-03 | 191.8 |
| 490 | 46361 | 124.0 | 129.7 | 1.93E-03 | 192.0 |
| 491 | 47792 | 123.8 | 129.8 | 2.15E-03 | 192.3 |
| 492 | 49259 | 123.6 | 130.0 | 2.45E-03 | 192.5 |
| 493 | 50762 | 123.3 | 130.1 | 2.69E-03 | 192.8 |
| 494 | 52301 | 123.1 | 130.3 | 3.03E-03 | 193.0 |
| 495 | 53877 | 122.9 | 130.4 | 3.31E-03 | 193.3 |
| 496 | 55492 | 122.7 | 130.5 | 3.60E-03 | 193.6 |
| 497 | 57145 | 122.4 | 130.7 | 4.00E-03 | 193.8 |
| 498 | 58837 | 122.2 | 130.8 | 4.32E-03 | 194.1 |
| 499 | 60570 | 122.0 | 131.0 | 4.76E-03 | 194.3 |
| 500 | 62342 | 121.7 | 131.1 | 5.12E-03 | 194.6 |
| 501 | 64157 | 121.5 | 131.3 | 5.59E-03 | 194.8 |
| 502 | 66013 | 121.2 | 131.4 | 5.99E-03 | 195.1 |
| 503 | 67911 | 121.0 | 131.6 | 6.50E-03 | 195.3 |
| 504 | 69853 | 120.7 | 131.8 | 7.05E-03 | 195.5 |
| 505 | 71839 | 120.5 | 131.9 | 7.49E-03 | 195.8 |
| 506 | 73870 | 120.2 | 132.1 | 8.07E-03 | 196.0 |

**Para el MEG**

|                        |           |        |       |
|------------------------|-----------|--------|-------|
|                        | $p$       | $\rho$ | $c_p$ |
| # datos                | 213       | 213    | 71    |
| Función Objetivo Error | 3.834E-04 |        |       |

| $T / (K)$ | $p_{sat} / (Pa)$ |      |          | $\rho_{sat} / (mol/m^3)$ |       |          |
|-----------|------------------|------|----------|--------------------------|-------|----------|
|           | calc.            | exp. | error    | calc.                    | exp.  | error    |
| 330       | 156              | 149  | 2.41E-03 | 17494                    | 17516 | 1.58E-06 |
| 331       | 168              | 160  | 2.20E-03 | 17483                    | 17504 | 1.44E-06 |
| 332       | 179              | 172  | 2.01E-03 | 17472                    | 17493 | 1.45E-06 |
| 333       | 192              | 184  | 1.84E-03 | 17461                    | 17481 | 1.32E-06 |
| 334       | 205              | 197  | 1.67E-03 | 17450                    | 17469 | 1.20E-06 |
| 335       | 219              | 211  | 1.52E-03 | 17439                    | 17457 | 1.09E-06 |
| 336       | 234              | 226  | 1.37E-03 | 17428                    | 17445 | 9.83E-07 |
| 337       | 250              | 242  | 1.24E-03 | 17417                    | 17433 | 8.87E-07 |
| 338       | 267              | 259  | 1.12E-03 | 17405                    | 17421 | 7.98E-07 |

|     |      |      |          |       |       |          |
|-----|------|------|----------|-------|-------|----------|
| 339 | 285  | 277  | 1.00E-03 | 17394 | 17409 | 7.15E-07 |
| 340 | 304  | 295  | 8.94E-04 | 17383 | 17397 | 6.39E-07 |
| 341 | 324  | 316  | 7.97E-04 | 17372 | 17385 | 5.69E-07 |
| 342 | 346  | 337  | 7.07E-04 | 17361 | 17373 | 5.05E-07 |
| 343 | 368  | 359  | 6.24E-04 | 17349 | 17361 | 4.46E-07 |
| 344 | 392  | 383  | 5.48E-04 | 17338 | 17349 | 3.92E-07 |
| 345 | 418  | 409  | 4.79E-04 | 17327 | 17337 | 3.44E-07 |
| 346 | 444  | 435  | 4.16E-04 | 17316 | 17324 | 2.40E-07 |
| 347 | 473  | 464  | 3.59E-04 | 17304 | 17312 | 2.04E-07 |
| 348 | 503  | 494  | 3.07E-04 | 17293 | 17300 | 1.73E-07 |
| 349 | 534  | 526  | 2.60E-04 | 17281 | 17288 | 1.45E-07 |
| 350 | 567  | 559  | 2.19E-04 | 17270 | 17276 | 1.20E-07 |
| 351 | 603  | 595  | 1.81E-04 | 17259 | 17264 | 9.84E-08 |
| 352 | 640  | 632  | 1.49E-04 | 17247 | 17251 | 5.04E-08 |
| 353 | 679  | 671  | 1.20E-04 | 17236 | 17239 | 3.78E-08 |
| 354 | 720  | 713  | 9.45E-05 | 17224 | 17227 | 2.75E-08 |
| 355 | 763  | 757  | 7.28E-05 | 17213 | 17215 | 1.91E-08 |
| 356 | 809  | 803  | 5.44E-05 | 17201 | 17202 | 2.93E-09 |
| 357 | 857  | 852  | 3.91E-05 | 17189 | 17190 | 8.64E-10 |
| 358 | 908  | 903  | 2.66E-05 | 17178 | 17178 | 3.61E-11 |
| 359 | 962  | 958  | 1.68E-05 | 17166 | 17165 | 5.51E-09 |
| 360 | 1018 | 1015 | 6.98E-06 | 17155 | 17153 | 9.01E-09 |
| 361 | 1077 | 1075 | 2.67E-06 | 17143 | 17141 | 1.30E-08 |
| 362 | 1139 | 1138 | 5.70E-07 | 17131 | 17128 | 3.63E-08 |
| 363 | 1204 | 1204 | 1.05E-08 | 17120 | 17116 | 4.28E-08 |
| 364 | 1273 | 1274 | 1.06E-06 | 17108 | 17103 | 7.87E-08 |
| 365 | 1345 | 1347 | 2.93E-06 | 17096 | 17091 | 8.65E-08 |
| 366 | 1420 | 1424 | 6.78E-06 | 17084 | 17078 | 1.33E-07 |
| 367 | 1500 | 1505 | 1.27E-05 | 17072 | 17066 | 1.41E-07 |
| 368 | 1583 | 1590 | 2.01E-05 | 17061 | 17053 | 1.97E-07 |
| 369 | 1670 | 1679 | 2.75E-05 | 17049 | 17041 | 2.04E-07 |
| 370 | 1762 | 1772 | 3.36E-05 | 17037 | 17028 | 2.67E-07 |
| 371 | 1858 | 1870 | 4.33E-05 | 17025 | 17016 | 2.72E-07 |
| 372 | 1958 | 1973 | 5.59E-05 | 17013 | 17003 | 3.41E-07 |
| 373 | 2064 | 2080 | 6.24E-05 | 17001 | 16991 | 3.43E-07 |
| 374 | 2174 | 2193 | 7.60E-05 | 16989 | 16978 | 4.16E-07 |
| 375 | 2289 | 2311 | 8.77E-05 | 16977 | 16965 | 4.94E-07 |
| 376 | 2410 | 2434 | 9.56E-05 | 16965 | 16953 | 4.90E-07 |
| 377 | 2537 | 2564 | 1.14E-04 | 16953 | 16940 | 5.70E-07 |
| 378 | 2669 | 2699 | 1.24E-04 | 16941 | 16927 | 6.54E-07 |
| 379 | 2807 | 2840 | 1.33E-04 | 16929 | 16915 | 6.42E-07 |
| 380 | 2952 | 2988 | 1.47E-04 | 16916 | 16902 | 7.25E-07 |
| 381 | 3103 | 3143 | 1.63E-04 | 16904 | 16889 | 8.10E-07 |
| 382 | 3261 | 3304 | 1.72E-04 | 16892 | 16876 | 8.97E-07 |
| 383 | 3425 | 3473 | 1.87E-04 | 16880 | 16864 | 8.71E-07 |
| 384 | 3598 | 3649 | 1.98E-04 | 16867 | 16851 | 9.54E-07 |
| 385 | 3777 | 3833 | 2.11E-04 | 16855 | 16838 | 1.04E-06 |
| 386 | 3965 | 4025 | 2.24E-04 | 16843 | 16825 | 1.12E-06 |
| 387 | 4160 | 4226 | 2.41E-04 | 16830 | 16812 | 1.21E-06 |

|     |       |       |          |       |       |          |
|-----|-------|-------|----------|-------|-------|----------|
| 388 | 4364  | 4435  | 2.54E-04 | 16818 | 16799 | 1.29E-06 |
| 389 | 4577  | 4653  | 2.66E-04 | 16806 | 16786 | 1.37E-06 |
| 390 | 4799  | 4880  | 2.77E-04 | 16793 | 16773 | 1.45E-06 |
| 391 | 5030  | 5117  | 2.90E-04 | 16781 | 16761 | 1.39E-06 |
| 392 | 5271  | 5363  | 2.97E-04 | 16768 | 16748 | 1.46E-06 |
| 393 | 5521  | 5620  | 3.08E-04 | 16756 | 16735 | 1.53E-06 |
| 394 | 5782  | 5888  | 3.21E-04 | 16743 | 16722 | 1.60E-06 |
| 395 | 6054  | 6166  | 3.28E-04 | 16731 | 16708 | 1.82E-06 |
| 396 | 6337  | 6456  | 3.39E-04 | 16718 | 16695 | 1.89E-06 |
| 397 | 6632  | 6757  | 3.45E-04 | 16705 | 16682 | 1.95E-06 |
| 398 | 6938  | 7071  | 3.55E-04 | 16693 | 16669 | 2.00E-06 |
| 399 | 7256  | 7397  | 3.62E-04 | 16680 | 16656 | 2.05E-06 |
| 400 | 7587  | 7736  | 3.69E-04 | 16667 | 16643 | 2.10E-06 |
| 401 | 7931  | 8088  | 3.75E-04 | 16654 | 16630 | 2.14E-06 |
| 402 | 8289  | 8454  | 3.81E-04 | 16642 | 16617 | 2.18E-06 |
| 403 | 8661  | 8835  | 3.89E-04 | 16629 | 16603 | 2.39E-06 |
| 404 | 9047  | 9230  | 3.95E-04 | 16616 | 16590 | 2.42E-06 |
| 405 | 9447  | 9640  | 3.99E-04 | 16603 | 16577 | 2.44E-06 |
| 406 | 9863  | 10070 | 4.21E-04 | 16590 | 16564 | 2.46E-06 |
| 407 | 10295 | 10510 | 4.17E-04 | 16577 | 16550 | 2.66E-06 |
| 408 | 10743 | 10970 | 4.26E-04 | 16564 | 16537 | 2.66E-06 |
| 409 | 11208 | 11440 | 4.10E-04 | 16551 | 16524 | 2.66E-06 |
| 410 | 11691 | 11930 | 4.03E-04 | 16538 | 16510 | 2.85E-06 |
| 411 | 12191 | 12440 | 4.02E-04 | 16525 | 16497 | 2.83E-06 |
| 412 | 12709 | 12970 | 4.04E-04 | 16512 | 16483 | 3.01E-06 |
| 413 | 13247 | 13520 | 4.09E-04 | 16498 | 16470 | 2.98E-06 |
| 414 | 13803 | 14090 | 4.14E-04 | 16485 | 16457 | 2.94E-06 |
| 415 | 14380 | 14680 | 4.17E-04 | 16472 | 16443 | 3.11E-06 |
| 416 | 14978 | 15290 | 4.17E-04 | 16459 | 16430 | 3.05E-06 |
| 417 | 15597 | 15920 | 4.12E-04 | 16445 | 16416 | 3.20E-06 |
| 418 | 16238 | 16580 | 4.27E-04 | 16432 | 16403 | 3.13E-06 |
| 419 | 16901 | 17250 | 4.10E-04 | 16419 | 16389 | 3.27E-06 |
| 420 | 17587 | 17950 | 4.09E-04 | 16405 | 16375 | 3.41E-06 |
| 421 | 18297 | 18670 | 3.98E-04 | 16392 | 16362 | 3.31E-06 |
| 422 | 19032 | 19420 | 3.99E-04 | 16378 | 16348 | 3.43E-06 |
| 423 | 19792 | 20200 | 4.08E-04 | 16365 | 16334 | 3.54E-06 |
| 424 | 20578 | 21000 | 4.04E-04 | 16351 | 16321 | 3.41E-06 |
| 425 | 21390 | 21820 | 3.88E-04 | 16338 | 16307 | 3.51E-06 |
| 426 | 22230 | 22680 | 3.94E-04 | 16324 | 16293 | 3.60E-06 |
| 427 | 23097 | 23560 | 3.86E-04 | 16310 | 16279 | 3.68E-06 |
| 428 | 23994 | 24470 | 3.79E-04 | 16296 | 16266 | 3.51E-06 |
| 429 | 24920 | 25410 | 3.72E-04 | 16283 | 16252 | 3.58E-06 |
| 430 | 25876 | 26380 | 3.65E-04 | 16269 | 16238 | 3.63E-06 |
| 431 | 26864 | 27380 | 3.56E-04 | 16255 | 16224 | 3.67E-06 |
| 432 | 27883 | 28420 | 3.57E-04 | 16241 | 16210 | 3.71E-06 |
| 433 | 28935 | 29480 | 3.41E-04 | 16227 | 16196 | 3.73E-06 |
| 434 | 30021 | 30580 | 3.34E-04 | 16213 | 16182 | 3.75E-06 |
| 435 | 31142 | 31720 | 3.33E-04 | 16199 | 16168 | 3.76E-06 |
| 436 | 32297 | 32890 | 3.25E-04 | 16185 | 16154 | 3.75E-06 |

|     |        |        |          |       |       |          |
|-----|--------|--------|----------|-------|-------|----------|
| 437 | 33489  | 34090  | 3.11E-04 | 16171 | 16140 | 3.74E-06 |
| 438 | 34718  | 35340  | 3.09E-04 | 16157 | 16126 | 3.72E-06 |
| 439 | 35986  | 36620  | 3.00E-04 | 16143 | 16112 | 3.68E-06 |
| 440 | 37292  | 37940  | 2.92E-04 | 16129 | 16098 | 3.64E-06 |
| 441 | 38638  | 39300  | 2.84E-04 | 16114 | 16084 | 3.59E-06 |
| 442 | 40025  | 40700  | 2.75E-04 | 16100 | 16070 | 3.53E-06 |
| 443 | 41454  | 42140  | 2.65E-04 | 16086 | 16056 | 3.45E-06 |
| 444 | 42926  | 43620  | 2.53E-04 | 16071 | 16041 | 3.61E-06 |
| 445 | 44442  | 45150  | 2.46E-04 | 16057 | 16027 | 3.51E-06 |
| 446 | 46003  | 46720  | 2.35E-04 | 16043 | 16013 | 3.41E-06 |
| 447 | 47610  | 48340  | 2.28E-04 | 16028 | 15998 | 3.53E-06 |
| 448 | 49264  | 50000  | 2.16E-04 | 16014 | 15984 | 3.41E-06 |
| 449 | 50967  | 51720  | 2.12E-04 | 15999 | 15970 | 3.28E-06 |
| 450 | 52718  | 53480  | 2.03E-04 | 15984 | 15955 | 3.37E-06 |
| 451 | 54520  | 55290  | 1.94E-04 | 15970 | 15941 | 3.21E-06 |
| 452 | 56374  | 57150  | 1.84E-04 | 15955 | 15927 | 3.06E-06 |
| 453 | 58280  | 59060  | 1.74E-04 | 15940 | 15912 | 3.11E-06 |
| 454 | 60240  | 61030  | 1.68E-04 | 15925 | 15898 | 2.93E-06 |
| 455 | 62255  | 63040  | 1.55E-04 | 15910 | 15883 | 2.97E-06 |
| 456 | 64326  | 65120  | 1.49E-04 | 15895 | 15868 | 2.99E-06 |
| 457 | 66455  | 67250  | 1.40E-04 | 15880 | 15854 | 2.78E-06 |
| 458 | 68643  | 69440  | 1.32E-04 | 15865 | 15839 | 2.79E-06 |
| 459 | 70890  | 71690  | 1.25E-04 | 15850 | 15825 | 2.57E-06 |
| 460 | 73199  | 73990  | 1.14E-04 | 15835 | 15810 | 2.55E-06 |
| 461 | 75570  | 76360  | 1.07E-04 | 15820 | 15795 | 2.52E-06 |
| 462 | 78005  | 78790  | 9.94E-05 | 15805 | 15780 | 2.48E-06 |
| 463 | 80505  | 81280  | 9.10E-05 | 15790 | 15766 | 2.24E-06 |
| 464 | 83071  | 83840  | 8.41E-05 | 15774 | 15751 | 2.19E-06 |
| 465 | 85706  | 86470  | 7.81E-05 | 15759 | 15736 | 2.12E-06 |
| 466 | 88409  | 89160  | 7.09E-05 | 15743 | 15721 | 2.05E-06 |
| 467 | 91184  | 91920  | 6.42E-05 | 15728 | 15706 | 1.97E-06 |
| 468 | 94030  | 94750  | 5.78E-05 | 15713 | 15691 | 1.88E-06 |
| 469 | 96949  | 97650  | 5.15E-05 | 15697 | 15676 | 1.78E-06 |
| 470 | 99944  | 100600 | 4.25E-05 | 15681 | 15661 | 1.68E-06 |
| 471 | 103015 | 103700 | 4.36E-05 | 15666 | 15646 | 1.57E-06 |
| 472 | 106164 | 106800 | 3.55E-05 | 15650 | 15631 | 1.46E-06 |
| 473 | 109392 | 110000 | 3.06E-05 | 15634 | 15616 | 1.34E-06 |
| 474 | 112701 | 113300 | 2.80E-05 | 15618 | 15601 | 1.22E-06 |
| 475 | 116092 | 116600 | 1.90E-05 | 15602 | 15586 | 1.10E-06 |
| 476 | 119567 | 120100 | 1.97E-05 | 15586 | 15571 | 9.78E-07 |
| 477 | 123128 | 123600 | 1.46E-05 | 15570 | 15555 | 9.79E-07 |
| 478 | 126776 | 127200 | 1.11E-05 | 15554 | 15540 | 8.50E-07 |
| 479 | 130513 | 130900 | 8.76E-06 | 15538 | 15525 | 7.24E-07 |
| 480 | 134339 | 134600 | 3.75E-06 | 15522 | 15509 | 7.06E-07 |
| 481 | 138258 | 138500 | 3.05E-06 | 15506 | 15494 | 5.79E-07 |
| 482 | 142271 | 142500 | 2.59E-06 | 15489 | 15479 | 4.60E-07 |
| 483 | 146378 | 146500 | 6.89E-07 | 15473 | 15463 | 4.31E-07 |
| 484 | 150583 | 150600 | 1.26E-08 | 15457 | 15448 | 3.20E-07 |
| 485 | 154886 | 154900 | 7.67E-09 | 15440 | 15432 | 2.87E-07 |

|     |        |        |          |       |       |          |
|-----|--------|--------|----------|-------|-------|----------|
| 486 | 159290 | 159200 | 3.21E-07 | 15424 | 15417 | 1.91E-07 |
| 487 | 163796 | 163600 | 1.44E-06 | 15407 | 15401 | 1.59E-07 |
| 488 | 168406 | 168100 | 3.31E-06 | 15390 | 15386 | 8.54E-08 |
| 489 | 173122 | 172800 | 3.46E-06 | 15374 | 15370 | 6.07E-08 |
| 490 | 177945 | 177500 | 6.27E-06 | 15357 | 15354 | 3.85E-08 |
| 491 | 182877 | 182300 | 1.00E-05 | 15340 | 15338 | 2.02E-08 |
| 492 | 187920 | 187300 | 1.10E-05 | 15323 | 15323 | 3.42E-10 |
| 493 | 193077 | 192300 | 1.63E-05 | 15306 | 15307 | 1.95E-09 |
| 494 | 198348 | 197400 | 2.31E-05 | 15289 | 15291 | 1.23E-08 |
| 495 | 203736 | 202700 | 2.61E-05 | 15272 | 15275 | 3.33E-08 |
| 496 | 209243 | 208100 | 3.01E-05 | 15255 | 15259 | 6.66E-08 |
| 497 | 214870 | 213600 | 3.53E-05 | 15238 | 15243 | 1.14E-07 |
| 498 | 220619 | 219200 | 4.19E-05 | 15221 | 15227 | 1.78E-07 |
| 499 | 226493 | 224900 | 5.02E-05 | 15203 | 15211 | 2.62E-07 |
| 500 | 232493 | 230700 | 6.04E-05 | 15186 | 15195 | 3.66E-07 |
| 501 | 238622 | 236700 | 6.59E-05 | 15168 | 15179 | 4.94E-07 |
| 502 | 244881 | 242800 | 7.35E-05 | 15151 | 15163 | 6.49E-07 |
| 503 | 251272 | 249000 | 8.33E-05 | 15133 | 15147 | 8.34E-07 |
| 504 | 257798 | 255300 | 9.58E-05 | 15115 | 15130 | 9.21E-07 |
| 505 | 264460 | 261800 | 1.03E-04 | 15098 | 15114 | 1.16E-06 |
| 506 | 271261 | 268300 | 1.22E-04 | 15080 | 15098 | 1.44E-06 |
| 507 | 278202 | 275100 | 1.27E-04 | 15062 | 15081 | 1.58E-06 |
| 508 | 285286 | 281900 | 1.44E-04 | 15044 | 15065 | 1.93E-06 |
| 509 | 292514 | 288900 | 1.57E-04 | 15026 | 15049 | 2.33E-06 |
| 510 | 299890 | 296000 | 1.73E-04 | 15008 | 15032 | 2.57E-06 |
| 511 | 307414 | 303300 | 1.84E-04 | 14990 | 15016 | 3.06E-06 |
| 512 | 315090 | 310700 | 2.00E-04 | 14971 | 14999 | 3.36E-06 |
| 513 | 322919 | 318200 | 2.20E-04 | 14953 | 14982 | 3.70E-06 |
| 514 | 330903 | 325900 | 2.36E-04 | 14935 | 14966 | 4.35E-06 |
| 515 | 339045 | 333700 | 2.57E-04 | 14916 | 14949 | 4.78E-06 |
| 516 | 347347 | 341700 | 2.73E-04 | 14898 | 14932 | 5.26E-06 |
| 517 | 355812 | 349900 | 2.85E-04 | 14879 | 14915 | 5.78E-06 |
| 518 | 364440 | 358100 | 3.13E-04 | 14860 | 14899 | 6.69E-06 |
| 519 | 373236 | 366600 | 3.28E-04 | 14842 | 14882 | 7.34E-06 |
| 520 | 382200 | 375200 | 3.48E-04 | 14823 | 14865 | 8.05E-06 |
| 521 | 391335 | 383900 | 3.75E-04 | 14804 | 14848 | 8.82E-06 |
| 522 | 400644 | 392800 | 3.99E-04 | 14785 | 14831 | 9.66E-06 |
| 523 | 410129 | 401900 | 4.19E-04 | 14766 | 14814 | 1.06E-05 |
| 524 | 419792 | 411100 | 4.47E-04 | 14747 | 14797 | 1.16E-05 |
| 525 | 429635 | 420500 | 4.72E-04 | 14727 | 14779 | 1.22E-05 |
| 526 | 439662 | 430100 | 4.94E-04 | 14708 | 14762 | 1.33E-05 |
| 527 | 449873 | 439900 | 5.14E-04 | 14689 | 14745 | 1.46E-05 |
| 528 | 460272 | 449800 | 5.42E-04 | 14669 | 14727 | 1.54E-05 |
| 529 | 470861 | 459800 | 5.79E-04 | 14650 | 14710 | 1.68E-05 |
| 530 | 481643 | 470100 | 6.03E-04 | 14630 | 14693 | 1.84E-05 |
| 531 | 492619 | 480500 | 6.36E-04 | 14610 | 14675 | 1.95E-05 |
| 532 | 503793 | 491200 | 6.57E-04 | 14590 | 14658 | 2.13E-05 |
| 533 | 515167 | 502000 | 6.88E-04 | 14571 | 14640 | 2.25E-05 |
| 534 | 526742 | 512900 | 7.28E-04 | 14551 | 14622 | 2.39E-05 |

|     |        |        |          |       |       |          |
|-----|--------|--------|----------|-------|-------|----------|
| 535 | 538523 | 524100 | 7.57E-04 | 14530 | 14605 | 2.61E-05 |
| 536 | 550510 | 535500 | 7.86E-04 | 14510 | 14587 | 2.77E-05 |
| 537 | 562707 | 547000 | 8.25E-04 | 14490 | 14569 | 2.94E-05 |
| 538 | 575116 | 558700 | 8.63E-04 | 14470 | 14551 | 3.12E-05 |
| 539 | 587740 | 570700 | 8.92E-04 | 14449 | 14533 | 3.32E-05 |
| 540 | 600582 | 582800 | 9.31E-04 | 14429 | 14516 | 3.62E-05 |

| <i>T</i> / (K) | <i>p</i> <sub>sat</sub> / (Pa) | <i>C</i> <sub>pl</sub> residual / (J/mol·K) |      |          | <i>C</i> <sub>pid</sub> |
|----------------|--------------------------------|---|------|----------|-------------------------|
|                |                                | calc.                                       | exp. | error    | J/mol·K                 |
| 330            | 156                            | 41.7  | 41.1 | 2.01E-04 | 82.9                    |
| 331            | 168                            | 41.7  | 41.3 | 1.13E-04 | 83.1                    |
| 332            | 179                            | 41.8  | 41.4 | 9.17E-05 | 83.3                    |
| 333            | 192                            | 41.9  | 41.6 | 6.94E-05 | 83.4                    |
| 334            | 205                            | 42.0  | 41.7 | 5.43E-05 | 83.6                    |
| 335            | 219                            | 42.1  | 41.8 | 4.17E-05 | 83.8                    |
| 336            | 234                            | 42.2  | 42.0 | 3.13E-05 | 83.9                    |
| 337            | 250                            | 42.3  | 42.1 | 2.06E-05 | 84.1                    |
| 338            | 267                            | 42.4  | 42.2 | 1.41E-05 | 84.3                    |
| 339            | 285                            | 42.5  | 42.5 | 4.51E-07 | 84.4                    |
| 340            | 304                            | 42.6  | 42.6 | 9.76E-12 | 84.6                    |
| 341            | 324                            | 42.7  | 42.7 | 7.53E-07 | 84.8                    |
| 342            | 346                            | 42.8  | 42.9 | 2.11E-06 | 84.9                    |
| 343            | 368                            | 42.9  | 43.0 | 3.99E-06 | 85.1                    |
| 344            | 392                            | 43.0  | 43.1 | 6.24E-06 | 85.3                    |
| 345            | 418                            | 43.1  | 43.3 | 8.73E-06 | 85.4                    |
| 346            | 444                            | 43.2  | 43.4 | 1.30E-05 | 85.6                    |
| 347            | 473                            | 43.4  | 43.5 | 1.58E-05 | 85.8                    |
| 348            | 503                            | 43.5  | 43.7 | 1.86E-05 | 85.9                    |
| 349            | 534                            | 43.6  | 43.9 | 4.72E-05 | 86.1                    |
| 350            | 567                            | 43.7  | 44.0 | 5.06E-05 | 86.3                    |
| 351            | 603                            | 43.8  | 44.2 | 5.68E-05 | 86.4                    |
| 352            | 640                            | 43.9  | 44.3 | 5.93E-05 | 86.6                    |
| 353            | 679                            | 44.1  | 44.4 | 6.13E-05 | 86.8                    |
| 354            | 720                            | 44.2  | 44.6 | 6.27E-05 | 87.0                    |
| 355            | 763                            | 44.3  | 44.7 | 6.34E-05 | 87.1                    |
| 356            | 809                            | 44.5  | 44.8 | 6.72E-05 | 87.3                    |
| 357            | 857                            | 44.6  | 45.0 | 6.67E-05 | 87.5                    |
| 358            | 908                            | 44.7  | 45.1 | 6.57E-05 | 87.6                    |
| 359            | 962                            | 44.8  | 45.2 | 6.40E-05 | 87.8                    |
| 360            | 1018                           | 45.0  | 45.4 | 6.54E-05 | 88.0                    |
| 361            | 1077                           | 45.1  | 45.5 | 6.26E-05 | 88.1                    |
| 362            | 1139                           | 45.3  | 45.6 | 5.93E-05 | 88.3                    |
| 363            | 1204                           | 45.4  | 45.7 | 5.56E-05 | 88.5                    |
| 364            | 1273                           | 45.5  | 45.9 | 5.47E-05 | 88.6                    |
| 365            | 1345                           | 45.7  | 46.0 | 5.02E-05 | 88.8                    |
| 366            | 1420                           | 45.8  | 46.1 | 4.54E-05 | 89.0                    |
| 367            | 1500                           | 46.0  | 46.3 | 4.04E-05 | 89.1                    |



|     |      |      |      |          |      |
|-----|------|------|------|----------|------|
| 368 | 1583 | 46.1 | 46.4 | 3.80E-05 | 89.3 |
| 369 | 1670 | 46.3 | 46.5 | 3.27E-05 | 89.5 |
| 370 | 1762 | 46.4 | 46.7 | 2.75E-05 | 89.6 |
| 371 | 1858 | 46.6 | 46.8 | 2.44E-05 | 89.8 |
| 372 | 1958 | 46.7 | 46.9 | 1.94E-05 | 90.0 |
| 373 | 2064 | 46.9 | 47.1 | 1.47E-05 | 90.1 |
| 374 | 2174 | 47.0 | 47.2 | 1.18E-05 | 90.3 |
| 375 | 2289 | 47.2 | 47.3 | 7.90E-06 | 90.5 |
| 376 | 2410 | 47.4 | 47.5 | 4.62E-06 | 90.6 |
| 377 | 2537 | 47.5 | 47.6 | 2.78E-06 | 90.8 |
| 378 | 2669 | 47.7 | 47.7 | 9.01E-07 | 91.0 |
| 379 | 2807 | 47.9 | 47.9 | 4.07E-08 | 91.1 |
| 380 | 2952 | 48.0 | 48.0 | 1.33E-07 | 91.3 |
| 381 | 3103 | 48.2 | 48.1 | 1.36E-06 | 91.5 |
| 382 | 3261 | 48.4 | 48.3 | 3.21E-06 | 91.6 |
| 383 | 3425 | 48.5 | 48.4 | 7.01E-06 | 91.8 |
| 384 | 3598 | 48.7 | 48.6 | 1.10E-05 | 92.0 |
| 385 | 3777 | 48.9 | 48.7 | 1.79E-05 | 92.1 |
| 386 | 3965 | 49.1 | 48.8 | 2.46E-05 | 92.3 |
| 387 | 4160 | 49.2 | 49.0 | 3.51E-05 | 92.5 |
| 388 | 4364 | 49.4 | 49.1 | 4.49E-05 | 92.6 |
| 389 | 4577 | 49.6 | 49.2 | 5.94E-05 | 92.8 |
| 390 | 4799 | 49.8 | 49.4 | 7.29E-05 | 92.9 |
| 391 | 5030 | 50.0 | 49.5 | 9.20E-05 | 93.1 |
| 392 | 5271 | 50.1 | 49.5 | 1.56E-04 | 93.3 |
| 393 | 5521 | 50.3 | 49.7 | 1.80E-04 | 93.4 |
| 394 | 5782 | 50.5 | 49.8 | 2.11E-04 | 93.6 |
| 395 | 6054 | 50.7 | 49.9 | 2.39E-04 | 93.8 |
| 396 | 6337 | 50.9 | 50.1 | 2.76E-04 | 93.9 |
| 397 | 6632 | 51.1 | 50.2 | 3.10E-04 | 94.1 |
| 398 | 6938 | 51.3 | 50.4 | 3.46E-04 | 94.3 |
| 399 | 7256 | 51.5 | 50.5 | 3.85E-04 | 94.4 |
| 400 | 7587 | 51.7 | 50.6 | 4.36E-04 | 94.6 |

**Para el TEG**

|                  |          |        |           |
|------------------|----------|--------|-----------|
|                  | $p$      | $\rho$ | $C_p$     |
| # datos          | 213      | 213    | 127       |
| Función<br>Error | Objetivo |        | 4.484E-03 |

| T / K | $p_{sat}$ / (Pa) |      |          | $\rho_{sat}$ / (mol/m <sup>3</sup> ) |      |          |
|-------|------------------|------|----------|--------------------------------------|------|----------|
|       | calc.            | exp. | error    | calc.                                | exp. | error    |
| 336   | 2                | 2    | 1.02E-03 | 7155                                 | 7277 | 2.80E-04 |
| 337   | 2                | 2    | 9.88E-04 | 7152                                 | 7272 | 2.72E-04 |
| 338   | 2                | 3    | 9.50E-04 | 7151                                 | 7268 | 2.61E-04 |
| 339   | 3                | 3    | 9.20E-04 | 7147                                 | 7263 | 2.53E-04 |
| 340   | 3                | 3    | 9.04E-04 | 7144                                 | 7258 | 2.47E-04 |
| 341   | 3                | 3    | 8.69E-04 | 7141                                 | 7253 | 2.38E-04 |
| 342   | 4                | 4    | 8.39E-04 | 7138                                 | 7248 | 2.30E-04 |
| 343   | 4                | 4    | 8.01E-04 | 7135                                 | 7243 | 2.21E-04 |
| 344   | 4                | 4    | 7.69E-04 | 7132                                 | 7239 | 2.18E-04 |
| 345   | 5                | 5    | 7.28E-04 | 7129                                 | 7234 | 2.10E-04 |
| 346   | 5                | 5    | 6.98E-04 | 7126                                 | 7229 | 2.01E-04 |
| 347   | 5                | 6    | 6.63E-04 | 7124                                 | 7224 | 1.93E-04 |
| 348   | 6                | 6    | 6.28E-04 | 7120                                 | 7219 | 1.86E-04 |
| 349   | 7                | 7    | 5.95E-04 | 7117                                 | 7214 | 1.79E-04 |
| 350   | 7                | 7    | 5.56E-04 | 7114                                 | 7209 | 1.72E-04 |
| 351   | 8                | 8    | 5.25E-04 | 7112                                 | 7205 | 1.68E-04 |
| 352   | 8                | 9    | 4.88E-04 | 7109                                 | 7200 | 1.61E-04 |
| 353   | 9                | 9    | 4.54E-04 | 7105                                 | 7195 | 1.55E-04 |
| 354   | 10               | 10   | 4.22E-04 | 7103                                 | 7190 | 1.48E-04 |
| 355   | 11               | 11   | 3.90E-04 | 7099                                 | 7185 | 1.42E-04 |
| 356   | 12               | 12   | 3.60E-04 | 7096                                 | 7180 | 1.36E-04 |
| 357   | 13               | 13   | 3.31E-04 | 7093                                 | 7175 | 1.29E-04 |
| 358   | 14               | 14   | 3.00E-04 | 7090                                 | 7170 | 1.24E-04 |
| 359   | 15               | 15   | 2.72E-04 | 7087                                 | 7165 | 1.18E-04 |
| 360   | 16               | 16   | 2.45E-04 | 7084                                 | 7160 | 1.12E-04 |
| 361   | 17               | 18   | 2.20E-04 | 7081                                 | 7155 | 1.07E-04 |
| 362   | 19               | 19   | 1.96E-04 | 7078                                 | 7150 | 1.02E-04 |
| 363   | 20               | 21   | 1.72E-04 | 7075                                 | 7146 | 9.93E-05 |
| 364   | 22               | 22   | 1.51E-04 | 7072                                 | 7141 | 9.43E-05 |
| 365   | 24               | 24   | 1.30E-04 | 7069                                 | 7136 | 8.95E-05 |
| 366   | 26               | 26   | 1.11E-04 | 7065                                 | 7131 | 8.48E-05 |
| 367   | 28               | 28   | 9.33E-05 | 7062                                 | 7126 | 8.02E-05 |
| 368   | 30               | 30   | 7.78E-05 | 7059                                 | 7121 | 7.58E-05 |
| 369   | 32               | 32   | 6.30E-05 | 7056                                 | 7116 | 7.15E-05 |
| 370   | 35               | 35   | 5.01E-05 | 7053                                 | 7111 | 6.75E-05 |
| 371   | 37               | 37   | 3.89E-05 | 7049                                 | 7106 | 6.35E-05 |
| 372   | 40               | 40   | 2.90E-05 | 7046                                 | 7101 | 5.97E-05 |

|     |     |     |          |      |      |          |
|-----|-----|-----|----------|------|------|----------|
| 373 | 43  | 43  | 2.04E-05 | 7043 | 7096 | 5.60E-05 |
| 374 | 46  | 46  | 1.35E-05 | 7040 | 7091 | 5.25E-05 |
| 375 | 50  | 50  | 8.03E-06 | 7036 | 7086 | 4.90E-05 |
| 376 | 53  | 53  | 4.02E-06 | 7033 | 7081 | 4.58E-05 |
| 377 | 57  | 57  | 1.38E-06 | 7030 | 7076 | 4.26E-05 |
| 378 | 61  | 61  | 1.35E-07 | 7026 | 7071 | 3.96E-05 |
| 379 | 66  | 65  | 2.04E-07 | 7023 | 7066 | 3.67E-05 |
| 380 | 70  | 70  | 1.57E-06 | 7020 | 7060 | 3.24E-05 |
| 381 | 75  | 75  | 4.19E-06 | 7016 | 7055 | 2.98E-05 |
| 382 | 80  | 80  | 8.03E-06 | 7013 | 7050 | 2.73E-05 |
| 383 | 86  | 86  | 1.31E-05 | 7010 | 7045 | 2.50E-05 |
| 384 | 92  | 92  | 1.92E-05 | 7006 | 7040 | 2.28E-05 |
| 385 | 98  | 98  | 2.63E-05 | 7003 | 7035 | 2.07E-05 |
| 386 | 105 | 104 | 3.45E-05 | 7000 | 7030 | 1.87E-05 |
| 387 | 112 | 111 | 4.37E-05 | 6996 | 7025 | 1.69E-05 |
| 388 | 120 | 119 | 5.37E-05 | 6993 | 7020 | 1.51E-05 |
| 389 | 128 | 127 | 6.45E-05 | 6989 | 7015 | 1.35E-05 |
| 390 | 136 | 135 | 7.61E-05 | 6986 | 7010 | 1.19E-05 |
| 391 | 145 | 144 | 8.84E-05 | 6982 | 7005 | 1.05E-05 |
| 392 | 154 | 153 | 1.01E-04 | 6979 | 6999 | 8.30E-06 |
| 393 | 164 | 163 | 1.15E-04 | 6975 | 6994 | 7.13E-06 |
| 394 | 175 | 173 | 1.29E-04 | 6972 | 6989 | 6.05E-06 |
| 395 | 186 | 184 | 1.44E-04 | 6968 | 6984 | 5.07E-06 |
| 396 | 198 | 195 | 1.59E-04 | 6965 | 6979 | 4.18E-06 |
| 397 | 210 | 208 | 1.74E-04 | 6961 | 6974 | 3.38E-06 |
| 398 | 224 | 220 | 1.89E-04 | 6958 | 6968 | 2.23E-06 |
| 399 | 237 | 234 | 2.05E-04 | 6954 | 6963 | 1.66E-06 |
| 400 | 252 | 248 | 2.21E-04 | 6950 | 6958 | 1.19E-06 |
| 401 | 267 | 263 | 2.37E-04 | 6947 | 6953 | 7.95E-07 |
| 402 | 284 | 279 | 2.53E-04 | 6943 | 6948 | 4.83E-07 |
| 403 | 301 | 296 | 2.69E-04 | 6940 | 6943 | 2.50E-07 |
| 404 | 319 | 313 | 2.85E-04 | 6936 | 6937 | 2.64E-08 |
| 405 | 338 | 332 | 3.00E-04 | 6932 | 6932 | 8.46E-10 |
| 406 | 358 | 351 | 3.16E-04 | 6929 | 6927 | 4.79E-08 |
| 407 | 379 | 372 | 3.31E-04 | 6925 | 6922 | 1.66E-07 |
| 408 | 401 | 393 | 3.46E-04 | 6921 | 6916 | 5.45E-07 |
| 409 | 424 | 416 | 3.61E-04 | 6917 | 6911 | 8.51E-07 |
| 410 | 448 | 439 | 3.75E-04 | 6914 | 6906 | 1.22E-06 |
| 411 | 474 | 464 | 3.89E-04 | 6910 | 6901 | 1.66E-06 |
| 412 | 500 | 490 | 4.02E-04 | 6906 | 6895 | 2.60E-06 |
| 413 | 528 | 518 | 4.15E-04 | 6902 | 6890 | 3.20E-06 |
| 414 | 558 | 546 | 4.28E-04 | 6899 | 6885 | 3.86E-06 |
| 415 | 589 | 577 | 4.40E-04 | 6895 | 6880 | 4.57E-06 |
| 416 | 621 | 608 | 4.51E-04 | 6891 | 6874 | 6.03E-06 |
| 417 | 655 | 641 | 4.62E-04 | 6887 | 6869 | 6.90E-06 |
| 418 | 690 | 676 | 4.72E-04 | 6883 | 6864 | 7.81E-06 |
| 419 | 728 | 712 | 4.81E-04 | 6879 | 6858 | 9.66E-06 |
| 420 | 766 | 750 | 4.90E-04 | 6875 | 6853 | 1.07E-05 |
| 421 | 807 | 789 | 4.98E-04 | 6872 | 6848 | 1.18E-05 |

|     |      |      |          |      |      |          |
|-----|------|------|----------|------|------|----------|
| 422 | 850  | 831  | 5.05E-04 | 6868 | 6842 | 1.40E-05 |
| 423 | 894  | 874  | 5.12E-04 | 6864 | 6837 | 1.52E-05 |
| 424 | 940  | 920  | 5.17E-04 | 6860 | 6832 | 1.65E-05 |
| 425 | 989  | 967  | 5.23E-04 | 6856 | 6826 | 1.90E-05 |
| 426 | 1040 | 1016 | 5.41E-04 | 6852 | 6821 | 2.04E-05 |
| 427 | 1093 | 1068 | 5.27E-04 | 6848 | 6816 | 2.18E-05 |
| 428 | 1148 | 1122 | 5.25E-04 | 6844 | 6810 | 2.46E-05 |
| 429 | 1205 | 1178 | 5.36E-04 | 6840 | 6805 | 2.61E-05 |
| 430 | 1265 | 1237 | 5.25E-04 | 6836 | 6799 | 2.92E-05 |
| 431 | 1328 | 1298 | 5.32E-04 | 6832 | 6794 | 3.08E-05 |
| 432 | 1393 | 1362 | 5.25E-04 | 6828 | 6789 | 3.24E-05 |
| 433 | 1461 | 1428 | 5.40E-04 | 6824 | 6783 | 3.58E-05 |
| 434 | 1532 | 1497 | 5.47E-04 | 6819 | 6778 | 3.75E-05 |
| 435 | 1606 | 1570 | 5.19E-04 | 6815 | 6772 | 4.10E-05 |
| 436 | 1683 | 1645 | 5.20E-04 | 6811 | 6767 | 4.28E-05 |
| 437 | 1762 | 1723 | 5.23E-04 | 6807 | 6761 | 4.65E-05 |
| 438 | 1846 | 1804 | 5.29E-04 | 6803 | 6756 | 4.83E-05 |
| 439 | 1932 | 1889 | 5.17E-04 | 6799 | 6751 | 5.01E-05 |
| 440 | 2022 | 1977 | 5.14E-04 | 6795 | 6745 | 5.41E-05 |
| 441 | 2115 | 2069 | 4.99E-04 | 6790 | 6740 | 5.60E-05 |
| 442 | 2212 | 2164 | 4.98E-04 | 6786 | 6734 | 6.01E-05 |
| 443 | 2313 | 2263 | 4.90E-04 | 6782 | 6729 | 6.20E-05 |
| 444 | 2418 | 2366 | 4.80E-04 | 6778 | 6723 | 6.63E-05 |
| 445 | 2527 | 2473 | 4.69E-04 | 6774 | 6718 | 6.83E-05 |
| 446 | 2639 | 2584 | 4.60E-04 | 6769 | 6712 | 7.27E-05 |
| 447 | 2757 | 2699 | 4.54E-04 | 6765 | 6707 | 7.47E-05 |
| 448 | 2878 | 2818 | 4.53E-04 | 6761 | 6701 | 7.93E-05 |
| 449 | 3004 | 2942 | 4.44E-04 | 6756 | 6695 | 8.40E-05 |
| 450 | 3135 | 3071 | 4.29E-04 | 6752 | 6690 | 8.59E-05 |
| 451 | 3270 | 3205 | 4.11E-04 | 6748 | 6684 | 9.07E-05 |
| 452 | 3410 | 3343 | 4.05E-04 | 6743 | 6679 | 9.27E-05 |
| 453 | 3556 | 3486 | 3.99E-04 | 6739 | 6673 | 9.77E-05 |
| 454 | 3706 | 3635 | 3.84E-04 | 6735 | 6668 | 9.96E-05 |
| 455 | 3862 | 3789 | 3.72E-04 | 6730 | 6662 | 1.05E-04 |
| 456 | 4023 | 3949 | 3.56E-04 | 6726 | 6656 | 1.10E-04 |
| 457 | 4190 | 4114 | 3.46E-04 | 6721 | 6651 | 1.12E-04 |
| 458 | 4363 | 4285 | 3.34E-04 | 6717 | 6645 | 1.17E-04 |
| 459 | 4542 | 4462 | 3.22E-04 | 6712 | 6640 | 1.19E-04 |
| 460 | 4727 | 4645 | 3.11E-04 | 6708 | 6634 | 1.24E-04 |
| 461 | 4918 | 4835 | 2.95E-04 | 6703 | 6628 | 1.30E-04 |
| 462 | 5116 | 5031 | 2.83E-04 | 6699 | 6623 | 1.31E-04 |
| 463 | 5320 | 5234 | 2.69E-04 | 6694 | 6617 | 1.37E-04 |
| 464 | 5531 | 5443 | 2.60E-04 | 6690 | 6611 | 1.42E-04 |
| 465 | 5749 | 5660 | 2.46E-04 | 6685 | 6606 | 1.44E-04 |
| 466 | 5974 | 5884 | 2.33E-04 | 6681 | 6600 | 1.50E-04 |
| 467 | 6206 | 6115 | 2.22E-04 | 6676 | 6594 | 1.55E-04 |
| 468 | 6446 | 6354 | 2.10E-04 | 6672 | 6588 | 1.61E-04 |
| 469 | 6694 | 6601 | 1.97E-04 | 6667 | 6583 | 1.63E-04 |
| 470 | 6949 | 6856 | 1.84E-04 | 6662 | 6577 | 1.68E-04 |

|     |       |       |          |      |      |          |
|-----|-------|-------|----------|------|------|----------|
| 471 | 7212  | 7119  | 1.72E-04 | 6658 | 6571 | 1.74E-04 |
| 472 | 7484  | 7390  | 1.62E-04 | 6653 | 6565 | 1.80E-04 |
| 473 | 7764  | 7670  | 1.51E-04 | 6648 | 6560 | 1.82E-04 |
| 474 | 8053  | 7959  | 1.40E-04 | 6644 | 6554 | 1.87E-04 |
| 475 | 8351  | 8257  | 1.29E-04 | 6639 | 6548 | 1.93E-04 |
| 476 | 8658  | 8564  | 1.19E-04 | 6634 | 6542 | 1.99E-04 |
| 477 | 8974  | 8881  | 1.09E-04 | 6630 | 6537 | 2.01E-04 |
| 478 | 9299  | 9207  | 1.00E-04 | 6625 | 6531 | 2.06E-04 |
| 479 | 9634  | 9544  | 8.96E-05 | 6620 | 6525 | 2.12E-04 |
| 480 | 9979  | 9890  | 8.18E-05 | 6615 | 6519 | 2.18E-04 |
| 481 | 10335 | 10250 | 6.84E-05 | 6611 | 6513 | 2.24E-04 |
| 482 | 10700 | 10620 | 5.73E-05 | 6606 | 6507 | 2.30E-04 |
| 483 | 11077 | 10990 | 6.22E-05 | 6601 | 6502 | 2.31E-04 |
| 484 | 11464 | 11380 | 5.42E-05 | 6596 | 6496 | 2.37E-04 |
| 485 | 11862 | 11780 | 4.84E-05 | 6591 | 6490 | 2.43E-04 |
| 486 | 12271 | 12200 | 3.43E-05 | 6586 | 6484 | 2.49E-04 |
| 487 | 12693 | 12620 | 3.30E-05 | 6581 | 6478 | 2.55E-04 |
| 488 | 13125 | 13060 | 2.50E-05 | 6577 | 6472 | 2.61E-04 |
| 489 | 13570 | 13510 | 1.99E-05 | 6572 | 6466 | 2.67E-04 |
| 490 | 14027 | 13970 | 1.69E-05 | 6567 | 6460 | 2.73E-04 |
| 491 | 14497 | 14450 | 1.06E-05 | 6562 | 6454 | 2.79E-04 |
| 492 | 14980 | 14930 | 1.11E-05 | 6557 | 6448 | 2.85E-04 |
| 493 | 15475 | 15440 | 5.21E-06 | 6552 | 6442 | 2.91E-04 |
| 494 | 15984 | 15950 | 4.59E-06 | 6547 | 6436 | 2.97E-04 |
| 495 | 16507 | 16480 | 2.62E-06 | 6542 | 6430 | 3.03E-04 |
| 496 | 17043 | 17030 | 5.90E-07 | 6537 | 6424 | 3.09E-04 |
| 497 | 17594 | 17590 | 4.23E-08 | 6532 | 6418 | 3.15E-04 |
| 498 | 18159 | 18160 | 6.19E-09 | 6527 | 6412 | 3.21E-04 |
| 499 | 18738 | 18750 | 3.95E-07 | 6522 | 6406 | 3.26E-04 |
| 500 | 19333 | 19350 | 7.85E-07 | 6517 | 6400 | 3.32E-04 |
| 501 | 19943 | 19970 | 1.86E-06 | 6512 | 6394 | 3.38E-04 |
| 502 | 20568 | 20610 | 4.11E-06 | 6506 | 6388 | 3.44E-04 |
| 503 | 21210 | 21260 | 5.64E-06 | 6501 | 6382 | 3.50E-04 |
| 504 | 21867 | 21940 | 1.11E-05 | 6496 | 6376 | 3.55E-04 |
| 505 | 22541 | 22620 | 1.22E-05 | 6491 | 6370 | 3.61E-04 |
| 506 | 23231 | 23330 | 1.78E-05 | 6486 | 6364 | 3.67E-04 |
| 507 | 23939 | 24050 | 2.12E-05 | 6481 | 6358 | 3.72E-04 |
| 508 | 24664 | 24790 | 2.57E-05 | 6475 | 6352 | 3.78E-04 |
| 509 | 25407 | 25550 | 3.13E-05 | 6470 | 6345 | 3.90E-04 |
| 510 | 26168 | 26330 | 3.80E-05 | 6465 | 6339 | 3.95E-04 |
| 511 | 26947 | 27130 | 4.57E-05 | 6460 | 6333 | 4.01E-04 |
| 512 | 27744 | 27950 | 5.42E-05 | 6455 | 6327 | 4.06E-04 |
| 513 | 28561 | 28780 | 5.80E-05 | 6449 | 6321 | 4.12E-04 |
| 514 | 29397 | 29640 | 6.73E-05 | 6444 | 6314 | 4.24E-04 |
| 515 | 30252 | 30520 | 7.70E-05 | 6439 | 6308 | 4.29E-04 |
| 516 | 31128 | 31420 | 8.66E-05 | 6433 | 6302 | 4.34E-04 |
| 517 | 32023 | 32340 | 9.59E-05 | 6428 | 6296 | 4.39E-04 |
| 518 | 32940 | 33280 | 1.05E-04 | 6423 | 6290 | 4.45E-04 |
| 519 | 33877 | 34240 | 1.12E-04 | 6417 | 6283 | 4.56E-04 |

|     |       |       |          |      |      |          |
|-----|-------|-------|----------|------|------|----------|
| 520 | 34836 | 35230 | 1.25E-04 | 6412 | 6277 | 4.62E-04 |
| 521 | 35816 | 36240 | 1.37E-04 | 6406 | 6271 | 4.66E-04 |
| 522 | 36818 | 37270 | 1.47E-04 | 6401 | 6264 | 4.78E-04 |
| 523 | 37843 | 38330 | 1.62E-04 | 6396 | 6258 | 4.83E-04 |
| 524 | 38890 | 39410 | 1.74E-04 | 6390 | 6252 | 4.88E-04 |
| 525 | 39960 | 40510 | 1.84E-04 | 6385 | 6245 | 5.00E-04 |
| 526 | 41054 | 41640 | 1.98E-04 | 6379 | 6239 | 5.05E-04 |
| 527 | 42172 | 42790 | 2.09E-04 | 6374 | 6233 | 5.09E-04 |
| 528 | 43314 | 43970 | 2.23E-04 | 6368 | 6226 | 5.21E-04 |
| 529 | 44480 | 45180 | 2.40E-04 | 6363 | 6220 | 5.26E-04 |
| 530 | 45672 | 46410 | 2.53E-04 | 6357 | 6213 | 5.38E-04 |
| 531 | 46889 | 47670 | 2.69E-04 | 6351 | 6207 | 5.42E-04 |
| 532 | 48131 | 48960 | 2.87E-04 | 6346 | 6201 | 5.46E-04 |
| 533 | 49400 | 50270 | 3.00E-04 | 6340 | 6194 | 5.58E-04 |
| 534 | 50695 | 51610 | 3.15E-04 | 6335 | 6188 | 5.62E-04 |
| 535 | 52016 | 52980 | 3.31E-04 | 6329 | 6181 | 5.74E-04 |
| 536 | 53366 | 54380 | 3.48E-04 | 6323 | 6175 | 5.77E-04 |
| 537 | 54743 | 55810 | 3.66E-04 | 6318 | 6168 | 5.89E-04 |
| 538 | 56147 | 57270 | 3.84E-04 | 6312 | 6162 | 5.93E-04 |
| 539 | 57581 | 58760 | 4.03E-04 | 6306 | 6155 | 6.04E-04 |
| 540 | 59043 | 60280 | 4.21E-04 | 6301 | 6149 | 6.08E-04 |
| 541 | 60535 | 61830 | 4.39E-04 | 6295 | 6142 | 6.19E-04 |
| 542 | 62056 | 63410 | 4.56E-04 | 6289 | 6135 | 6.31E-04 |
| 543 | 63608 | 65030 | 4.78E-04 | 6283 | 6129 | 6.34E-04 |
| 544 | 65190 | 66670 | 4.93E-04 | 6278 | 6122 | 6.45E-04 |
| 545 | 66802 | 68350 | 5.13E-04 | 6272 | 6116 | 6.48E-04 |
| 546 | 68447 | 70070 | 5.37E-04 | 6266 | 6109 | 6.60E-04 |
| 547 | 70123 | 71810 | 5.52E-04 | 6260 | 6102 | 6.71E-04 |
| 548 | 71831 | 73590 | 5.71E-04 | 6254 | 6096 | 6.73E-04 |