



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ACOPLAMIENTO DE LA ECUACIÓN DE ESTADO PENG-ROBINSON CON EL MODELO  
DE DOS ESTADOS. APLICACIÓN A ALCOHOLES Y AGUA PUROS Y AL EQUILIBRIO  
LÍQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS ALCOHOL-ALCANO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**CARLOS ILHUILCAMINA GARCÍA GALICIA**



**MEXICO D.F. 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:**            **PROFESOR:** JOSE JORGE NUÑEZ ALBA  
**VOCAL:**                **PROFESOR:** EMMA GONZALEZ CHIMEO  
**SECRETARIO:**        **PROFESOR:** MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA  
**1er SUPLENTE:**       **PROFESOR:** HUMBERTO HINOJOSA GOMEZ  
**2do SUPLENTE:**      **PROFESOR:** JOSE ABRAHAM ORTINEZ ALVAREZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

*UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B,  
CUBÍCULO B-106*

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA** \_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

**CARLOS ILHUILCAMINA GARCÍA GALICIA** \_\_\_\_\_

# CONTENIDO

---

<b>DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>DELIMITACIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>DEFINICIÓN DE OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>ESTUDIO DE ECUACIONES DE ESTADO.....</b>	<b>3</b>
<b>UTILIDAD DE LAS ECUACIONES DE ESTADO EN LA INDUSTRIA.....</b>	<b>4</b>
<b>PUNTES DE HIDRÓGENO.....</b>	<b>5</b>
<b>I.-CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.....</b>	<b>6</b>
<b>I.I.-DESARROLLO DE ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS PARA COMPONENTES PUROS.....</b>	<b>8</b>
<b>I.II.- ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR MEDIANTE UNA ECUACIÓN DE ESTADO.....</b>	<b>9</b>
<b>I.III.- COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y EL EQUILIBRIO MATERIAL.....</b>	<b>12</b>
<b>II.-EL MODELO TSAM.....</b>	<b>15</b>
<b>II.I.- ACOPLAMIENTO DEL MODELO TSAM A LA ECUACIÓN DE ESTADO PR.....</b>	<b>17</b>
<b>II.II.-SIGNIFICADO DE LOS PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS-PR.....</b>	<b>19</b>
<b>III.-MODELADO TERMODINÁMICO: EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DE COMPUESTOS PUROS NO IDEALES (ALCOHOLES) MEDIANTE LA ECUACIÓN CTS-PR.....</b>	<b>20</b>
<b>III.I.-FUGACIDAD PARA EL EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR CON LA ECUACIÓN CTS-PR.....</b>	<b>22</b>
<b>III.II.-CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS AJUSTABLES PARA COMPUESTOS PUROS EN LA ECUACIÓN CTS-PR.....</b>	<b>24</b>

<b>IV.-APLICACIÓN DE LA ECUACION CTS-PR PARA MEZCLAS ALCOHOL- ALCANO: EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR.....</b>	<b>25</b>
<b>IV.I.-COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA: ALCOHOL- ALCANO EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR.....</b>	<b>28</b>
<b>V.-FUNCIONES PARA LA SOLUCIÓN DE PUNTOS DE BURBUJA Y ROCÍO.....</b>	<b>33</b>
<b>VI.-RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>	<b>36</b>
<b>VI.I. DIAGRAMA P-V PARA UN COMPUESTO PURO CON LA ECUACIÓN CTS-PR.....</b>	<b>36</b>
<b>VI.II. PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS-PR.....</b>	<b>37</b>
<b>VI.III. PRESIÓN DE SATURACIÓN Y DENSIDAD DE LÍQUIDO SATURADO DE AGUA Y ALCOHOLES.....</b>	<b>39</b>
<b>VI.IV. EQUILIBRIO L-V DE MEZCLAS BINARIAS (1) ALCOHOL-(2) ALCANO.....</b>	<b>42</b>
<b>VII.-CONCLUSIONES.....</b>	<b>47</b>
<b>VIII.-RECOMENDACIONES.....</b>	<b>49</b>
<b>IX.-LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>52</b>
<b>X.-APÉNDICE.....</b>	<b>54</b>
<b>X.I. APÉNDICE A.....</b>	<b>54</b>
<b>X.II. APÉNDICE B.....</b>	<b>54</b>
<b>X.III. APÉNDICE C.....</b>	<b>70</b>
<b>X.IV. APÉNDICE D.....</b>	<b>141</b>
<b>X.V. APÉNDICE E.....</b>	<b>143</b>
<b>X.VI. APÉNDICE F.....</b>	<b>146</b>

## RESUMEN.

---

*En la industria química a menudo se encuentran compuestos o mezclas de sustancias que no muestran un comportamiento ideal. Así, resulta de gran utilidad la aplicación de modelos que puedan describir adecuadamente el comportamiento termodinámico de estos sistemas. Dichos modelos deben permitir el cálculo de propiedades que ayuden a un mejor diseño, control y optimización de un proceso de interés.*

*Un ejemplo de éste tipo de compuestos que muestran un comportamiento no ideal son los alcoholes debido a las interacciones específicas que se presentan entre sus moléculas. A este tipo de interacciones se les conoce como puente de hidrógeno, y esto se debe principalmente a que el grupo hidroxilo  $-OH$  es muy polar y, lo que es más importante, es capaz de establecer puentes de hidrógeno con sus moléculas compañeras o con otras moléculas que presenten grupos similares, lo que vuelve complejo el modelado de sus propiedades termodinámicas para el cálculo, por ejemplo, del equilibrio líquido-vapor.*

*Otro ejemplo de sistemas altamente no ideales son las mezclas alcohol-alcano. Estos sistemas presentan la formación de azeótropos como consecuencia de estas no idealidades.*

*Por ésta y otras razones es que surge la necesidad de establecer un modelo matemático que permita un modelado de éste tipo de sistemas.*

*Sin embargo, no se debe dejar a un lado el hecho de establecer para estos modelos la mayor simplicidad posible, es decir, se debe cumplir con el compromiso de desarrollar un modelo que permita describir el comportamiento termodinámico de éste tipo de sistemas, estableciendo que los cálculos relacionados sean lo más sencillos posible y, muchas veces, que las soluciones sean resueltas analíticamente.*

*Para la obtención de un modelo que cumpla con los requerimientos ya establecidos, se puede apoyar en la aplicación de modelos y teorías ya existentes al respecto y, por medio de ellas, proponer una modificación y/o desarrollar uno nuevo que cumpla con las exigencias mencionadas.*

### **Delimitación**

*El alcance de la presente tesis radica en la obtención de un nuevo modelo, en este caso, una nueva ecuación de estado, que describa el comportamiento termodinámico en sistemas no ideales en el sentido de la ley de Raoult, el cual sea aplicable a los siguientes sistemas:*

- *alcoholes y agua puros*
- *Mezclas: Alcohol-Alcano*

### **Definición de objetivos:**

- *Estudiar a fondo y entender el significado físico de los parámetros de la ecuación Peng-Robinson y del modelo de Asociación de dos Estados (TSAM).*
- *Establecer una ecuación de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas en sistemas (puros y mezclas) mediante el acoplamiento del modelo TSAM a la ecuación de estado PR.*
- *Generar una comparación de los resultados obtenidos mediante la ecuación de estado propuesta y datos experimentales.*
- *Generar los diagramas termodinámicos que permitan observar el modelado de las propiedades del equilibrio líquido-vapor para los sistemas mencionados anteriormente.*



## INTRODUCCIÓN:

---

### **Estudio de Ecuaciones de Estado.**

*En termodinámica se entiende por ecuación de estado, al modelo matemático que describe el comportamiento de un sistema en equilibrio termodinámico mediante la relación que guardan las variables presión, volumen, temperatura y composición de un determinado sistema.*

*En principio se pueden establecer ecuaciones de estado en torno a la relación que guardan otro tipo de variables de estado entre sí, pero dado que la presión, composición y temperatura pueden ser medidos directamente, los datos requeridos para evaluar las constantes presentes en estas ecuaciones pueden ser obtenidos de una regresión experimental.*

*Dicho lo anterior se establece de forma general que la mayoría de las ecuaciones de estado adopta la forma:*

$$f(P, V, T, x) = 0$$

*Debido a que la naturaleza de cada mezcla es diferente, se puede decir que no existe una ecuación de estado que describa la relación que guardan las variables P-V-T-x para todos los sistemas, esto pese a que algunas ecuaciones incluyen diversos parámetros característicos para cada tipo de sustancias que surgen de correlaciones generalmente empíricas y otras tantas experimentales.*

*Sin embargo, cuanto mayor sea el número de sistemas que una ecuación de estado pueda representar, mayor serán las aplicaciones y utilidad que ésta ecuación tendrá en las actividades de ingeniería relacionadas a la industria, ya que, por ejemplo, cierto tipo de ecuaciones de estado son utilizadas para describir únicamente sistemas “con interacciones débiles” entre sus componentes, mientras que otras están diseñadas únicamente para poder modelar sistemas químicamente muy interactuantes (como el caso de mezclas de compuestos polares o sistemas con electrolitos).*

### ***Utilidad de las ecuaciones de estado en la industria***

*La utilidad de las ecuaciones de estado es muy amplia, pero de manera particular desde hace tiempo su principal uso consiste en que mediante la aplicación de principios termodinámicos a éstas, se pueden calcular diversas propiedades utilizadas como base para la operación, diseño y control de diferentes equipos industriales empleados en muchos procesos químicos.*

*Ejemplo de esto radica en el diseño de equipos de proceso, los cuales requieren datos termodinámicos de los sistemas que son procesados en ellos. Dichos datos pueden ser generados por la correcta aplicación de ecuaciones de estado.*

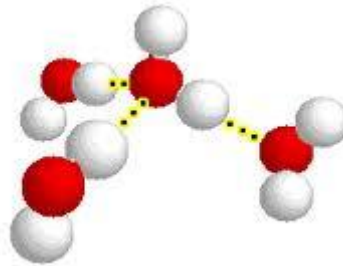
*Así pues, por ejemplo, en un proceso determinado, la entalpía y la entropía de corrientes pueden ser calculadas mediante una ecuación de estado con el objetivo de determinar la carga térmica de un intercambiador de calor, de un rehervidor, la potencia de compresores, expansores y bombas. O simplemente para sistemas en estado estático, el cálculo del volumen del recipiente en que será contenido el sistema a ciertas condiciones T-P puede ser de gran interés.*

*Los cálculos anteriores pueden ser realizados mediante una ecuación de estado, estableciendo las respectivas condiciones de presión, temperatura y composición (en caso de mezclas) de la corriente o sistema en estudio.*

*Por otra parte, la destilación, absorción y otros procesos de separación requieren muchas veces de la utilización de datos de equilibrio líquido-vapor que, cuando no se dispone de datos experimentales a las condiciones de proceso, el uso de un modelo que pueda representar correctamente estos equilibrios resulta muy importante para el diseño de los equipos utilizados en estos procesos. Uno de los objetivos de este trabajo es presentar el desarrollo de una ecuación de estado para sistemas que presenten asociaciones por puentes de hidrógeno.*

### **Puentes de hidrógeno.**

Un enlace por puente de hidrógeno es resultado la fuerza atractiva entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo.



Estos enlaces pueden ocurrir entre moléculas diferentes, como en el caso de mezclas n-alcohol-agua (asociaciones cruzadas), o entre moléculas de la misma especie (auto asociación), como en el caso de alcoholes puros [4], como se muestra en la figura 1.

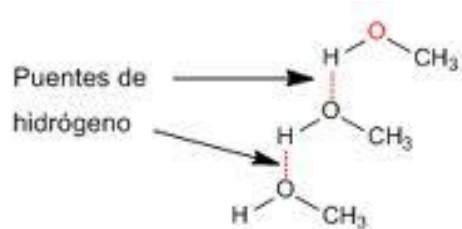


Figura 1. Formación de puentes de hidrogeno en el Metanol.

Precisamente este tipo de interacciones son las que complican el modelado y cálculo de las propiedades termodinámicas en los sistemas, particularmente con ecuaciones de estado. Las interacciones fuertes (interacciones específicas) entre moléculas contribuyen significativamente a la presión y el volumen total del sistema, muy particularmente en los equilibrios y en los cambios de fase. La idea en este trabajo es intentar incorporar este efecto a una ecuación de estado convencional.

## I.-CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO

---

Antes de presentar la ecuación de estado con que se trabajará, es adecuado presentar las bases termodinámicas del presente trabajo. Como se ha mencionado antes, la adecuada descripción del comportamiento P-V-T-x de los sistemas deben ser la prioridad que una ecuación de estado debe de proveer, en amplios intervalos de presión y temperatura.

Como parte de las ecuaciones de estado más usadas en cálculos de ingeniería, se encuentran las ecuaciones cúbicas respecto al volumen. La primera ecuación de este tipo fue propuesta en 1873 por el físico alemán Johannes Diderik van der Waals que, a pesar de no producir resultados cuantitativos sobresalientes, representa cualitativamente el comportamiento real de los compuestos en fase líquida y vapor:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad [1]$$

Donde  $a$  y  $b$  son valores característicos de cada compuesto en particular; el parámetro  $b$  es incluido para tener en cuenta el tamaño finito de las moléculas y es llamado co-volumen molecular. El término  $a/v^2$  es una corrección que fue incluida para considerar las fuerzas intermoleculares. Estas dos constantes se determinan para que la ecuación se adapte a los datos experimentales. Otra forma de evaluarlos, propuesta por el mismo van der Waals, es la determinación a partir de la condición de inflexión en el punto crítico:

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

Resolviendo así pues simultáneamente la ecuación de van der Waals y las condiciones anteriores en  $T=T_c$ ,  $P=P_c$ , se obtiene:

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} \quad [3] \quad b = \frac{1 RT_c}{8 P_c} \quad [4] \quad V_c = \frac{3 RT_c}{8 P_c} \quad [5]$$

Una vez conocidos estos valores, se puede entonces trazar el comportamiento P-V a diferentes temperaturas, tal como se muestra en la figura. 1.1 [1]:

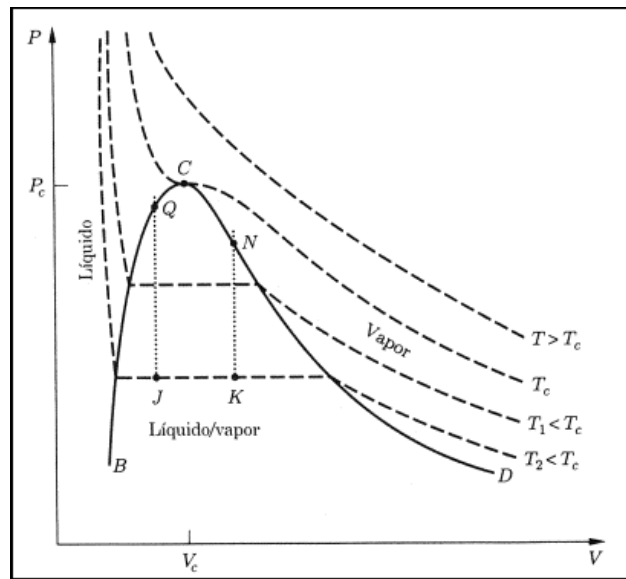


Figura 1.1 – Diagrama P-V de una sustancia pura a diferentes Temperaturas

Se nota que la curva horizontal punteada representa los estados de líquido y vapor en equilibrio. En la isoterma  $T > T_c$  la presión se torna decreciente en un intervalo de volumen creciente. Por otro lado observamos como la isoterma en  $T_c$  contiene el punto de inflexión horizontal en C (que caracteriza un punto crítico). Finalmente en  $T < T_c$  la presión disminuye en la región líquida hasta cruzar la línea de líquido saturado, para después permanecer constante hasta cruzar la línea de vapor saturado y llegar a la fase del vapor. El comportamiento que muestra la ecuación de van der Waals para esta isoterma, en la región de dos fases, es la presencia de un mínimo y un máximo, con dos regiones metaestables (decrecientes) y una inestable (creciente). Pero como se mencionó, las isotermas experimentales (estables) no exhiben este comportamiento de la región líquida a la de vapor.

## I.I.-DESARROLLO DE ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS PARA COMPONENTES PUROS.

El desarrollo de nuevas ecuaciones de estado cúbicas en el volumen han tomado como base a la ecuación de van der Waals. Se han sugerido modificaciones a sus parámetros ajustables y característicos de cada sistema, pero la esencia de ser una ecuación que provee 3 raíces para el volumen a una temperatura dada, se ha conservado.

Ejemplo de una de tantas modificaciones fue desarrollada por Peng-Robinson[2] (ecuación PR) en 1976:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b)(v + \sigma b)} \quad [6]$$

Donde  $\epsilon = 1 - \sqrt{2}$  y  $\sigma = 1 + \sqrt{2}$  son las constantes características de esta ecuación, es decir:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 - 2vb - b^2} \quad [7]$$

De la ecuación anterior se puede observar la adición de la dependencia del parámetro  $a$  con la temperatura, a diferencia de la ecuación de van der Waals. Soave propuso una correlación general para  $a(T)$ , basadas en el principio de estados correspondientes:

$$a(T) = a_0 \alpha(T) \quad [8]$$

De la misma manera se aplican las condiciones de inflexión en el punto crítico, para obtener los parámetros:

$$a_0 = 0.45724 \frac{(R T_c)^2}{P_c} \quad [9]$$

$$b = 0.077796 \frac{R T_c}{P_c} \quad [10]$$

Soave también propuso que la función  $\alpha(T)$  que cuantifica la variación de  $a$  con la temperatura adopta una forma dependiente del factor acéntrico ( $\omega$ ) de Pitzer, como se muestra a continuación;

$$\alpha(T) = [1 + c_1 (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad [11]$$

Donde

$$c_1 = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2$$

En este trabajo la ecuación de PR será empleada para describir las interacciones no específicas, es decir, las que no son producidas por puentes de hidrógeno.

## *I.II.- ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR MEDIANTE UNA ECUACIÓN DE ESTADO.*

---

Con el entendimiento del alcance que puede ofrecer una ecuación de estado respecto al comportamiento físico de un sistema sometido a diversas condiciones de temperatura y presión, y del significado de los parámetros de la ecuación de estado, característicos de cada sistema, podemos entonces mediante una ecuación de estado modelar distintos sistemas en el equilibrio líquido-vapor.

Así entonces, identificando el fenómeno de transporte involucrado, identificamos que se puede establecer un equilibrio entre sus fases, de acuerdo al potencial o fuerza motriz que lo promueve:

- *El equilibrio mecánico o de movimiento:*

*El cual se alcanza cuando las presiones ( $P$ ) en cada fase se igualan, y por tanto el transporte de trabajo es nulo:*

$$P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = \dots = P^\pi \quad [12]$$

- *El equilibrio térmico:*

*En el cual la fuerza motriz que impulsa el transporte de energía ( $T$ ) se iguala entre las fases:*

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots = T^\pi \quad [13]$$

- *El equilibrio material o Equilibrio de masa:*

*En el cual el potencial químico entre las fases para una especie  $i$  se iguala:*

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta = \hat{\mu}_i^\gamma = \dots = \hat{\mu}_i^\pi \quad [14]$$

*Es importante mencionar que el equilibrio material (ecuación 14) puede describirse de igual forma en términos de fugacidades según lo propuesto por Lewis[5]. Así, este equilibrio en términos de fugacidades se escribe de la siguiente forma:*

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^\gamma = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad [15]$$

*Es decir, la fugacidad de cualquier especie  $i$  presente en una mezcla es igual en cada una de las fases que se encuentran en equilibrio.*

*Cuando el sistema en estudio alcanza el equilibrio, las condiciones anteriores se cumplen. Se puede, entonces, calcular mediante una ecuación de estado las diversas propiedades termodinámicas útiles en el diseño y operación de equipos industriales que se basan en el equilibrio líquido-vapor, propiedades tales como:*

- *Presión de saturación*
- *Volúmenes de vapor y líquido saturados*
- *Temperaturas de burbuja y rocío para mezclas*
- *Presión de burbuja y rocío para mezclas*



Se puede relacionar de alguna forma el equilibrio mecánico y térmico con el equilibrio material, conociendo sus correspondencias termodinámicas que guardan en el equilibrio, apoyadas por una ecuación de estado. Estas relaciones tienen origen en la ecuación fundamental de la termodinámica.

Desde tiempo atrás se desarrollaron las ecuaciones fundamentales de la termodinámica, que describen los potenciales termodinámicos a las variables naturales de estado. Estas ecuaciones son fruto de la combinación de la primera y segunda ley de la termodinámica. En el caso de este trabajo, ya que se trabajará con una ecuación de estado explícita en presión, es conveniente presentar la ecuación fundamental descrita a través de la energía de Helmholtz, que tiene como variables naturales  $T$ ,  $V$  y  $N$ :

$$A = A(T, V, \mathbf{N}) \quad [16]$$

Diferenciando la ecuación anterior:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, \mathbf{N}} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, \mathbf{N}} dV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_j} dN_i \quad [17]$$

Recordando su definición diferencial:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \hat{\mu}_i dN_i \quad [18]$$

Establecemos las relaciones:

- Temperatura  $T = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P, \mathbf{N}} \quad [19]$

- Presión  $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, \mathbf{N}} \quad [20]$

- Potencial químico  $\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j} \quad [21]$

Ahora bien, debido a que se desea obtener una relación entre los equilibrios térmico y mecánico con el equilibrio material, a partir de la definición diferencial de la energía de Helmholtz se puede aplicar una relación de Maxwell para obtener:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial V}\right)_{T,P,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{i \neq j}} \quad [22]$$

Se mostrará a seguir que, a partir de la relación anterior se determinan las fugacidades de equilibrio para el cálculo de equilibrio de fases mediante una ecuación de estado explícita en presión.

### I.III.- COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y EL EQUILIBRIO MATERIAL.

---

La solución al equilibrio material, es hallada mediante la solución de la ecuación 22, por lo cual se debe integrar esta expresión a temperatura  $T$ , y composición  $\mathbf{N}$  constantes. Para realizar esta integración se debe observar como es la variación del potencial químico ( $d\hat{\mu}_i$ ).

Así entonces recordando la relación entre el potencial químico  $\hat{\mu}_i$  de la especie  $i$  en una mezcla con la fugacidad ( $\hat{f}_i$ )

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \quad [23]$$

Donde

$\hat{\mu}_i$  Es el potencial químico de la especie  $i$  en la mezcla.

$\hat{\mu}_i^o$  Es el potencial químico de la sustancia  $i$  a las mismas condiciones de temperatura del sistema pero a una presión de referencia  $p_o$ .

$\hat{f}_i$  Es la fugacidad de la sustancia  $i$  en la mezcla

$\hat{f}_i^o$  Es la fugacidad de la sustancia  $i$  a las mismas condiciones de temperatura del sistema pero a una presión de referencia  $p_o$ .

La fugacidad  $\hat{f}_i$  introducida por Lewis tiene unidades de presión. Para que la ecuación 23 se cumpla para los gases ideales, Lewis agregó la condición:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{y_i p} = 1 \quad [24]$$

Donde se observa que a presiones bajas la fugacidad del componente se acerca a su presión parcial y la razón tiende a 1.

Retomando la idea de determinar fugacidades mediante la integración de la ecuación 22, a temperatura  $T$  y composición  $\mathbf{N}$  constantes:

$$d\hat{\mu}_i = \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} dV \quad [25]$$

Se debe relacionar la variación del potencial químico con la variación de la fugacidad, diferenciando la ecuación 23, para de esta forma obtener:

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad [26]$$

Si se define además al coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  como:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad [27]$$

Entonces:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad [28]$$

Calculamos la variación del logaritmo natural de dicha expresión:

$$d \ln(\hat{f}_i) = d \ln(\hat{\phi}_i) + d \ln(P) \quad [29]$$

Sustituyendo la ecuación 29 en la ecuación 26:

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln(\hat{\phi}_i) + RT d \ln(P) \quad [30]$$

La relación entre presión  $P$  y el factor de compresibilidad  $Z$  está dada por la expresión:

$$Z = \frac{PV}{NRT} = \frac{Pv}{RT} \quad [31]$$

Entonces, a  $T$  y  $N$  constantes:

$$d \ln(P) = d \ln Z - d \ln V \quad [32]$$

Substituyendo la ecuación 32 en la 30:

$$d\hat{\mu}_i = RT d \ln(\hat{\phi}_i) + RT d \ln(Z) - RT d \ln(V) \quad [33]$$

Finalmente se incorpora la variación del potencial químico  $d\hat{\mu}_i$  establecido por la ecuación 33 en la ecuación 25. Entonces:

$$\int_{\infty}^V d \ln(\hat{\phi}_i) = \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} \right] dV - \int_{\infty}^V d \ln(Z) \quad [34]$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} \right] dV - \ln Z \quad [34]$$

Mediante la ecuación 34 se calcula el coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en una mezcla como función de  $T$  y  $V$ .

Se puede establecer de igual forma una expresión, para el cálculo de coeficiente de fugacidad  $\phi_i(T, V)$  para una especie pura, la cual se mostrará posteriormente.

En resumen, la ecuación 34 muestra que mediante una ecuación de estado se pueden evaluar coeficientes de fugacidad, y describir el equilibrio líquido-vapor para el cálculo de las propiedades termodinámicas de interés antes mencionadas.

Con una ecuación de estado, la derivada presente en la ecuación 34 puede ser evaluada. La propuesta a utilizar para dicha evaluación es la ecuación PR modificada con un término que describa asociación molecular. En la siguiente sección se presentará el modelo de dos estados (TSAM) que será utilizado para la descripción de la formación de puentes de hidrógeno.

## II.-EL MODELO TSAM

---

*El Modelo de Asociación de 2 Estados "TSAM" (Two-State Association Model)[3] es un modelo que contempla asociaciones moleculares fuertes (interacciones específicas entre moléculas). Su base reside en la hipótesis que una molécula solo tiene la posibilidad de encontrarse en dos estados microscópicos: estado asociado y no asociado (monomérico).*

*El modelo TSAM ha sido empleado anteriormente en diversos trabajos [7-8] para la descripción de fenómenos en sistemas caracterizados por tener dos estados marcadamente distintos. Ha sido utilizado desde el desdoblamiento de proteínas, cambios configuracionales de polímeros líquidos, efecto hidrofóbico en soluciones acuosas, comportamiento de isómeros rotacionales, y recientemente Medeiros M. y colaboradores [8] presentaron el modelo TSAM para calcular la capacidad calorífica y presiones de saturación de líquidos capaces de auto-asociarse.*

*Se pretende retomar las aportaciones y consideraciones de este modelo e incorporarlas al modelado de interacciones en una ecuación de estado explícita en presión (Peng- Robinson), para poder representar sistemas no ideales (alcoholes puros, sistemas n-alcohol-n-alcano). Estos sistemas, como ya se mencionó, no muestran un comportamiento ideal debido a las interacciones que presentan, y por las cuales una ecuación de estado simple no permite el correcto cálculo de las propiedades líquido-vapor.*

*Las interacciones específicas en las mezclas no ideales surgen del aglomeramiento de cierta cantidad de moléculas (mediante puentes de hidrógeno) denominando según el modelo TSAM el estado asociado de una especie. Dicho estado modificará las características de la fase y por tanto del equilibrio. La forma de cuantificar la contribución en las fuerzas específicas a la presión en dicho aglomeramiento fue presentada por Medeiros M. y Tellez Arredondo P. [3],*

[6]. Se asume que la energía de Helmholtz de un sistema pasible de asociación, es la suma de tres contribuciones (ideal, no específica y de asociación) a la energía  $A$ :

$$A(\mathbf{N}, V, T) = A^{id} + A^{ns} + A^{as} \quad [35]$$

De esta hipótesis, combinada con la premisa que una molécula solo puede estar en dos estados, se llega a una función de partición para una partícula:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \quad [35]$$

Donde  $V$  es el volumen,  $N_j$  es el número de sitios donde la molécula  $i$  puede asociarse y  $v_{ij}$  es el volumen característico de la asociación.

$E_{ij}$  es la energía relacionada a la asociación.

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

$w_i$  representa la fracción molar de las especies presentes en la fase.

Se realizó una aproximación de campo medio para la función de partición anterior, encontrando la función canónica de partición asociada a esta:

$$Q^{as}(\mathbf{N}, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} = \prod_i \left[ 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \right]^{N_i} \quad [36]$$

Se introduce esta función en la expresión estadística de energía de Helmholtz:

$$A^{as}(\mathbf{N}, V, T) = -k_B T \ln Q^{as}(\mathbf{N}, V, T) \quad [37]$$

Se escribe la energía  $A^{as}(\mathbf{N}, V, T)$  en términos molares:

$$\alpha^{as}(w, V, T) = -RT \sum_j w_j \ln \left[ 1 + \frac{1}{v} \sum_i w_i v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad [38]$$

En donde a la función  $f_{ij}(T)$ :

$$f_{ij}(T) = e^{-\beta E_{ij}} - 1 = e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} - 1 \quad [39]$$

Se le conoce como función de Mayer.

La ecuación 38 representa la energía de Helmholtz de asociación, con ella es posible obtener cualquier propiedad termodinámica haciendo uso de las relaciones exactas.

$$P^{as} = - \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right)_{T,x} \quad [40]$$

Utilizando la relación termodinámica anterior y realizando las evaluaciones mostradas en el Apéndice F se encuentra la contribución a la presión debida a los fenómenos de asociación de la especie  $i$ :

$$P^{as}(\mathbf{w}, v, T) = -RT \sum_i w_i \frac{\sum_i w_{ij} v_{ij} f_{ij}(T)}{v [v + \sum_i w_{ij} v_{ij} f_{ij}(T)]} \quad [41]$$

Donde  $w_i$  representa la fracción molar de las especies presentes en la fase.  $v$  es el volumen molar de la mezcla o sustancia pura.

## II.1.- ACOPLAMIENTO DEL MODELO TSAM A LA ECUACIÓN DE ESTADO PR.

---

El siguiente paso en la ejecución de este trabajo fue agregar el término de asociación establecido por la ecuación 41 (proveniente del modelo TSAM) a una ecuación de estado explícita en presión. La función elegida para cuantificar la contribución no específica fue la ecuación PR, para obtener de esta forma una nueva ecuación de estado, denominada CTS-PR que sea capaz de modelar sistemas no ideales (puros y mezclas). Tal ecuación de estado se presenta a continuación:

$$P(\mathbf{w}, T, v) = P^{PR} + P^{as} \quad [42]$$

$$P(\mathbf{w}, T, v, k) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{w})} - \frac{a(T, \mathbf{w}, k_{ij})}{v^2 + 2vb(\mathbf{w}) - b(\mathbf{w})^2} - RT \sum_I w_i \frac{\sum_i w_{ij} v_{ij} f_{ij}(T)}{v[v + \sum_i w_{ij} v_{ij} f_{ij}(T)]}$$

[43]

Se puede observar que la ecuación 43 está escrita de manera general para sistemas multicomponente, por lo cual los parámetros  $b$  y  $a(T)$  relacionados con la repulsión y atracción entre moléculas respectivamente, se vuelven función de la composición  $\mathbf{w}$  y de un parámetro de ajuste ( $k_{ij}$ ) en el caso del parámetro  $a(T)$ . Estos parámetros son calculados de manera específica para cada sistema mediante reglas de combinación y mezclado, las cuales se explicarán posteriormente.

En la ecuación 43 se pueden desarrollar las sumas involucradas en la presión de asociación para una mezcla binaria (1-2):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} - \frac{RT}{v} \left[ w_1 \frac{w_1 v_{11} f_{11} + w_2 v_{12} f_{12}}{v + w_1 v_{11} f_{11} + w_2 v_{12} f_{12}} + w_2 \frac{w_1 v_{12} f_{12} + w_2 v_{22} f_{22}}{v + w_1 v_{12} f_{12} + w_2 v_{22} f_{22}} \right]$$

[44]

Para el caso especial donde solo una substancia se asocia (este es el caso de las mezclas alcohol-alcano), la ecuación 44 toma la siguiente forma:

$$P = \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} - RT \frac{w_1^2 v_1 f_1}{v[v + w_1 v_1 f_1]}$$

[45]

Para un compuesto alcohol puro con capacidad de autoasociarse:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} - RT \frac{v_1 f_1}{v[v + v_1 f_1]}$$

[Ec 46]



## II.II.-SIGNIFICADO DE LOS PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS-PR

---

La ecuación propuesta sigue conservando la esencia de los parámetros  $a(T)$  y  $b$  provenientes de la ecuación PR, los cuales caracterizan las interacciones no específicas:

- El parámetro  $b$  cuantifica el tamaño finito de las moléculas, y aporta las consideraciones de repulsión entre las mismas a la presión del sistema.
- Por otro lado  $a(T)$  sigue considerando la disminución a la presión del sistema debido a la fuerza de atracción entre moléculas debido a fuerzas de dispersión. La propuesta es mantener la misma función de Soave con dos parámetros ajustables  $a_0$  y  $c_1$ :

$$a(T) = a_0[1 + c_1(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad [47]$$

El cálculo de los parámetros de compuestos puros  $b$  y  $a(T)$  en sustancias que no tienen la capacidad de asociarse (alcanos p. ej.) se realizarán mediante las ecuaciones 8 a 11 evaluadas mediante el principio de estados correspondientes.

Finalmente para el término de la ecuación relacionado con la contribución debido a las fuerzas específicas, se observa la dependencia de 2 parámetros:

- El parámetro  $v_{ij}$  es el volumen característico a la asociación, y está relacionado a la posibilidad de asociación por impedimentos estéricos.
- El parámetro  $E_{ij}$  es la energía relacionada a la asociación; es decir, en el caso de compuestos puros este valor está relacionado con la energía del enlace por la cual se aglomeran dos moléculas del mismo compuesto.

Los 5 parámetros de la ecuación CTS-PR son específicos para cada sistema, y en el caso de mezclas, estos parámetros deben ser evaluados para cada componente de la mezcla que presente asociaciones. Para encontrar la aportación de los parámetros de cada especie presente en la mezcla se deben de hacer uso de reglas de combinación y mezclado.

III.-MODELADO TERMODINÁMICO: EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DE COMPUESTOS PUROS NO IDEALES (ALCOHOLES) MEDIANTE LA ECUACIÓN CTS-PR.

---

A continuación, se deducirán las ecuaciones que permitan el modelado del equilibrio líquido vapor para el cálculo de la curva de saturación, y la densidad de líquido saturado de sustancias puras en función de la temperatura.

Para un compuesto puro con interacciones asociativas entre sus moléculas, la ecuación CTS-PR queda definida mediante la expresión 46. O bien realizando una agrupación de términos para  $\epsilon$  y  $\sigma$ :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} - RT \frac{v_1 f_1}{v[v+v_1 f_1]} \quad [48]$$

Donde  $f_1(T) = e^{-\beta E_{11}} - 1 = e^{-\frac{E_{11}}{RT}} - 1$  [49]

La ecuación de estado CTS-PR puede reescribirse en forma de un polinomio de 5° grado, sabiendo que el volumen molar adopta la forma:

$$v = \frac{V}{N} = \frac{ZRT}{P} \quad [50]$$

Así mediante la relación anterior podemos escribir la ecuación 48 de la forma:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{va}{RT(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} - \frac{v_1 f_1}{[v+v_1 f_1]} \quad [51]$$

O bien:

$$Z = \frac{Z}{Z-B} - \frac{AZ}{(Z+\epsilon B)(Z+\sigma B)} - \frac{C}{Z+C} \quad [52]$$

Donde  $A, B, C$  son variables adimensionales con la forma:

$$A = \frac{Pa(T)}{(RT)^2} \quad [53]$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad [54]$$

$$C = \frac{Pv_1 f_1(T)}{RT} = \frac{Pv_1 (e^{\frac{E_{11}}{RT}} - 1)}{RT} \quad [55]$$

Los pasos intermedios para pasar de la ecuación 51 a 52 se muestran en el Apéndice E. Reordenando la ecuación 52 se obtiene un polinomio de quinto grado en función del factor de compresibilidad  $Z$ .

$$Z^5 + \gamma_4 Z^4 + \gamma_3 Z^3 + \gamma_2 Z^2 + \gamma_1 Z + \gamma_0 = 0 \quad [56]$$

Donde mediante operaciones algebraicas se llegan a los siguientes coeficientes:

$$\gamma_4 = \sigma B + \epsilon B - B + C - 1$$

$$\gamma_3 = \epsilon \sigma B^2 - \sigma B^2 - \epsilon B^2 + \sigma BC + \epsilon BC - BC - \sigma B - \epsilon B + A$$

$$\gamma_2 = \epsilon \sigma B^2 C - \epsilon \sigma B^3 - \sigma B^2 C - \epsilon B^2 C - \epsilon \sigma B^2 - \sigma BC - \epsilon BC + CA - AB + \sigma BC + \epsilon BC - BC$$

$$\gamma_1 = -\epsilon \sigma B^3 C - \epsilon \sigma B^2 C - BCA + \epsilon \sigma B^2 C - \sigma B^2 C - \epsilon B^2 C$$

$$\gamma_0 = -\epsilon \sigma B^3 C$$

Utilizando el software Mathcad 14® se pueden encontrar las 5 raíces del polinomio en términos del factor de compresibilidad  $Z$  y, mediante la relación que guarda con el volumen molar, hallar los volúmenes para cada raíz. Sin embargo, la resolución de este polinomio ofrece solo 2 raíces reales con sentido físico (las raíces 3 y 5), de la cuales la de menor magnitud ofrece información sobre el estado líquido y la mayor sobre el estado vapor.

Lo anterior se debe porque a pesar de que la ecuación de estado CTS-PR es de 5° grado, conserva la esencia de una ecuación de estado cubica donde únicamente dos raíces son físicamente aceptables y las demás raíces no proveen ninguna información con sentido físico.

Este comportamiento será retomado y mostrado gráficamente en un diagrama P-V en la sección de análisis y resultados.

En la siguiente sección se mostrará como mediante la solución de la ecuación 56 se pueden calcular el coeficiente de fugacidad para una especie pura con capacidad de auto-asociarse.

### III.I.-FUGACIDAD PARA EL EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR CON LA ECUACIÓN CTS-PR

---

Como se mostró en la sección II.I , se puede evaluar la fugacidad de un componente  $i$  en una mezcla de acuerdo a la ecuación 34.

Dependiendo de la fase en la cual deseemos evaluar la fugacidad, se debe utilizar el factor de compresibilidad  $Z$  (proveniente de la ecuación de estado CTS-PR en su forma polinomial), ya sea para la fase líquida o vapor según sea el caso.

Se puede establecer la expresión del cálculo del coeficiente de fugacidad para un compuesto puro a partir de la ecuación 34, reescribiéndola únicamente en términos de  $Z$ . Utilizando nuevamente la relación que existe entre el volumen, la presión y el factor de compresibilidad  $Z$ , establecida por la ecuación 31.

Ahora bien, se debe despejar la presión de la ecuación 31 y derivarla con respecto a  $N_i$ , a  $T$ ,  $V$  y las demás  $N$  constantes:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} = \frac{RT}{V}Z + \frac{NRT}{V}\left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad [57]$$

Se introduce la derivada parcial anterior en la ecuación 34.

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{Z}{V} - \frac{N}{V} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad [58]$$

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_{\infty}^V \frac{1}{V} \left[ \left(\frac{\partial NZ}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} - 1 \right] dV - \ln Z \quad [59]$$

La solución de la ecuación anterior al utilizar la ecuación de estado CTS-PR en la forma de la ecuación 56 nos permite calcular el coeficiente de fugacidad para un compuesto puro en fase

líquida o vapor a una  $T$ ,  $P$  definidas, utilizando en cada caso (líquido ó vapor) la raíz  $Z$  proveniente de la solución de la ecuación de estado CTS-PR en su forma polinomial. Se puede demostrar que, para una sustancia pura, el cálculo del coeficiente de fugacidad se evalúa de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{A}{B(\epsilon - \sigma)} \ln\left(\frac{Z + \sigma B}{Z + \epsilon B}\right) + \ln\left(\frac{Z}{Z + C}\right) \quad [60]$$

Una vez establecidas las expresiones para el cálculo del coeficiente de fugacidad de un compuesto puro, se pueden determinar diversas propiedades termodinámicas en el punto de saturación; propiedades tales como:

- Densidad de líquido saturado
- Curva de presión de saturación.

### **Presión de saturación**

En el caso de la presión de saturación, la curva se determina en función de la temperatura a la que se encuentra el sistema, encontrando la igualdad entre las fugacidades del compuesto puro de la fase vapor y líquida, satisfaciendo de esta manera el equilibrio material escrito en términos de fugacidad:

$$\hat{f}_i^{vap} = \hat{f}_i^{liq} \quad [61]$$

Una equivalencia de este equilibrio se encuentra al resolver mediante la ecuación de estado CTS-PR, la siguiente relación:

$$\frac{\hat{\phi}_i^{vap}}{\hat{\phi}_i^{liq}} - 1 = K_i - 1 = 0 \quad [62]$$

Su solución es hallada numéricamente y será resuelta en Mathcad 14 para cada compuesto puro estudiado en este trabajo.

### **Densidad de líquido saturado**

La densidad de líquido saturado se determina, a la presión de saturación, a partir de la raíz  $Z$  de menor valor numérico real (raíz 3), proveniente de la solución de la ecuación de estado CTS-PR para sustancias puras en su forma polinomial.

### **III.II.-CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS AJUSTABLES PARA COMPUESTOS PUROS EN LA ECUACIÓN CTS-PR.**

---

Debido a que la estructura de cada compuesto es distinta, es necesario determinar para cada uno los 5 parámetros ( $a_{01}, b_1, c_1, v_1, E_1$ ) que necesita la ecuación de estado para el cálculo de sus propiedades.

En este trabajo, el cálculo de los parámetros que requiere la ecuación CTS-PR se llevará a cabo únicamente para algunos alcoholes y fenoles. Para los hidrocarburos se utilizará el principio de estados correspondientes en la determinación de  $a_2$  y  $b_2$ .

El cálculo de estos 5 parámetros para cada compuesto se realizó mediante un ajuste de mínimos cuadrados en Excel®, programando y definiendo previamente las funciones de presión de saturación ( $P^s$ ) y densidad de líquido saturado ( $\rho^s$ ) para la ecuación CTS-PR. La forma de cálculo se describió en la sección anterior.

Utilizando la herramienta Solver® en Excel®, se buscó que la celda objetivo que ofreciera un mínimo de error cambiando los 5 parámetros ajustables y tomando como valores estimados para la iteración los propuestos para la ecuación CTS original [3].

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
2	<b>1. Parámetros</b>			$\sum_i^n \left( \frac{P_{sat_{calc,i}} - P_{sat_{exp,i}}}{P_{sat_{exp,i}}} \right)^2 + \sum_i^n \left( \frac{\rho_{liq\,sat_{calc,i}} - \rho_{liq\,sat_{exp,i}}}{\rho_{liq\,sat_{exp,i}}} \right)^2$					
4	Compuesto	Etanol							
6				Real	Multiplicador	Estimado			
7	$a_0$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$		1.004	1.1943	0.8409			
8	$b$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		4.760E-05	1.0049	4.737E-05			
9	$c_1$	-		0.4641	0.7329	0.6332			
10	$v_{11}$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		2.989E-07	0.5942	5.030E-07			
11	$-E_{11}/R$	K		2675	1.0731	2493			
12	$T_c$	K		513.92					
14	<b>2. Presión de saturación y densidad de líquido saturado (calculado y experimental)</b>								
16	Función Objetivo			3.539E-03	←				

La función objetivo tiene la forma:

$$F(a_{01}, b_1, c_1, v_1, E_1) = \sum_i \left( \frac{P_{calc,i}^s - P_{exp,i}^s}{P_{exp,i}^s} \right)^2 + \sum_i \left( \frac{\rho_{calc,i}^s - \rho_{exp,i}^s}{\rho_{exp,i}^s} \right)^2 \quad [63]$$

Estos cálculos se llevaron a cabo para 27 compuestos hidroxilados. En las siguientes secciones se derivarán las expresiones en las cuales son necesarios estos parámetros para el cálculo de las propiedades termodinámicas de cada compuesto.

#### IV.- APLICACIÓN DE LA ECUACION CTS-PR PARA MEZCLAS ALCOHOL-ALCANO: EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR.

Las mezclas de compuestos alcohol-alcano son ejemplos de mezclas donde existen asociaciones únicamente entre moléculas similares (auto asociación entre moléculas de alcohol), debido a que son estas las que pueden formar puentes de hidrógeno. Así pues para el caso de mezclas donde no existen asociaciones cruzadas la ecuación de estado CTS-PR que describe el comportamiento de estos sistemas tiene la forma de la ecuación 45.

Los nuevos parámetros de esta ecuación son  $b(\mathbf{w})$  de la mezcla y  $a(T, \mathbf{w})$  también de la mezcla. Como se mencionó anteriormente existen diversas formas de calcular estos nuevos parámetros de la mezcla en relación con los parámetros individuales (de compuestos puros). A cada forma en particular de calcular estos parámetros se les conoce como reglas combinación y de mezclado.

Se ha seleccionado en particular para el cálculo de los parámetros de estas mezclas, a las reglas de combinación y mezclado de Van der Waals que tienen su origen en la regla exacta de la ecuación Virial:

$$a(T, \mathbf{w}, k_{12}) = \sum_i^{Nc} \sum_j^{Nc} w_i w_j a_{ij} \quad [64]$$

Desarrollando la suma anterior para nuestro caso particular de mezcla binaria:

$$a_m(T, w_1, w_2, k_{12}) = w_1^2 a_1 + 2w_1 w_2 a_{12} + w_2^2 a_2 \quad [65]$$

Donde  $a_1$  y  $a_2$  son los parámetros individuales de cada compuesto puro, y  $a_{12}$  es una combinación de ambos. La forma de calcularlos es en base a los parámetros  $a_0$  y  $c_1$  de los compuestos puros y tienen la forma descrita en la ecuación 11:

$$a_1 = a_{01} [1 + c_1 (1 - T_{r1}^{0.5})]^2 \quad [66]$$

$$a_2 = a_{02} [1 + c_2 (1 - T_{r2}^{0.5})]^2 \quad [67]$$

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2} \quad [68]$$

Se debe recordar que para el caso de los alcanos se utilizará el principio de estados correspondientes para la evaluación de  $a_{02}$  y  $c_2$ .

Como se puede observar, para el cálculo del parámetro  $a_{12}$  es necesario agregar un parámetro  $k_{12}$  conocido como parámetro de interacción binario. Este parámetro cuantifica la desviación de la regla del promedio geométrico. Este parámetro debe ser evaluado a partir del ajuste del modelo con datos experimentales, y es único para cada mezcla alcohol-alcano.



El cálculo del parámetro  $b(\mathbf{w})$  se lleva a cabo nuevamente en base a la regla cuadrática de van der Waals de la siguiente manera:

$$b(\mathbf{w}) = w_1^2 b_1 + 2w_1 w_2 b_{12} + w_2^2 b_2 \quad [69]$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad [70]$$

Donde los parámetros  $b_1$  y  $b_2$  son los de los compuestos puros. Para los alcanos, el parámetro  $b_2$  se determinará a partir de la ecuación 10.

Es importante observar que la contribución de asociación no requiere una regla de mezclado. La dependencia en composición de esta contribución aparece explícita a partir del modelo de dos estados. Una vez más debemos mencionar que para el caso de las mezclas cubiertas en este trabajo, los parámetros de asociación son necesarios únicamente para el compuesto polar que forma puentes de hidrógeno. No es necesaria, por tanto aquí una regla de mezclado. Sin embargo, como ya se mencionó, pueden existir sistemas en los cuales existan asociaciones cruzadas y por lo tanto deben hacerse uso de reglas de combinación para estos parámetros, tal como lo realizado por Edgar Galicia Andrés [9].

Para el caso de los parámetros  $a_{01}, b_1, c_1, v_1, E_1$  del compuesto 1 puro que se asocia, se utilizarán los parámetros calculados previamente en la parte de modelado de sistemas puros.

Por último, cabe mencionar que el parámetro de interacción binaria  $k_{12}$  fue estimado a través de un ajuste de datos experimentales de equilibrio líquido vapor para cada mezcla alcohol-alcano, minimizando la siguiente función objetivo:

$$F(k_{12}) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_{b,i}^{exp} - P_{b,i}^{calc}}{P_{b,i}^{exp}} \right)^2 \quad [71]$$

En donde la suma corre sobre todo los datos experimentales de presiones de burbuja a diferentes temperaturas.

IV.I.-COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA:  
ALCOHOL-ALCANO EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR.

---

La ecuación 45 CTS-PR se puede escribir de la siguiente forma:

$$P(\mathbf{w}, T, v, k) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{w})} - \frac{a(T, \mathbf{w}, k_{ij})}{[v + \epsilon b(\mathbf{w})] [v + \sigma b(\mathbf{w})]} - RT \frac{w_1^2 v_1 f_1(T)}{v[v + w_1 v_1 f_1(T)]} \quad [72]$$

De la misma forma que para un compuesto puro y siguiendo los pasos del Apéndice E. La ecuación 72 puede escribirse como un polinomio en términos del factor de compresibilidad Z:

$$Z^5 + \beta_4 Z^4 + \beta_3 Z^3 + \beta_2 Z^2 + \beta_1 Z + \beta_0 = 0 \quad [73]$$

Se puede mostrar a partir de álgebra elemental que los coeficientes de esta ecuación están dados por:

$$\beta_4 = B + Cw_1 - 1$$

$$\beta_3 = CBw_1 - 3B^2 - 2B + Cw_1^2 - Cw_1 + A$$

$$\beta_2 = B^3 - 3CB^2w_1 + B^2 + CBw_1^2 - 2CBw_1 - AB + ACw_1$$

$$\beta_1 = CB^3w_1 - 3CB^2w_1^2 + CB^2w_1 - ACBw_1$$

$$\beta_0 = B^3Cw_1^2$$

$w_1$  es la fracción molar del alcohol. Los parámetros adimensionales A, B, C están dados por:

$$A = \frac{Pa}{[RT]^2} \quad [74]$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad [75]$$

$$C = \frac{Pv_1 f_1(T)}{RT} = \frac{Pv_1 (e^{\frac{E_1}{RT}} - 1)}{RT} \quad [76]$$

A continuación se derivarán las expresiones para la evaluación de los coeficientes de fugacidad para la ecuación CTS-PR. Como convención, a partir de este momento el subíndice 1 se referirá a las sustancias que se auto-asocia y el 2 a la que no. Las siguientes expresiones serán escritas para mezclas binarias con estas características.

Recordando la forma en que está compuesta la ecuación CTS-PR, en términos de las contribuciones por presión:

$$P(\mathbf{w}, T, v) = P^{PR} + P^{as} \quad [42]$$

Donde

$$P^{PR} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} \quad [77]$$

y

$$P^{as} = -RT \frac{w_1^2 v_1 f_1(T)}{v[v+w_1 v_1 f_1(T)]} \quad [78]$$

Retomando las expresiones del coeficiente de fugacidad y el potencial químico de manera general:

$$\hat{\mu}_i(T, P, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, P, \mathbf{x}) + RT \ln \hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{x}) \quad [79]$$

El potencial químico de referencia (gas ideal)  $\hat{\mu}_i^\#(T, P, \mathbf{x})$  se puede escribir como:

$$\hat{\mu}_i^\#(T, P, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z \quad [80]$$

Donde  $P$  y  $v$  son la presión y volumen molar del sistema. Combinado las ecuaciones anteriores:

$$\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z + RT \ln \hat{\phi}_i(T, v, \mathbf{x}) \quad [81]$$

Finalmente se despeja de la ecuación anterior al coeficiente de fugacidad:

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^\# - RT \ln z \quad [82]$$

Ahora se define al coeficiente de fugacidad únicamente para la parte no específica e ideal de nuestra ecuación CTS-PR (esta parte corresponde a la ecuación de estado PR):

$$RT \ln \hat{\phi}_i^{PR} = \int_{\infty}^V \left[ \frac{RT}{V} - N \left( \frac{\partial P^{PR}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \right] dV - \ln Z \quad [83]$$

Al realizar una analogía entre las ecuaciones 82 y 83, se determina que:

$$\hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^{\#} = \int_{\infty}^V \left[ \frac{RT}{V} - N \left( \frac{\partial P^{PR}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \right] dV \quad [84]$$

Evaluando la derivada parcial de la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P^{PR}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N} &= \frac{RT}{V - Nb} + \frac{NRTb'_i}{(V - Nb)^2} - \frac{Na'_i}{(V + N\epsilon b)(V + N\sigma b)} \\ &+ \frac{N^2 a (2Vb'_i - 2Nbb'_i)}{(V + N\epsilon b)^2 (V + N\sigma b)^2} \quad [85] \end{aligned}$$

Donde:

$$b'_i = \left( \frac{\partial}{\partial N_i} Nb \right)_{N_j} = \left( \frac{\partial}{\partial N_i} N [w_i^2 b_i + 2w_i w_j b_{ij} + w_j^2 b_j] \right)_{N_j} \quad [86]$$

$$a'_i = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial}{\partial N_i} N^2 a \right)_{N_j} = \left( \frac{\partial}{\partial N_i} N^2 [w_i^2 a_i + 2w_i w_j a_{ij} + w_j^2 a_j] \right)_{N_j} \quad [87]$$

Luego

$$N \left( \frac{\partial P^{PR}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \frac{RT}{v - b} + \frac{RTb'_i}{(v - b)^2} - \frac{a'_i}{(v + \epsilon b)(v + \sigma b)} + \frac{2b'_i a (v - b)}{(v + \epsilon b)^2 (v + \sigma b)^2} \quad [88]$$

Así pues sustituyendo en la ecuación 84 :

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^{\#} = & RT \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} \right] dv + RT b'_i \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v-b)^2} + a'_i \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} \\ & - 2b'_i a \int_{\infty}^v \frac{v-b}{(v+\epsilon b)^2 (v+\sigma b)^2} dv \quad [89] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^{\#} = & RT \ln \frac{v}{v-b} - RT \frac{b'_i}{v-b} \\ & + \frac{a'_i}{b(\sigma-\epsilon)} \ln \frac{v+\epsilon b}{v+\sigma b} \\ & - 2b'_i \left[ \frac{v/2b}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} + \frac{4}{b^2(\sigma-\epsilon)^3} \ln \frac{v+\epsilon b}{v+\sigma b} \right] \quad [90] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^{\#} = & RT \ln \frac{v}{v-b} - RT \frac{b'_i}{v-b} + \frac{\sqrt{2} a}{4 b} \left[ \frac{b'_i}{b} - \frac{a'_i}{a} \right] \ln \frac{v+(1+\sqrt{2})b}{v+(1-\sqrt{2})b} \\ & - \frac{b'_i a}{b} \frac{v}{v^2+2vb-b^2} \quad [91] \end{aligned}$$

La expresión general para encontrar el coeficiente de fugacidad  $\hat{\phi}_i^{CTS-PR}$  se determina entonces partiendo de la relación exacta para el coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_i^{CTS-PR}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{CTS-PR}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^{\#}(T, v, x)}{RT} - \ln z \quad [92]$$

$$\ln \hat{\phi}_i^{CTS-PR}(T, v, x) = \frac{\hat{\mu}_i^{PR}(T, v, x) + \hat{\mu}_i^{as}(T, v, x) - \hat{\mu}_i^{\#}(T, v, x)}{RT} - \ln z \quad [93]$$

$$\ln \hat{\phi}_i^{CTS-PR} = \frac{\hat{\mu}_i^{PR} - \hat{\mu}_i^{\#}}{RT} + \frac{\hat{\mu}_i^{as}}{RT} - \ln z \quad [94]$$

Se sustituyen las ecuaciones conocidas en la ecuación anterior:

$$\ln \hat{\phi}_1^{CTS-PR} = \ln \frac{v}{v-b} - \frac{b'_1}{v-b} + \frac{\sqrt{2}}{4RT} \frac{a}{b} \left( \frac{b'_1}{b} - \frac{a'_1}{a} \right) \ln \frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} - \frac{ab'_1}{bRT} \frac{v}{v^2 + 2bv - b^2} \\ + \ln \frac{v}{v + w_1 v_1 f_1} - \frac{w_1 v_1 f_1}{v + w_1 v_1 f_1} - \ln Z \quad [95]$$

$$\ln \hat{\phi}_2^{CTS-PR} = \ln \frac{v}{v-b} - \frac{b'_1}{v-b} + \frac{\sqrt{2}}{4RT} \frac{a}{b} \left( \frac{b'_1}{b} - \frac{a'_1}{a} \right) \ln \frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} - \frac{ab'_1}{bRT} \frac{v}{v^2 + 2bv - b^2} \\ - \ln Z \quad [96]$$

Ahora expresando las ecuaciones anteriores en términos de compresibilidades:

$$\ln \hat{\phi}_1^{CTS-PR} = \ln \frac{Z}{Z-B} - \frac{B'_1}{Z-B} + \frac{\sqrt{2}}{4RT} \frac{A}{B} \left( \frac{B'_1}{B} - \frac{A'_1}{A} \right) \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \\ - \frac{AB'_1}{B} \frac{Z}{Z^2 + 2BZ - B^2} + \ln \frac{Z}{Z + w_1 C} - \frac{wC}{Z + w_1 C} - \ln Z \quad [97]$$

$$\ln \hat{\phi}_2^{CTS-PR} = \ln \frac{Z}{Z-B} - \frac{B'_1}{Z-B} + \frac{\sqrt{2}}{4RT} \frac{A}{B} \left( \frac{B'_2}{B} - \frac{A'_2}{A} \right) \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \\ - \frac{AB'_2}{B} \frac{Z}{Z^2 + 2BZ - B^2} - \ln Z \quad [98]$$

Donde:

$$A'_i = \frac{Pa'_i}{(RT)^2} \quad [99] \quad B'_i = \frac{Pb'_i}{RT} \quad [100]$$

Las ecuaciones 97 y 98 son las expresiones generales para calcular los coeficientes de fugacidad para los 2 componentes de la mezcla en alguna de las dos fases.

## V.-FUNCIONES PARA LA SOLUCIÓN DE PUNTOS DE BURBUJA Y ROCÍO.

---

El equilibrio material para un compuesto  $i$  en una mezcla binaria, donde pueden coexistir dos fases en equilibrio (Líquido y Vapor), se puede escribir de la siguiente manera:

$$\hat{f}_i^{vap} = \hat{f}_i^{liq} \quad [61]$$

Se escribe la ecuación anterior en términos del coeficiente de fugacidad  $\phi_i$  para la sustancia  $i$  en cada fase:

$$\hat{\phi}_i^{liq} y_i P = \hat{\phi}_i^{vap} x_i P \quad [101]$$

Se define a  $K_i$  como la razón de equilibrio de la especie  $i$  en la mezcla:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^{liq}}{\hat{\phi}_i^{vap}} \quad [102]$$

Dado que la suma de las composiciones en cada fase (líquida o Vapor) es igual a 1:

$$\sum_i^n y_i = 1 \quad [103]$$

$$\sum_i^n x_i = 1 \quad [104]$$

Entonces:

$$\sum_i^n (K_i x_i) = 1 \quad [105]$$

$$\sum_i^n \left( \frac{y_i}{K_i} \right) = 1 \quad [106]$$

Para mezclas binarias, en estas dos últimas ecuaciones existen dos variables desconocidas, la presión y una fracción mol (a una Temperatura y composición de una de las fases dadas) o la temperatura y una fracción mol (a una presión dada y composición de una de las fases dadas) Así entonces, si se especifican ya sea  $T$  ó  $P$  y la composición de la fase líquida o bien, de la fase vapor se pueden determinar las variables desconocidas por medio de estas ecuaciones anteriores, combinadas con la solución de la ecuación 102.

De acuerdo a lo anterior, existen cuatro posibles problemas de equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias (puntos de Rocío y Burbuja):

Puntos de rocío:

- Presión de Rocío: Calcular  $x_i$  y  $P$ , dadas  $y_i$  y  $T$
- Temperatura de Rocío: Calcular  $x_i$  y  $T$ , dadas  $y_i$  y  $P$

Puntos de Burbuja:

- Presión de Burbuja: Calcular  $y_i$  y  $P$ , dadas  $x_i$  y  $T$
- Temperatura de Burbuja: Calcular  $y_i$  y  $T$ , dadas  $x_i$  y  $P$

Ahora bien, la solución a los puntos de burbuja y rocío en una mezcla binaria se determina a partir del sistema de ecuaciones 102, 105, 106. El coeficiente de fugacidad para cada una de estas ecuaciones es evaluado a partir de la ecuación 34.

Con la finalidad de resolver el sistema de ecuaciones, es conveniente transformarlo en uno que ofrezca un comportamiento lineal y que evite problemas de convergencia de acuerdo a los métodos numéricos que generalmente se utilizan para su solución. Por lo anterior Prausnitz y colaboradores [10] sugieren funciones para los cálculos de puntos de rocío y Burbuja:

Temperatura en el punto de Burbuja:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \left[ \sum_i^n (K_i x_i) \right] = 0 \quad [107]$$



*Temperatura en el punto de Rocío:*

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \left[ \sum_i^n \left( \frac{y_i}{K_i} \right) \right] = 0 \quad [108]$$

*Presión en el punto de Burbuja:*

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_i^n (K_i x_i) - 1 = 0 \quad [109]$$

*Presión en el punto de Rocío:*

$$G(P) = \sum_i^n \left( \frac{y_i}{K_i} \right) - 1 = 0 \quad [110]$$

*En la siguiente sección se presentarán los resultados obtenidos para la correlación de los datos de equilibrio líquido-vapor con la ecuación de estado aquí propuesta. La idea es emplear las funciones descritas en este apartado y determinar parámetros de interacción binaria que reproduzcan los datos experimentales.*

## VI.-RESULTADOS Y ANÁLISIS.

### VI.1. DIAGRAMA P-V PARA UN COMPUESTO PURO CON LA ECUACIÓN CTS-PR.

Como se mencionó en la sección III , la ecuación CTS-PR es polinomial en el volumen y mediante arreglos algebraicos puede ser escrita en términos del factor de compresibilidad Z, para ofrecer un polinomio de 5 raíces, que conserva la forma de proveer 2 raíces reales con sentido físico ( la 3 y 5) asociadas a la fase líquida y vapor .

Para sustancias puras la ecuación es de 5° grado y tiene solución en la región de los volúmenes positivos más grandes que el co-volumen. Lo anterior se muestra en la figura VI.1 para el n-Propanol puro en una isoterma a 500 K, donde a la presión de saturación se muestran las dos raíces con significado físico (la raíz 3 asociada al volumen de líquido;  $1.161 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ , y la raíz 5 asociada al volumen del vapor saturado;  $1.017 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ ). Se muestran además las tres raíces restantes sin sentido físico:  $-7.798 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $8.143 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$

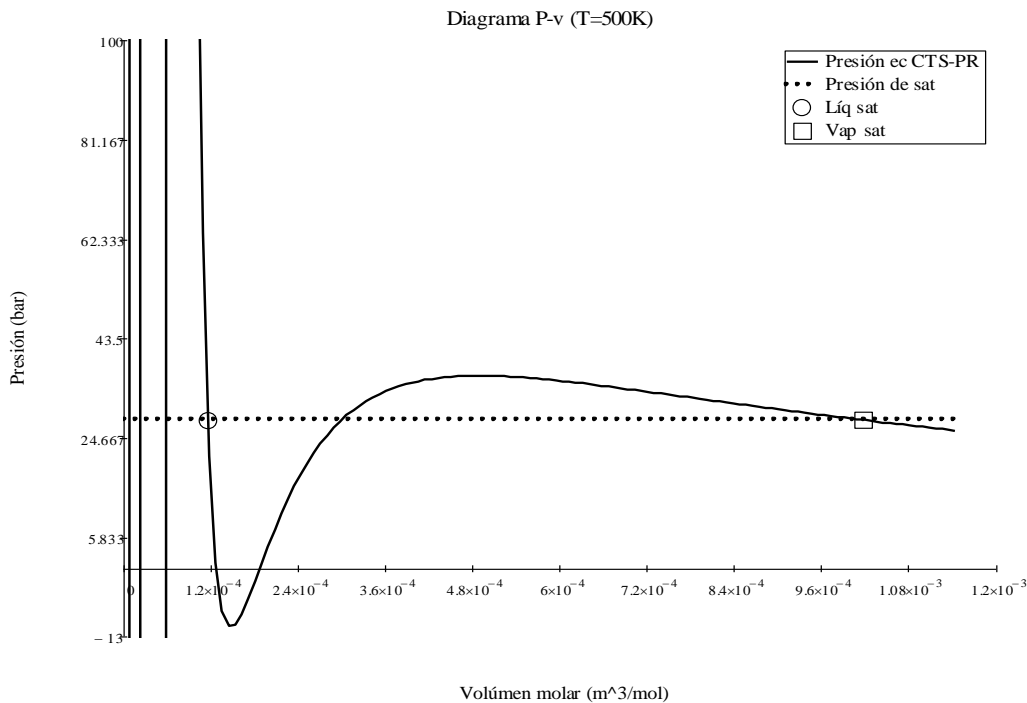


Figura VI.1. Diagrama PV n-Propanol a T=500 K. P CTS-PR es la presión calculada con la ecuación CTS-PR(línea continua). Ps es la presión de saturación a T=500 K(línea discontinua). se muestran además las dos raíces con significado físico asociadas al líquido y al vapor saturado.

## VI.II. PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS-PR.

---

Se calcularon los 5 parámetros específicos ( $a_{01}, b_1, c_1, v_1, E_1$ ) de la ecuación CTS-PR para el agua y para los 10 primeros alcoholes de cadena lineal (ver tabla VI.1.). Esta tabla contiene además otros compuestos que presentan interacciones específicas entre sus moléculas. Estos son capaces de auto asociarse mediante un puente de hidrógeno. El cálculo de estos parámetros se realizó de acuerdo al algoritmo propuesto en la sección II.III.

De acuerdo a los valores de la Tabla VI.1, se observa que a medida que la molécula aumenta su tamaño molecular, la magnitud de los parámetros  $a_{01}$  y  $b_1$  se incrementa. Estos parámetros están relacionados con la contribución no específica a la presión total del sistema. Estas tendencias concuerdan con el sentido físico de los parámetros; el co volumen  $b$  está relacionado con el volumen molecular y, a medida que aumenta el tamaño en la molécula del alcohol el valor del co volumen  $b$  incrementa.

$a_{01}$  y  $c_1$  están relacionadas con las fuerzas intermoleculares (fuerzas de dispersión) distintas a las específicas. En el caso de  $c_1$ , la comparación de los valores tiene sentido únicamente para isómeros; debido a que este valor depende básicamente de la forma de la molécula (para moléculas no polares es función del factor acéntrico).

Para el caso de los parámetros relacionados con la contribución específica o de asociación ( $v_1, E_1$ ) a la presión total del sistema: al igual que en el caso del parámetro  $c_1$ , la comparación para el parámetro  $v_1$  relacionado al volumen de asociación de la interacción específica tiene mayor sentido entre isómeros. Sin embargo se puede decir de manera general que el valor de  $v_1$  disminuye a medida que aumenta el tamaño molecular. Lo anterior debido que el impedimento estérico en el grupo hidroxilo para formar un puente de hidrógeno crece. Cuanto más larga es la molécula, la deformación puede ser mayor aumentando el impedimento estérico para la formación de interacciones específicas con el grupo OH.

Para el caso de la energía de asociación relacionada a la interacción  $E_1$  se observa que el orden de magnitud para los 10 primeros alcoholes de cadena lineal modelados en este trabajo es prácticamente constante.

**Tabla VI.1** La tabla contiene los 5 parámetros ( $a_{01}, b_1, c_1, v_1, E_1$ ) de la ecuación CTS-PR para 27 compuestos con capacidad de formar puentes de Hidrógeno.  $T_c$  Temperatura Crítica.

<i>Compuesto</i>	$a_{01}$	$b_1$	$c_1$	$v_1$	$-E_1/R$	$T_c$
	<i>Pa.m6.mol-2</i>	<i>m3.mol-1</i>	-	<i>m3.mol-1</i>	<i>K</i>	<i>K</i>
<i>Agua</i>	0.3678	1.480E-05	0.3855	8.425E-07	2270.01	647.13
<i>Metanol</i>	0.6176	3.204E-05	0.3695	4.744E-07	2515.55	512.64
<i>Etanol</i>	1.0015	4.761E-05	0.4709	3.043E-07	2667.37	513.92
<i>n-propanol</i>	1.4792	6.340E-05	0.6073	3.168E-07	2631.00	536.78
<i>2-propanol</i>	1.4297	6.446E-05	0.7293	3.579E-07	2419.15	508.31
<i>n-butanol</i>	2.0246	8.015E-05	0.7621	4.058E-07	2509.96	562.93
<i>2-metil-1-propanol</i>	1.9767	7.968E-05	0.6358	2.389E-07	2718.81	547.73
<i>n-pentanol</i>	2.6206	9.650E-05	0.7495	3.245E-07	2683.43	588.15
<i>2-pentanol</i>	2.5827	9.553E-05	0.6042	1.523E-07	2860.38	552.00
<i>3-pentanol</i>	2.6261	9.487E-05	0.6035	1.258E-07	2790.72	547.00
<i>2-metil-1-butanol</i>	2.6058	9.428E-05	0.5594	1.573E-07	2982.90	565.00
<i>2-metil-2-butanol</i>	2.4927	9.430E-05	0.4821	9.062E-08	2910.53	545.15
<i>3-metil-1-butanol</i>	2.4592	9.493E-05	0.5887	2.340E-07	2991.99	579.45
<i>3-metil-2-butanol</i>	2.3778	9.408E-05	0.5786	1.864E-07	2785.75	574.00
<i>2,2-di metil-1-propanol</i>	2.5022	9.549E-05	0.7949	2.406E-07	2454.19	550.00
<i>n-hexanol</i>	3.2658	1.131E-04	0.7831	2.964E-07	2756.65	611.35
<i>fenol</i>	2.2509	7.812E-05	0.4278	1.042E-06	2872.67	694.25
<i>2-metilfenol</i>	2.6754	9.230E-05	0.4019	1.337E-06	2881.90	697.55
<i>3-metilfenol</i>	2.8741	9.478E-05	0.4574	1.215E-06	2914.86	705.85
<i>4-metilfenol</i>	2.6664	9.213E-05	0.3188	7.327E-07	3382.64	704.65
<i>n-heptanol</i>	4.0003	1.332E-04	0.8152	3.163E-07	2836.47	631.90
<i>n-Octanol</i>	4.7317	1.519E-04	0.8819	3.420E-07	2843.72	652.50
<i>n-nonanol</i>	5.4969	1.716E-04	0.9681	3.895E-07	2801.16	673.00
<i>n-Decanol</i>	6.1720	1.833E-04	1.0636	2.422E-07	2840.29	690.00
<i>1-Undecanol</i>	7.2169	2.103E-04	1.1620	1.528E-07	2976.55	704.00
<i>1-dodecanol</i>	8.0558	2.292E-04	1.2149	1.042E-07	3123.49	721.00
<i>1-Hexadecanol</i>	11.6644	2.974E-04	1.3828	3.035E-09	4463.00	761.00

VI. III. PRESIÓN DE SATURACIÓN Y DENSIDAD DE LÍQUIDO SATURADO DE AGUA Y ALCOHOLES.

---

Se realizó una comparación con los datos experimentales reportados en el CDATA [11] y los calculados con la ecuación de estado CTS-PR. Entre estos resultados se evaluaron las desviaciones absolutas promedio en torno a la presión de saturación (%AADp) y a la densidad de líquido saturado (%AAD $\rho$ l). Las ecuaciones utilizadas para evaluar estas desviaciones se presentan a continuación.

$$\%AADp = \frac{100}{n} \cdot \sum_i^{n-1} \left| \frac{P_{exp,i}^s - P_{calc,i}^s}{P_{exp,i}^s} \right| \quad [111]$$

$$\%AAD\rho l = \frac{100}{n} \cdot \sum_i^{n-1} \left| \frac{\rho_{exp,i}^s - \rho_{calc,i}^s}{\rho_{exp,i}^s} \right| \quad [112]$$

Las desviaciones anteriores se evaluaron para cada uno de los compuestos presentados en la tabla VI.1 utilizando para ello los 5 parámetros ( $a_{01}, b_1, c_1, v_1, E_1$ ) de cada compuesto presentados en esta misma tabla.

Se encuentra según lo reportado en la tabla VI.III que los valores de estas desviaciones son pequeños (menores a 0.707 para %AADp y a 0.934 para %AAD $\rho$ l). Por lo anterior se puede decir que la ecuación de estado CTS-PR describe bien el comportamiento termodinámico de estas sustancias auto-asociativas puras. Este hecho se puede apreciar en las Figuras VI.III.1 y VI.III.2 donde se observa la concordancia cuantitativa de la ecuación CTS-PR y los datos experimentales. Se tomó como ejemplo al n-propanol puro.

Tabla VI.III Desviaciones absolutas promedios para densidad (%AAD $\rho$ ) y presión (%AAD $p$ ).

<i>Compuesto</i>	<i>%AAD <math>p</math></i>	<i>%AAD <math>\rho</math></i>
<i>Agua</i>	0.278	0.415
<i>Metanol</i>	0.343	0.127
<i>Etanol</i>	0.707	0.213
<i>n-propanol</i>	0.203	0.308
<i>2-propanol</i>	0.178	0.362
<i>n-butanol</i>	0.146	0.471
<i>2-metil-1-propanol</i>	0.284	0.486
<i>n-pentanol</i>	0.233	0.560
<i>2-pentanol</i>	0.261	0.606
<i>3-pentanol</i>	0.146	0.562
<i>2-metil-1-butanol</i>	0.369	0.636
<i>2-metil-2-butanol</i>	0.271	0.627
<i>3-metil-1-butanol</i>	0.372	0.693
<i>3-metil-2-butanol</i>	0.496	0.820
<i>2,2-di metil-1-propanol</i>	0.362	0.738
<i>n-hexanol</i>	0.278	0.598
<i>fenol</i>	0.626	0.605
<i>2-metilfenol</i>	0.528	0.459
<i>3-metilfenol</i>	0.208	0.305
<i>4-metilfenol</i>	0.654	0.436
<i>n-heptanol</i>	0.356	0.750
<i>n-Octanol</i>	0.270	0.736
<i>n-Nonanol</i>	0.250	0.742
<i>n-Decanol</i>	0.100	0.669
<i>1-Undecanol</i>	0.081	0.735
<i>1-dodecanol</i>	0.084	0.779
<i>1-Hexadecanol</i>	0.205	0.934

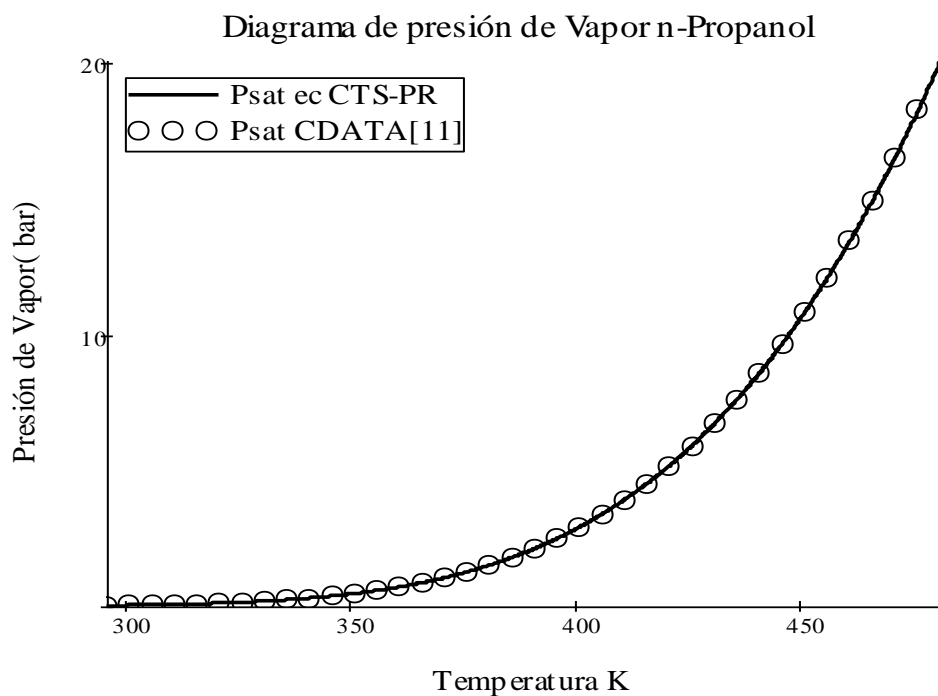


Figura VI.III.1 Curva de saturación para el n-Propanol puro. Presión evaluada con la ecuación CTS-PR (línea continua). Presión de saturación experimental CDATA[11] (círculos).

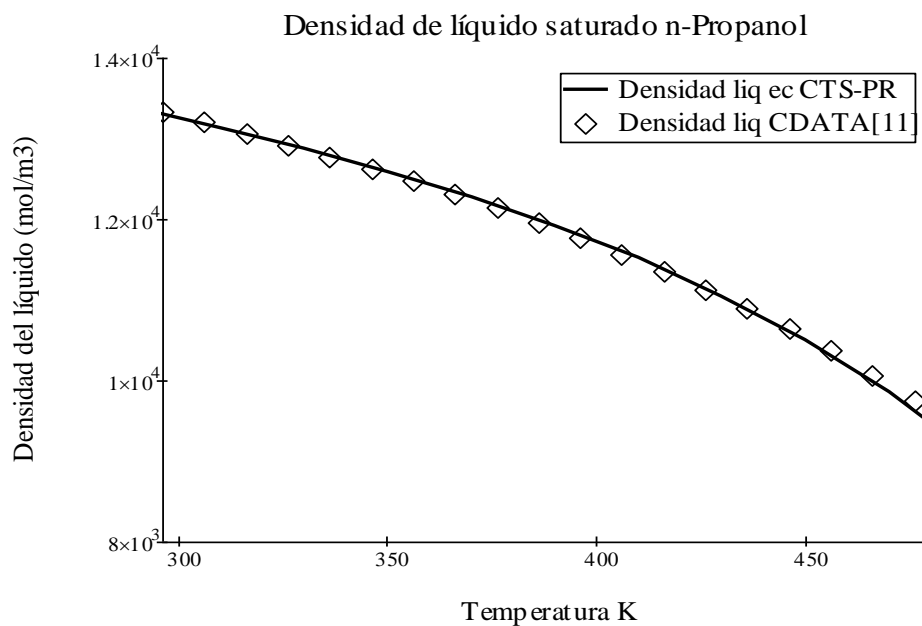


Figura VI.III.2 Curva de densidad de líquido saturado para el n-Propanol puro. Densidad evaluada con la ec CTS-PR línea continua. Densidad experimental CDATA[11] (rombos)

Los diagramas de presión de saturación y densidad de líquido saturado para los 10 primeros alcoholes de cadena lineal y el agua se encuentran en el Apéndice B. Se aprecia de igual forma una concordancia entre los resultados obtenidos con la ecuación CTS-PR y los reportados experimentalmente. En este mismo apéndice se encuentra el algoritmo de cálculo para la evaluación de dichos diagramas, el cual fue programado en Mathcad 14®.

#### VI.IV. EQUILIBRIO L-V DE MEZCLAS BINARIAS (1) ALCOHOL-(2) ALCANO.

De forma breve, para modelar el equilibrio líquido-Vapor de una mezcla binaria alcohol-alcano, se resolvieron las razones de equilibrio generadas a partir de la ecuación 102 junto con la evaluación del coeficiente de fugacidad para cada especie mediante las ecuaciones 97 y 98.

Las ecuaciones anteriores fueron resueltas simultáneamente para calcular los puntos de burbuja y rocío del equilibrio L-V para una mezcla binaria, descritos en la sección V.

Los parámetros para el caso del alcohol se utilizaron los calculados y reportados en la tabla VI.1. Para el caso del componente alcano, estos parámetros se calcularon en base a las ecuaciones 8 a 11 deducidas a partir del principio de estados correspondientes.

Se evaluaron los parámetros de la mezcla de la parte no específica de la ecuación, en base a una combinación de los parámetros de los compuestos puros, utilizando para ello la regla cuadrática propuesta por van der Waals.

En el caso de parámetro  $a$  fue necesaria la incorporación de un parámetro binario  $k_{12}$ , el cual fue evaluado para cada sistema alcohol-alcano en base a la minimización de la función objetivo (ecuación 71) descrita en la sección IV.1. Lo anterior requirió de datos experimentales de equilibrio L-V de cada sistema alcohol-alcano en particular, reportados por Góral et al [12].

Se modeló el equilibrio L-V de 30 mezclas Binarias alcohol - alcano, con diferentes combinaciones entre los 10 primeros alcoholes puros de cadena lineal (estudiados en este



trabajo) y diferentes alcanos. Estos mismos sistemas fueron modelados por Téllez Arredondo [6].

Para efectos de visualización y con la finalidad de validar la predicción del equilibrio líquido vapor en sistemas alcohol-alcano, se presentan las figuras VI.IV.1 a VI.IV.4. En estas figuras se muestran los diagramas con los envolventes de fase predichas por la ecuación CTS-PR para el sistema binario (1)Etanol-(2)Heptano.

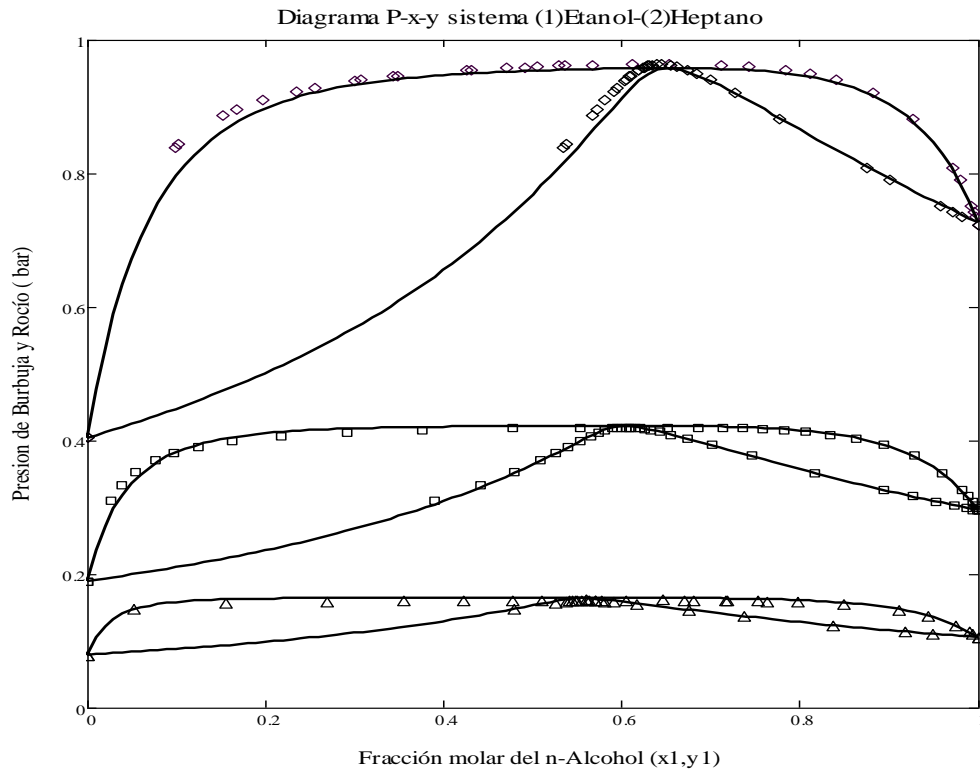


Figura VI.IV.1 Envolventes de fase del sistema etanol - n-heptano evaluadas con la ecuación CTS-PR (líneas continuas). Comparación con datos experimentales[12] a diferentes temperaturas; a 303K (rombos), 323K (cuadrados) y 343K (triángulos).

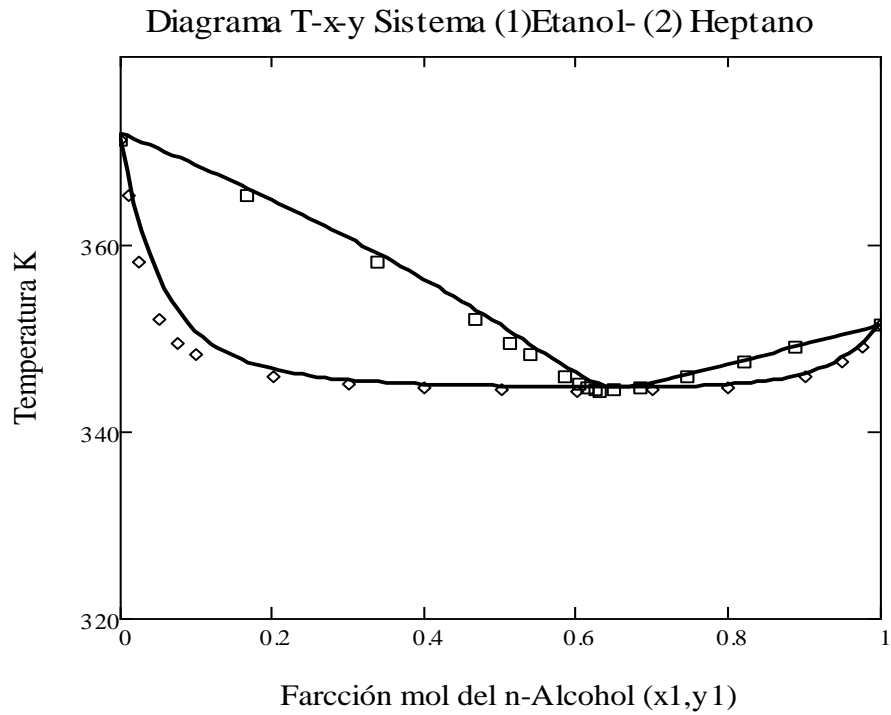


Figura VI.IV.2 Envoltentes de fase del sistema etanol - n-heptano evaluadas con la ecuación CTS-PR (líneas continuas). Comparación con datos experimentales[12] a  $P= 1.0132$  bar (cuadrados)

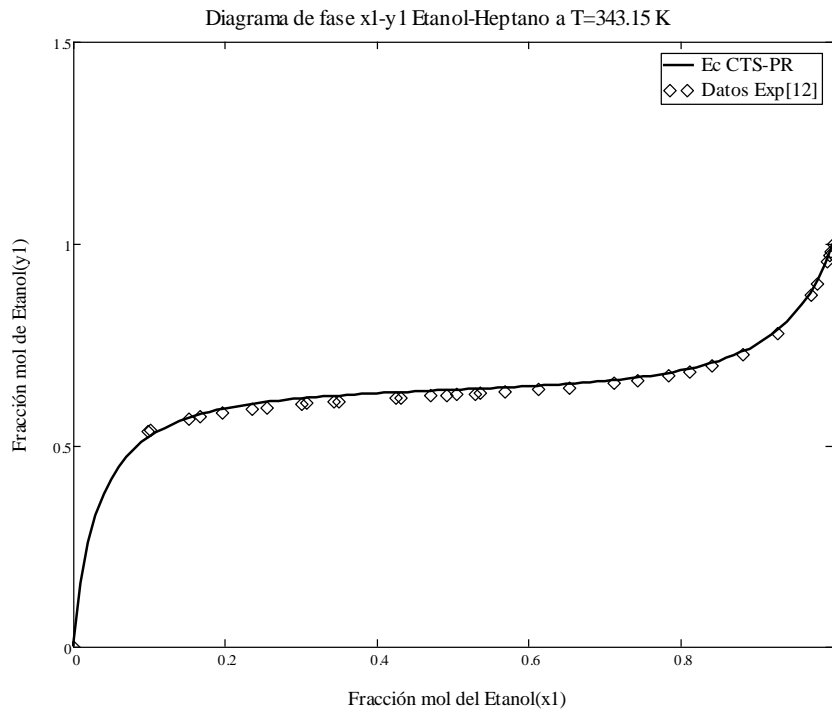


Figura VI.IV.3 Diagrama de fase x1-y1 para el sistema binario Etanol-Heptano a  $T=343.15$  K. Ec CTS-PR (líneas continuas). Datos experimentales de composición[12] (rombos).

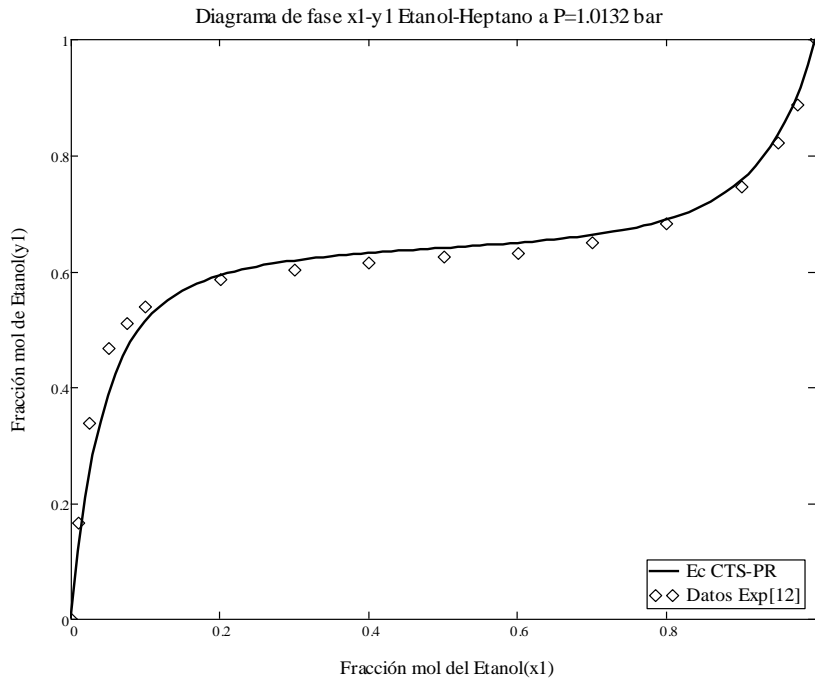


Figura VI.IV.4 Diagrama de fase x1-y1 para el sistema binario Etanol-Heptano a P=1.0132 bar. Ec CTS-PR (líneas continuas). Datos experimentales de composición[12] (rombos).

La Tabla VI.IV.1 lista los 30 sistemas modelados en este trabajo, así como el valor calculado del parámetro de interacción binaria específico de cada sistema. Se incluyen además en la Tabla VI.IV.1 las desviaciones %AAD para la presión (P), % $\Delta$  de composición en la fase vapor ( $y_1$ ) y %AAD de Temperatura (T), de acuerdo a los datos experimentales reportados[12]. Las ecuaciones para evaluar las desviaciones anteriores se muestran a continuación. En donde las sumas corren sobre todo los datos experimentales de presiones y temperaturas de burbuja, así como de fracción mol de la fase vapor.

$$\%AADP = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{b,i}^{exp} - P_{b,i}^{calc}}{P_{b,i}^{exp}} \right| \quad [113]$$

$$\%\Delta y_1 = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{1,i}^{exp} - y_{1,i}^{calc}}{y_{1,i}^{exp}} \right| \quad [114]$$

$$\%AADT = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{T_{b,i}^{exp} - T_{b,i}^{calc}}{T_{b,i}^{exp}} \right| \quad [115]$$

Tabla VI.IV.1 Sistemas binarios *n*-alcohol-*n*-alcano.  $k_{12}$  parámetro de interacción binario para cada sistema. %AAD<sub>p</sub>, %Δ<sub>y1</sub>, %AADT. Desviaciones absolutas promedios de presión (P), fracción mol de la fase vapor ( $y_1$ ) y Temperatura (T) respectivamente.

Sistema <i>n</i> -Alcohol-Alcano		$k_{12}$	%AAD <sub>p</sub>	%Δ <sub>y1</sub>	%AADT
1	Metanol-Hexano	-0.0308	2.943	1.872	0.223
2	Etanol-Butano	0.0087	3.286	0.31	0.482
3	Etanol-Pentano	0.0038	1.1861	0.40633	0.1822
4	Etanol-Hexano	-0.0054	1.503	0.829	0.097
5	Etanol-Heptano	-0.0160	1.096	1.341	0.371
6	Etanol-Octano	-0.0240	2.648	1.175	0.25
7	Etanol-Nonano	-0.0320	1.227	0.858	0.343
8	<i>n</i> -Propanol-Hexano	0.0013	1.215	0.279	0.215
9	<i>n</i> -Propanol-Heptano	-0.0096	1.564	0.914	0.28
10	<i>n</i> -Propanol-Octano	-0.0140	2.209	1.071	0.142
11	<i>n</i> -Propanol-Nonano	-0.0160	2.156	1.078	0.219
12	<i>n</i> -Propanol-Undecano	-0.0260	4.742	0.75	0.434
13	<i>n</i> -Butanol-Pentano	0.0120	1.95	0.634	0.264
14	<i>n</i> -Butanol-Hexano	0.0053	2.068	0.562	0.397
15	<i>n</i> -Butanol-Heptano	0.0006	1.804	0.805	0.354
16	<i>n</i> -Butanol-Octano	-0.0118	1.244	2.062	0.449
17	<i>n</i> -Butanol-Nonano	0.0027	2.048	1.107	0.085
18	<i>n</i> -Butanol-Decano	-0.0062	2.005	0.964	0.218
19	<i>n</i> -Pentanol-Pentano	0.0142	1.616	0.366	0.337
20	<i>n</i> -Pentanol-Hexano	0.0104	1.265	0.325	0.175
21	<i>n</i> -Pentanol-Heptano	0.0048	2.183	0.542	0.259
22	<i>n</i> -Pentanol-Octano	-0.0032	2.184	1.112	0.196
23	<i>n</i> -Pentanol-Decano	-0.0079	1.435	1.168	0.186
24	<i>n</i> -Hexanol-Hexano	0.0107	1.577	0.427	0.167
25	<i>n</i> -Octanol-Hexano	0.0098	1.571	0.227	0.22
26	<i>n</i> -Octanol-Heptano	0.0075	1.301	0.32	0.141
27	<i>n</i> -Octanol-Decano	0.0031	1.74	0.498	0.196
28	<i>n</i> -Octanol-Undecano	0.0079	1.88	0.383	0.19
29	<i>n</i> -Octanol-Dodecano	0.0018	2.512	0.581	0.194
30	<i>n</i> -Decanol-Hexano	0.00789	2.272	0.181	0.265
	Promedios		1.947	0.7715	0.251

De acuerdo a la tabla anterior se encontró que el valor promedio de las desviaciones para los 30 sistemas es menor en todos los casos para la presión  $P$  y la composición  $y_1$  (1.947 para el %AADP y 0.7715 para  $\% \Delta y_1$ ), en comparación al trabajo realizado por Téllez Arredondo [6] (2.12 para el %AADP y 0.93 para  $\% \Delta y_1$ ), para estos mismos sistemas.

La comparación entre el valor promedio de %AADT obtenido con la ecuación CTS-PR y el trabajo realizado por Tellez Arredondo [6] para los mismos sistemas, muestra que este valor es mayor para el modelo CTS-PR (0.251 vs 0.19). Una explicación a este incremento puede deberse a la falta de información experimental disponible en el trabajo de Tellez Arredondo [6]. La tabla de comparación donde se muestran los sistemas estudiados por Tellez Arredondo se muestra en el Apéndice D.

Los valores absolutos para el parámetro de interacción binaria  $k_{12}$  de cada sistema alcohol-alcano tienen valores pequeños y cercanos a cero (menores a 0.32), por lo cual se asume que el modelo CTS-PR describe cuantitativamente el equilibrio de fases de este tipo de sistemas no ideales sin realizar correcciones significativas a sus reglas de mezclado.

Los diagramas termodinámicos para los 30 sistemas estudiados se encuentran en el Apéndice C. En este mismo apéndice se encuentra la hoja de cálculo completa para la evaluación de los puntos de burbuja y rocío.

## VII.-CONCLUSIONES.

---

La asociación puede ser modelada como un resultado de transiciones moleculares entre 2 niveles energéticos; llamados asociado y no asociado. Se asume que la energía de Helmholtz de un sistema con asociaciones puede ser descrito como una suma de tres contribuciones llamadas; ideal ( $id$ ), no específica o física ( $ns$ ) y por asociación ( $as$ ). Para sistemas sin capacidad de sufrir interacciones específicas (asociaciones) entre sus moléculas; tal como es el caso de los alcanos, la ecuación CTS-PR se reduce a la ecuación PR.

La ecuación de estado CTS-PR tiene 5 parámetros ( $a_{01}, b_1, c_1, v_1, E_1$ ) ; los primeros tres relacionados con la contribución no específica hacia la presión y los otros dos relacionados con

la contribución a la presión debida a las asociaciones por puente de hidrógeno (expresión derivada del modelo TSAM). Dichos parámetros fueron determinados a partir de la minimización de la función objetivo descrita por la ecuación 63, tomando como valores estimados para la iteración los propuestos para la ecuación CTS original [3].

Para sistemas puros (alcoholes p. ej.) la ecuación CTS-PR es polinomial en el volumen (5º grado), tiene solución analítica en la región de los volúmenes positivos más grandes que el co-volumen. Conserva la forma de una ecuación estado cúbica, de proveer dos raíces reales con sentido físico; asociadas a la fase líquida y vapor.

Se demostró la capacidad de la ecuación de estado CTS-PR para modelar sistemas no ideales. Se evaluaron las curvas de presión de saturación y densidad de líquido saturado para el agua pura y para los 10 primeros alcoholes de cadena lineal. Los valores para estas evaluaciones muestran buenos resultados al ser comparados con la referencia de datos experimentales [11]. Las desviaciones absolutas promedio %AAD para las presión de saturación y la densidad son bajas, menores a 0.707 para %AAD<sub>p</sub> y a 0.934 para %AAD<sub>ρL</sub>.

Además se utilizó la ecuación de estado CTS-PR para modelar el equilibrio líquido vapor de 30 mezclas alcohol-alcano. Los valores de  $k_{12}$  para la mayoría de los sistemas son cercanos a cero (como se muestra en la tabla VI.IV.1), lo que indica que la regla de mezclado y la ecuación de estado CTS-PR describen de forma cuantitativa a los sistemas estudiados en este trabajo.

La concordancia de los resultados obtenidos con la ecuación CTS-PR y los experimentales [12] para los puntos de burbuja y rocío se mostró satisfactoria al obtener valores bajos para las promedios de %AAD de presión: 1.947, Temperatura: 0.251 y %Δ de composición en la fase vapor: 0.7715. Además, el valor de estas desviaciones para %AAD<sub>P</sub> y %Δ<sub>y<sub>1</sub></sub> resultaron ser menores en comparación al modelado de estos mismos sistemas por Tellez Arredondo [6].

Con los resultados mostrados, la ecuación CTS-PR demuestra ser una ecuación confiable, simple y útil para cálculos termodinámicos de ingeniería química donde se procesan sistemas no ideales.

## VIII.-RECOMENDACIONES.

---

*En este trabajo se modelaron sistemas puros con asociaciones específicas entre sus moléculas (autoasociación), y sistemas binarios donde únicamente un componente sufre asociaciones por puente de hidrógeno. Sin embargo se propone utilizar la ecuación de estado CTS-PR aquí propuesta en futuros trabajos para:*

- *Modelar sistemas donde existan asociaciones cruzadas; es decir; formación de puentes de hidrógeno entre distintas moléculas presentes una mezcla. Por lo anterior serán entonces necesarias para este tipo de sistemas, reglas de mezclado para los parámetros relacionados a la contribución por asociación.*
- *Extender la aplicación de la ecuación de estado CTS-PR a otro tipo de sistemas capaces de formar también puentes de hidrógeno como el caso de Aminas u otros compuestos.*
- *Realizar un modelado de los mismos sistemas estudiados en este trabajo con la ecuación de estado CTS-PR utilizando diversas reglas de mezclado y combinación.*

## IX.-LISTA DE SÍMBOLOS.

$A$  Energía libre de Helmholtz.

$A, A'_i$  Parámetros adimensionales de la ec. CTS-PR en su forma Z.

$a$  Parámetro energético de la parte no específica de la ecuación CTS-PR.

$a_0$  Término del parámetro energético  $a$

$a^{as}$  Energía libre de Helmholtz molar de asociación

$B, B'_i$  Parámetros adimensionales de la ec. CTS-PR en su forma Z.

$b$  Parámetro repulsivo de la parte no específica de la ec. CTS.PR

$c_1$  Término del parámetro energético  $a$

$C$  Parámetro adimensional de la ec. CTS-PR en su forma Z.

$E_{ij}$  Energía de asociación del par  $i$ - $j$ .

$E_1$  Energía de asociación de la sustancia 1.

$\hat{f}_i$  Fugacidad de la especie  $i$  en una mezcla

$\hat{f}_i^o$  Fugacidad de la especie  $i$  en un estado de referencia.

$S$  Entropía

$f_1(T)$  Función de mayer;  $e^{\frac{E_{11}}{RT}} - 1$

$k_B$  Constante de Boltzman

$K_i$  Razón de equilibrio de la especie  $i$  en la mezcla.

$k_{12}$  Parámetro de interacción binaria.

$N, N_i, N_j$  Número de moles, moles la especie  $i, j$

$P, P_c$  Presión, Presión crítica

$P^{PR}, P^{as}$  Presión ec. PR, Presión de asociación.

$P_{calc,i}^S, P_{exp,i}^S$  Presión de saturación calculada, Presión de saturación exp.

$P_{b,i}^{exp}, P_{b,i}^{calc}$  Presión de burbuja exp, Presión de burbuja calculada.

$q_i^{as}$  Función de partición para una partícula.

$Q^{as}$  Función canonica de partición para  $q_i^{as}$ .

$R$  Constante universal de los gases (87.314 J/mol K)



$T, T_c, T_r$  Temperatura, Temperatura crítica, Temperatura reducida.

$V, v$  Volumen, volumen molar.

$v_{ij}$  Volumen característico de la asociación del par  $i$ - $j$ .

$v_1, v_{11}$  Volumen característico de la asociación para la sustancia 1.

$x, x_i$  Vector  $x$ , Fracción mol para la fase líquida de la sustancia  $i$ .

$y_1$  Fracción mol para la fase vapor de la sustancia  $i$ .

$w, w_i$  Vector  $w$ , fracción molar de las especies presentes en la fase

$Z$  Factor de compresibilidad.

#### LETRAS GRIEGAS

$\alpha(T)$  Función del parámetro energético  $a$

$\beta$  Función de  $q_i^{as}$ ;  $1/k_B T$

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  Coeficientes de la ecuación 73 CTS-PR.

$\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$  Coeficientes de la ecuación 56 CTS-PR.

$\epsilon, \sigma$  Contantes de la ecuación CTS-PR

$$\epsilon = 1 - \sqrt{2} \quad \sigma = 1 + \sqrt{2}$$

$\hat{\phi}_i$  Coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en una mezcla.

$\phi_i$  Coeficiente de fugacidad de la sustancia  $i$  pura

$\hat{\mu}_i$  Potencial químico de la especie  $i$  en la mezcla.

$\hat{\mu}_i^o$  Potencial químico de la sustancia  $i$  en un estado de referencia.

$\hat{\mu}_i^{PR}, \hat{\mu}_i^{as}, \hat{\mu}_i^\#$  Potencial químico de la especie  $i$  para la parte No específica, de asociación e ideal.

$\omega$  Factor acéntrico de pitzer

$\rho_{exp,i}^S, \rho_{calc,i}^S$  Densidad de saturación experimental, calculada.

## REFERENCIAS.

---

1. *Smith, J. M, Van Ness, H. C. Abbott, M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. S.i. McGraw-Hill,2003.*
2. *A new two-constant Equation of state. Peng , D. Y.; Robinson, D. B. 1976, Ind. Eng. Chem. Fundam.15,pp 59-64*
3. *A Cubic Two-State Equation Of State for Associating Fluids. Medeiros, Milton; Tellez Arredondo, Pablo. 2008, Ind. Eng. Chem. Res. 47, pp 5723,5733.*
4. *International Union of Pure and Applied Chemistry. "hydrogen bond". «Compendium of Chemical Terminology» Internet edition.*
5. *Prausnitz,John M., Lichtenthaler R., Azevedo, Edmundo G. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fase. Madrid: Prentice Hall, 2000.*
6. *Arredondo-Téllez, Pablo, Modificación de la ecuación de estado cúbica SRK incorporando el modelo de asociación de dos estado (TSAM): cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas alcohol-alcano. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, 2006*
7. *Towards and Understanding of the Heat Capacity of Liquids. Cerderiña C.; Costas, M.; Delgado, M.d.2004, Journal of Chemical Physics. 120, pp 6684-6659*
8. *Temperature Dependence of Heat Capacity and Vapor Pressure of Pure Self-Associated Liquid. A new Correlation Based on a Two-State Association Model. Medeiros M., Armas-Alemán C.O. y Costas M. Ind. Eng. Chem. Res. 2006,45,2150-2155.*
9. *Galicía 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. Facultad de Química.UNAM.2010.*
10. *Prausnitz, J. m.; Anderson,T.F.;Grens,E.A. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. Englewodd Cliffs,New Jersey. : Prentice-Hall., 1980*

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. **Góral m.**, y col. "Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary nAlkanol- nAlkane Systems". J. Phys. Chem. Ref. Vol. 31, No. 3, 2002. Pp701-748
13. Danner R.P., Daubert T. E. "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation ".Design Institute for Physical Property Data (DIPPR) AIChE. Edit. Hemisphere Publishing Corporation. Vol I-IV. 1989.
14. Reynoso R., Téllez-Arredondo P., Medeiros M., Fluid Phase Equilib. 2010, 297, 98–106

## X.-APÉNDICE

---

### X.I. APÉNDICE A.

---

Tabla A1.1 Propiedades de Alcanos.  $T_c$  Temperatura crítica,  $P_c$  presión crítica,  $\omega$  factor acéntrico[13].

Compuesto	$T_c(K)$	$P_c$ (bar)	$\omega$
Metano	190.58	46.043	0.0108
Etano	305.42	48.801	0.099
Propano	369.82	42.492	0.1518
Butano	425.18	37.969	0.1993
Pentano	469.65	33.688	0.2486
Hexano	507.43	30.123	0.3046
Heptano	540.26	27.358	0.3511
Octano	568.83	24.863	0.3962
Nonano	595.65	23.056	0.4377
Decano	618.45	21.229	0.4842

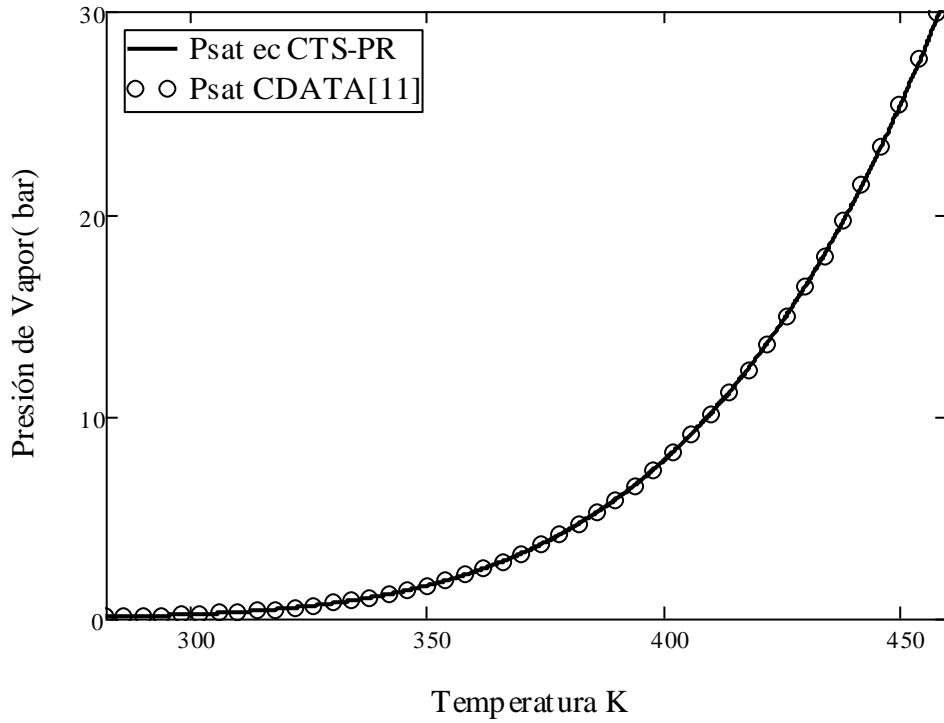
### X.II. APÉNDICE B.

---

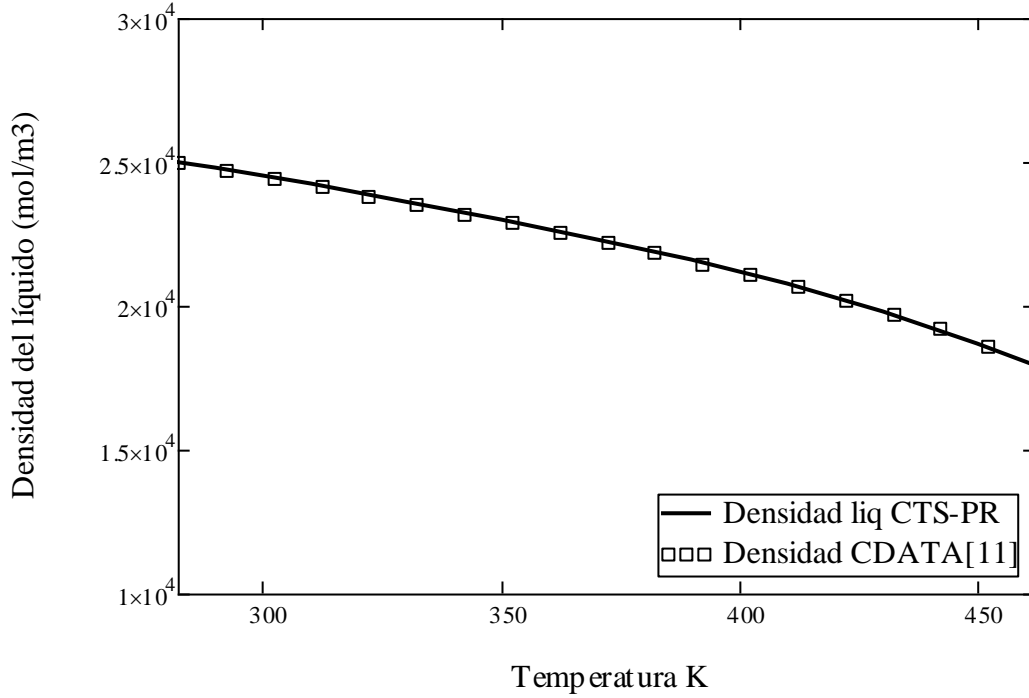
A continuación se muestran los diagramas termodinámicos  $P$ - $T$  y  $\rho^s$ - $T$  para los 10 primeros alcoholes de cadena lineal estudiados en este trabajo y para el agua puros:

# METANOL

## Diagrama de presión de Vapor Metanol

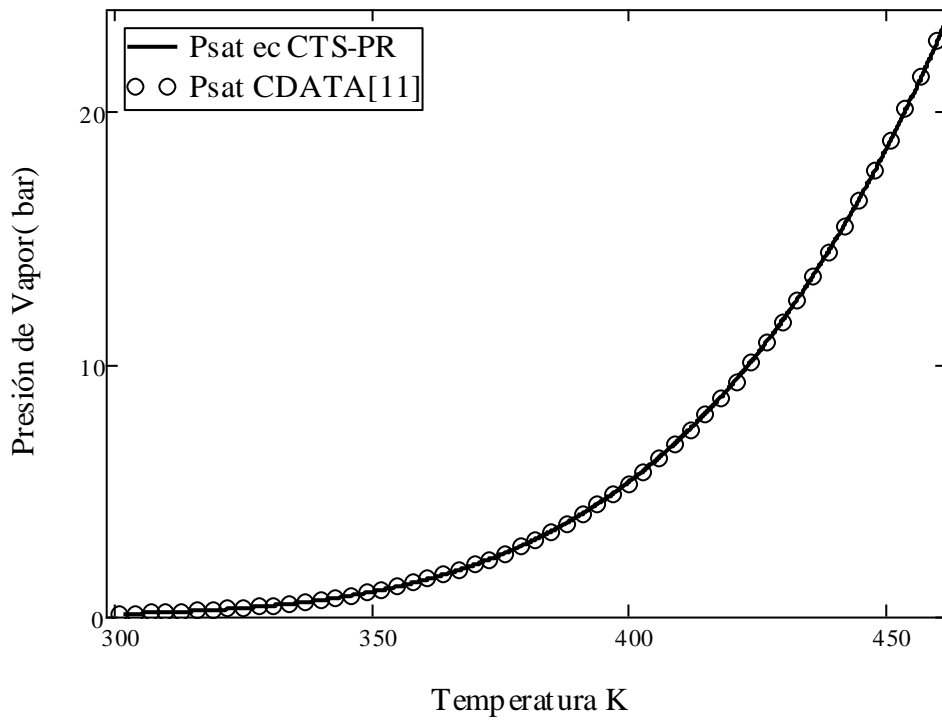


## Diagrama de densidad de líquido Metanol

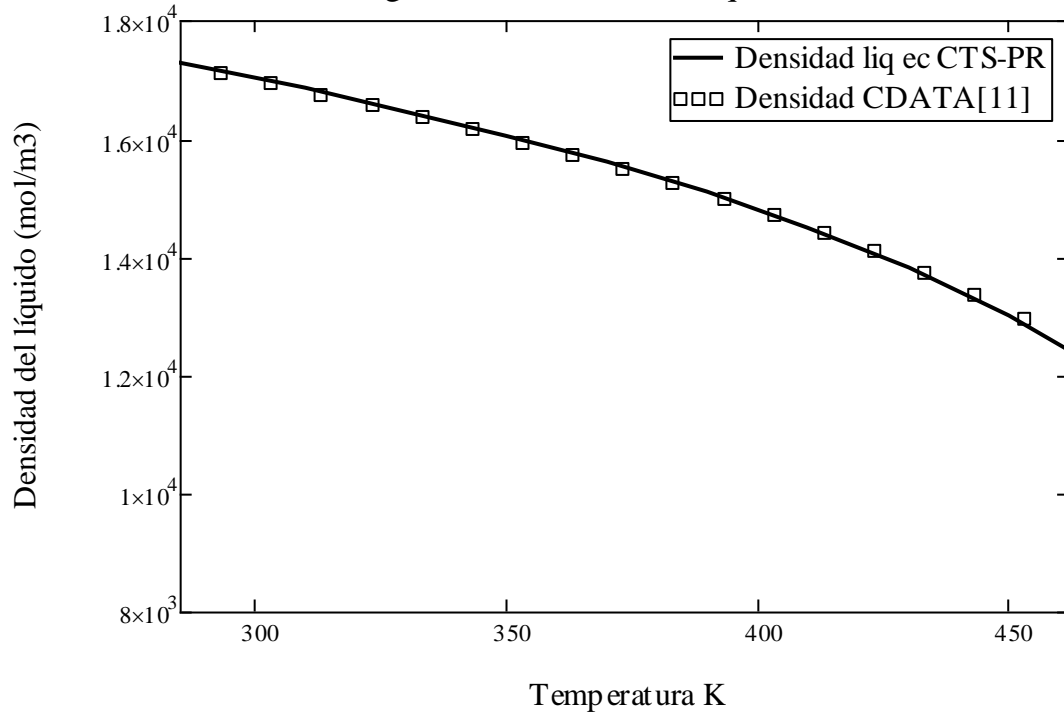


## ETANOL

### Diagrama de presión de Vapor Etanol

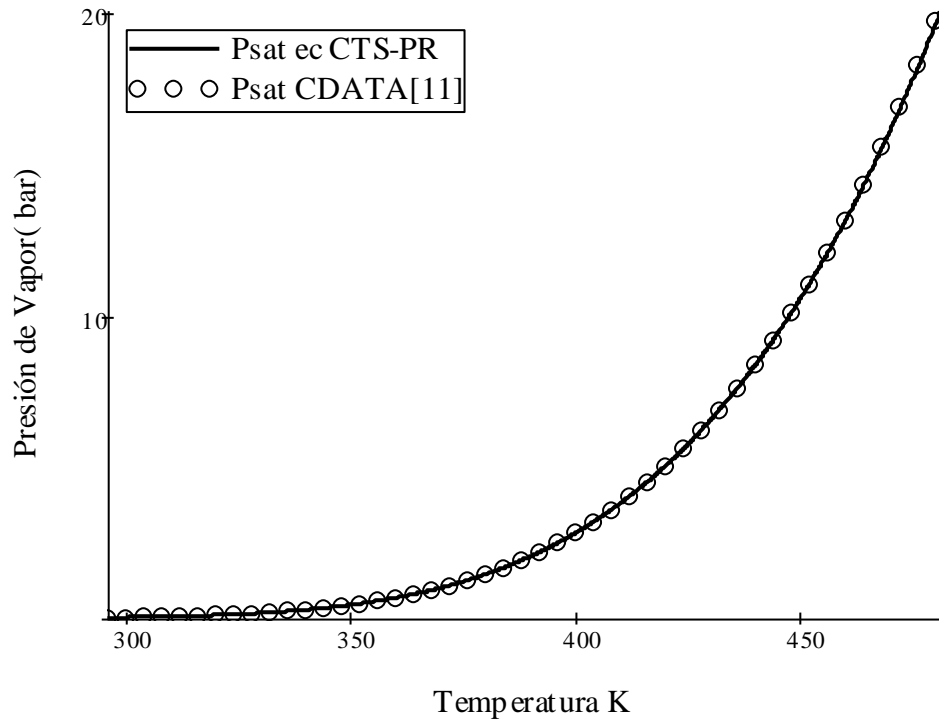


### Diagrama de densidad de líquido Etanol

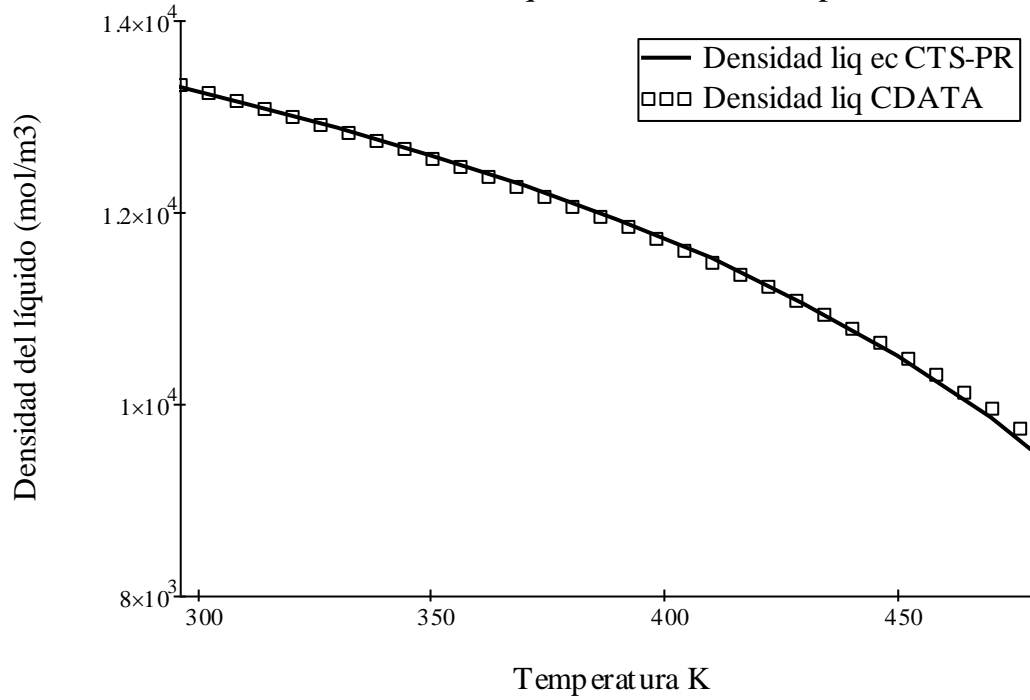


## *n*-PROPANOL

### Diagrama de presión de Vapor n-Propanol

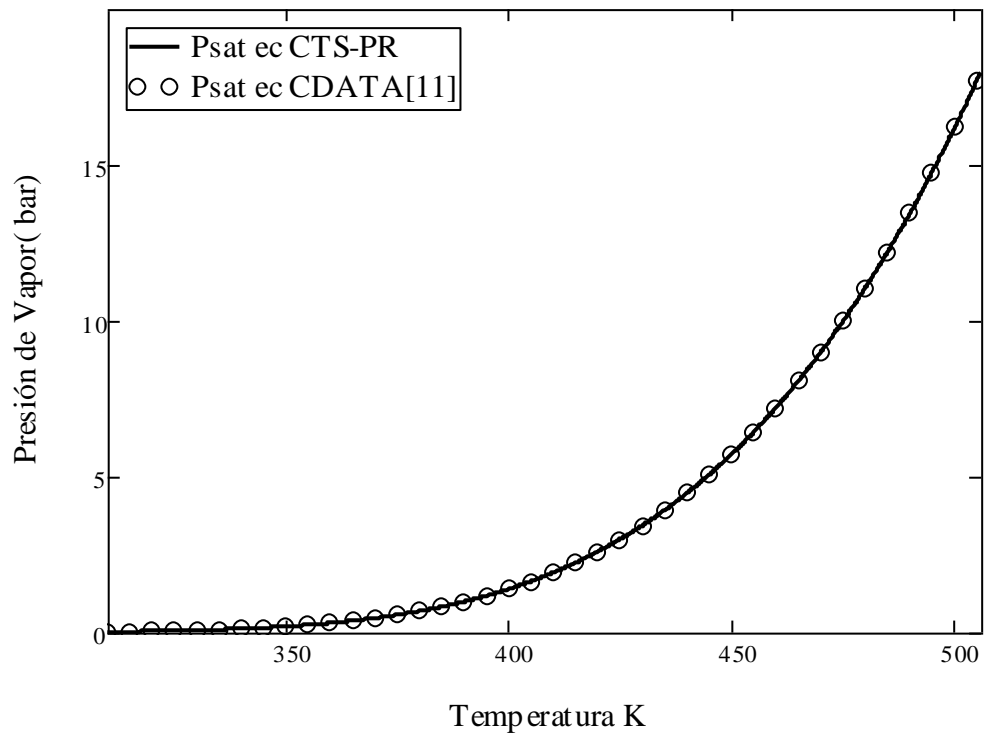


### Densidad de líquido saturado n-Propanol

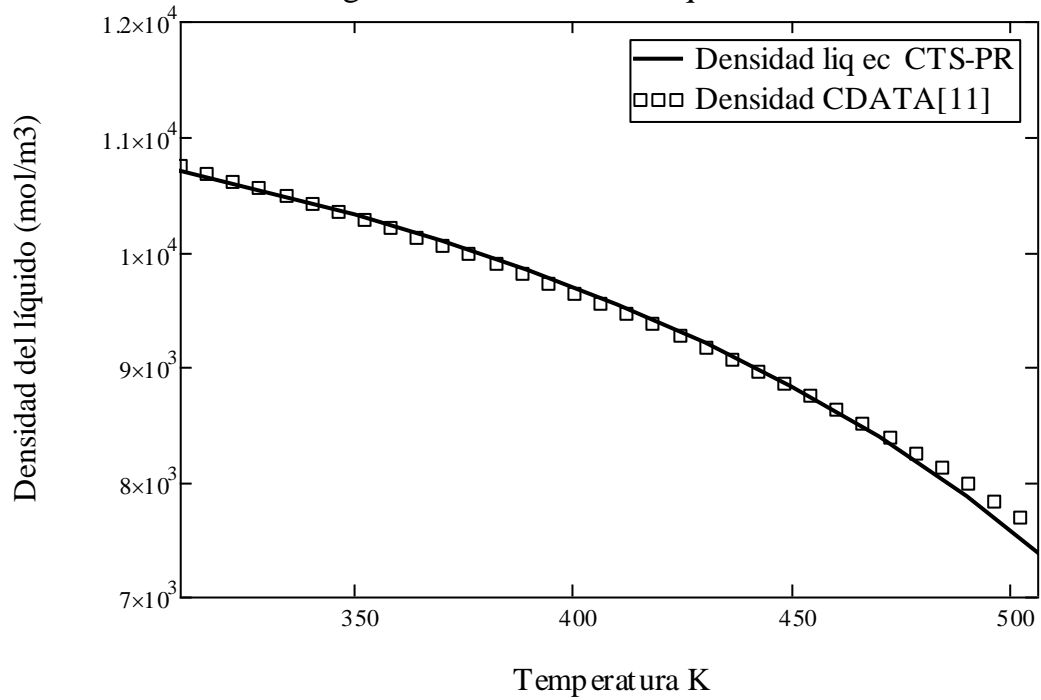


## n-BUTANOL

### Diagrama de presión de Vapor n-Butanol



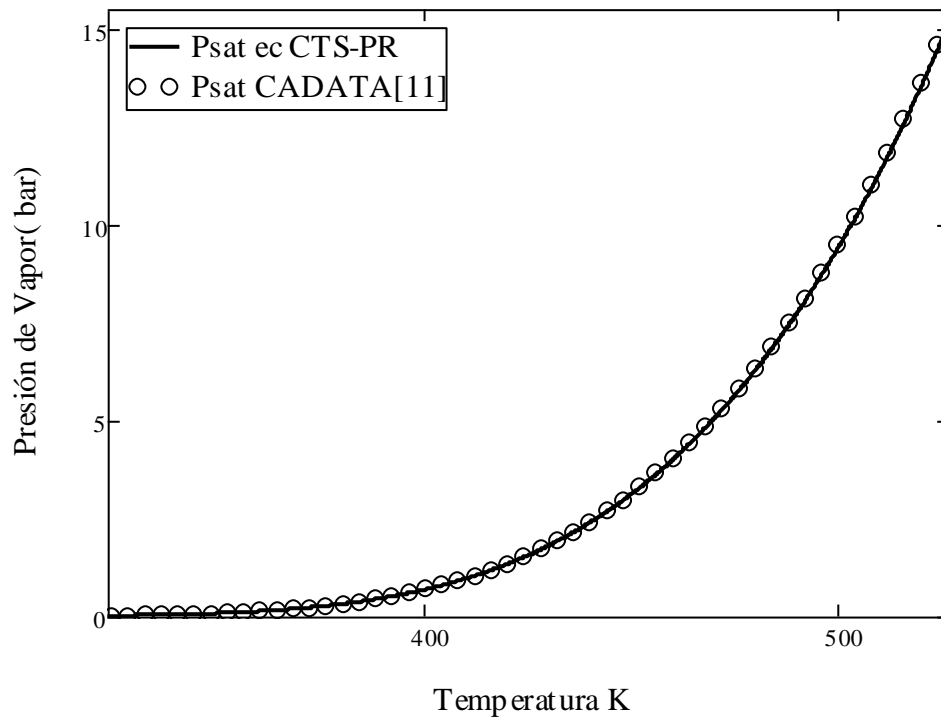
### Diagrama de densidad de líquido n-Butanol



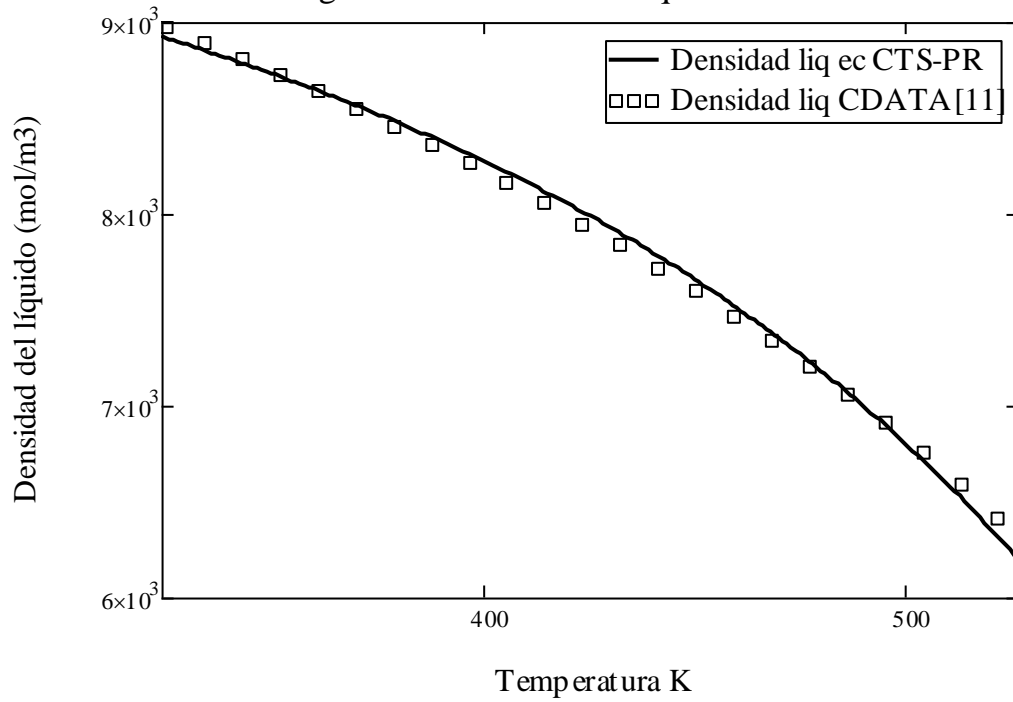


## n-PENTANOL

### Diagrama de presión de Vapor n-Pentanol

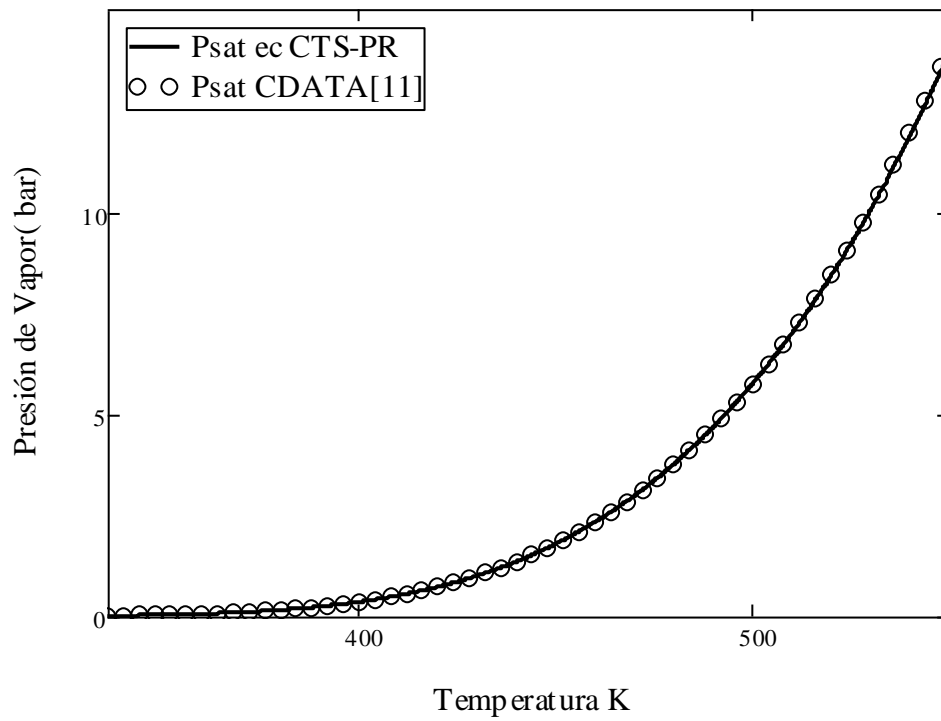


### Diagrama de densidad de líquido n-Pentanol

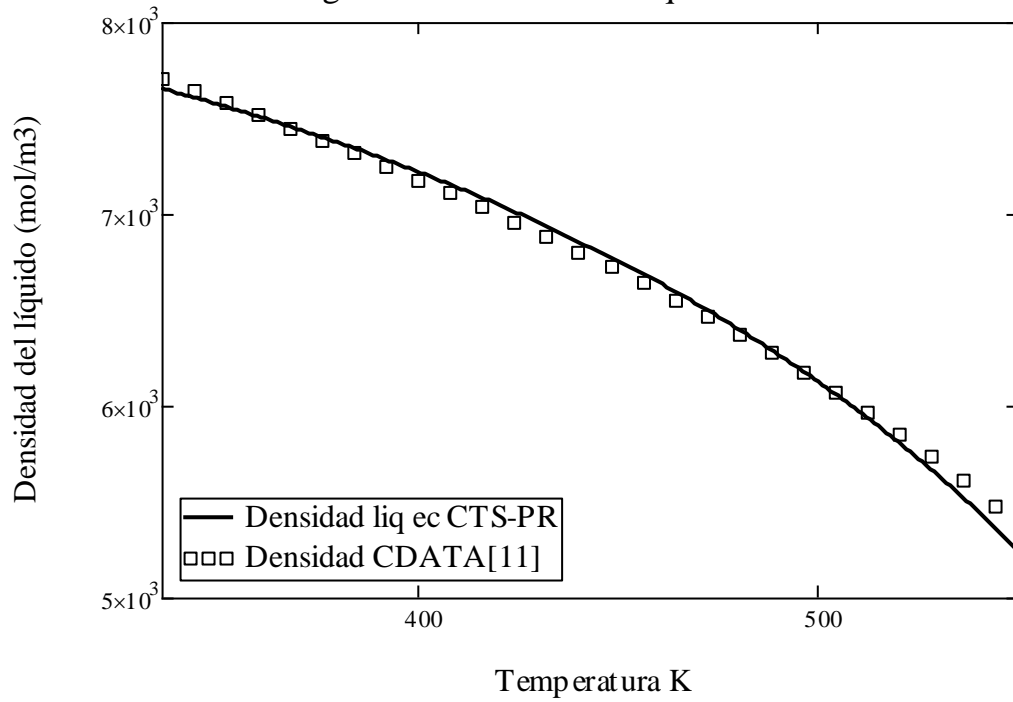


## n-HEXANOL

### Diagrama de presión de Vapor n-Hexanol



### Diagrama de densidad de líquido n-Hexanol



## *n*-HEPTANOL

Diagrama de presión de Vapor n-Heptanol

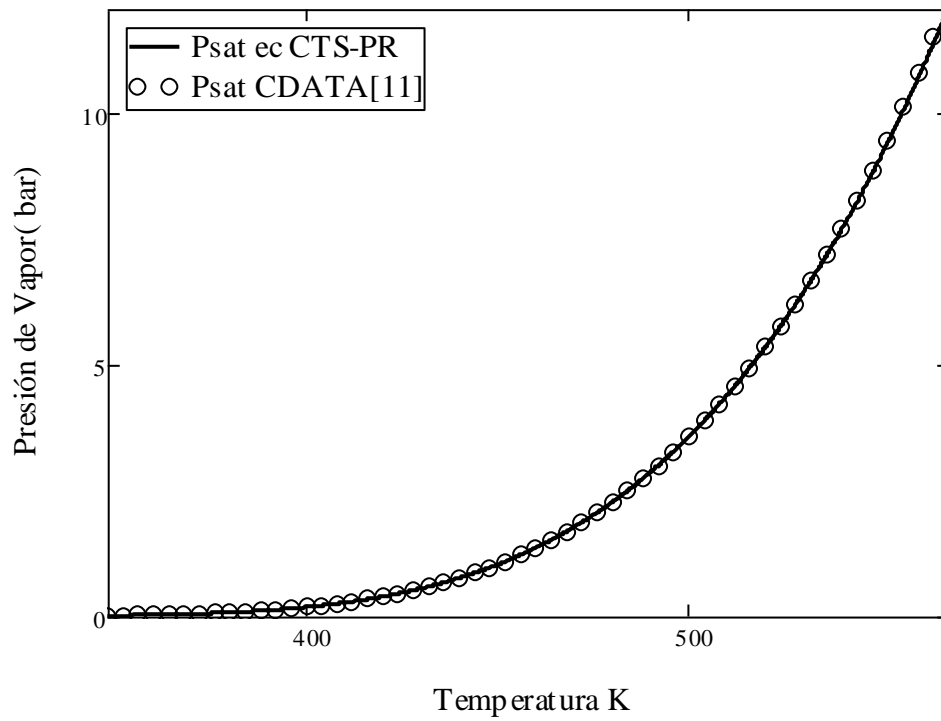
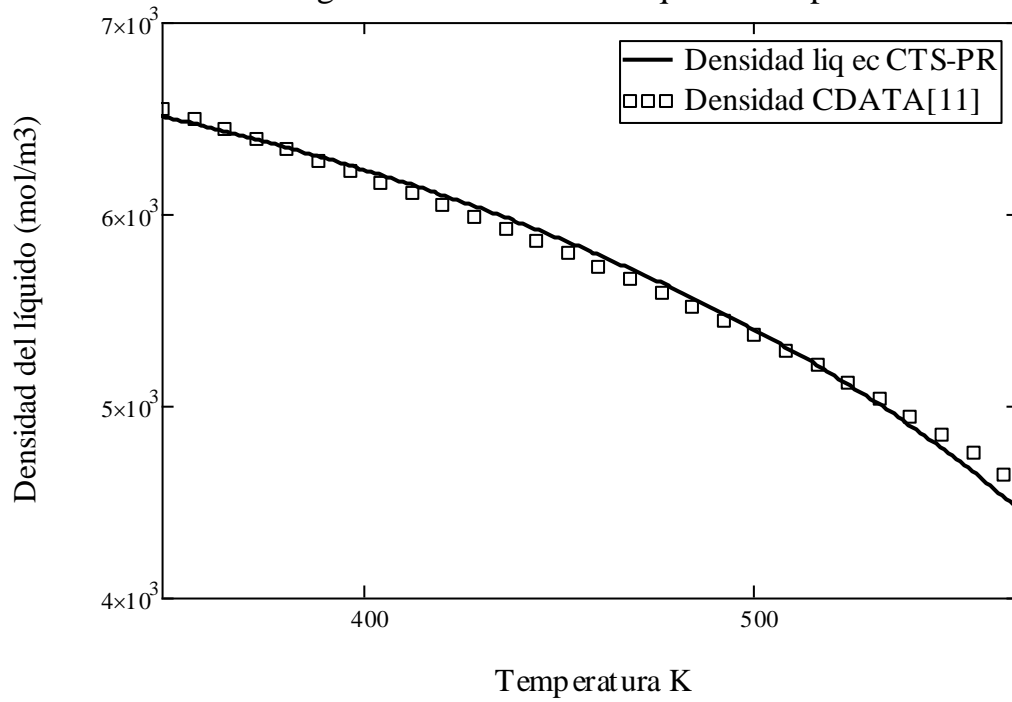


Diagrama de densidad de líquido n-Heptanol



## *n*-OCTANOL

Diagrama de presión de Vapor n-Octanol

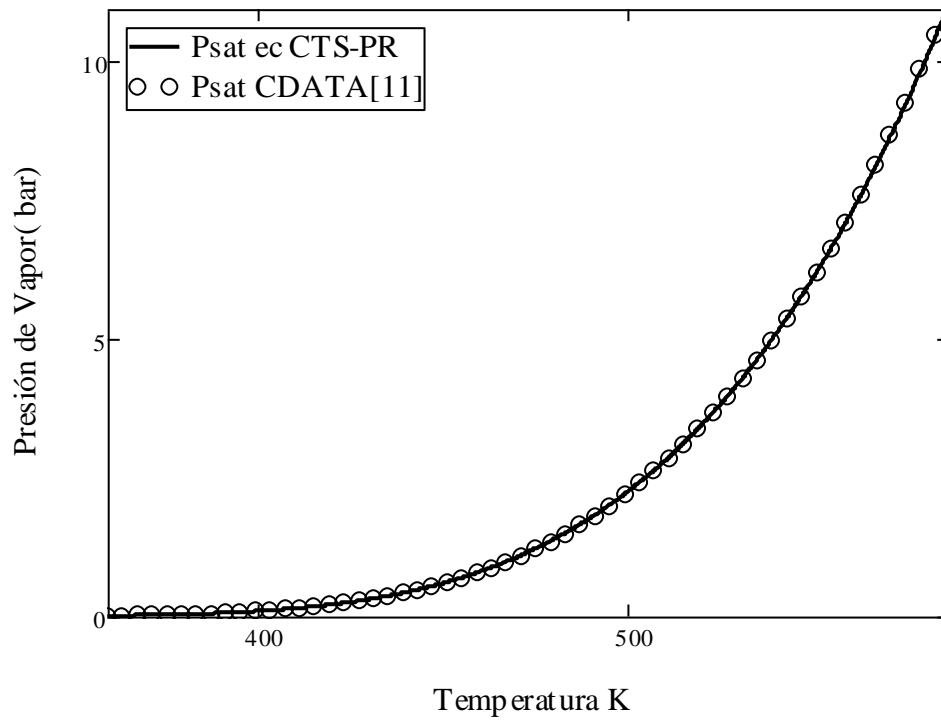
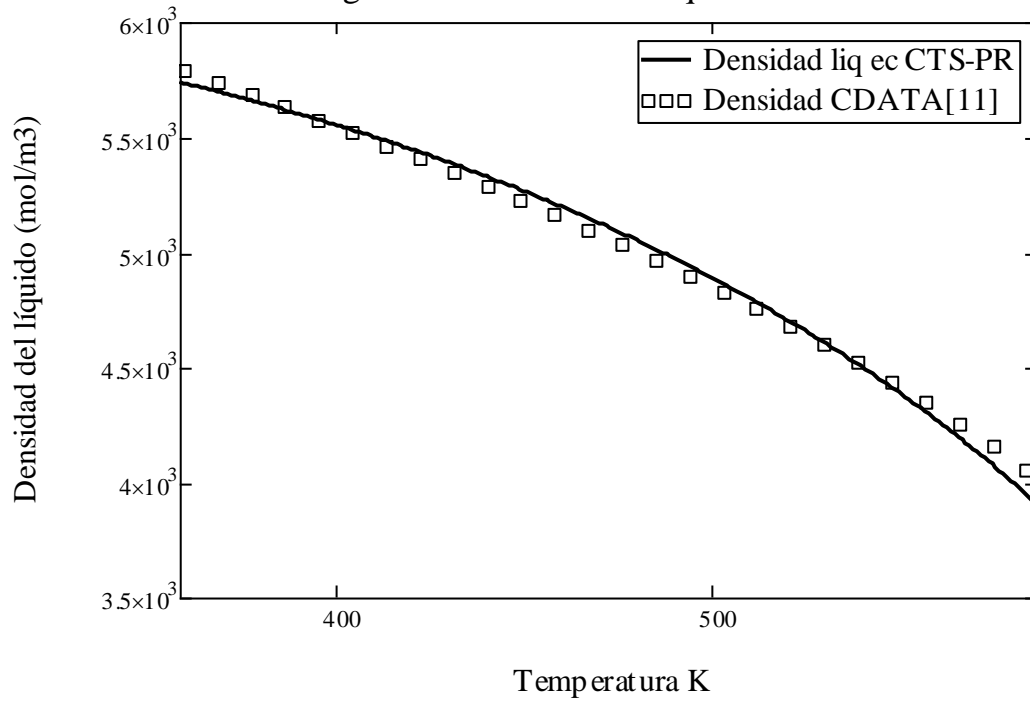


Diagrama de densidad de líquido n-Octanol



*n*-NONANOL

Diagrama de presión de Vapor n-Nonanol

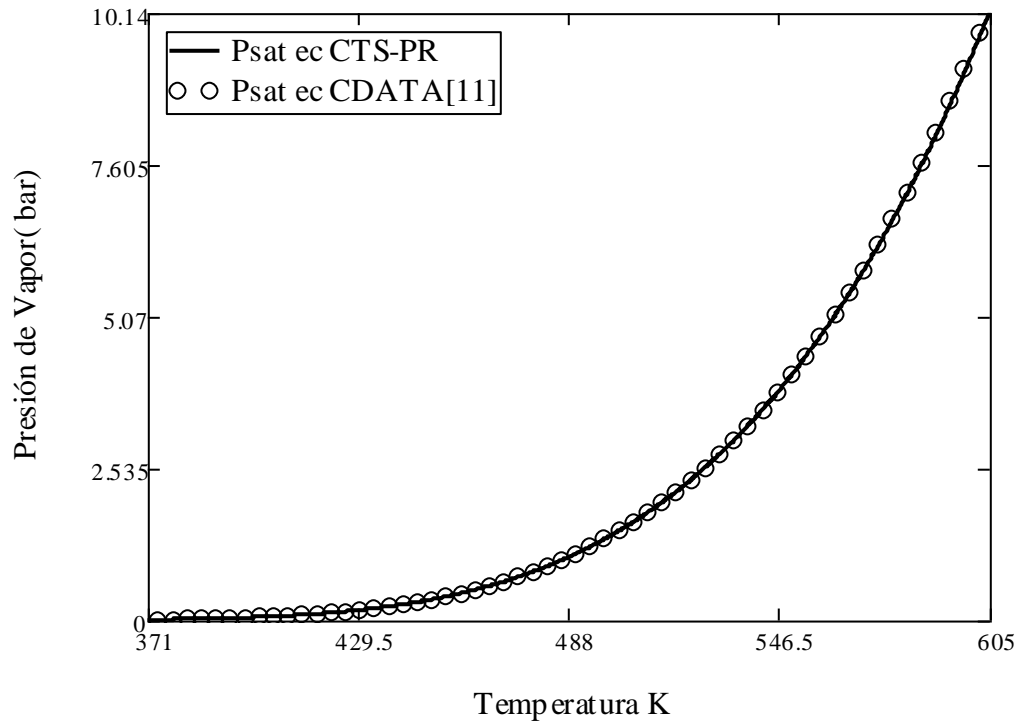
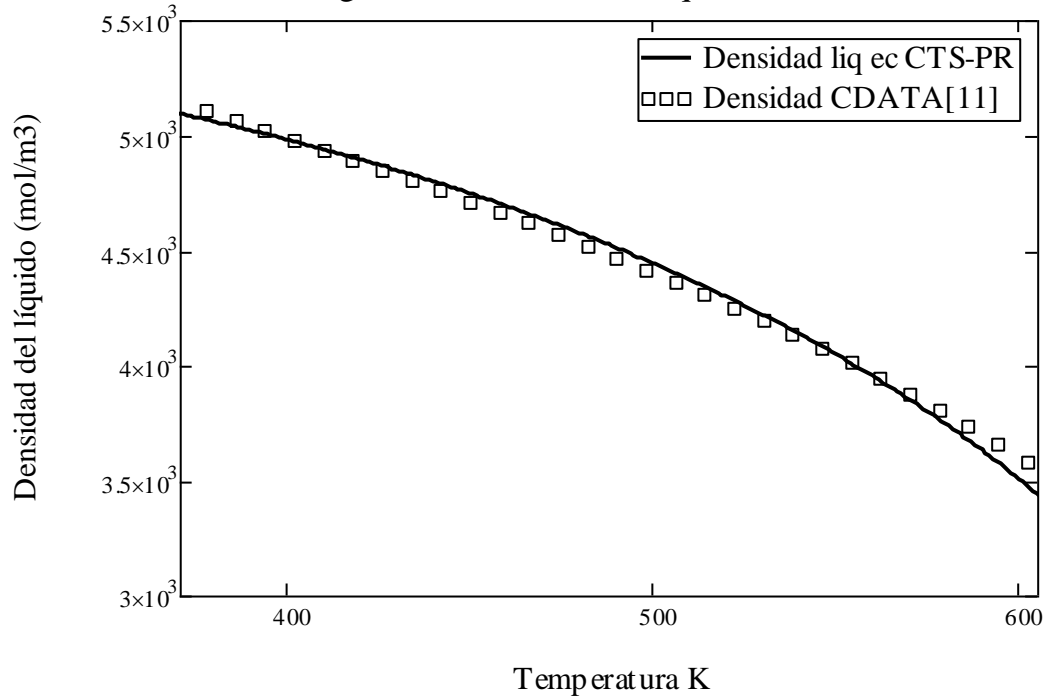
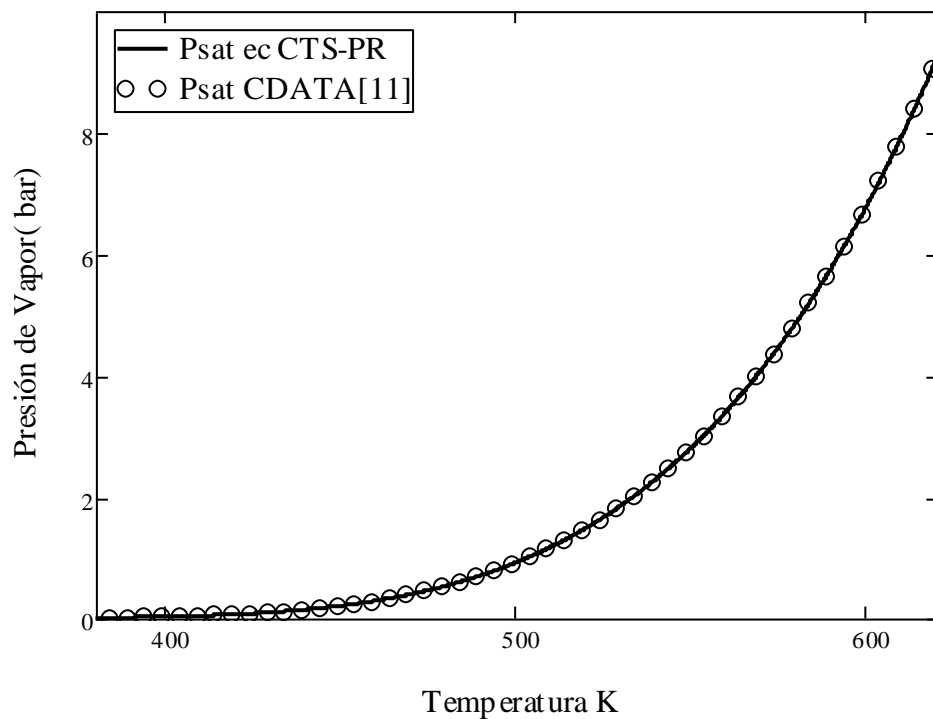


Diagrama de densidad de líquido n-Nonanol

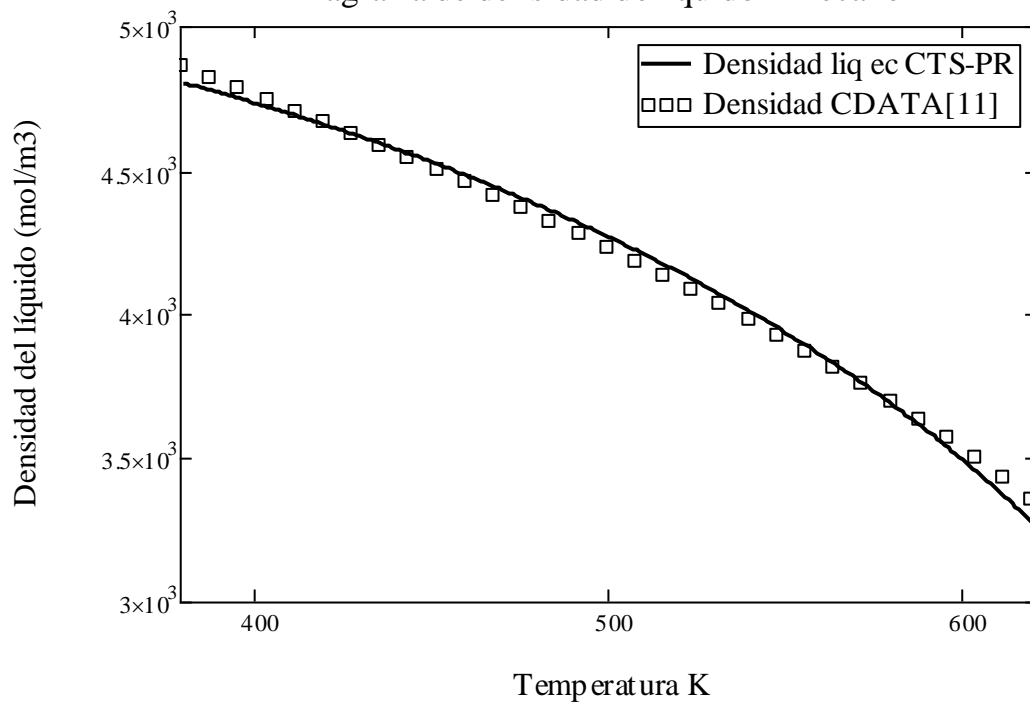


## n-DECANOL

### Diagrama de presión de Vapor n-Decanol

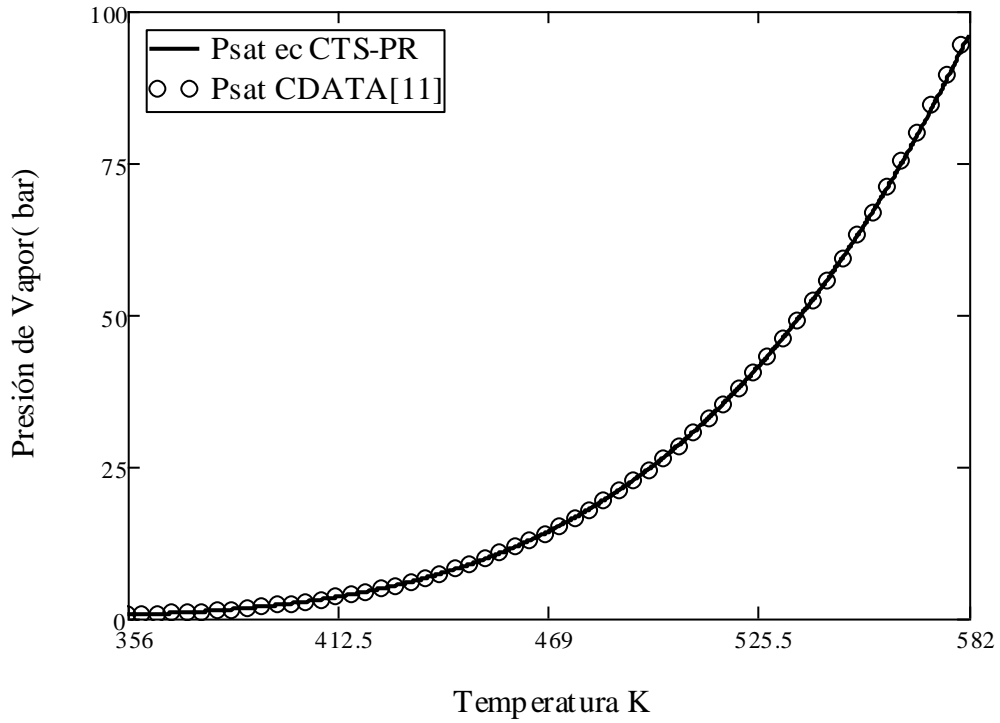


### Diagrama de densidad de líquido n-Decanol

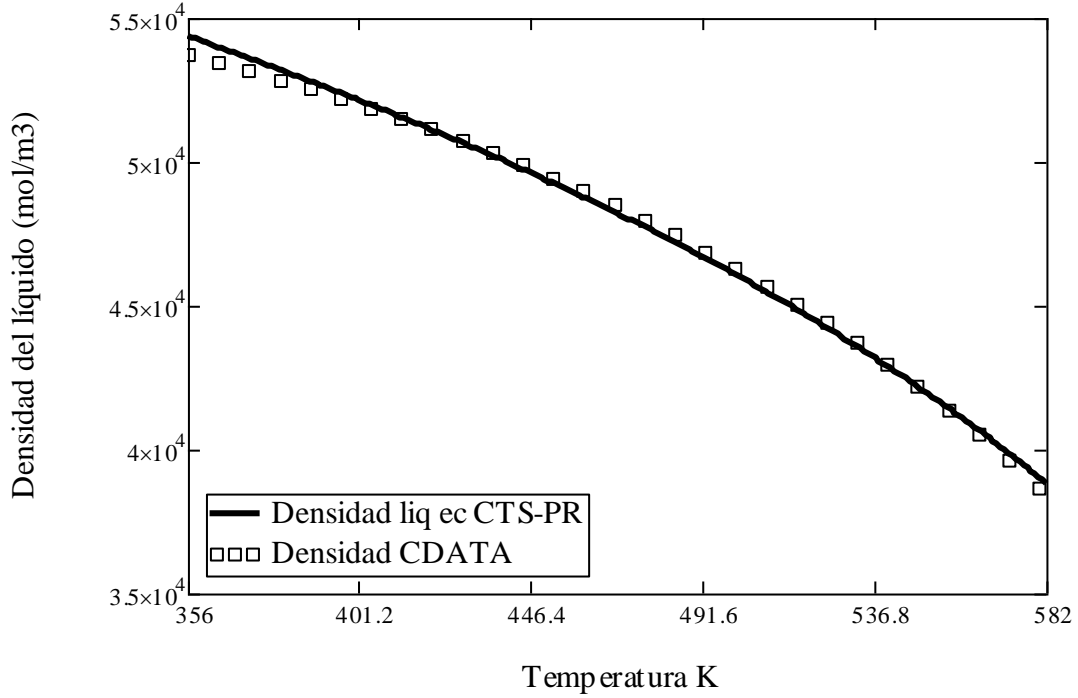


# AGUA

## Diagrama de presión de Vapor Agua



## Diagrama de densidad de líquido Saturado Agua



A continuación se presenta la hoja de cálculo programada en Mathcad 14 para una sustancia pura con capacidad de autoasociarse.

*n*-Butanol.

### 1. Parámetros y Constantes

$$T_c \equiv 562.93\text{K}$$

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

$$a_0 \equiv 2.02462564754775\text{Pa}\cdot\frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$E_{ij} \equiv 2509.96029584786\cdot\text{K}$$

$$b(T) \equiv 0.0000801471529489017 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_{ij} \equiv 4.05813786600052\cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_1 \equiv 0.762148450891672$$

### 2. Ecuación de estado CTS-PR

#### 2.1 Funciones para la ecuación de estado CTS-PR

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

$$f_i(T) \equiv e^{\frac{E_{ij}}{T}} - 1$$

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

#### 2.2 Constantes de la ecuación de estado.

$$\varepsilon \equiv 1 - \sqrt{2} \quad \sigma \equiv 1 + \sqrt{2}$$



### 2.3 Ecuación CTS-PR

$$p(T, v) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b) \cdot (v - \sigma b)} - R \cdot T \cdot \frac{v_1 \cdot f_1(T)}{v \cdot (v + v_1 \cdot f_1(T))}$$

### 3. Parámetros adimensionales

$$A(T, P) \equiv \frac{P \cdot a(T)}{(R \cdot T)^2} \quad B(T, P) \equiv P \cdot \frac{b(T)}{R \cdot T} \quad C(T, P) \equiv v_{ij} \cdot \tilde{f}_i(T) \cdot \frac{P}{R \cdot T}$$

### 4. Matriz de la ecuación CTS-PR en términos del factor de compresibilidad Z

$$z \equiv \left( \begin{array}{c|c} & -\epsilon \cdot \sigma \cdot B^3 \cdot C \\ \hline & -\epsilon \cdot \sigma \cdot B^3 \cdot C - \epsilon \cdot \sigma \cdot B^2 \cdot C - B \cdot C \cdot A + \epsilon \cdot \sigma \cdot B^2 \cdot C - \sigma \cdot B^2 \cdot C - \epsilon \cdot B^2 \cdot C \\ \epsilon \cdot \sigma \cdot B^2 \cdot C - \epsilon \cdot \sigma \cdot B^3 & -\sigma \cdot B^2 \cdot C - \epsilon \cdot B^2 \cdot C - \epsilon \cdot \sigma \cdot B^2 - \sigma \cdot B \cdot C - \epsilon \cdot B \cdot C + C \cdot A - A \cdot B + \sigma \cdot B \cdot C + \epsilon \cdot B \cdot C - B \cdot C \\ \epsilon \cdot \sigma \cdot B^2 - \sigma \cdot B^2 - \epsilon \cdot B^2 & + \sigma \cdot B \cdot C + \epsilon \cdot B \cdot C - B \cdot C - \sigma \cdot B - \epsilon \cdot B + A \\ \sigma \cdot B + \epsilon \cdot B - B + C - 1 & \\ 1 & \end{array} \right)$$

### 5. Compresibilidades de la fase líquida y la fase vapor.

$$z_l(T, P) \equiv \text{polyroots}(z(T, P))_2$$

$$z_v(T, P) \equiv \text{polyroots}(z(T, P))_4$$

$$z_l(300K, 1\text{bar}) = 3.717 \times 10^{-3}$$

$$(z_v(300K, 1\text{bar})) = 0.876$$

## 6. Volumen de la fase líquida y la fase vapor.

$$V_l(T,P) \equiv z_l(T,P) \cdot R \cdot \frac{T}{P} \quad V_v(T,P) \equiv z_v(T,P) \cdot \frac{R \cdot T}{P}$$

## 7. Coeficiente de fugacidad

líquido

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

---


$$\Phi_l(300K, 1bar) = 0.01$$

Vapor

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

$$\Phi_v(300K, 1bar) = 0.888$$

## 8. Fugacidad

líquido

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

$$f_l(300K, 1bar) = 0.01 \text{ bar}$$

Vapor

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

$$f_v(300K, 1bar) = 0.888 \text{ bar}$$

## 9. Función para el cálculo de la presión de saturación

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

$$T_i \equiv 280K \quad P \equiv 1bar$$

$$q(T) \equiv \text{root}(d(T,P), P)$$

$$q(350K) = 0.188 \text{ bar}$$

10. Cálculo de la densidad de líquido saturado

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

$$q(300K) = 1.038 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\rho_l(300K, q(300K)) = 1.078 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

11. Desviaciones absolutas promedio para la presión %AAD<sub>p</sub> y densidad de líquido saturado %AAD<sub>ρ<sub>l</sub></sub>.

$$\text{Datos\_P} := \text{rows}(\text{Psat})$$

$$\text{Datos\_P} = 196$$

$$\%AAD_p(\text{Te}) := 100 \frac{\left( \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te})-1} \left| \frac{\text{Psat}_i - q(\text{Te}_i)}{\text{Psat}_i} \right| \right)}{\text{Datos\_P}}$$

$$\%AAD_p(\text{Te}) = 0.146$$

$$\text{Datos\_T} := \text{rows}(\text{Te})$$

$$\text{Datos\_T} = 196$$

$$\%AAD_{\rho_l}(\text{Te}) := \frac{\left( \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te})-1} \left| \frac{\rho_{le_i} - \rho_l(\text{Te}_i, q(\text{Te}_i))}{\rho_{le_i}} \right| \right)}{\text{Datos\_T}} \cdot 100$$

$$\%AAD_{\rho_l}(\text{Te}) = 0.471$$

### X.III. APÉNDICE C.

A continuación se muestran los diagramas termodinámicos con los envolventes de fase y de fracción mol  $y_1 - x_1$  para los 30 sistemas binarios estudiados en este trabajo:

#### (1)Metanol-(2) Hexano

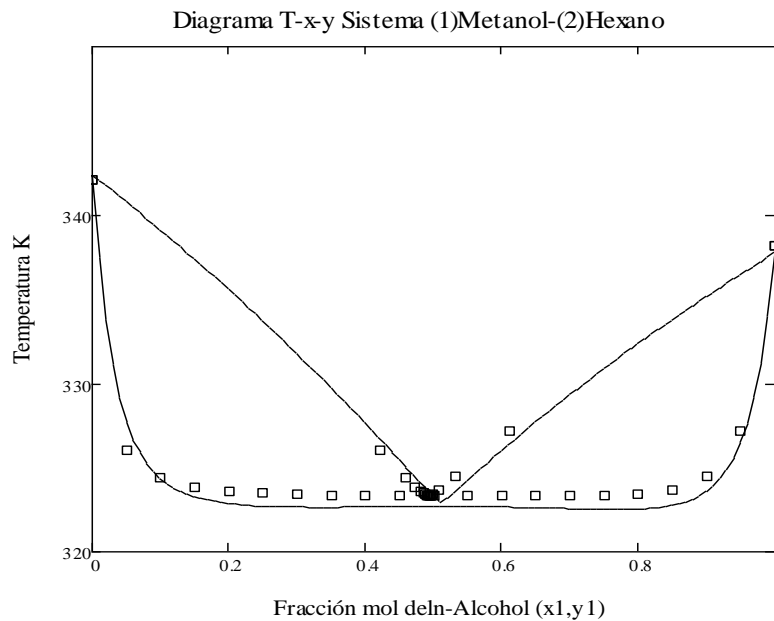
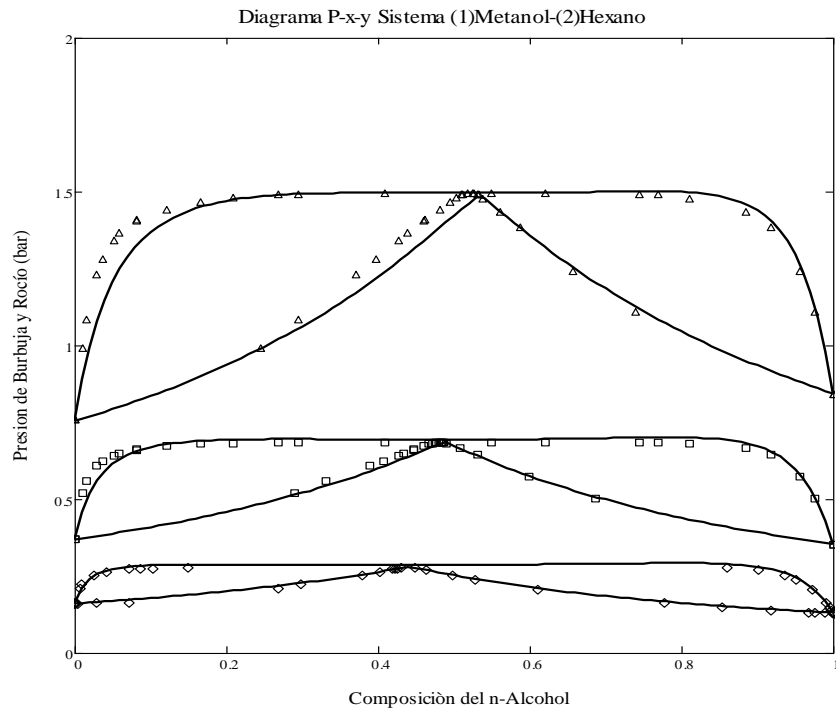


Diagrama de fase x1-y1 Metanol-Hexano a P=1.0132 bar

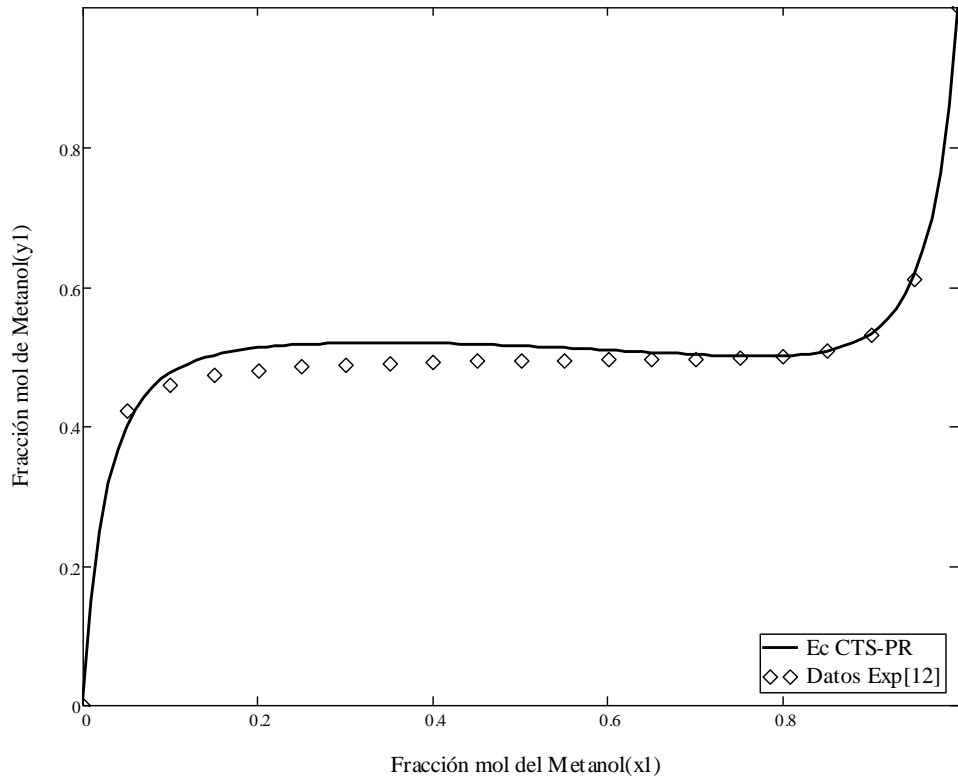
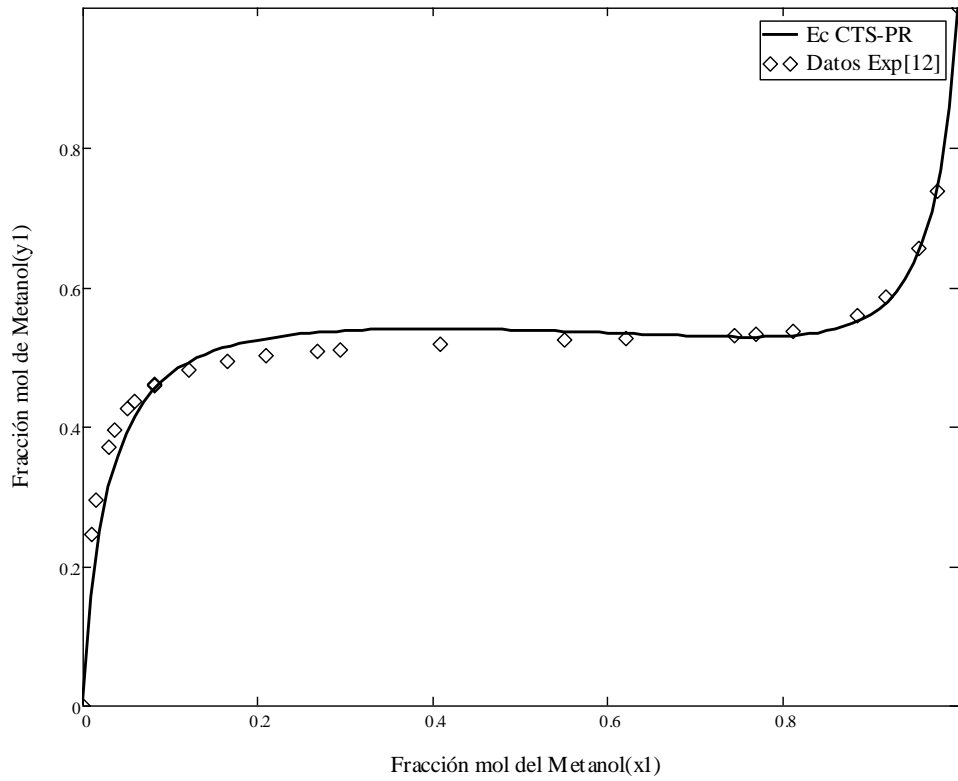


Diagrama de fase x1-y1 Metanol-Hexano a T=333.15 K



### (1)Etanol-(2)Butano

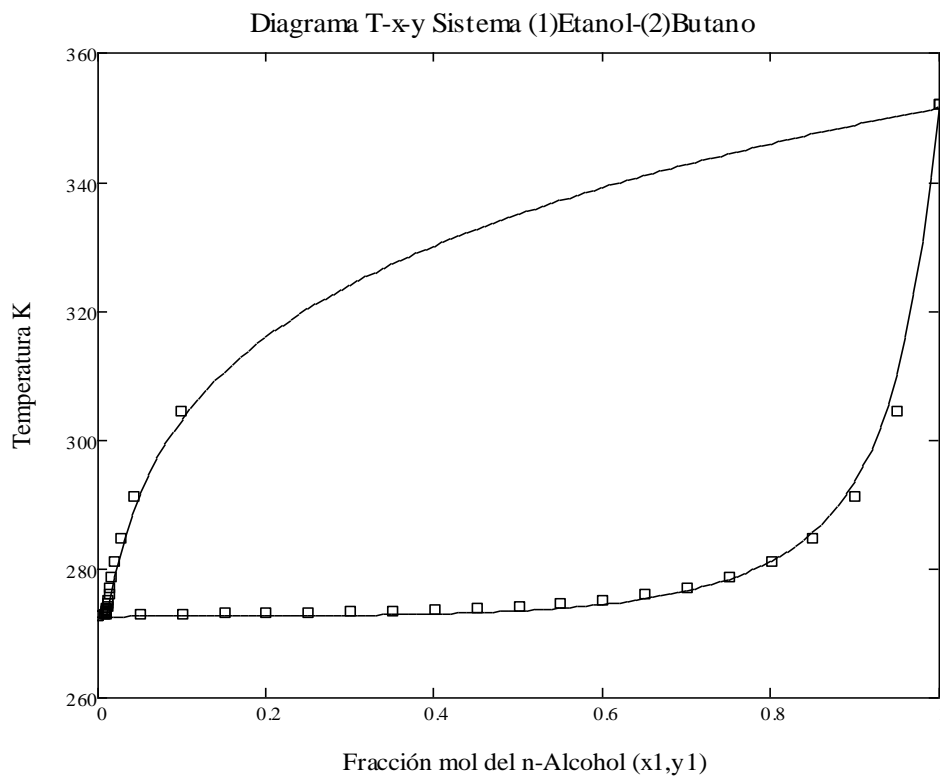
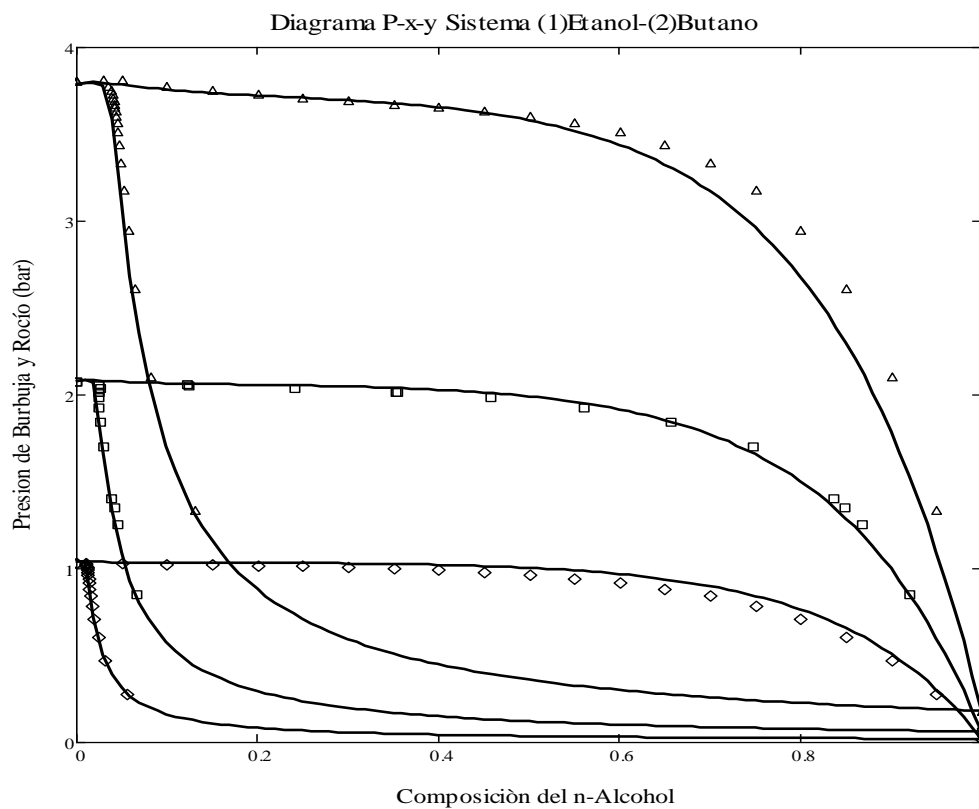


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Butano a P=1.0132 bar

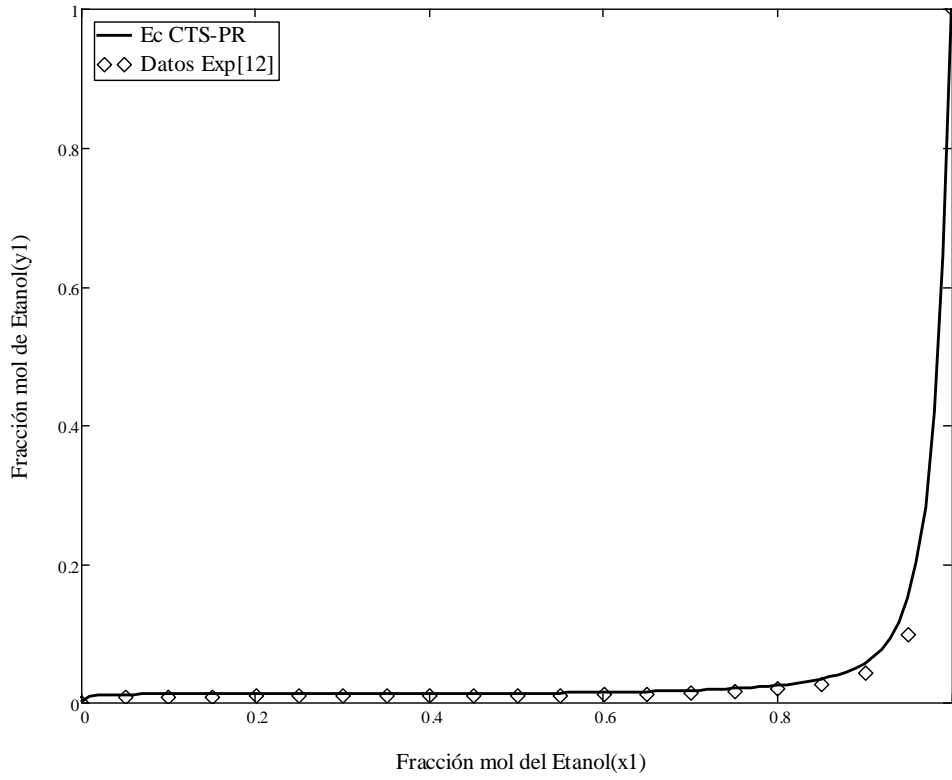
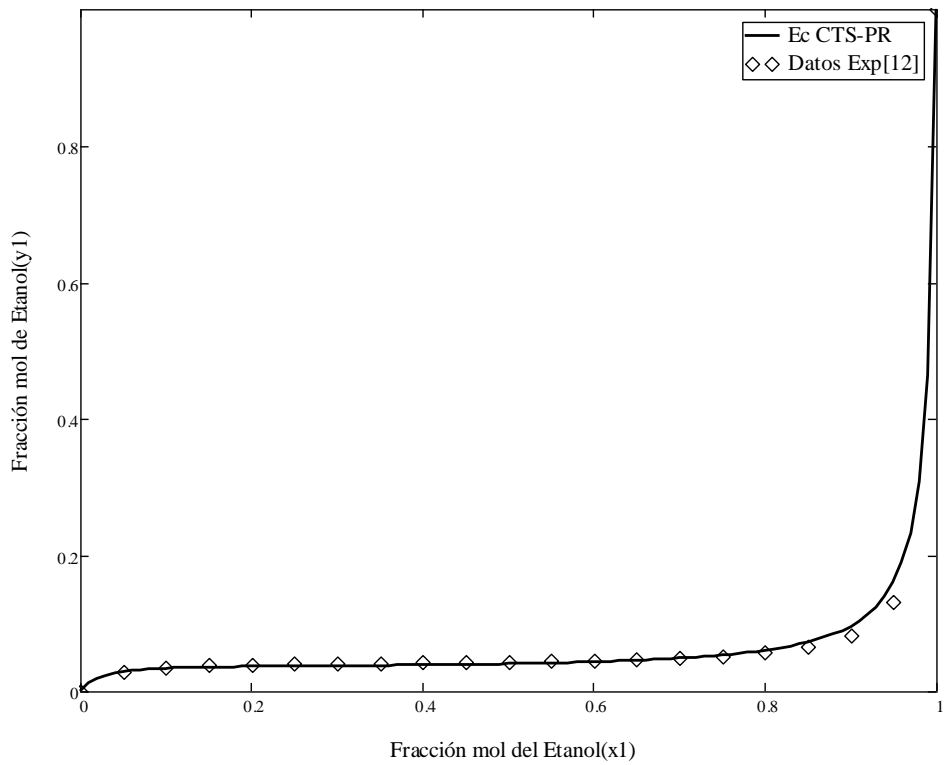


Diagrama de fase x1-y1 Metanol-Hexano a T=313.15 K



### (1)Etanol-(2)Pentano

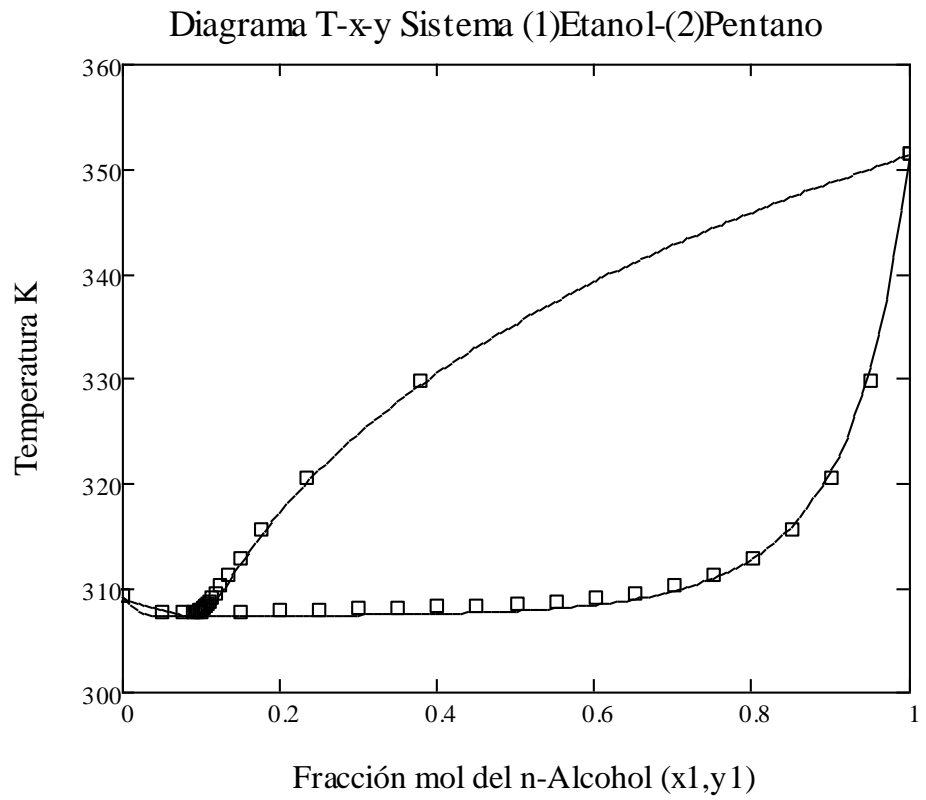
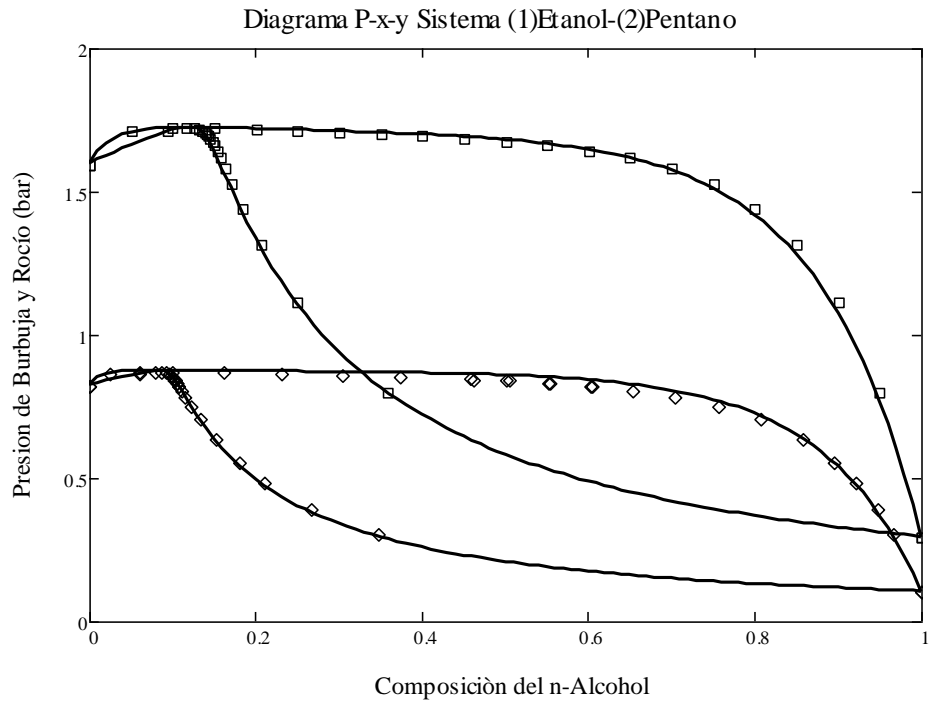




Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Pentano a P=1.0132 bar

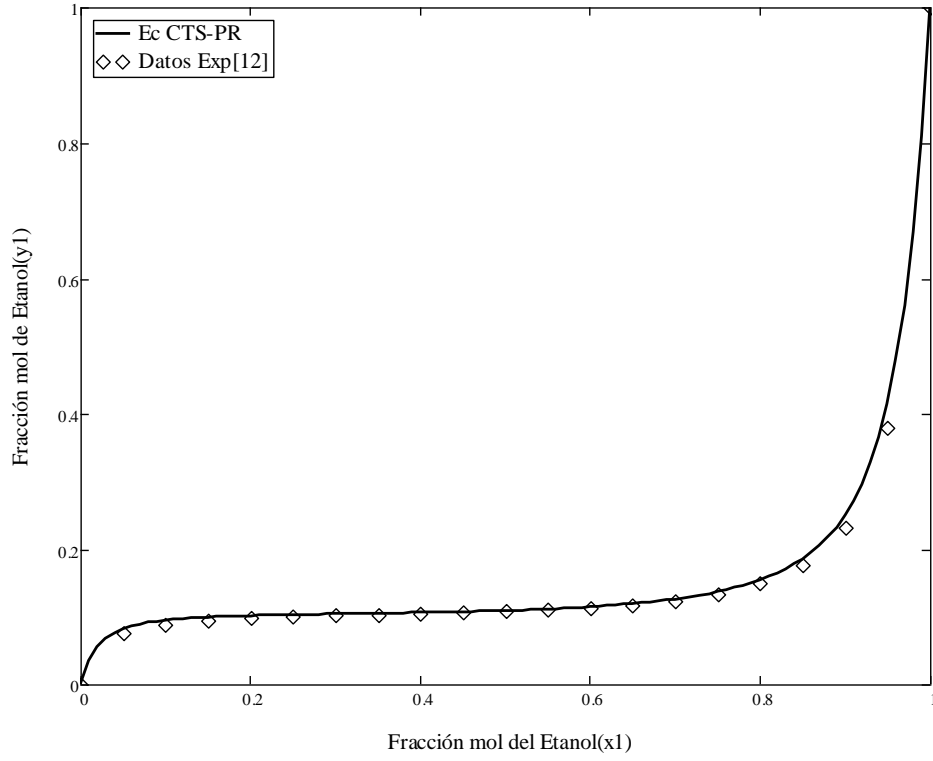
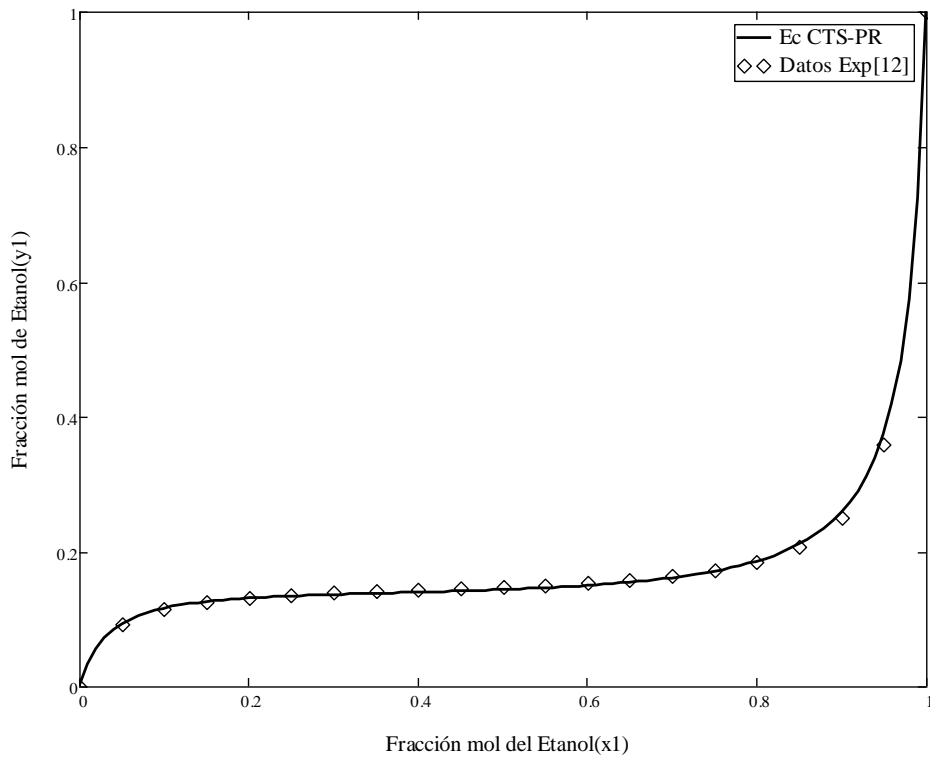


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Pentano a T=323.15 K



**(1)Etanol-(2)Hexano**

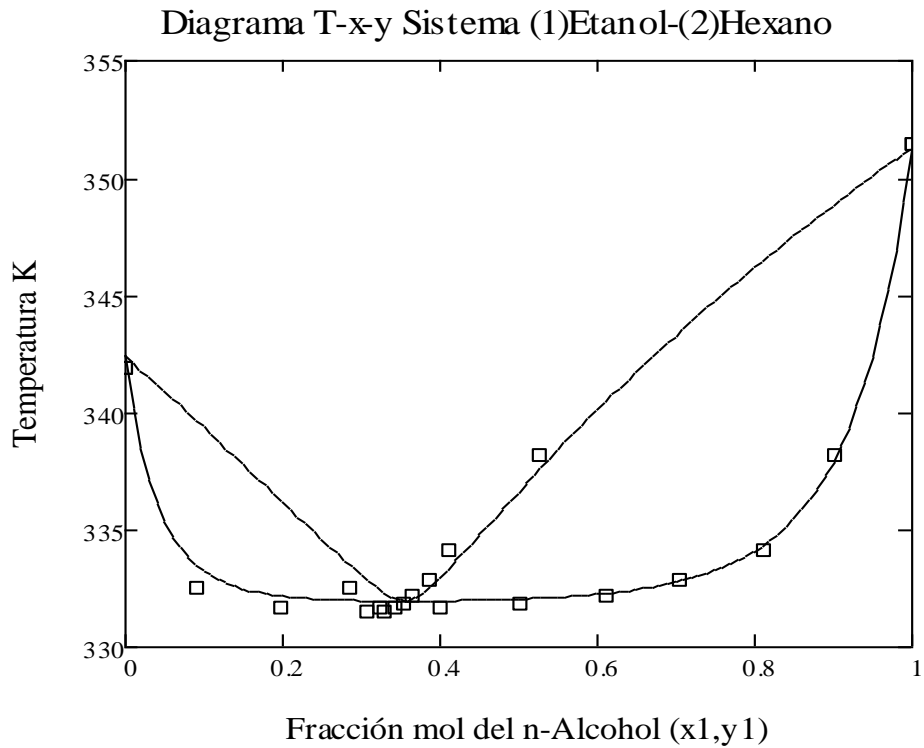
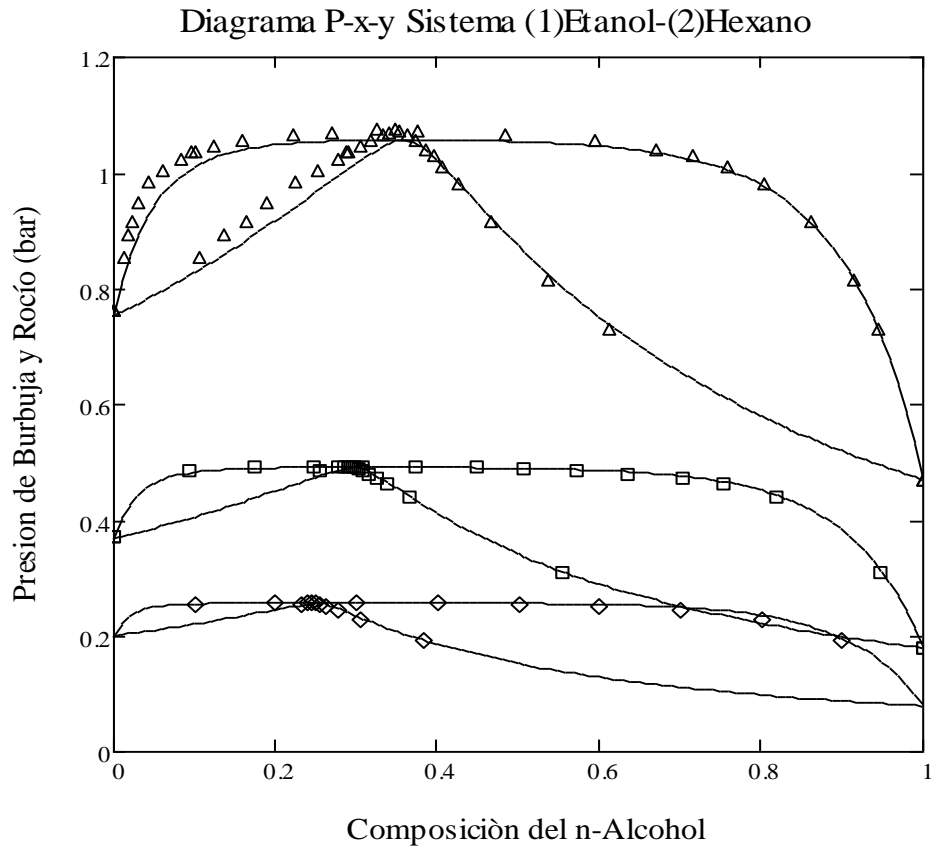


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Hexano a P=1.0132 bar

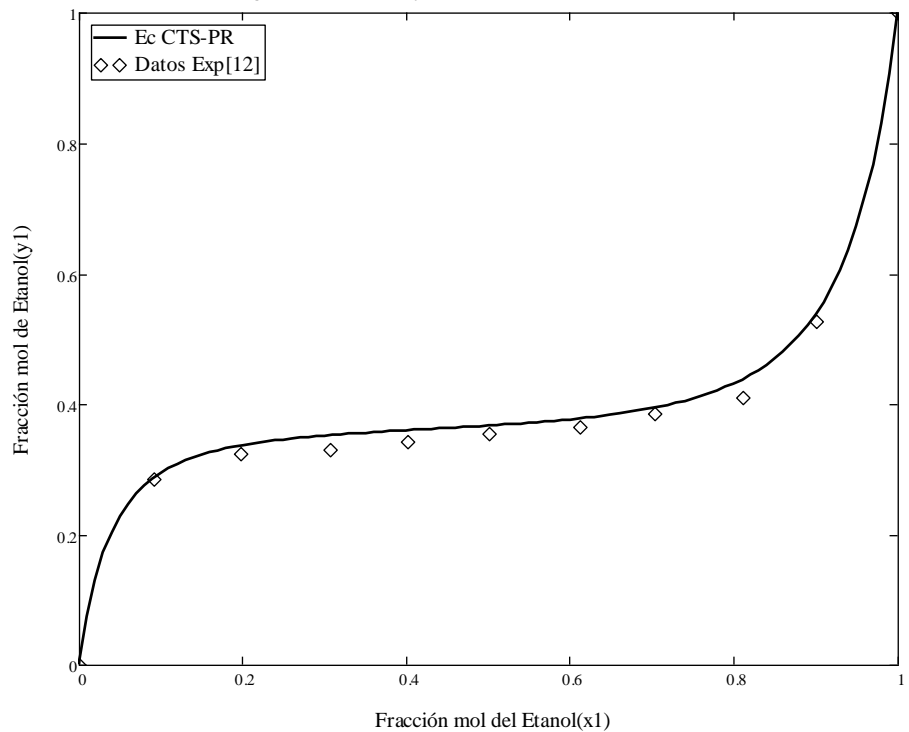
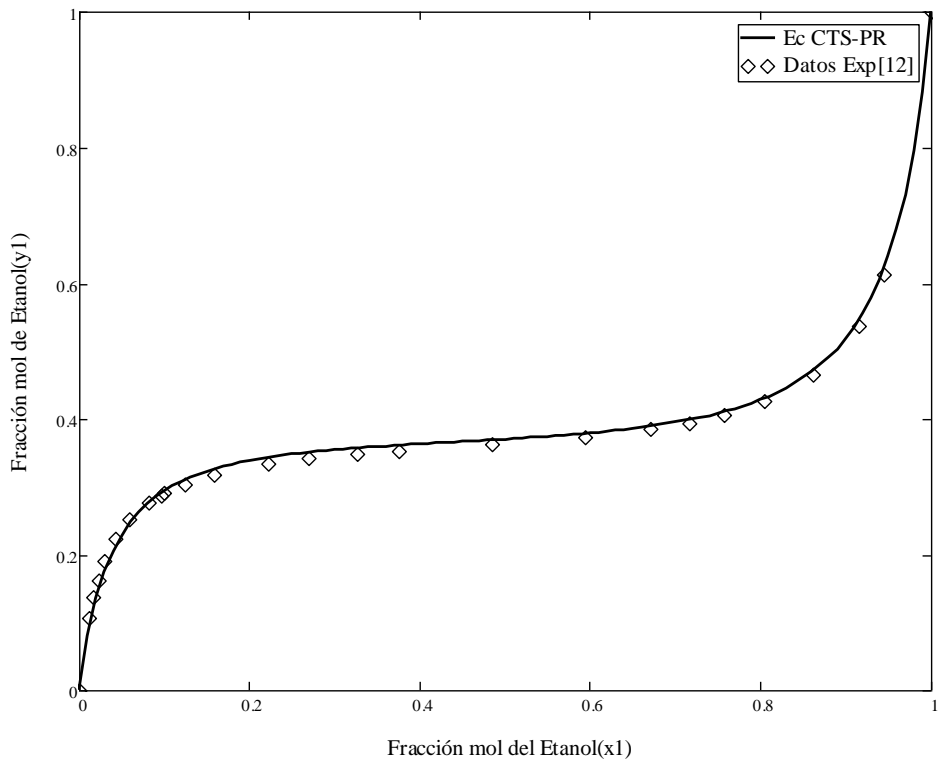


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Hexano a T=333.15 K



**(1)Etanol-(2)Heptano**

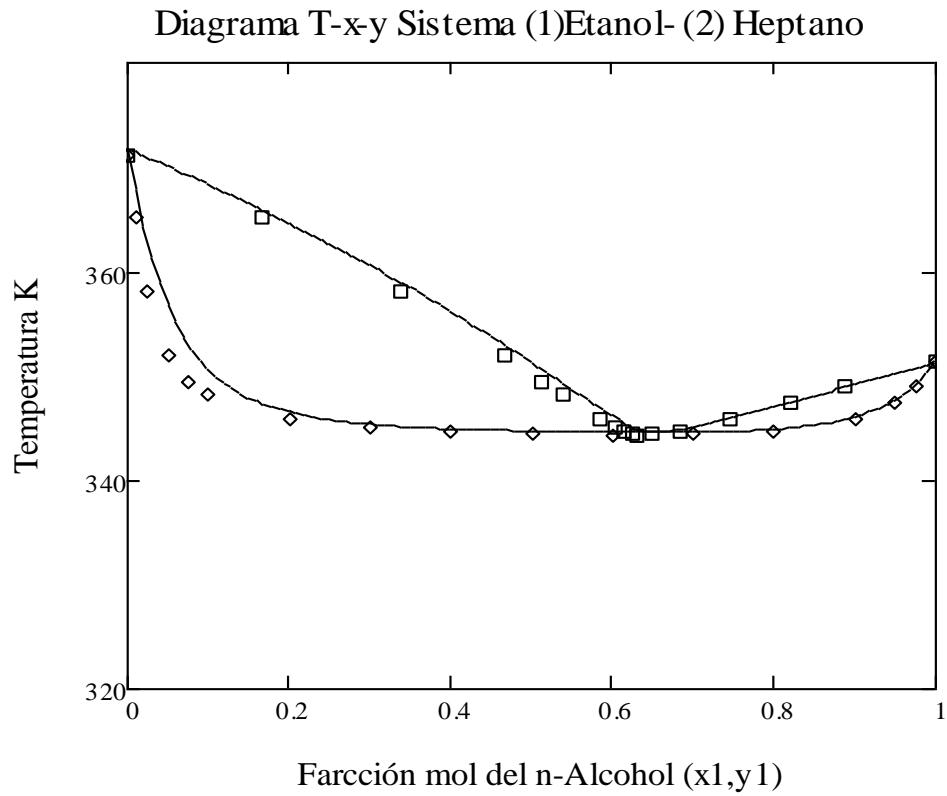
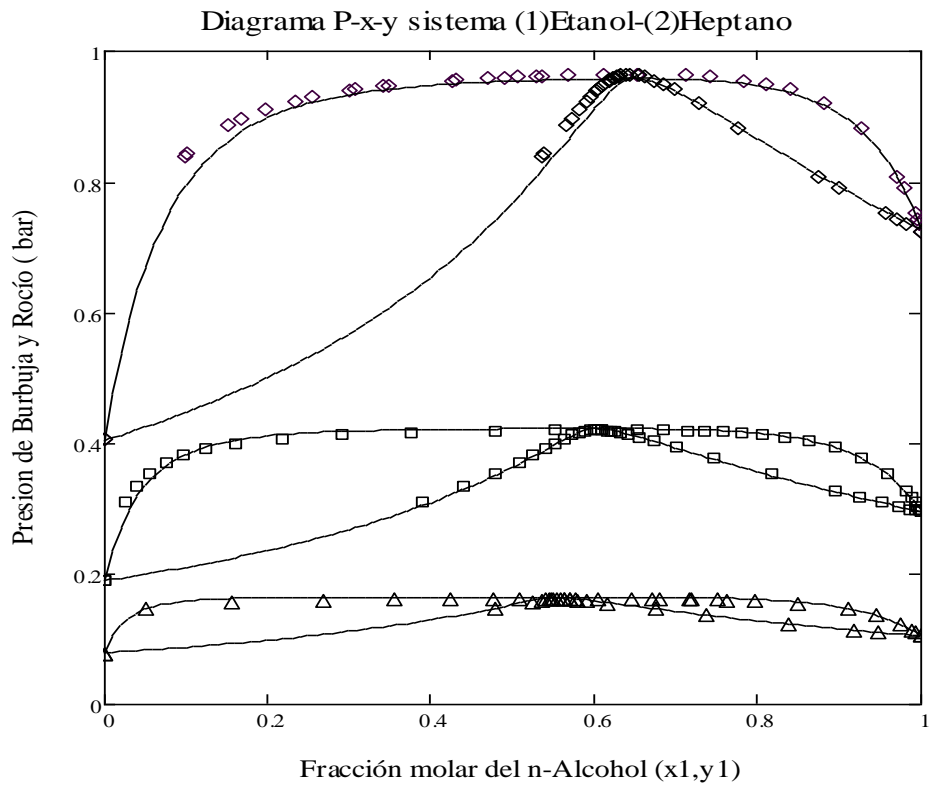


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Heptano a T=343.15 K

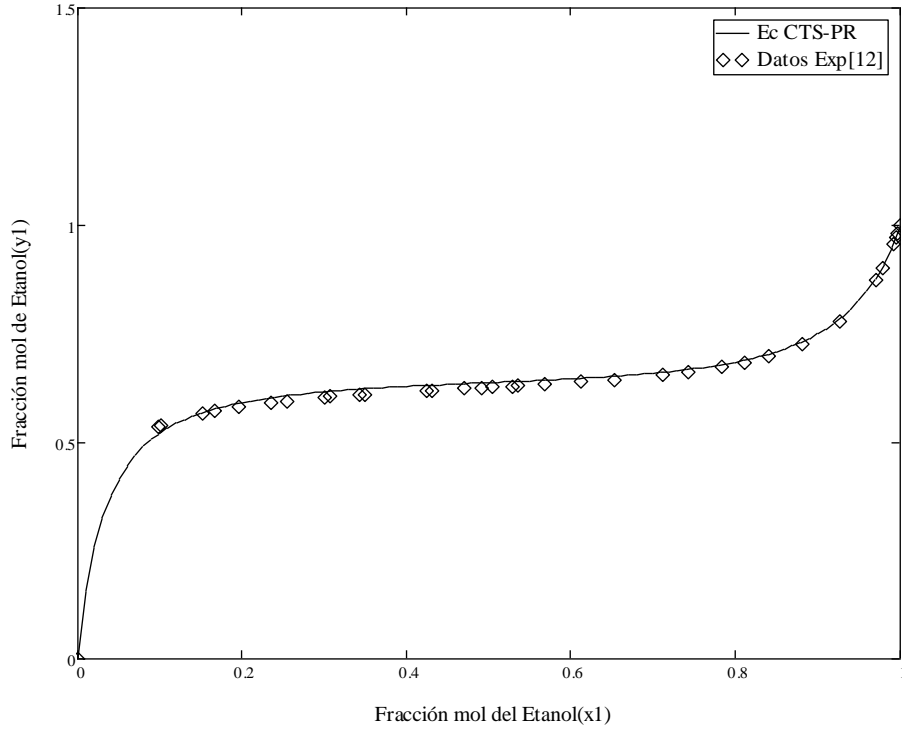
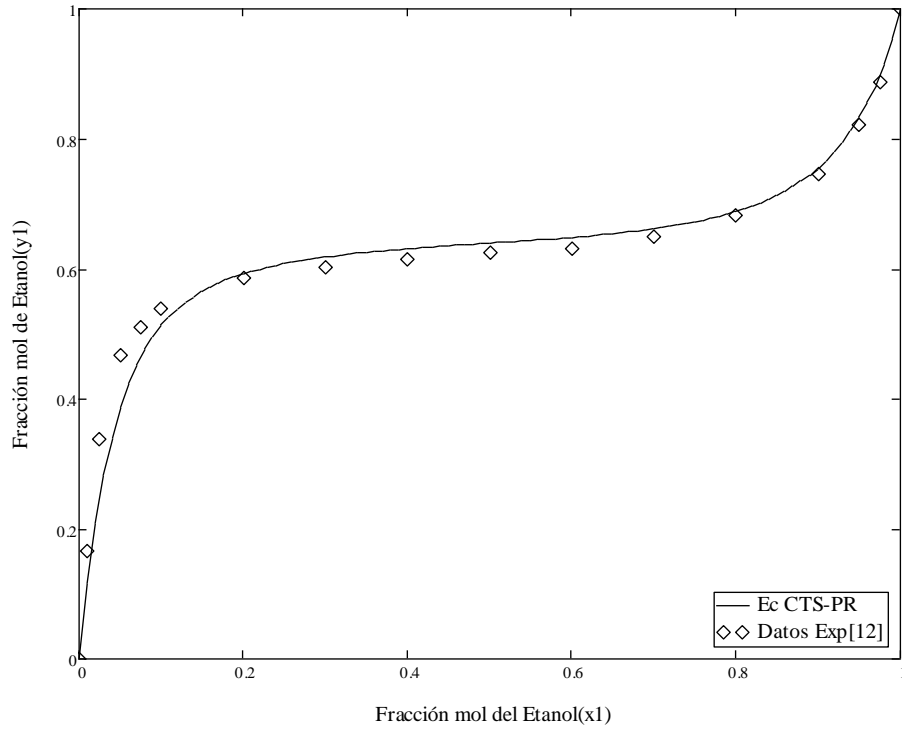


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Heptano a P=1.0132 bar



### (1)Etanol-(2)Octano

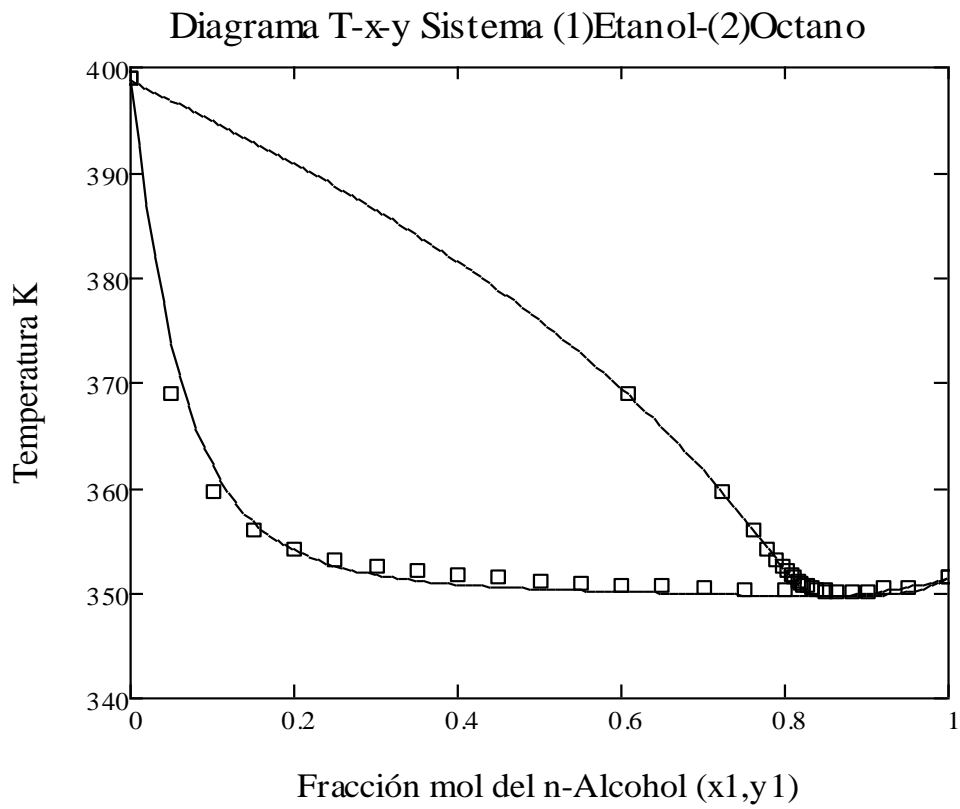
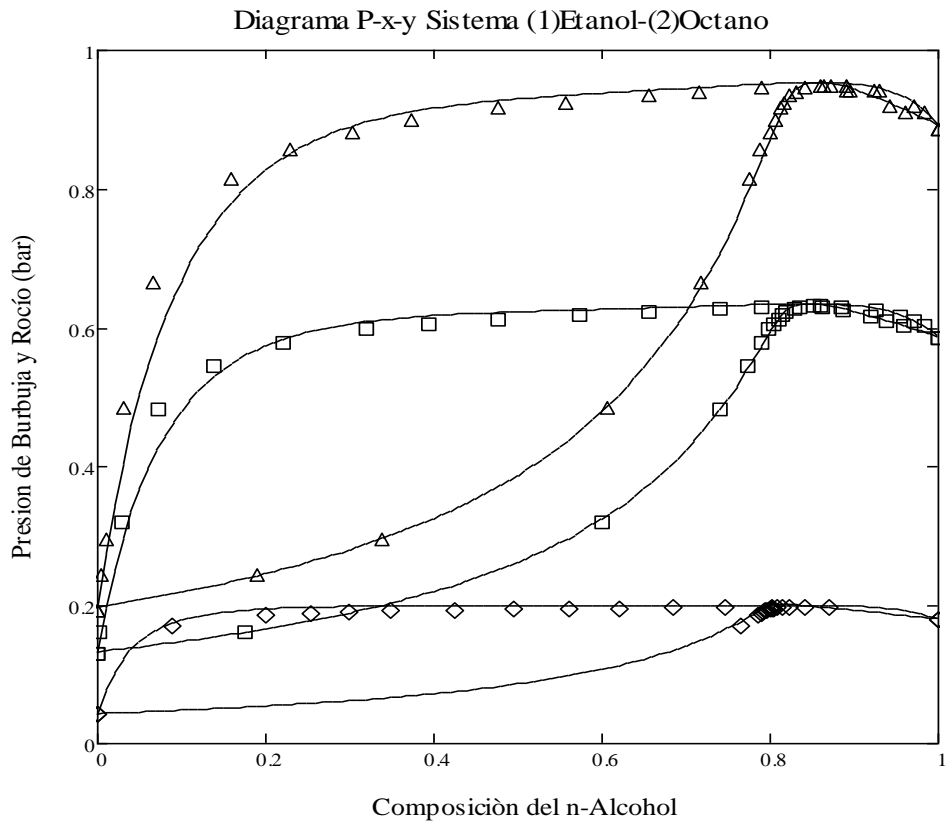


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Octano a P=1.0132 bar

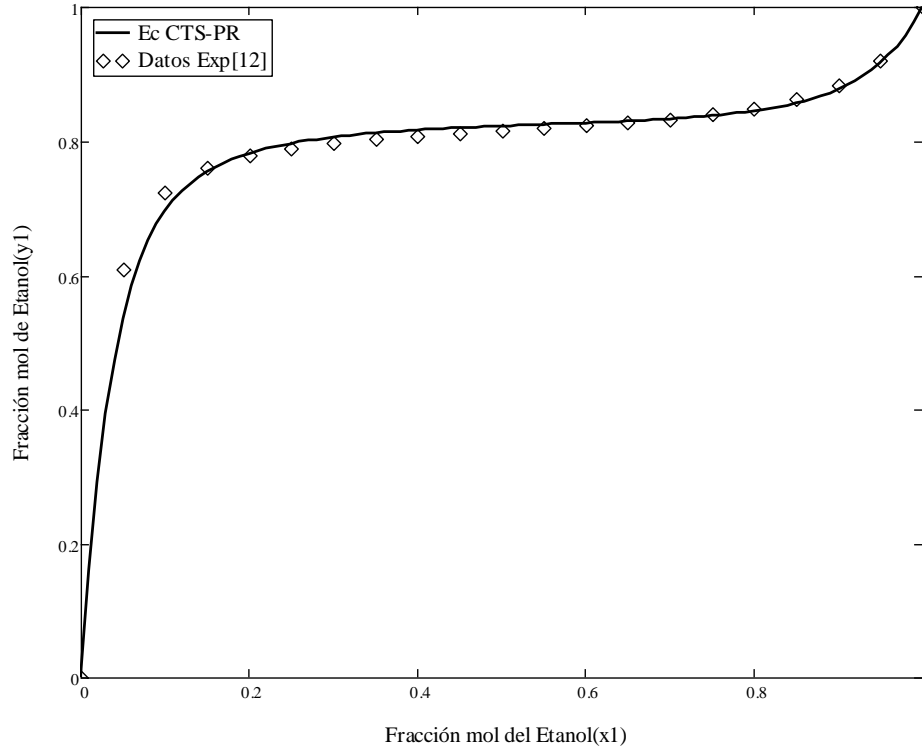
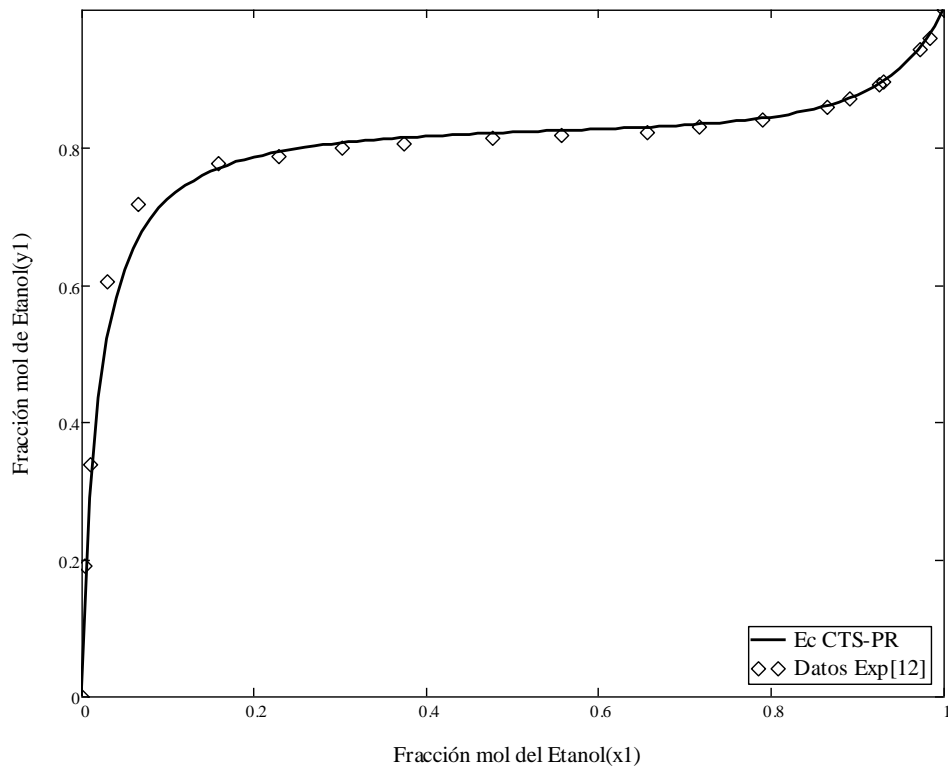


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Octano a T=348.15 K



**(1)Etanol-(2)Nonano**

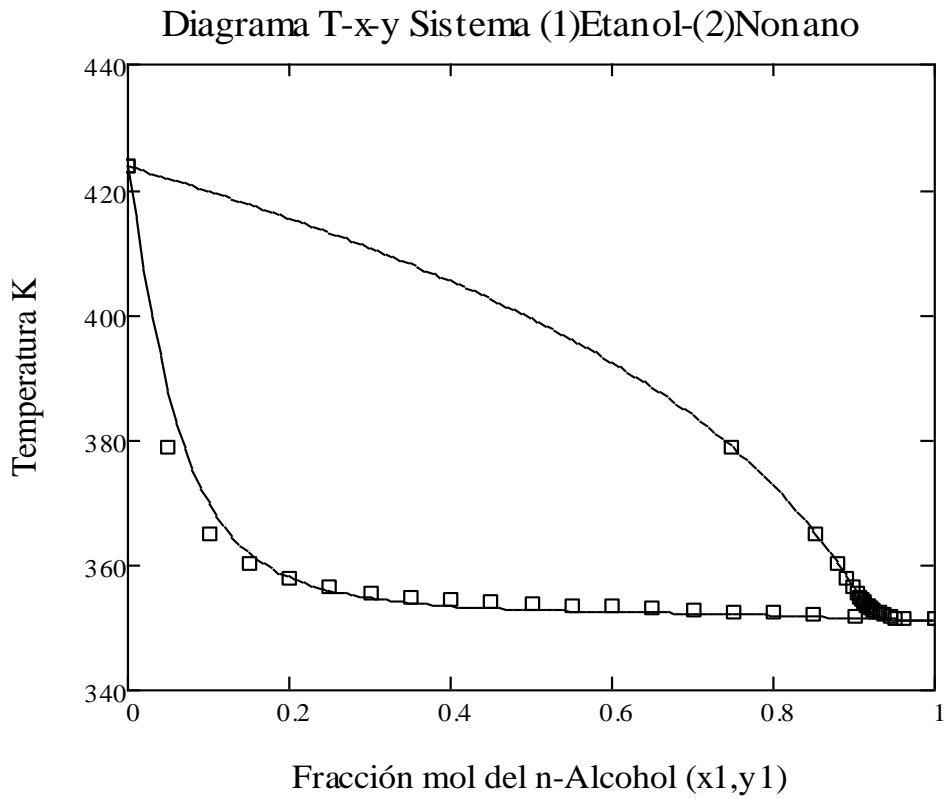
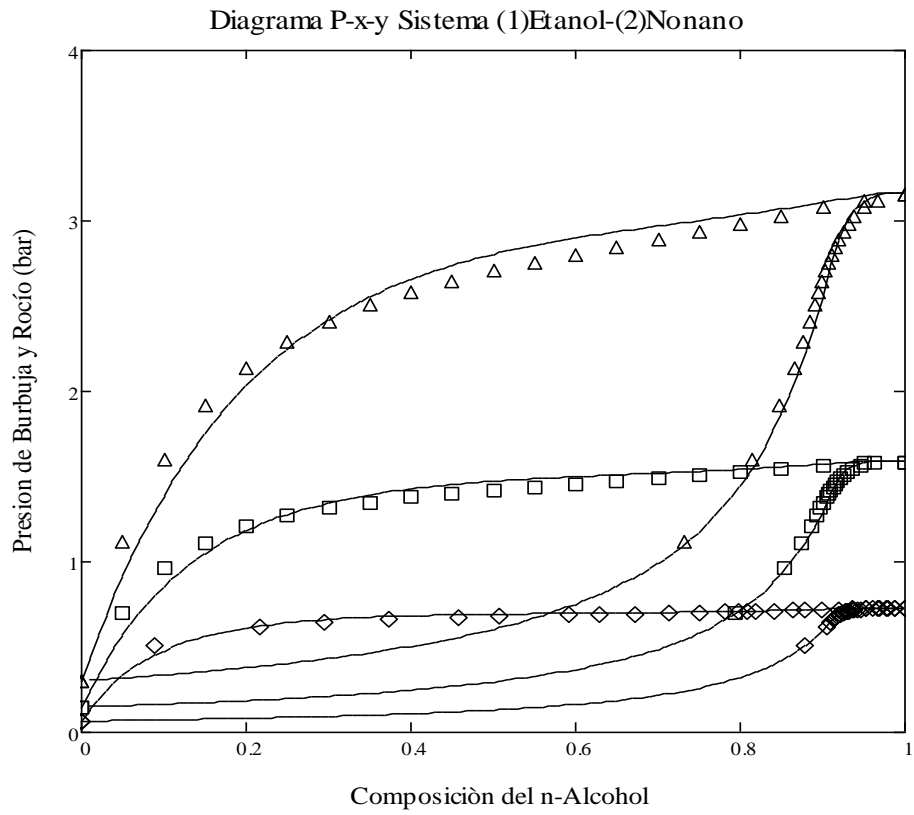




Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Nonano a P=1.0132 bar

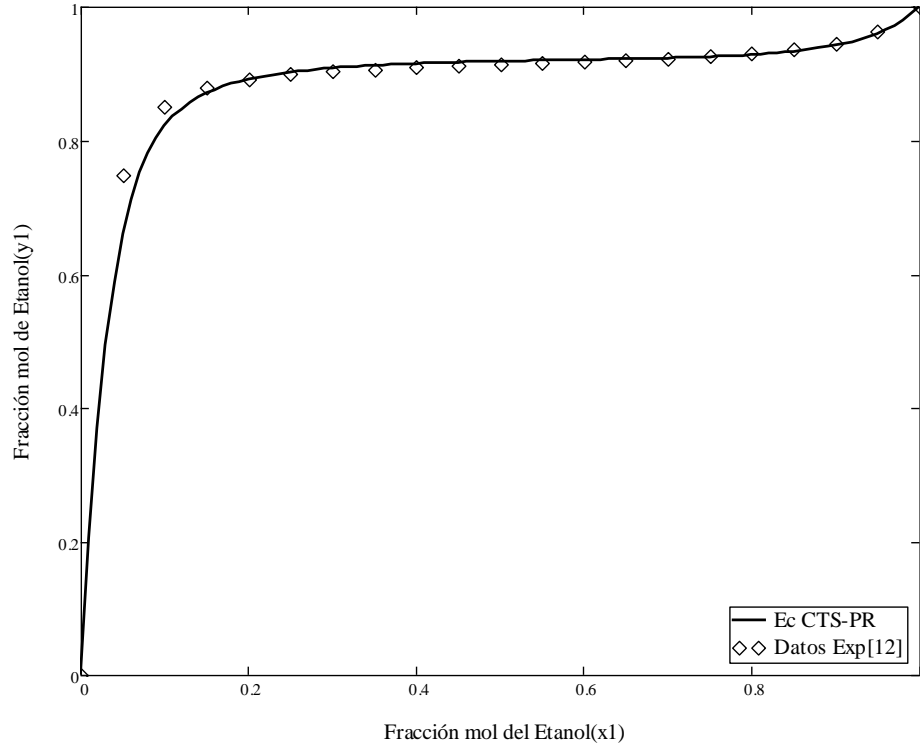
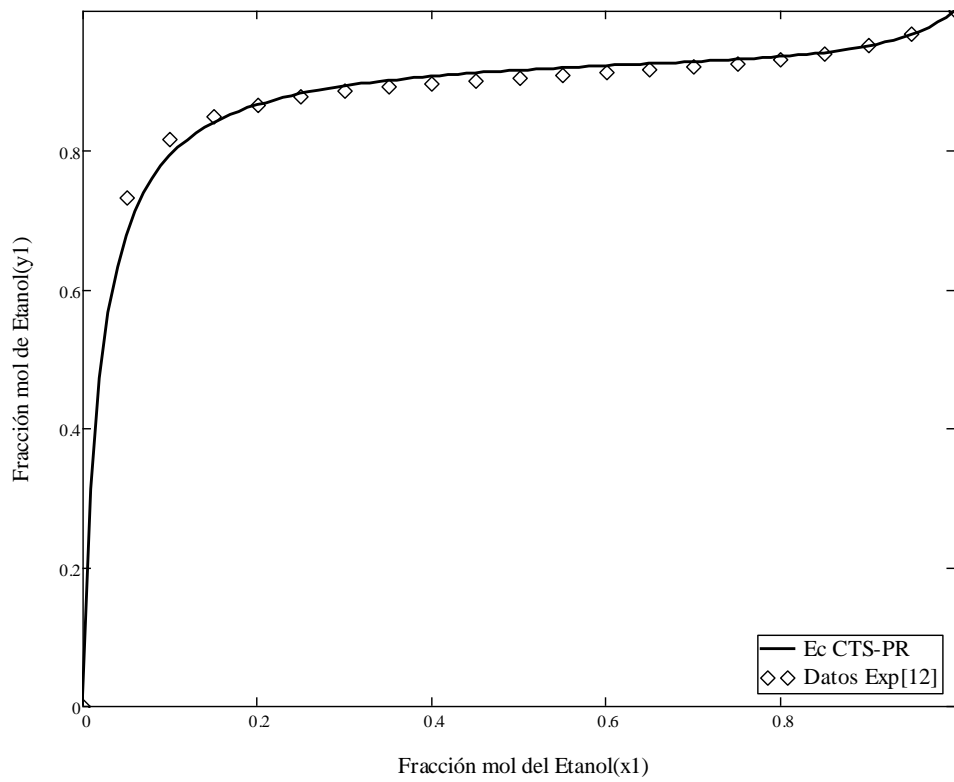


Diagrama de fase x1-y1 Etanol-Nonano a T=383.15 K



**(1)n-Propanol-(2)Hexano**

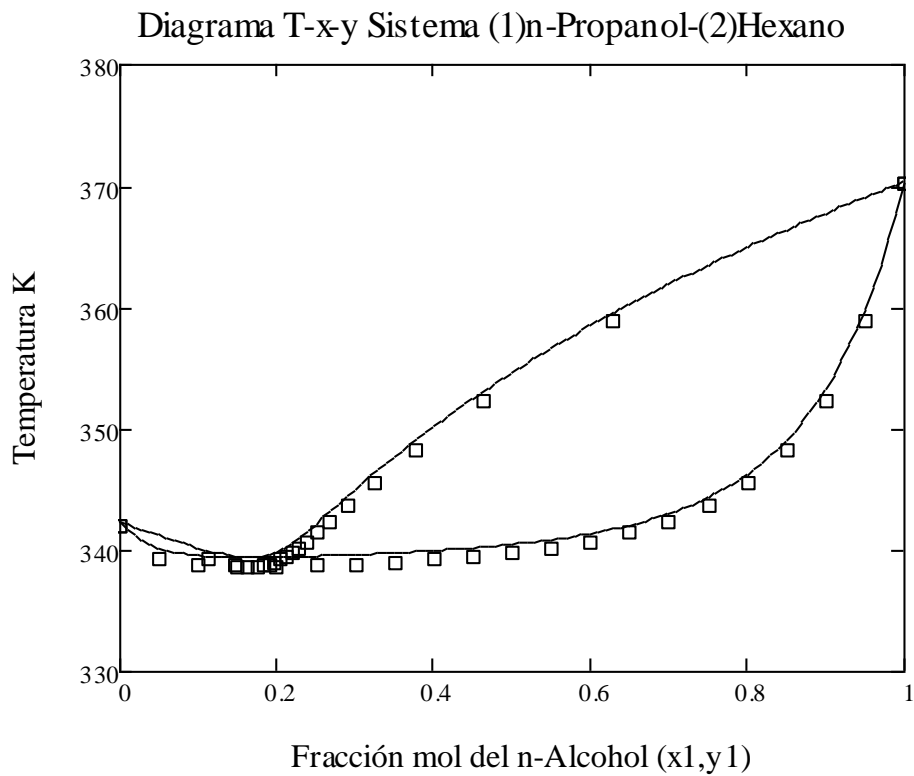
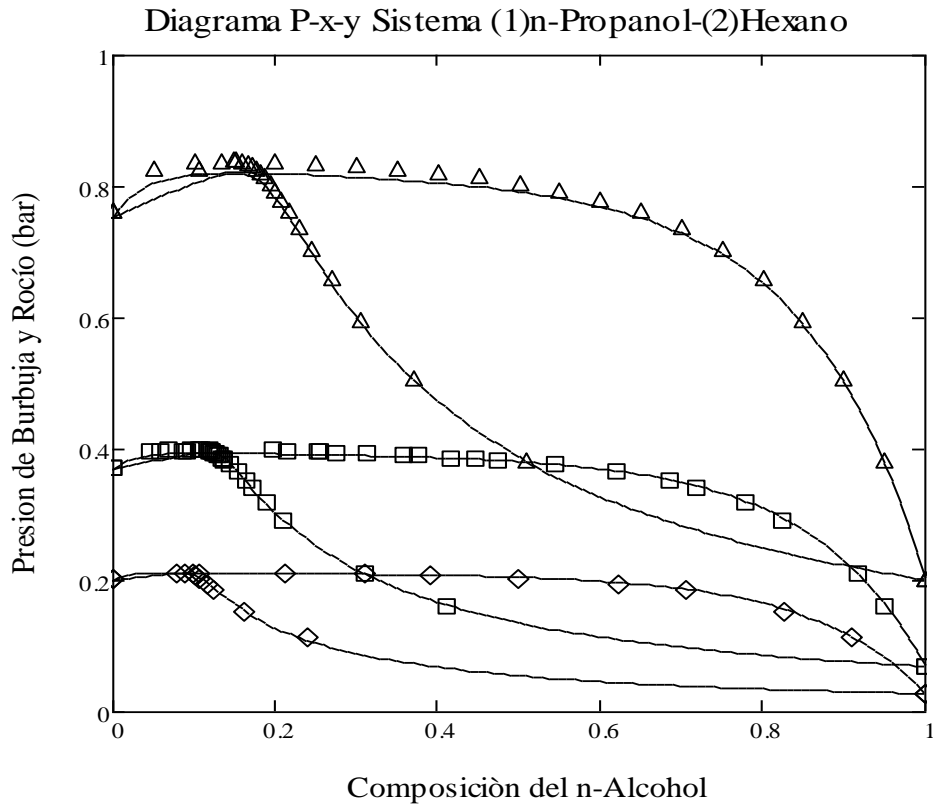


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Hexano a P=1.0132 bar

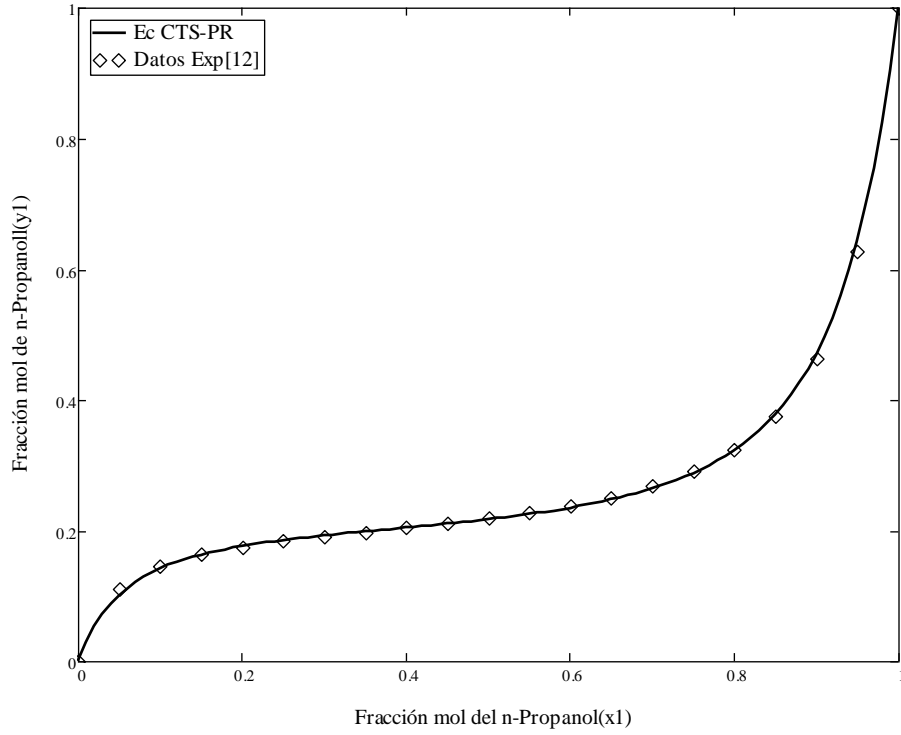
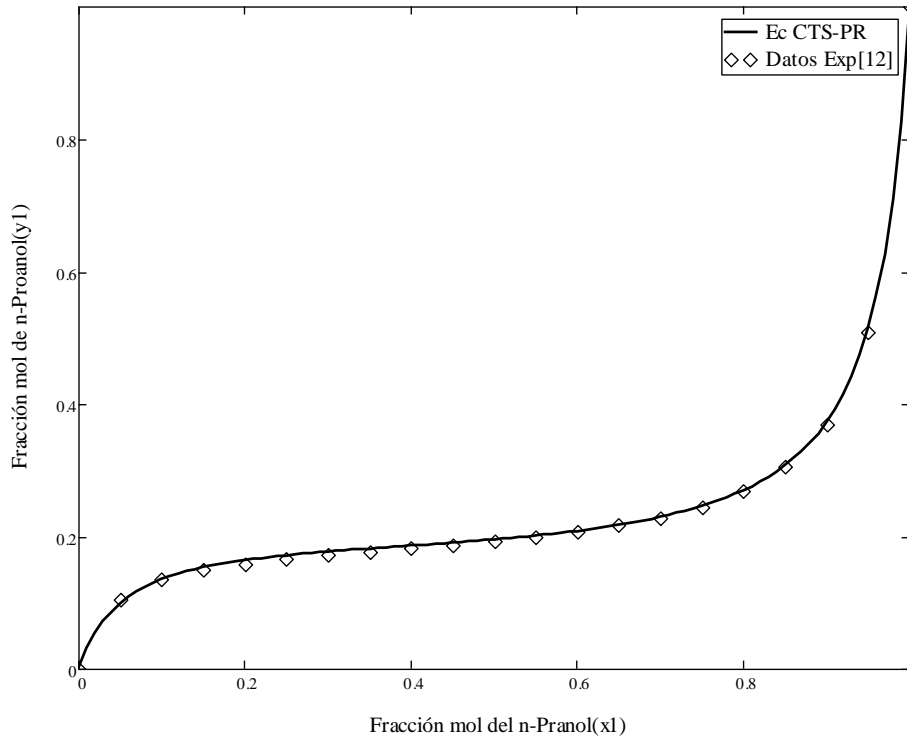


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Hexano a T=333.15 K



**(1)n-Propanol-(2)Heptano**

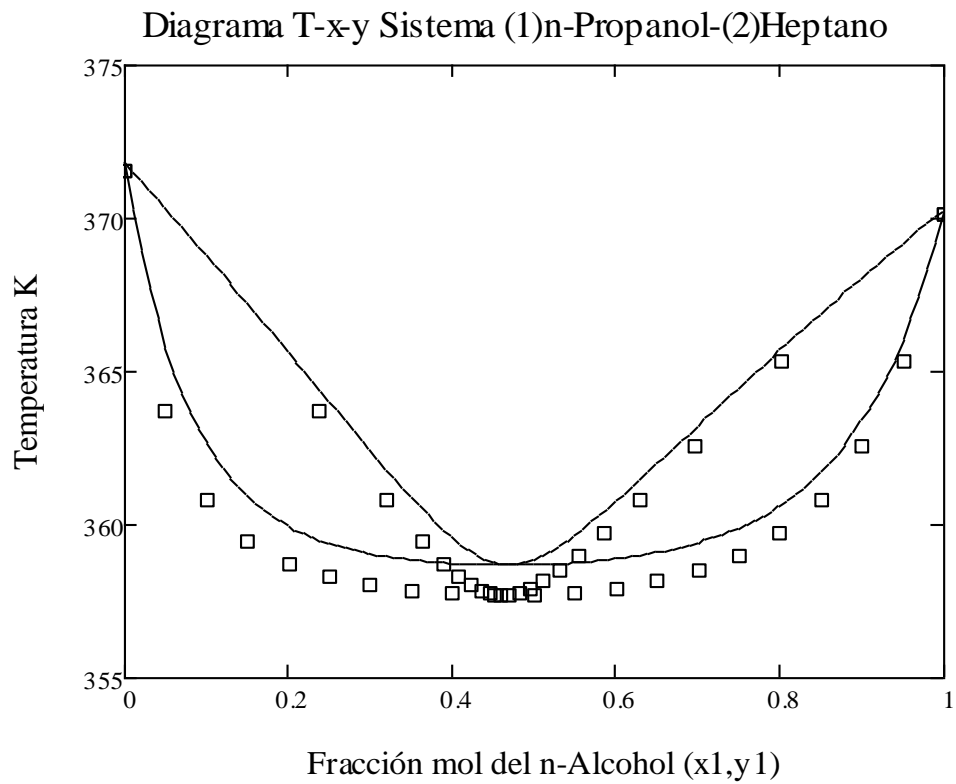
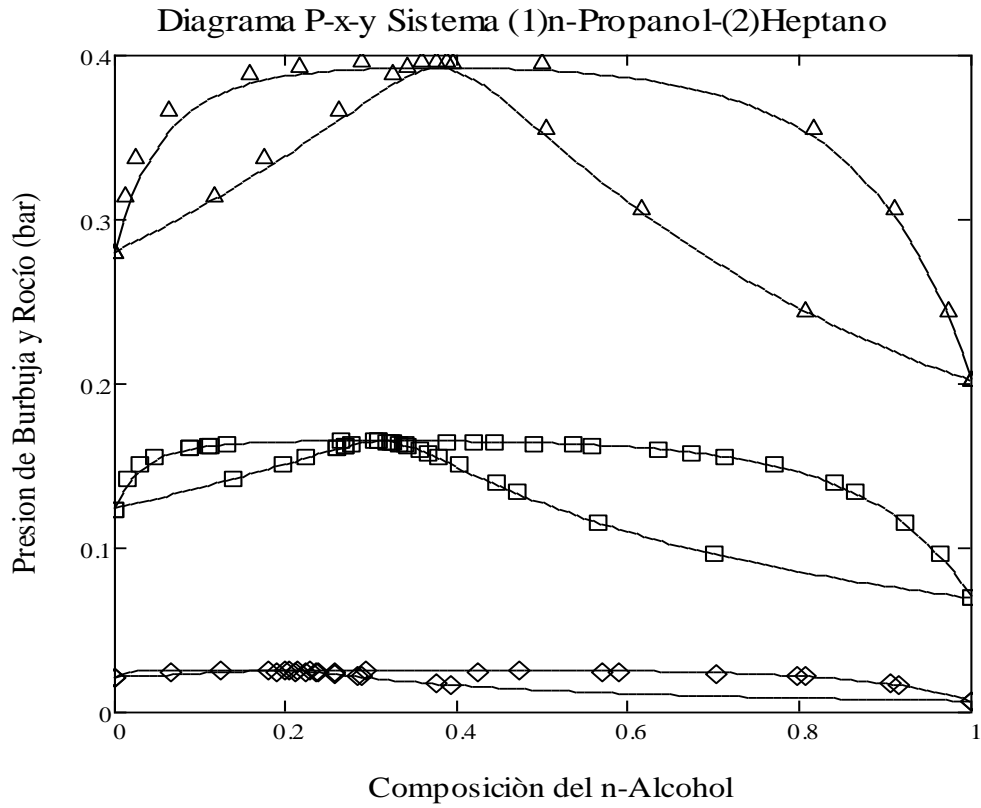


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Heptano a P=1.0132 bar

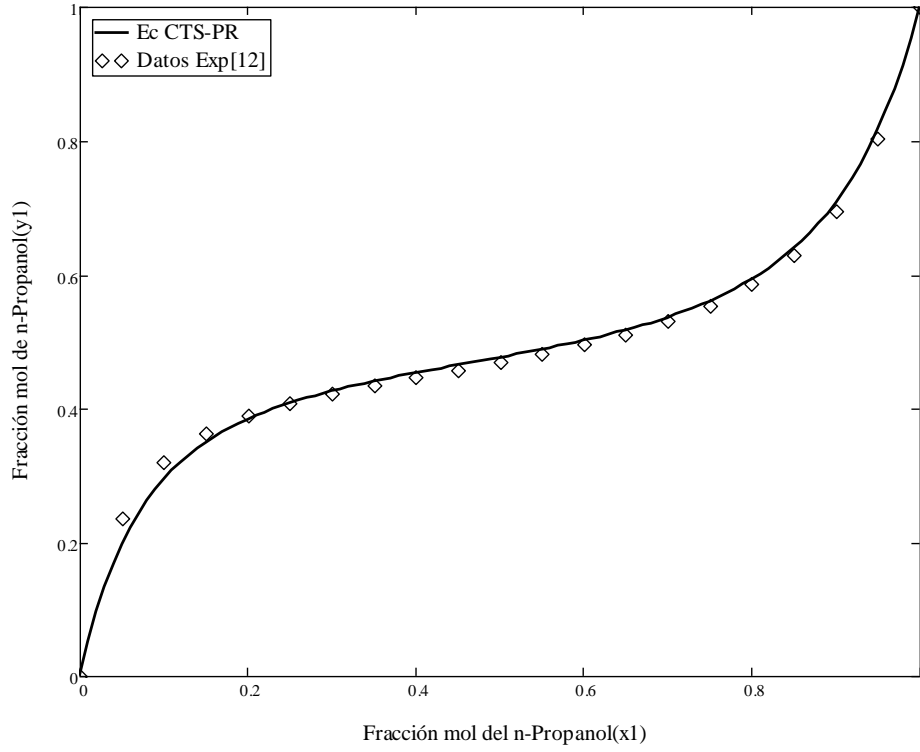
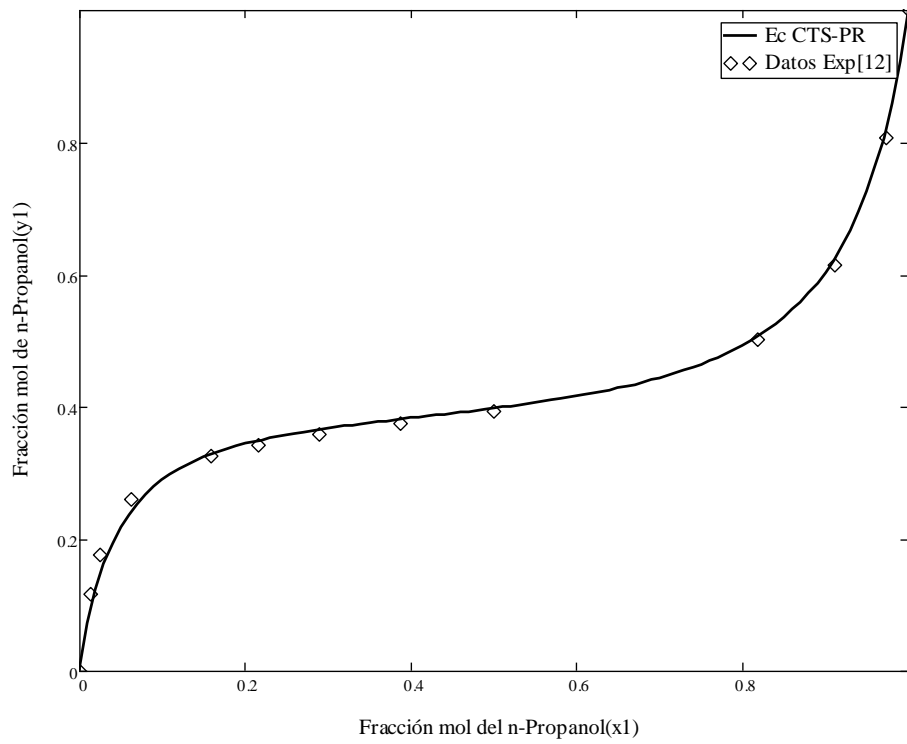
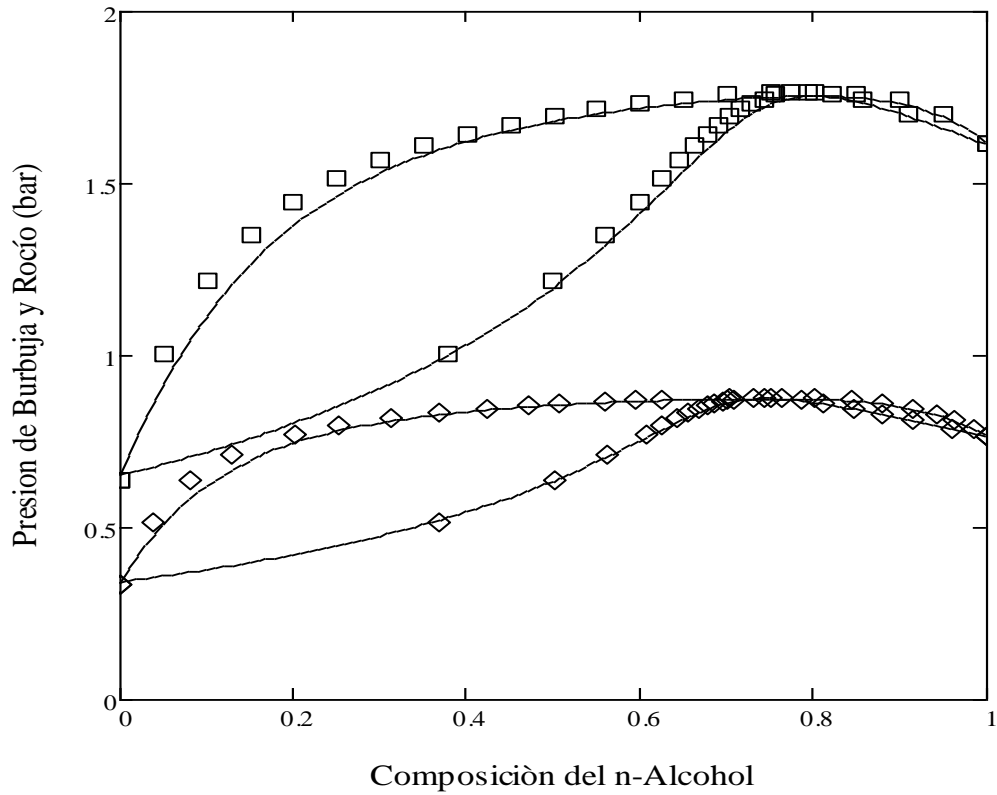


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Heptano a T=333.15 K



**(1)n-Propanol-(2)Octano**

**Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Propanol-(2)Octano**



**Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Propanol-(2)Octano**

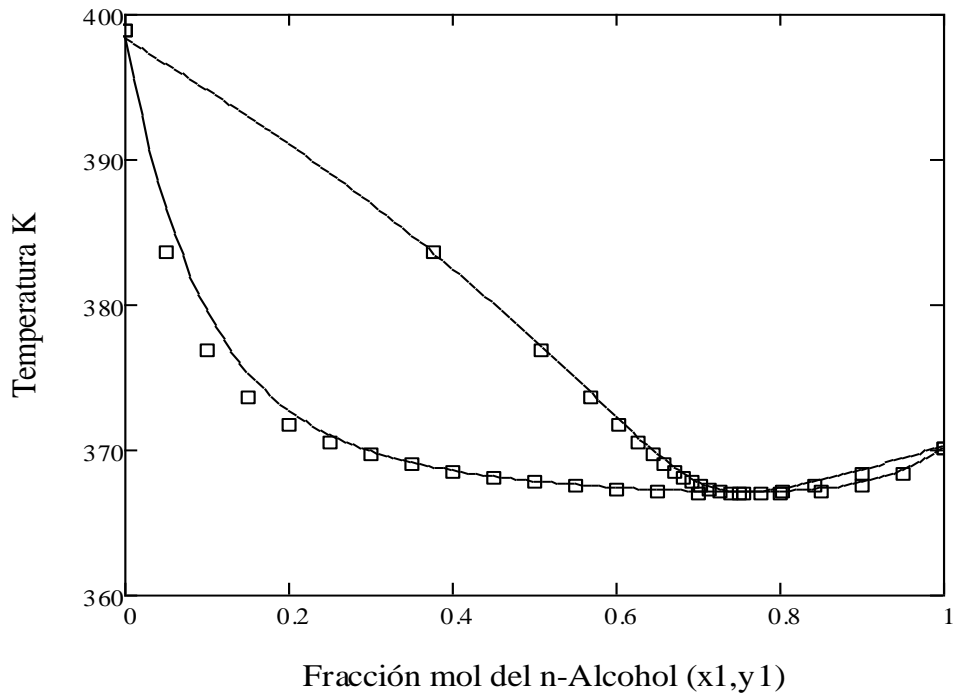


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Octano a P=1.0132 bar

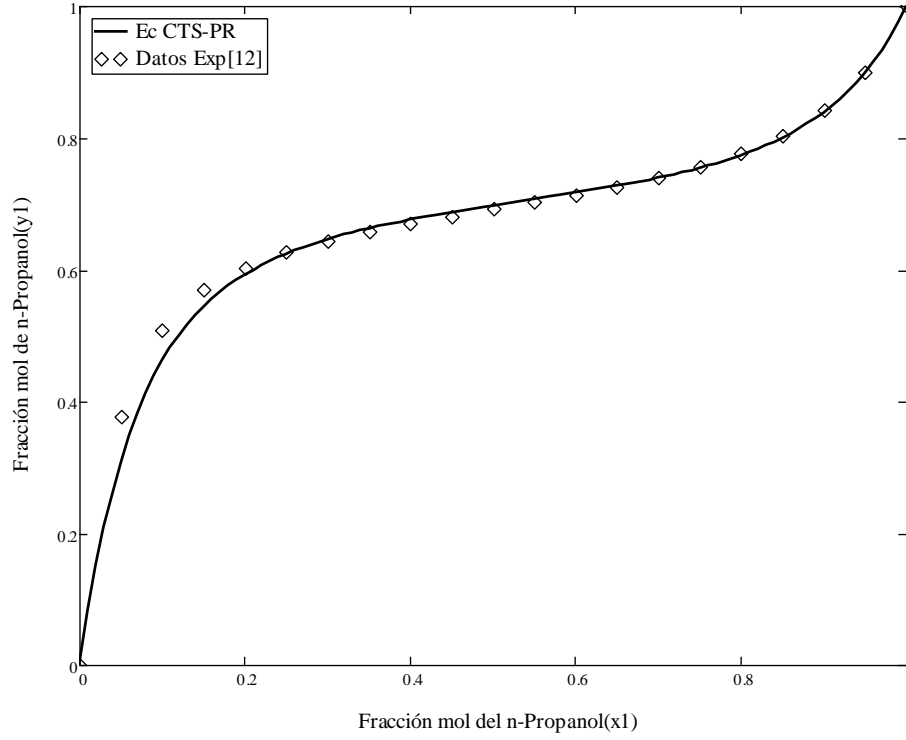
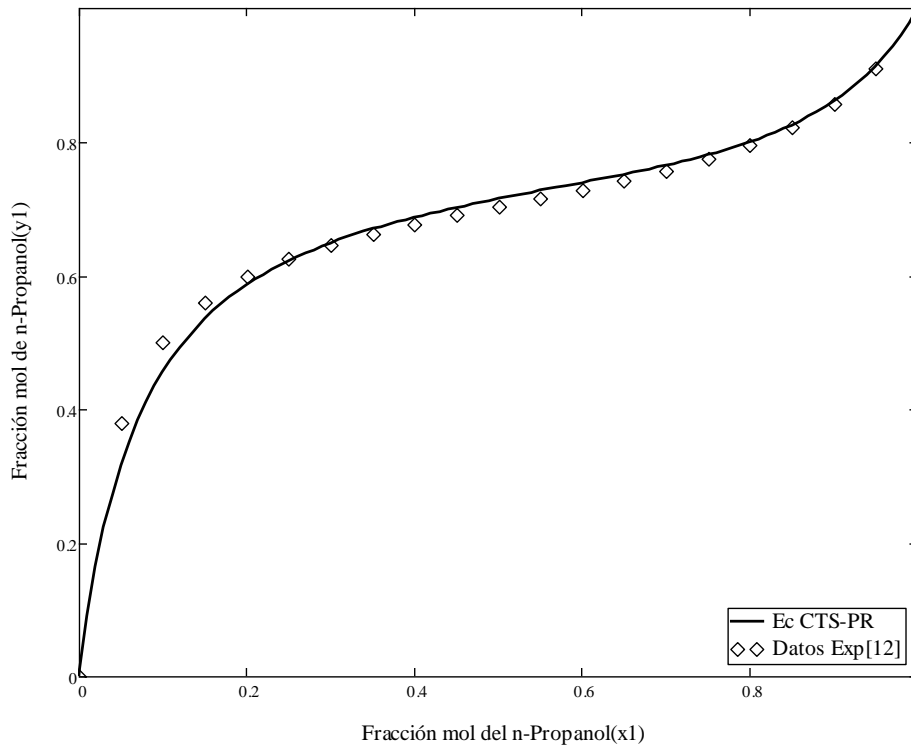


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Octano a T=383.15 K



**(1)n-Propanol-(2)Nonano**

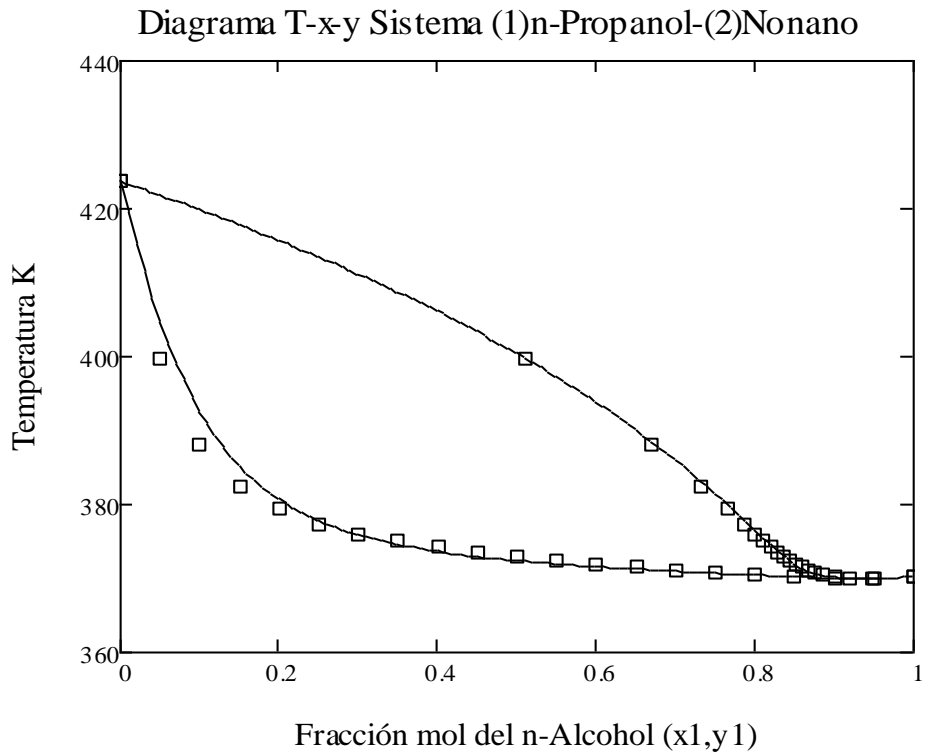
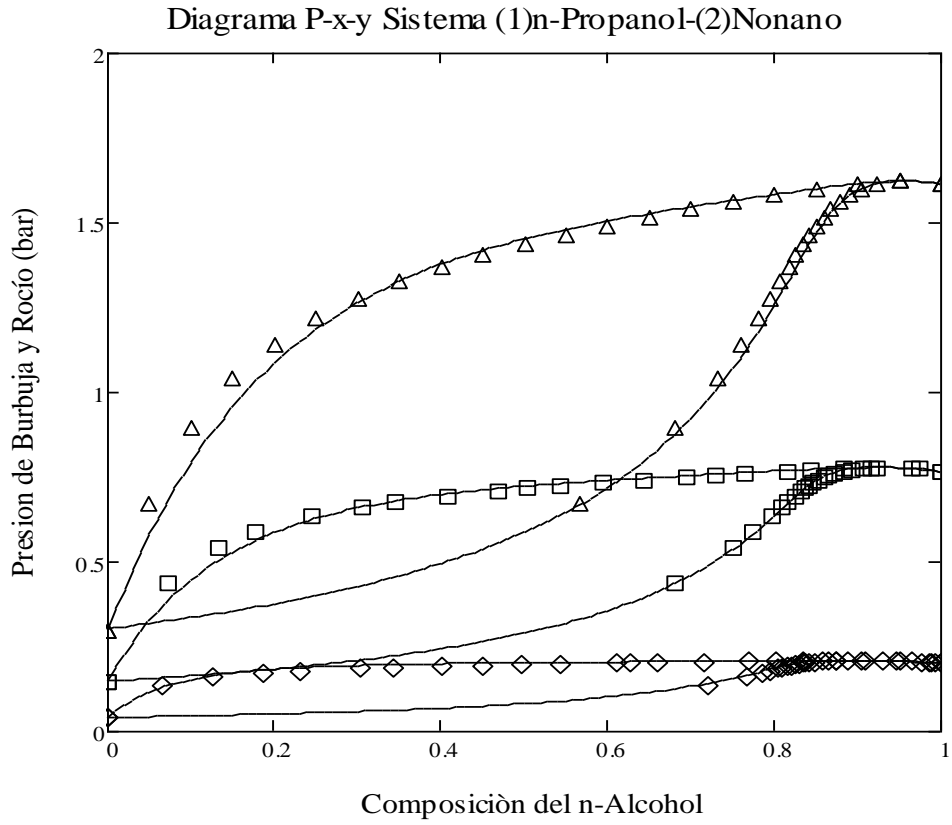




Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Nonano a P=1.0132 bar

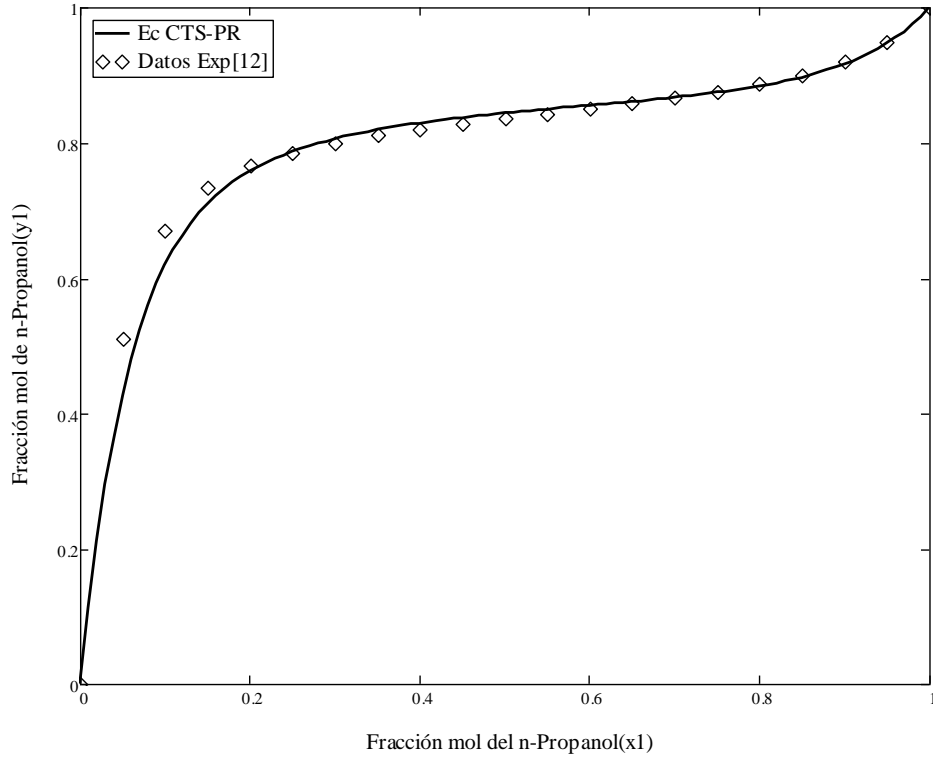
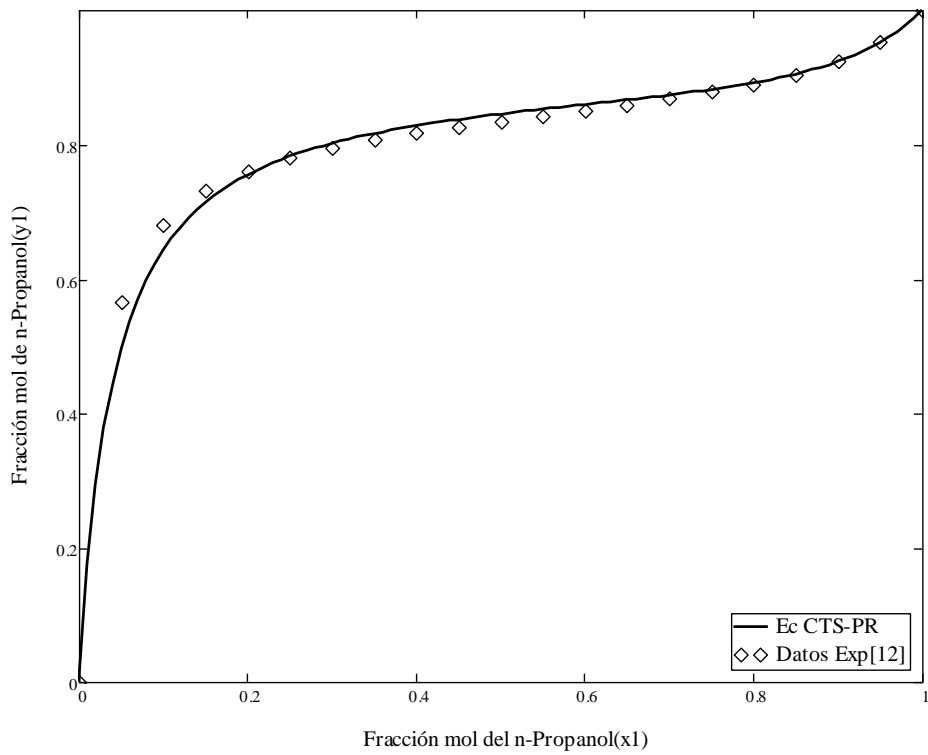


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Nonano a T=383.15 K



**(1)n-Propanol-(2)Undecano**

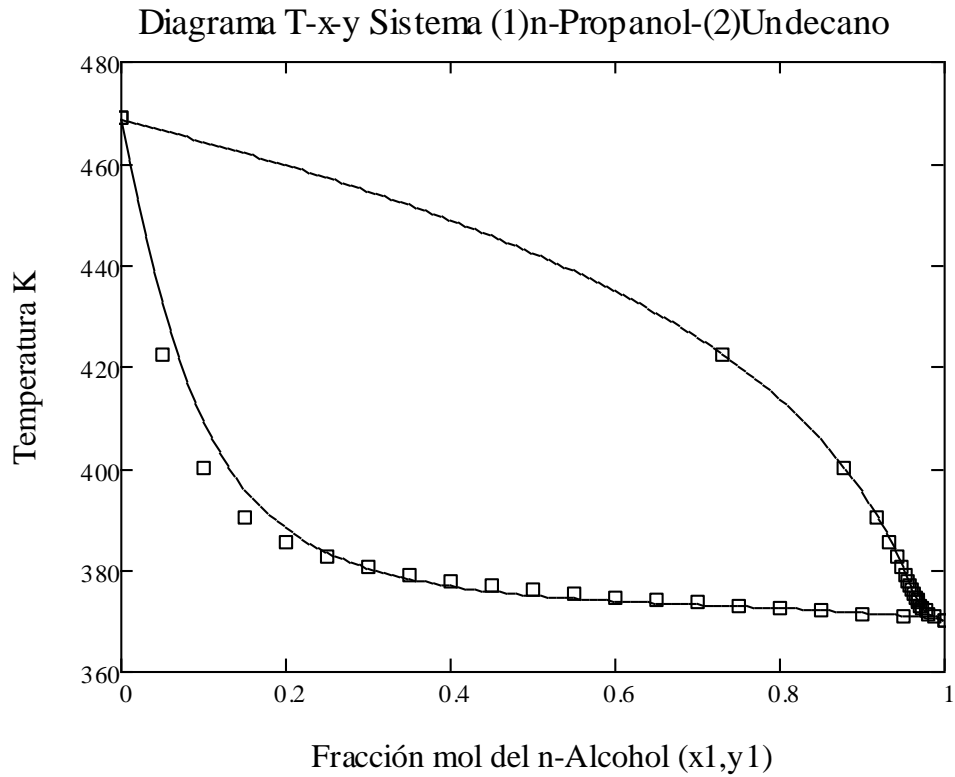
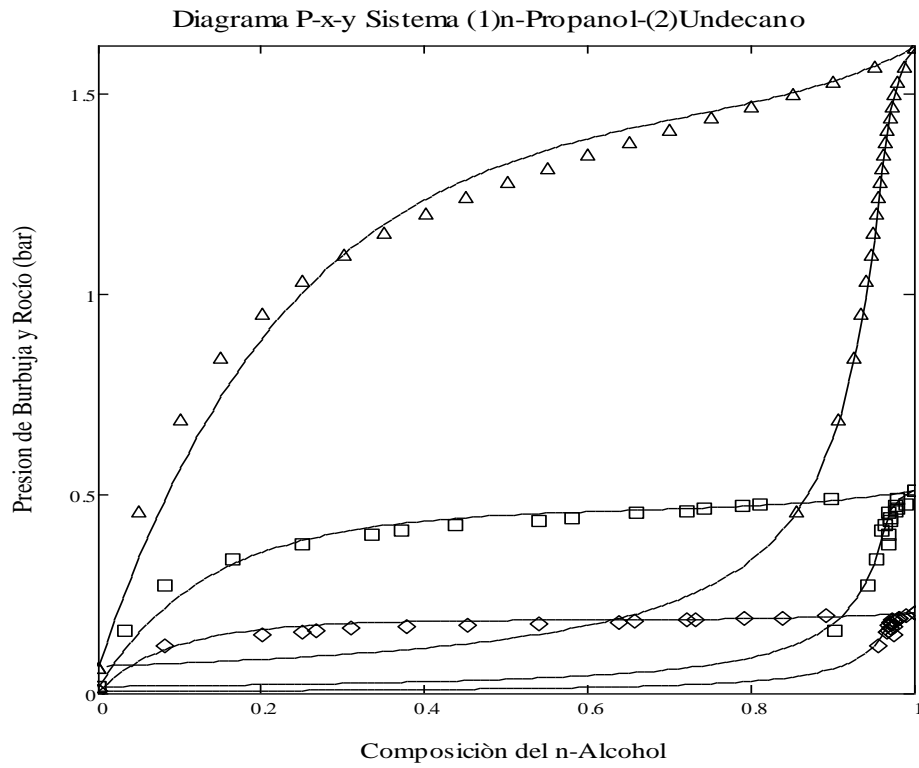


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Undecano a P=1.0132 bar

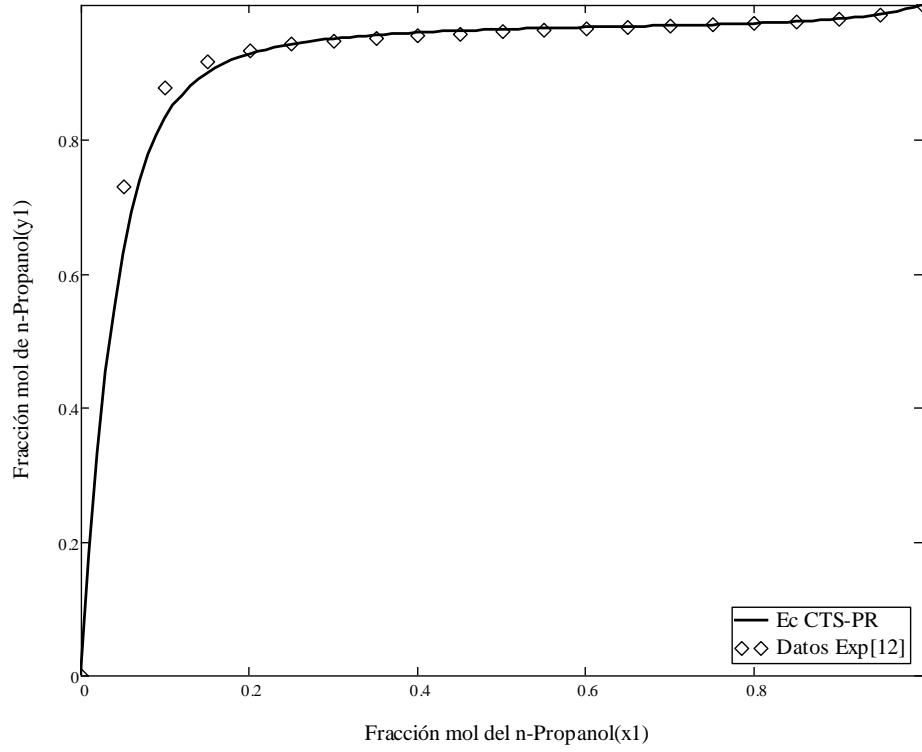
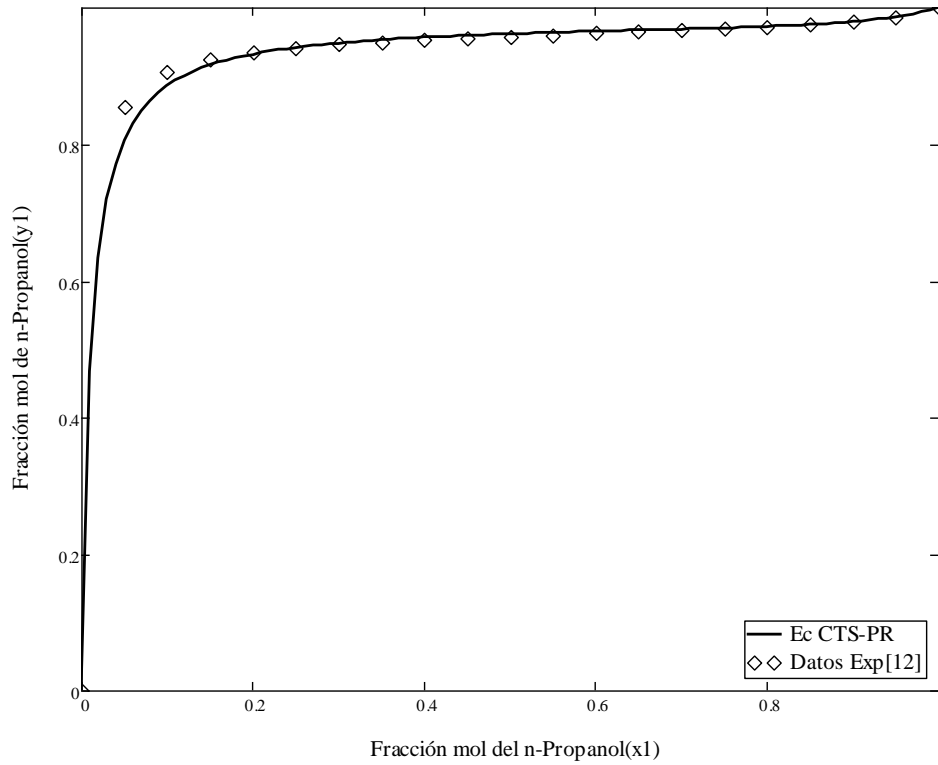


Diagrama de fase x1-y1 n-Propanol-Undecano a T=383.15 K



**(1)n-Butanol-(2)Pentano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Pentano

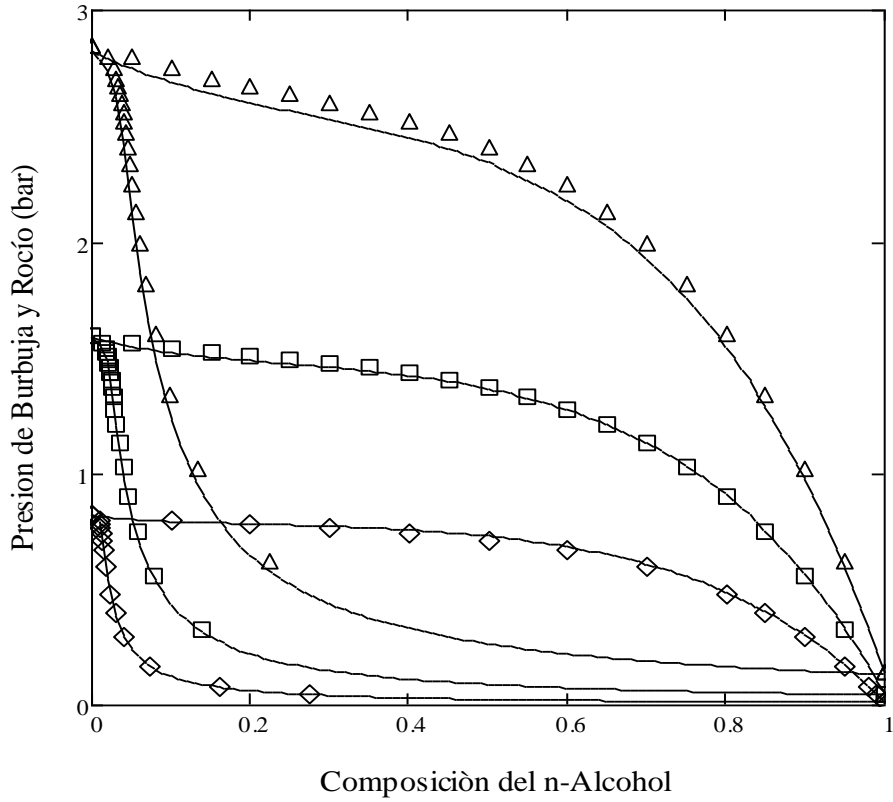


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Pentano

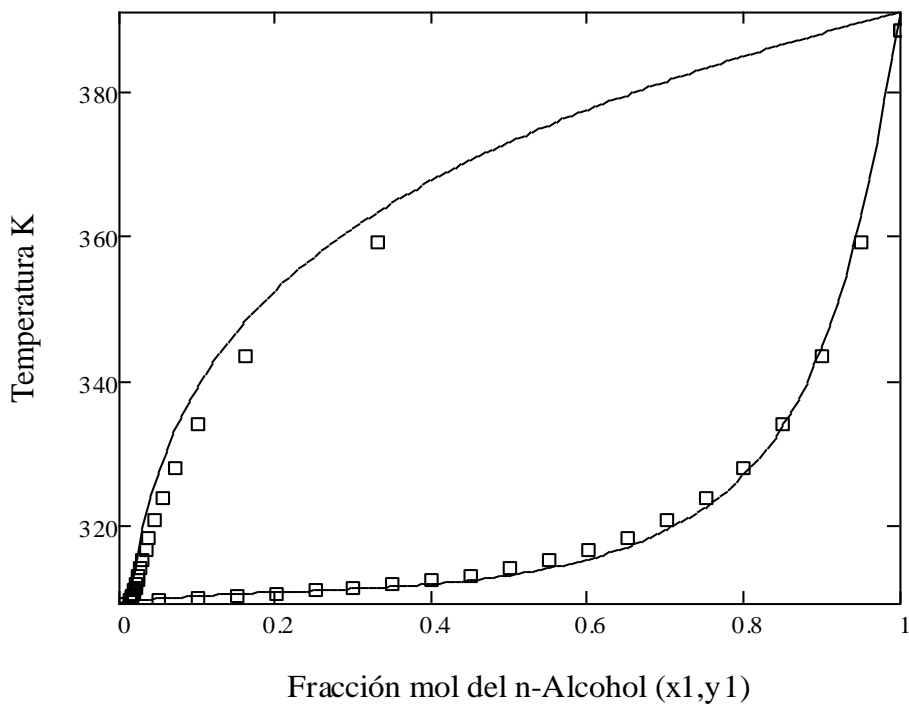


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Pentano a P=1.0132 bar

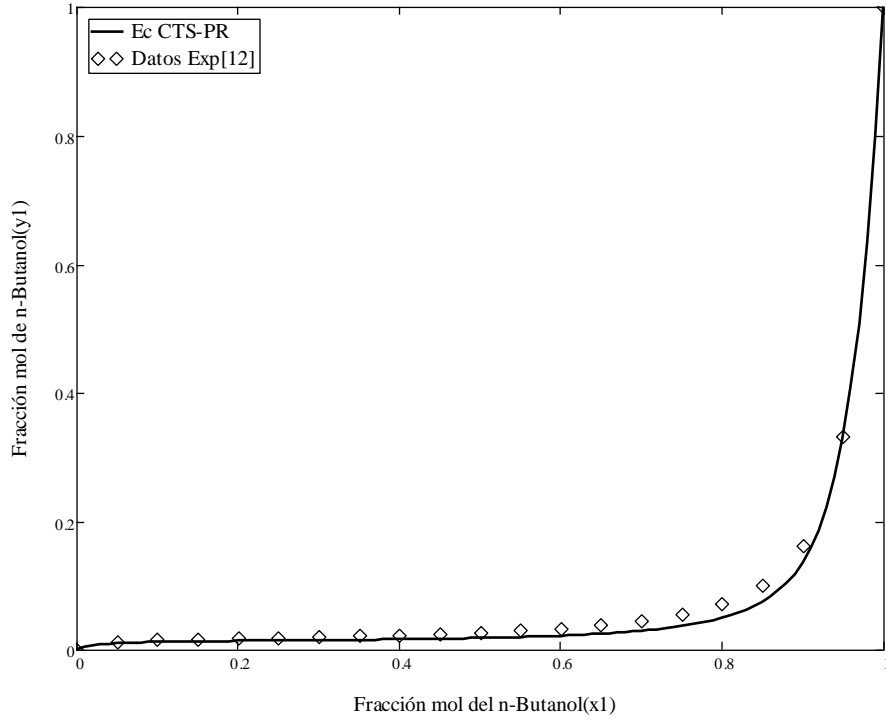
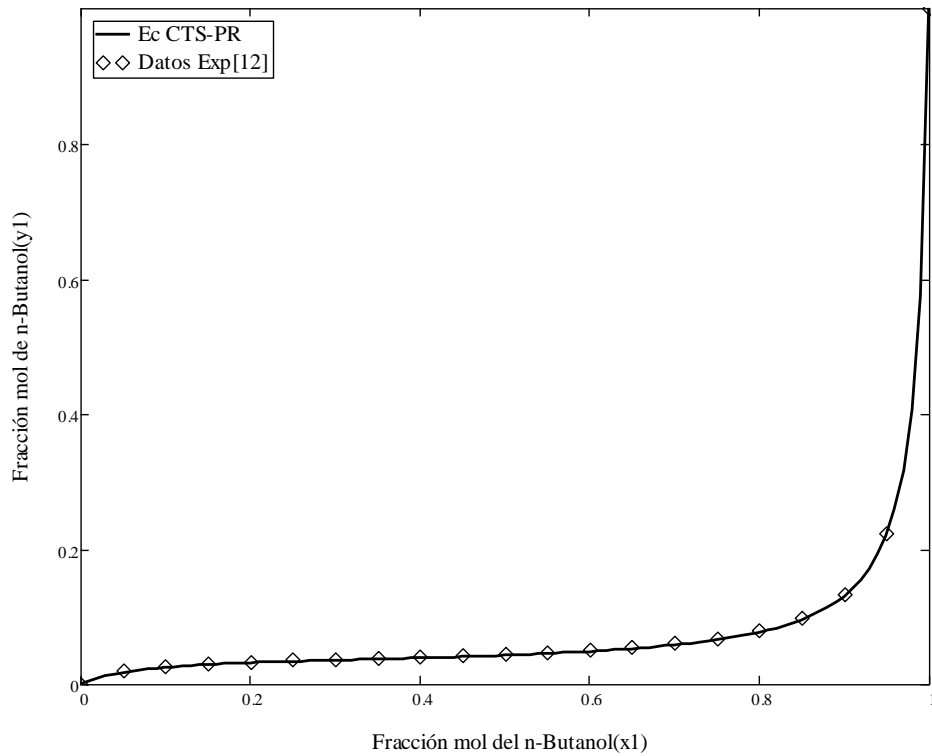


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Pentano a T=343.15 K



**(1)n-Butanol-(2)Hexano**

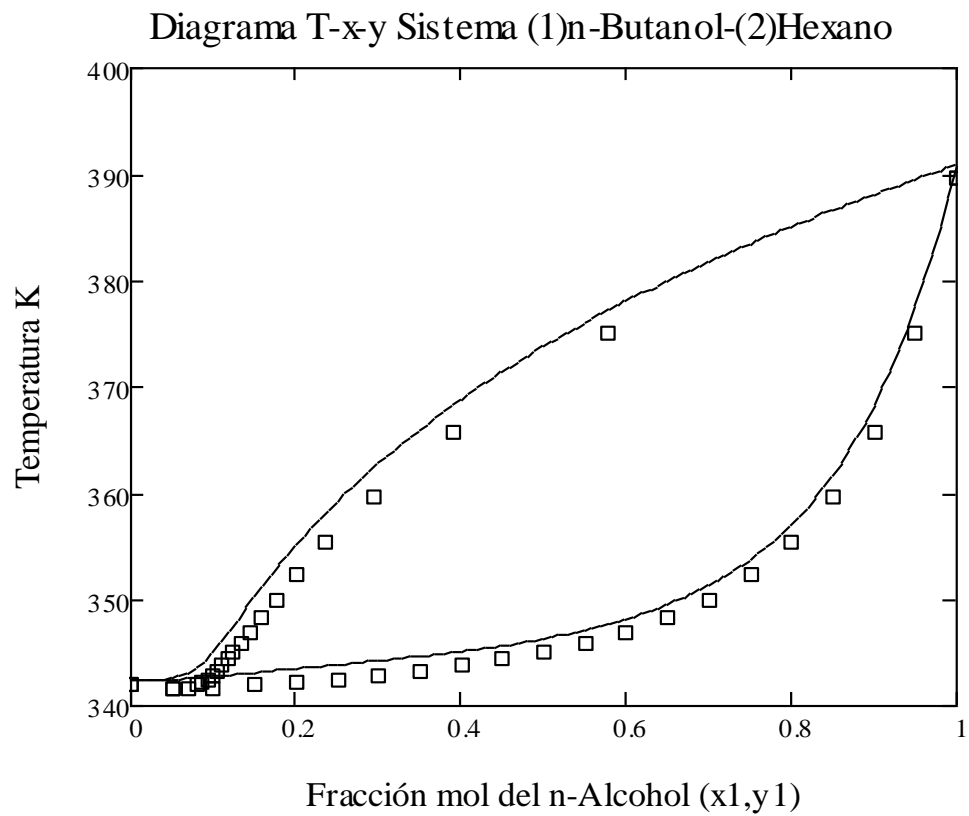
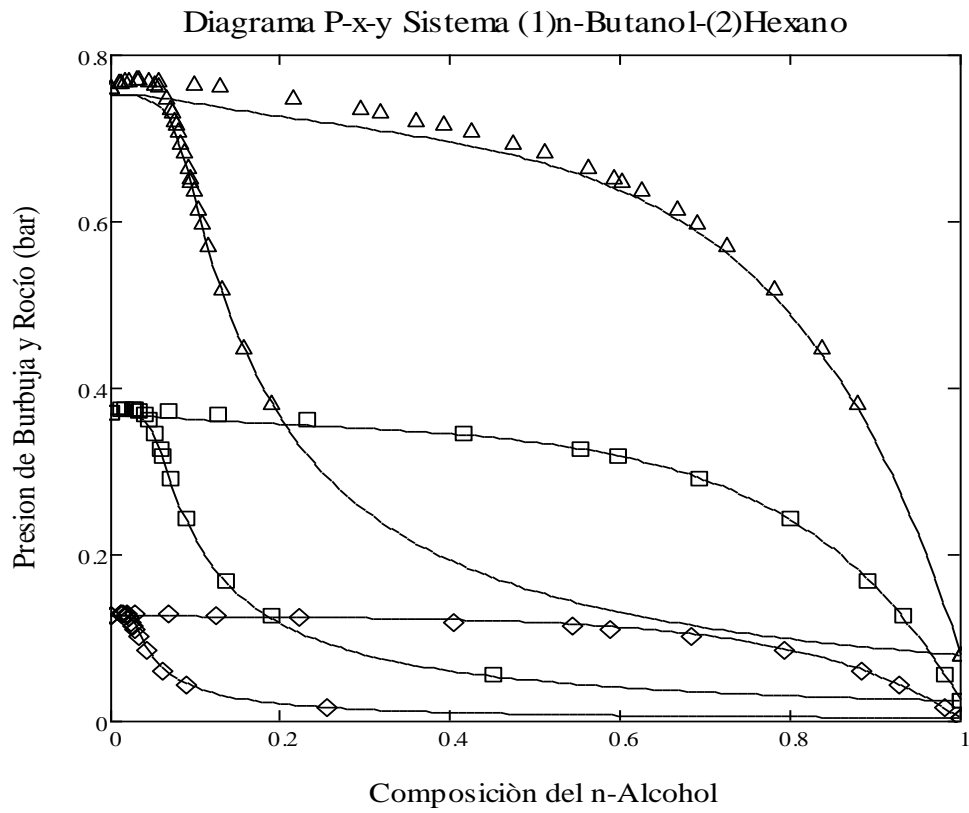


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Hexano a P=1.0132 bar

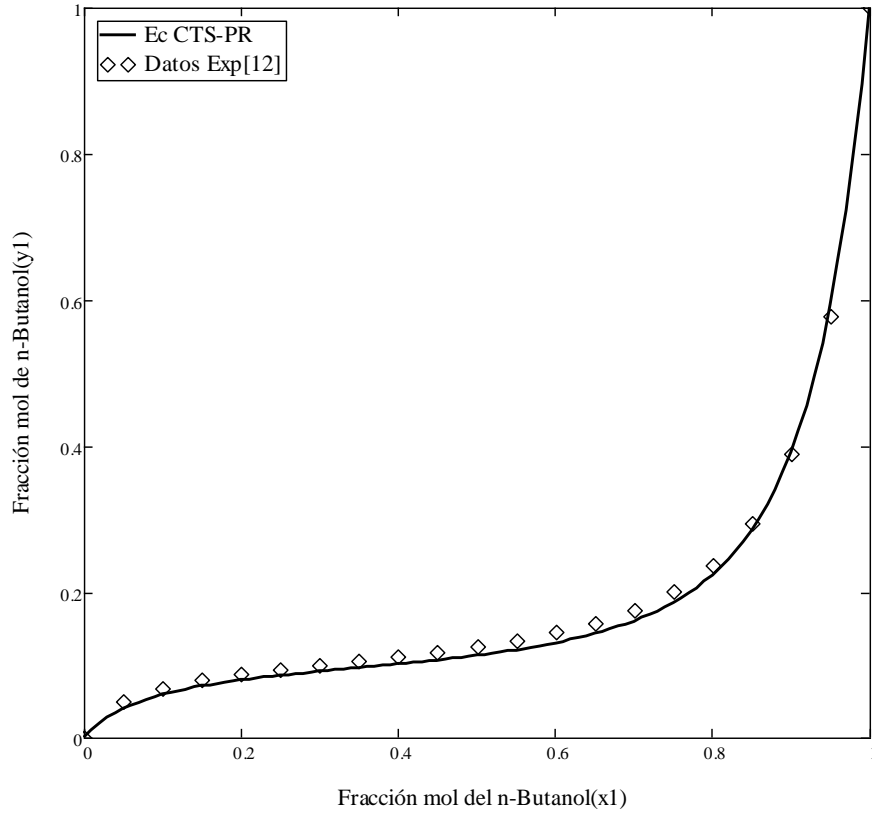
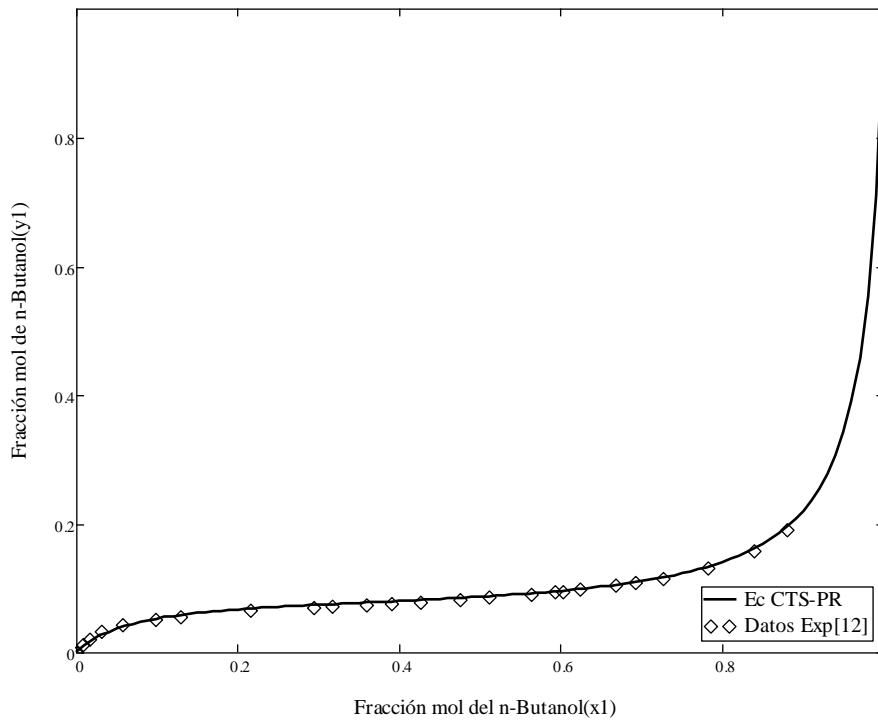


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Hexano a T=333.15 K



**(1)n-Butanol-(2)Heptano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Heptano

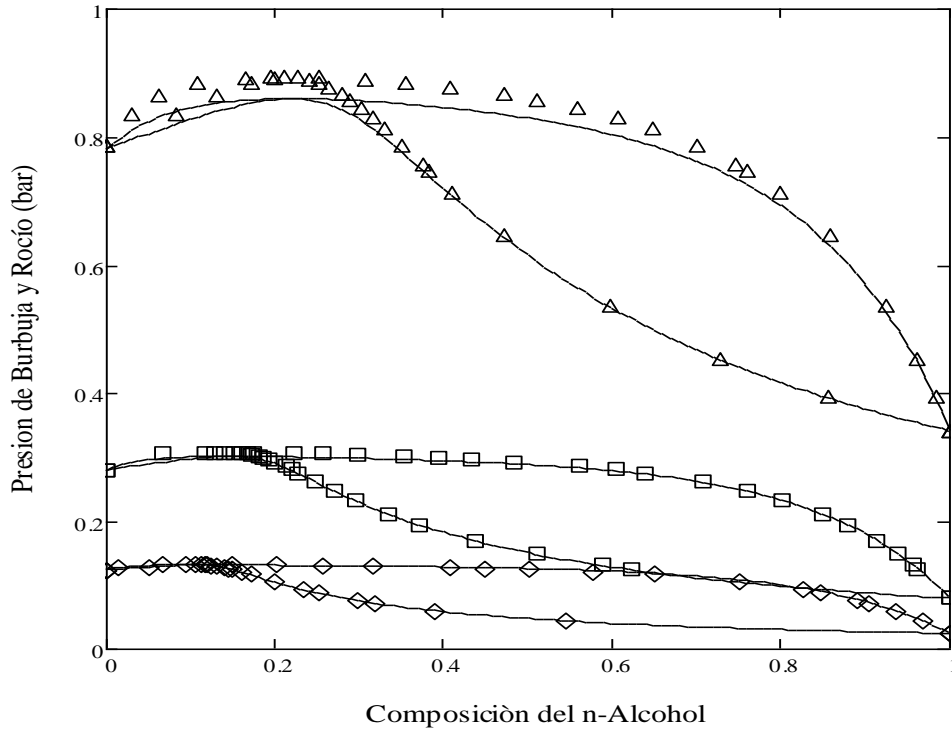


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Heptano

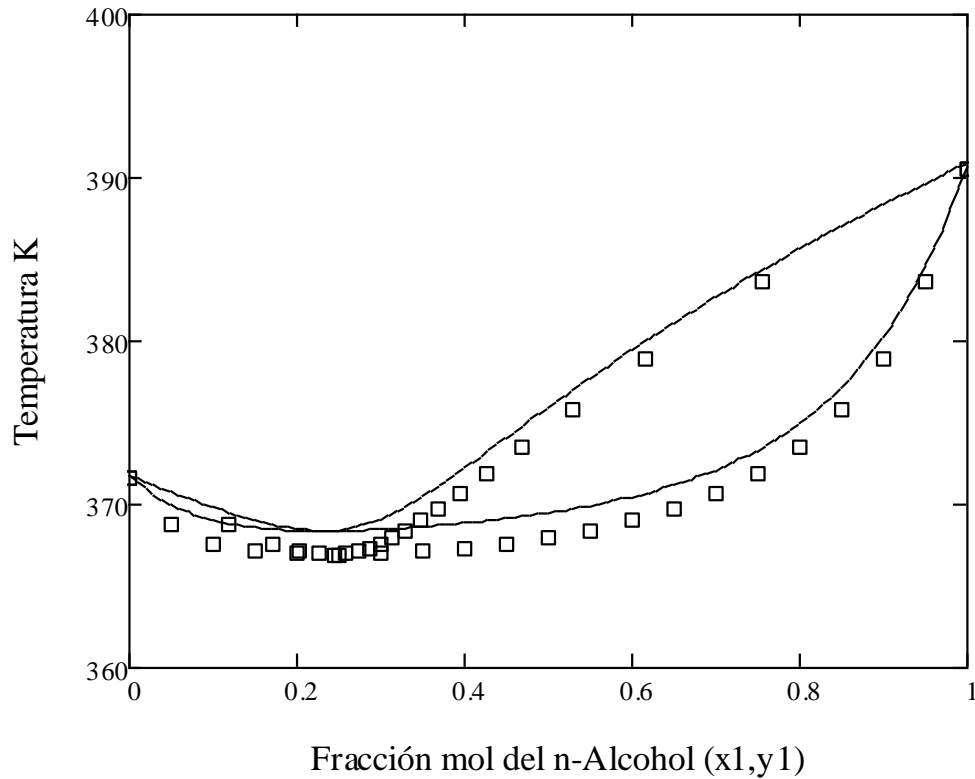




Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Heptano a P=1.0132 bar

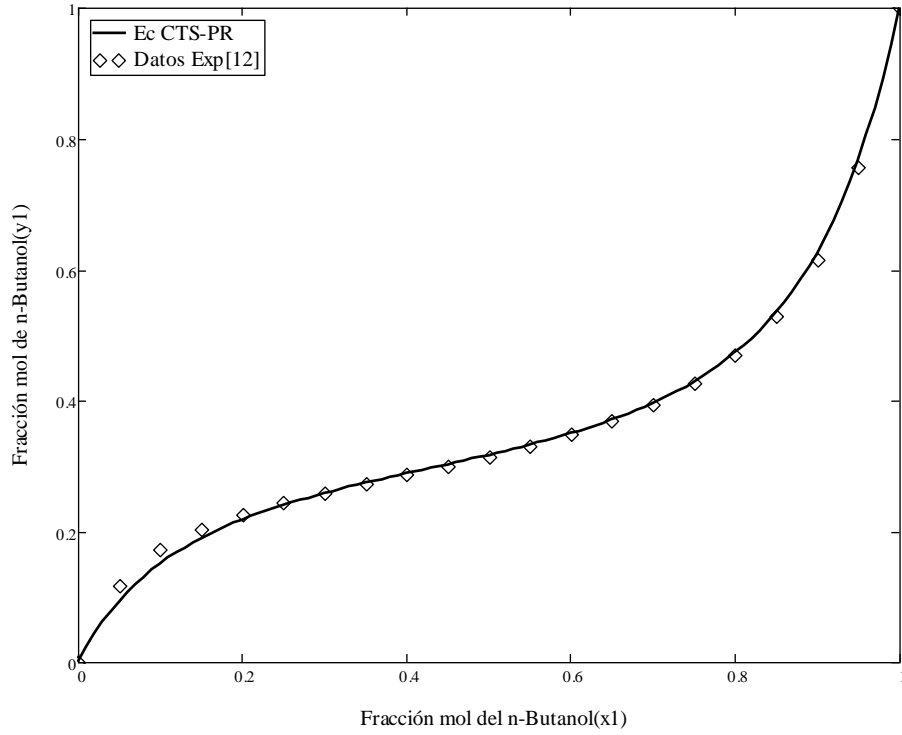
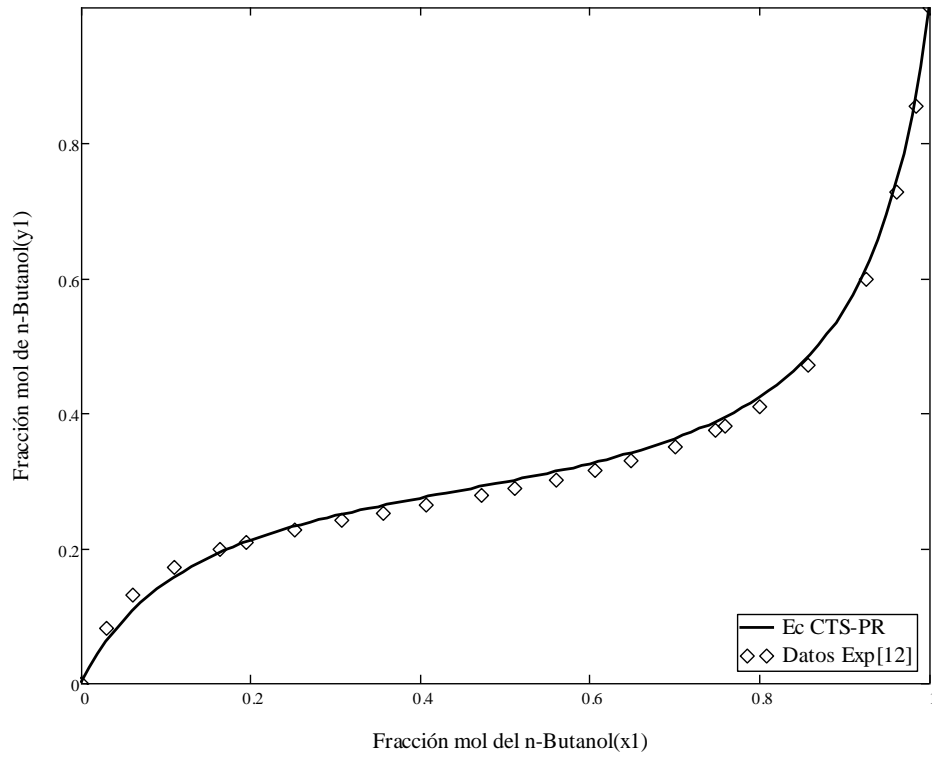


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Heptano a T=363.15 K



**(1)n-Butanol-(2)Octano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Octano

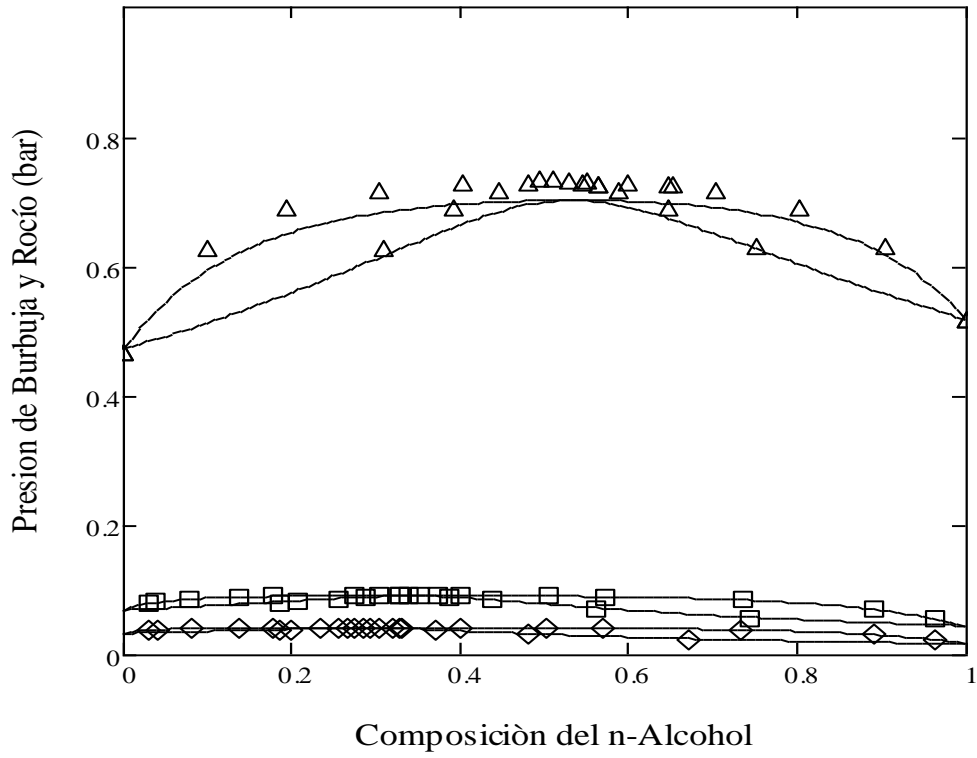


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Octano

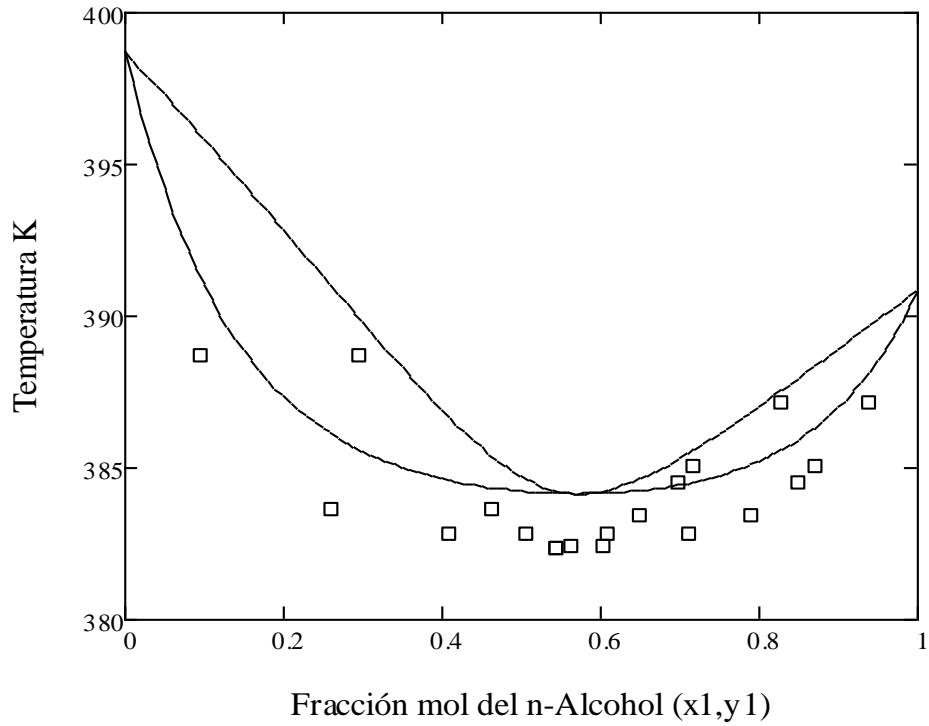


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Octano a P=1.0132 bar

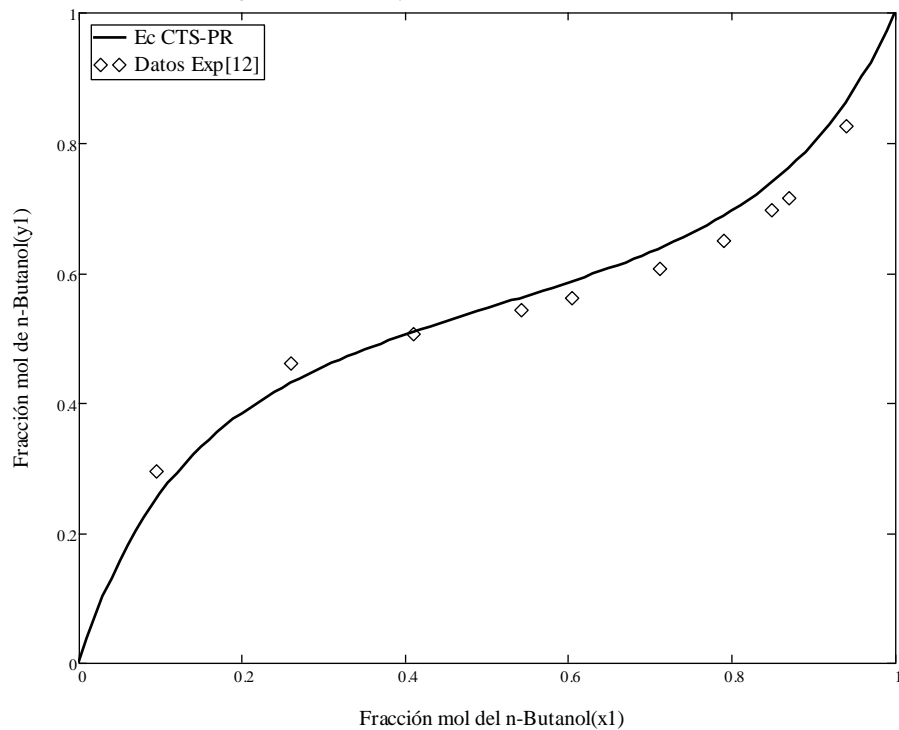
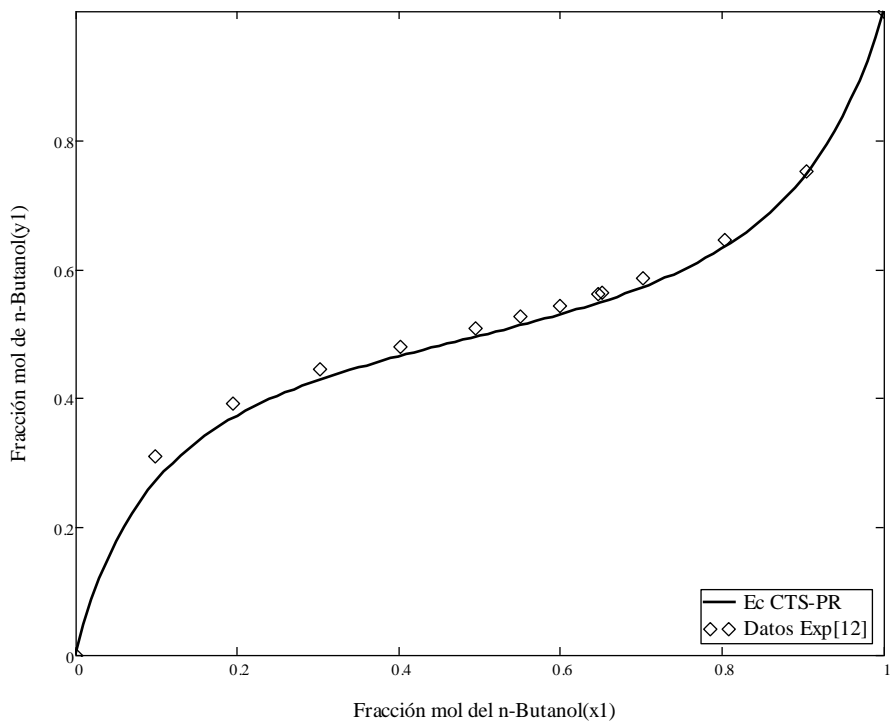


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Octano a T=363.15 K



**(1)n-Butanol-(2)Nonano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Nonano

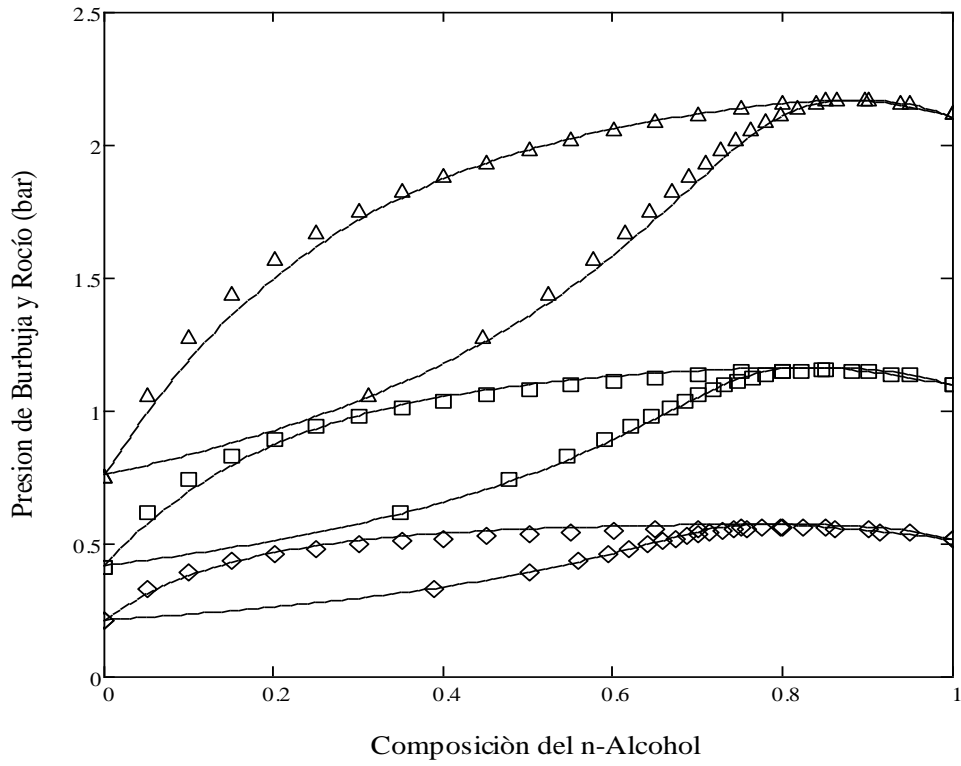


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Butanol-(2)Nonano

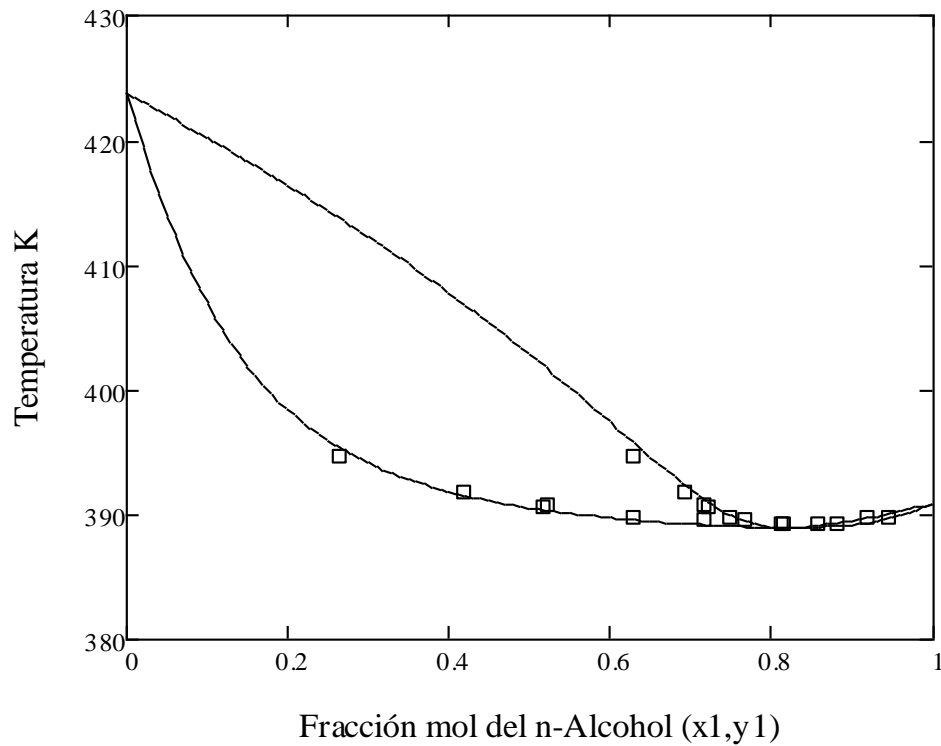


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Nonano a P=1.0132 bar

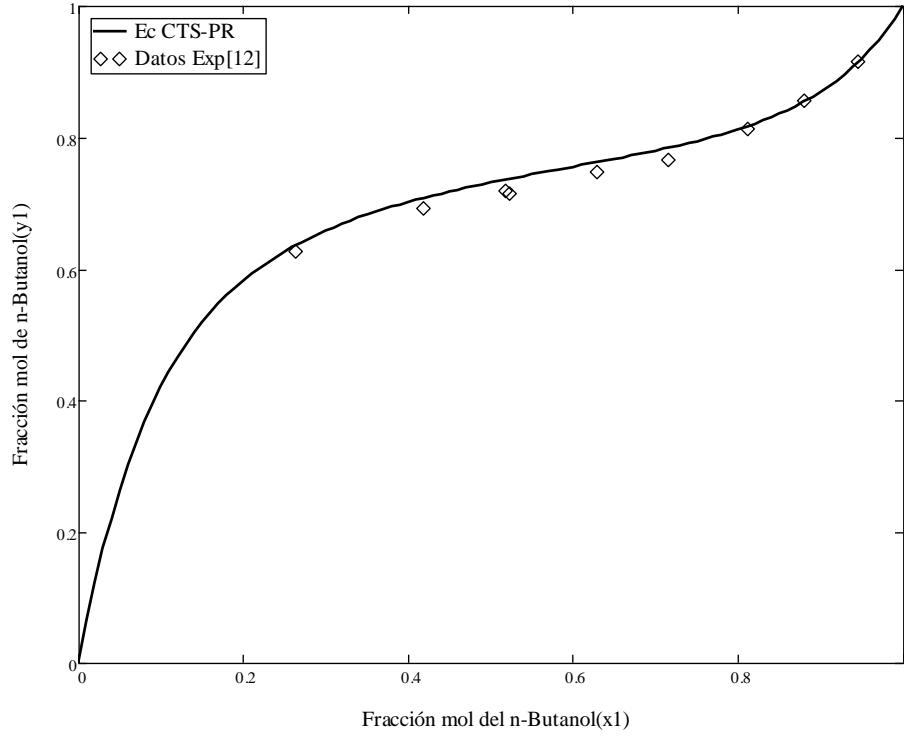
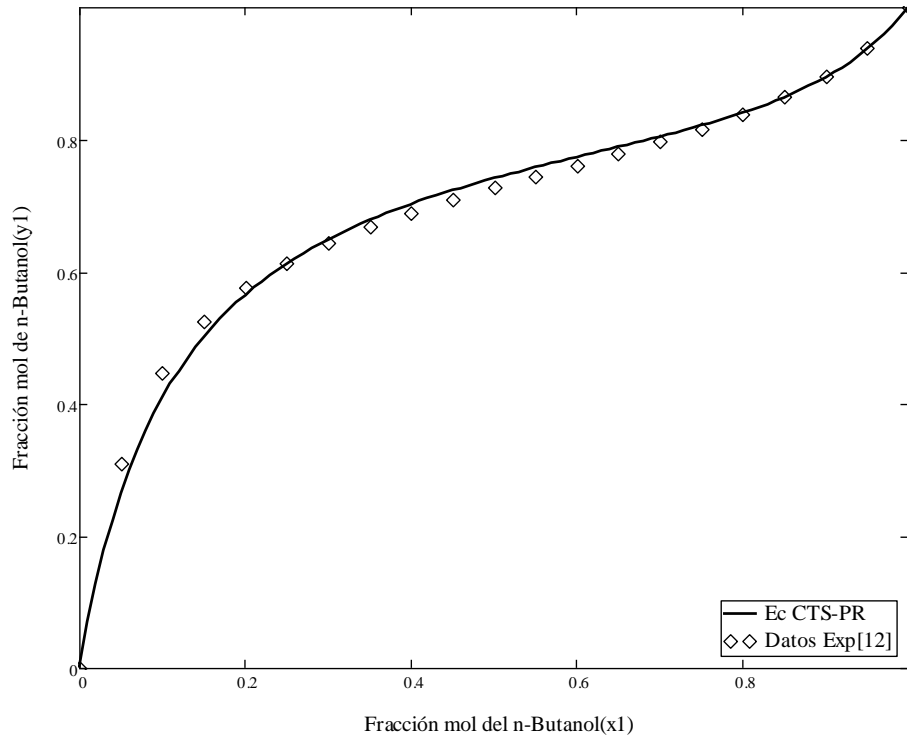
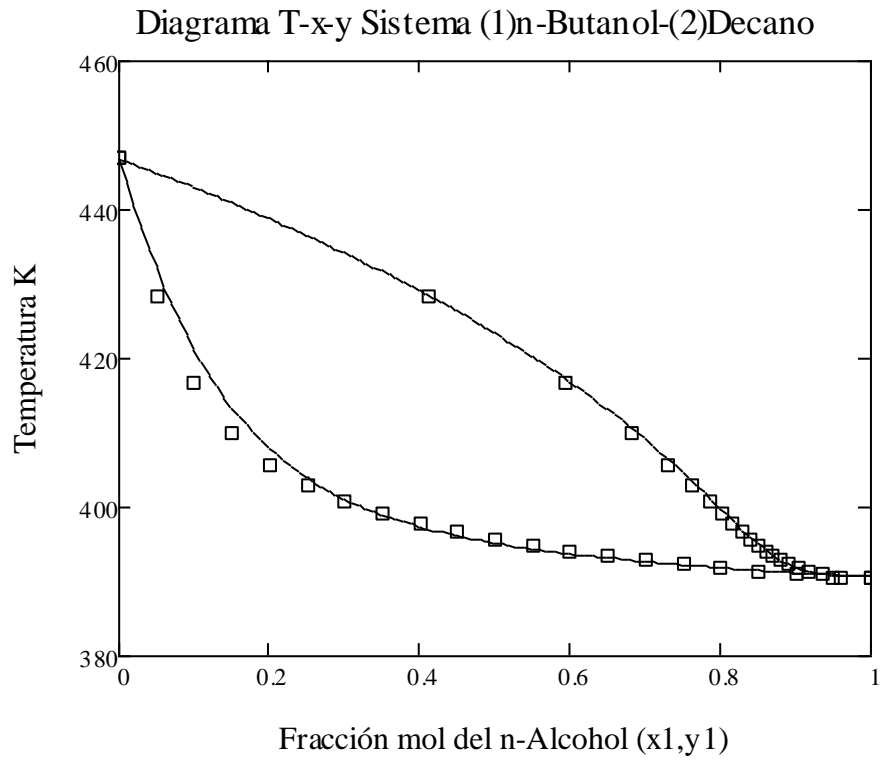
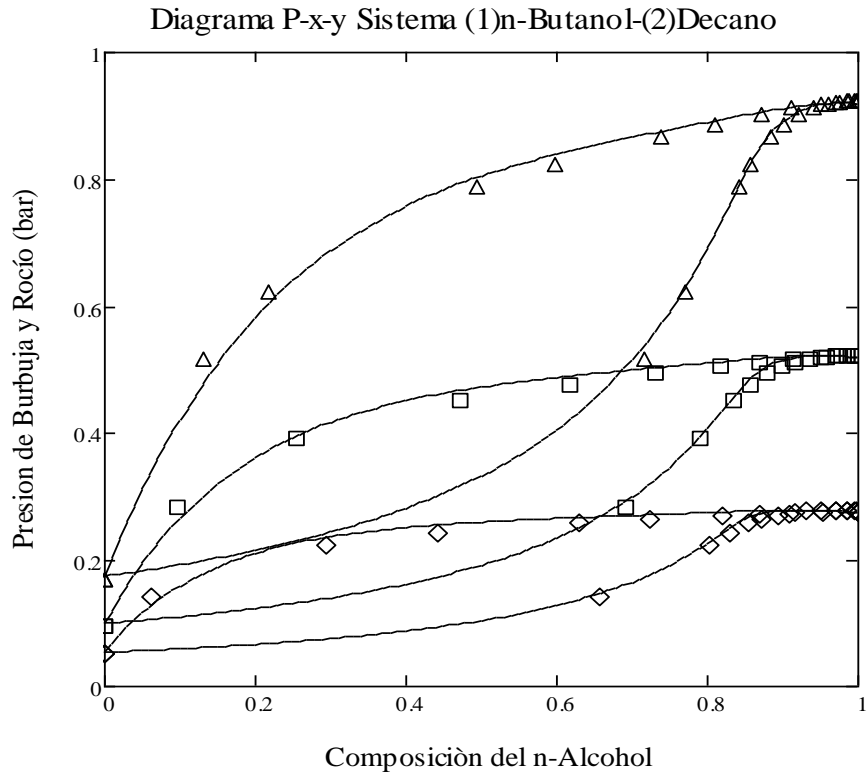
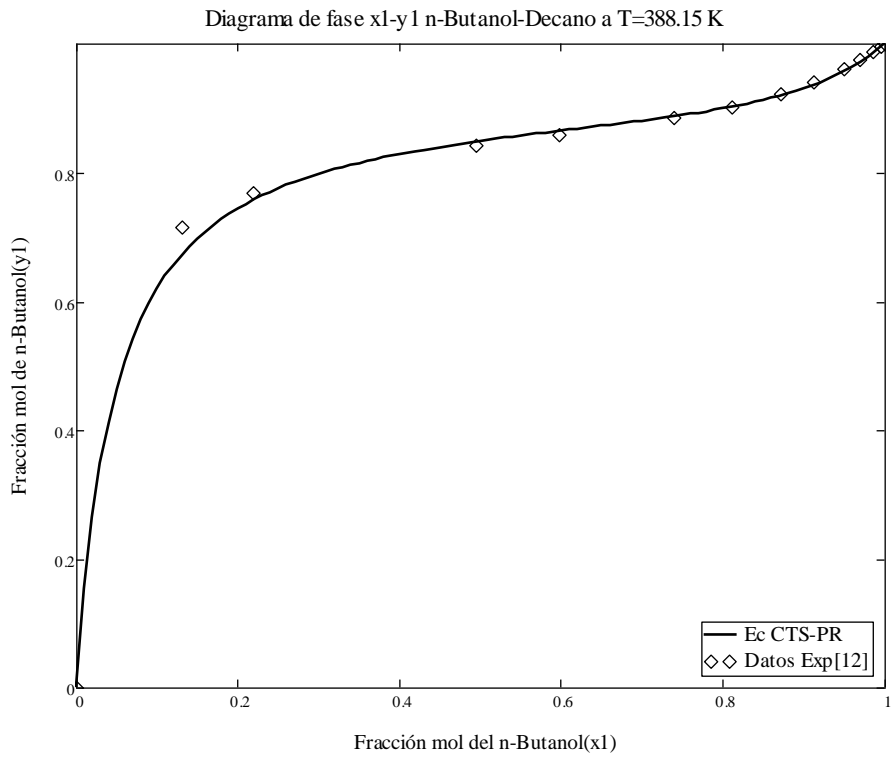
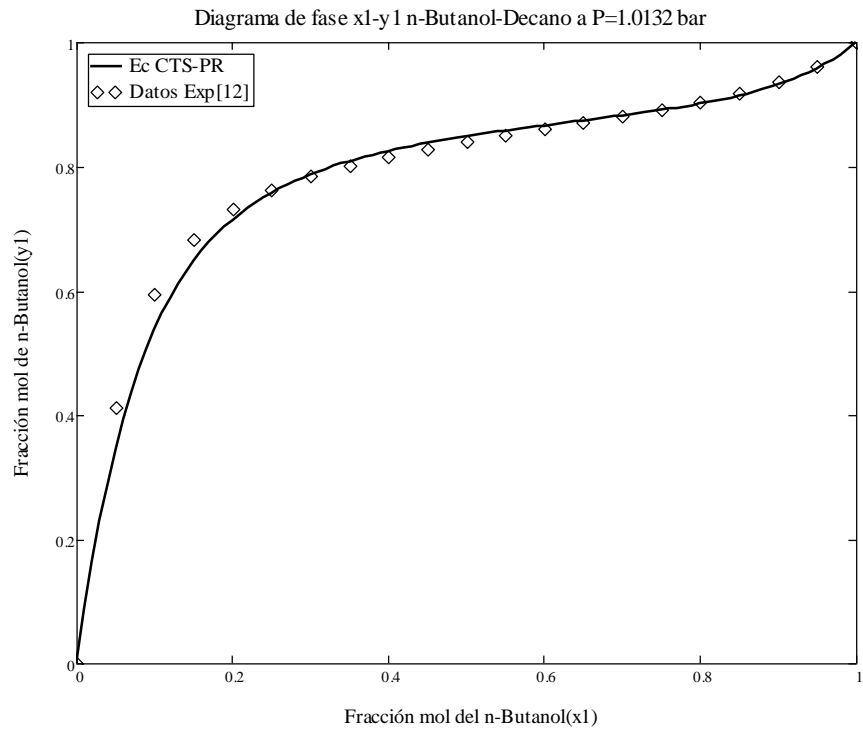


Diagrama de fase x1-y1 n-Butanol-Nonano a T=413.15 K



**(1)n-Butanol-Decano**





**(1)n-Pentanol-(2)Pentano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Pentano

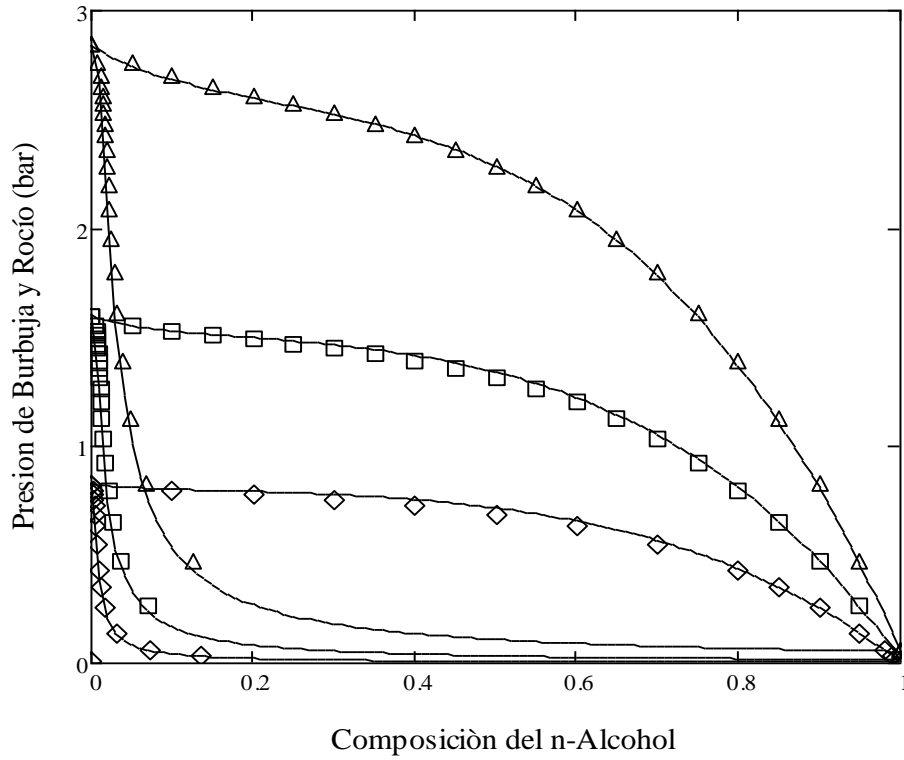


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Pentano

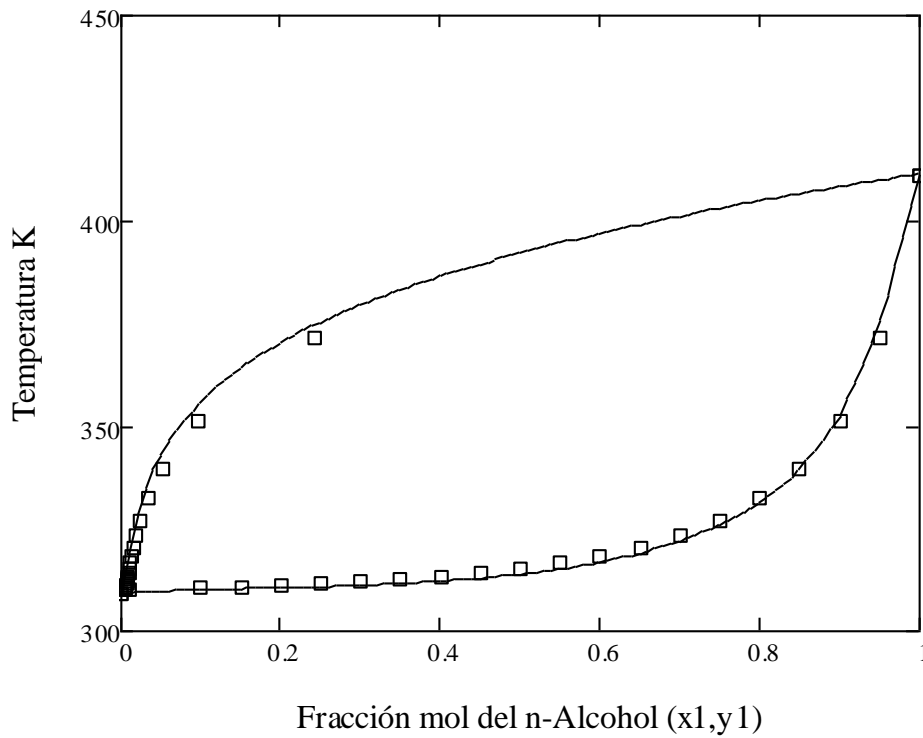




Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Pentano a P=1.0132 bar

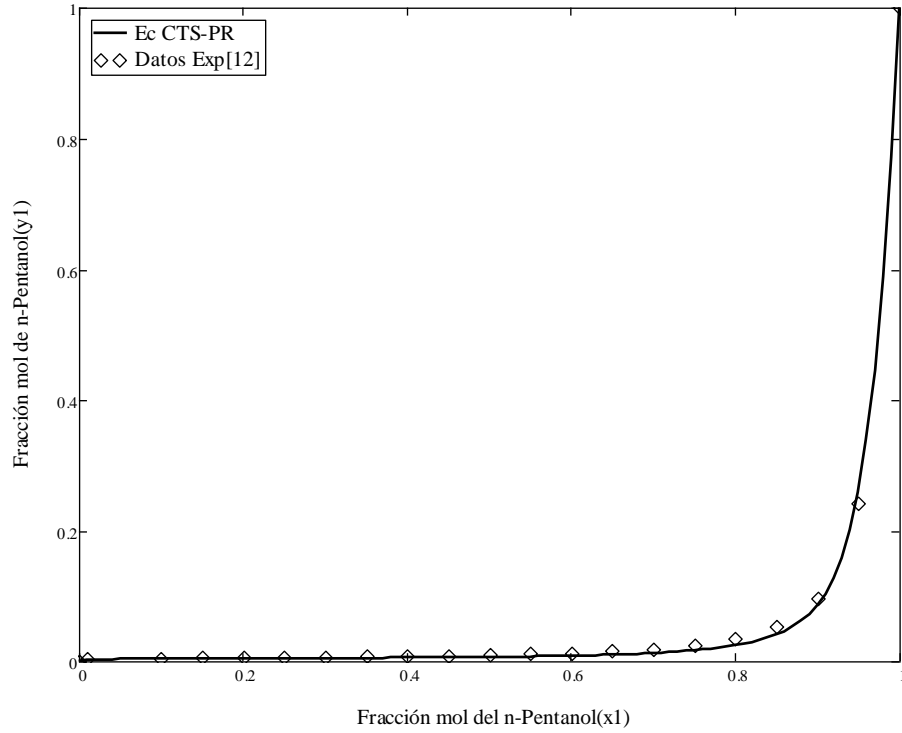
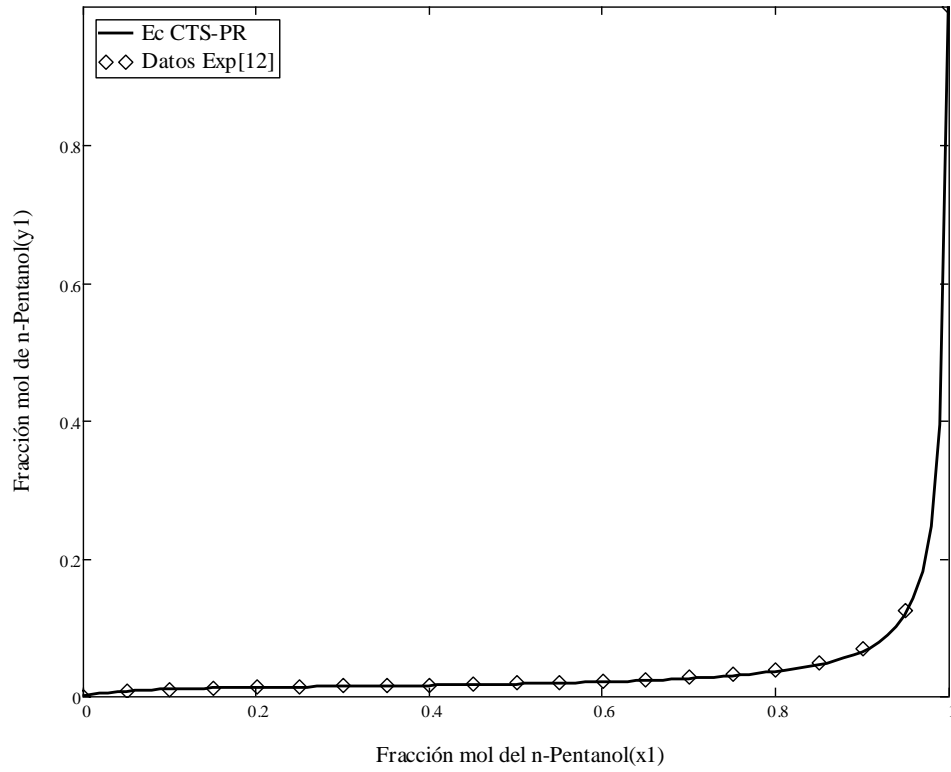


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Pentano a T=343.15 K



**(1)n-Pentanol-Hexano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Hexano

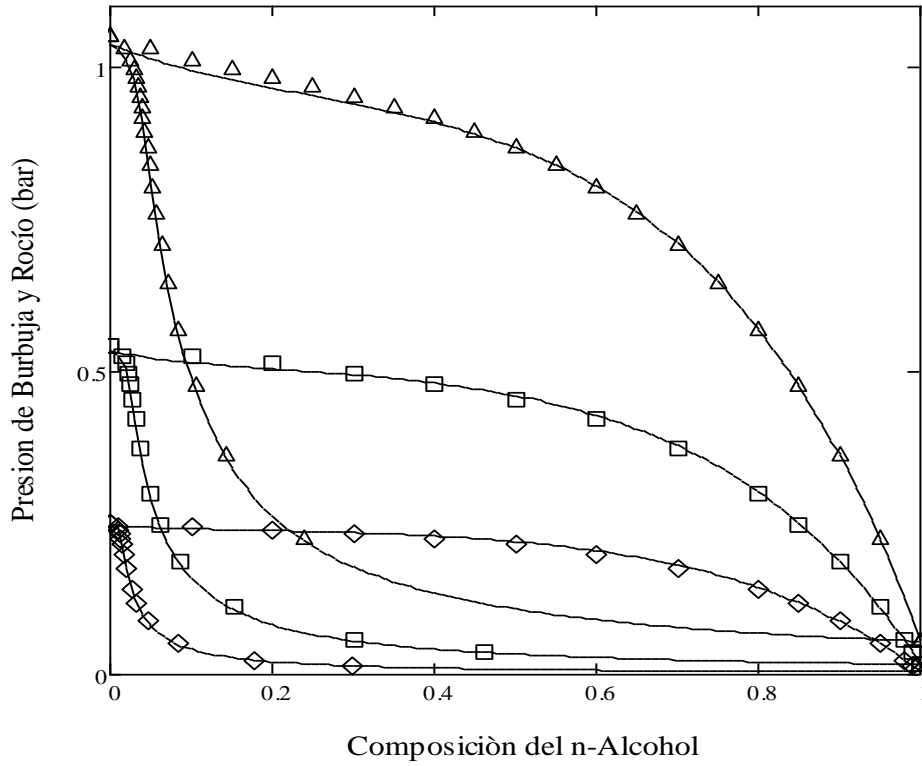


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Hexano

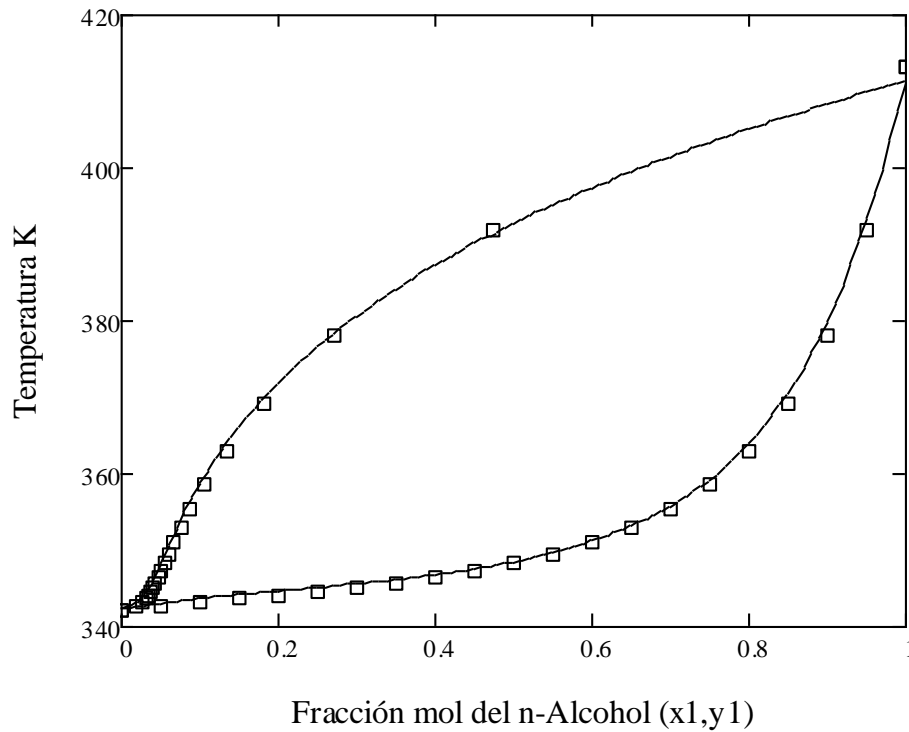


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Hexano a P=1.0132 bar

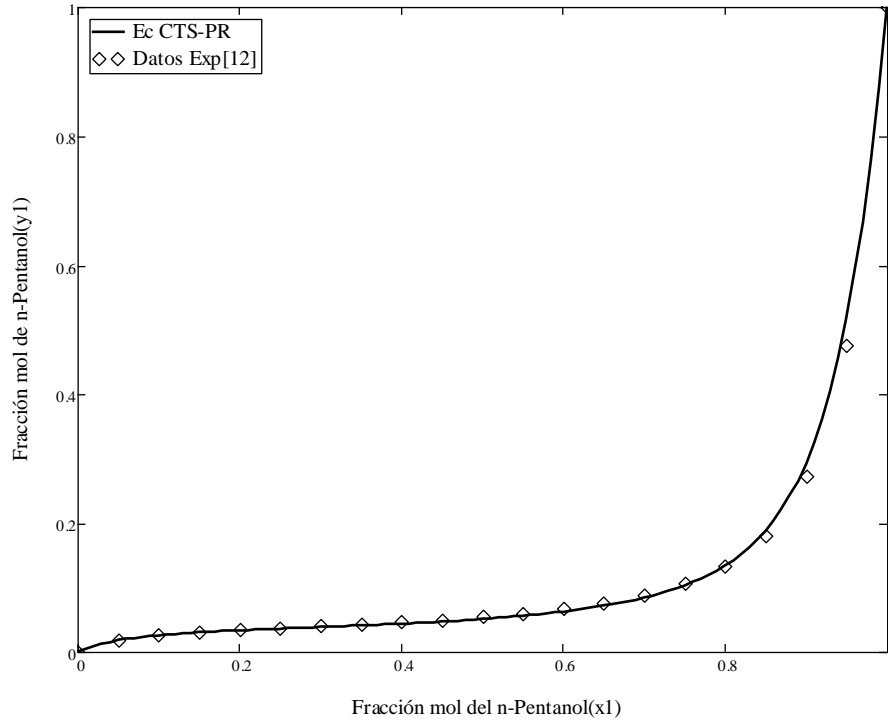
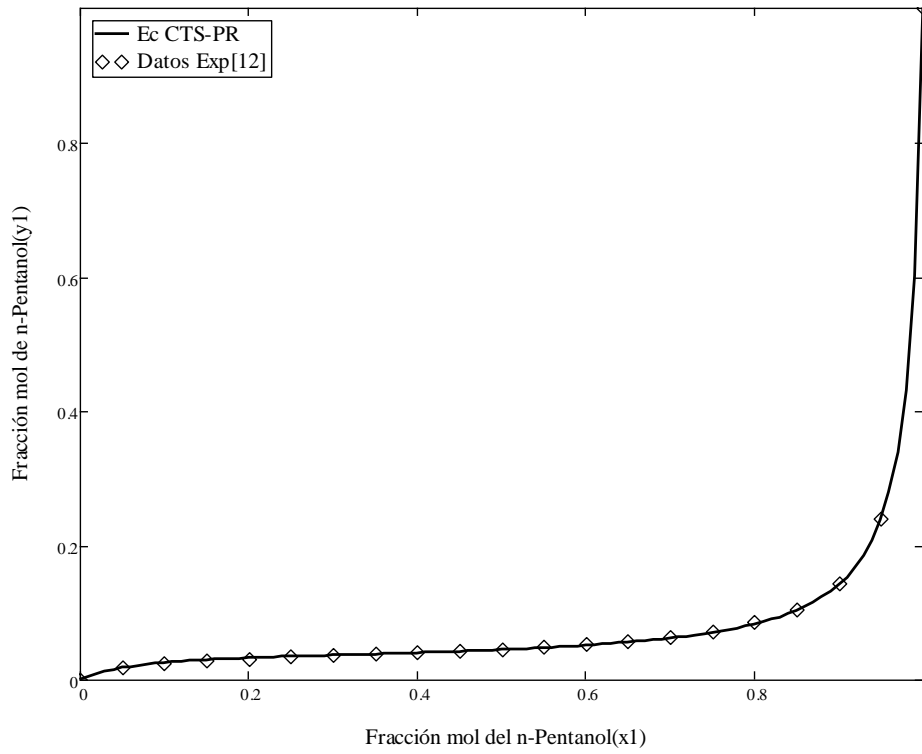


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Hexano a T=343.15 K



**(1)n-Pentanol-(2)Heptano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Heptano

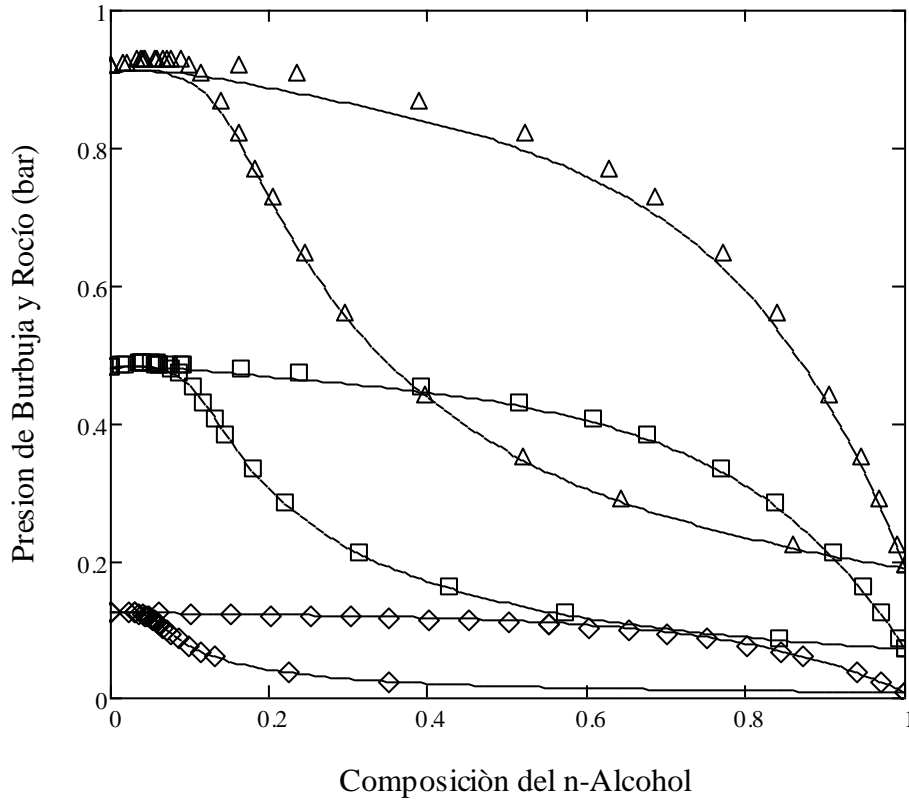


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Heptano

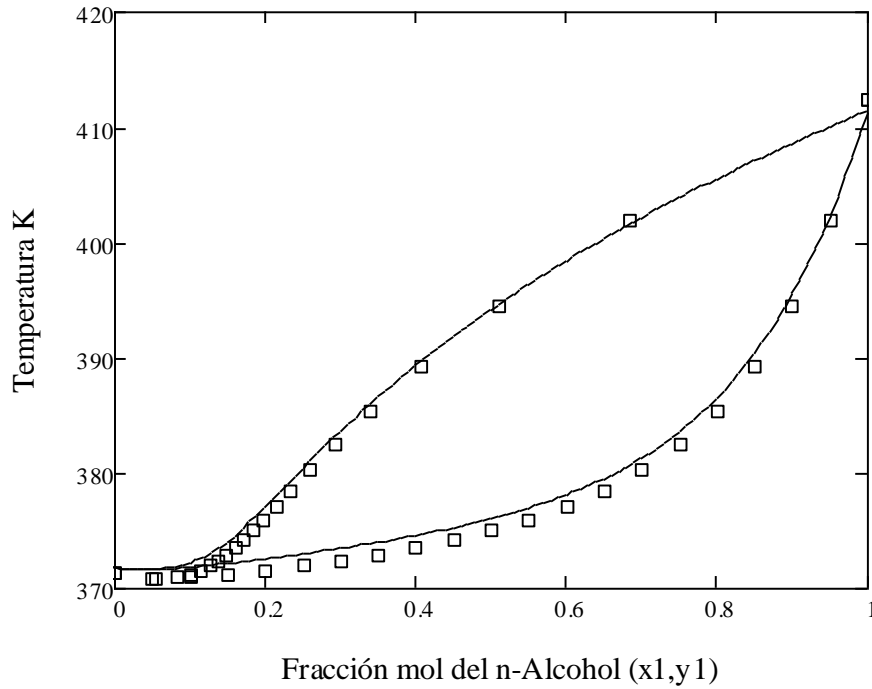


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Heptano a P=1.0132 bar

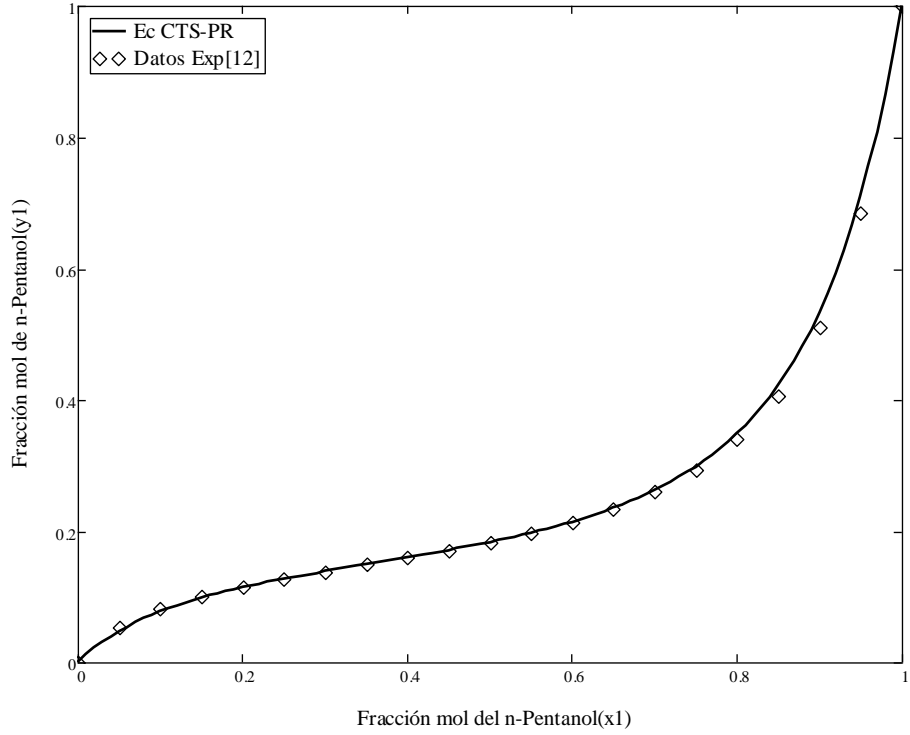
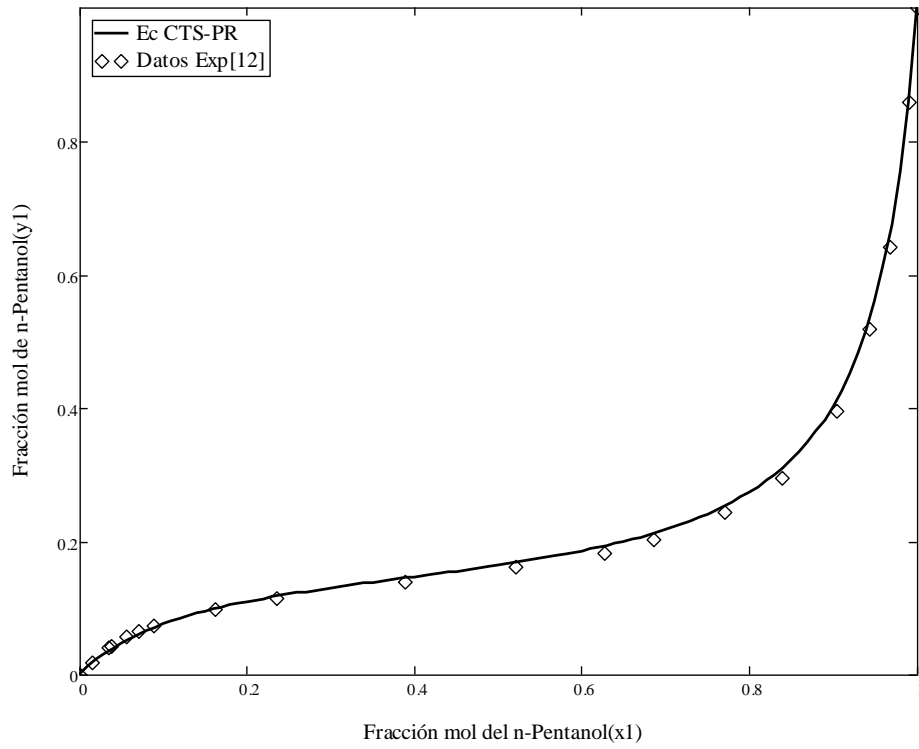


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Heptano a T=368.15 K



**(1)n-Pentanol-(2)Octano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Octano

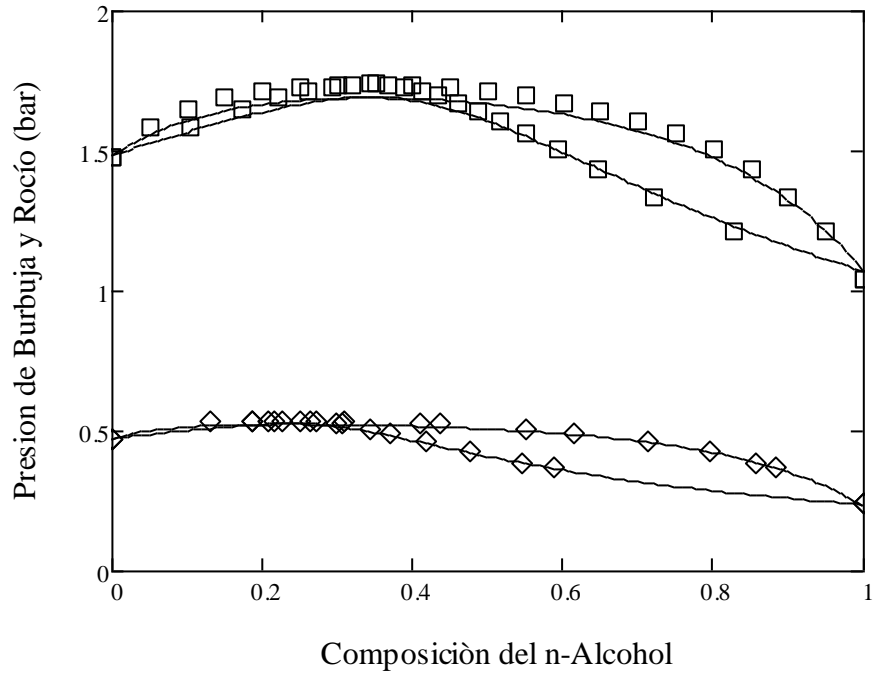


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Octano

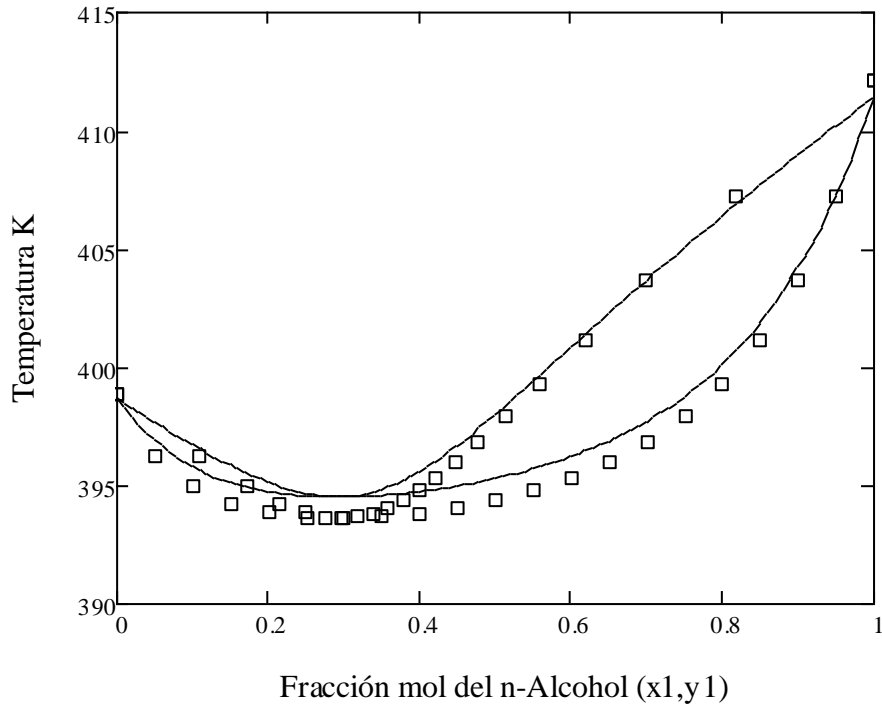


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Octano a P=1.0132 bar

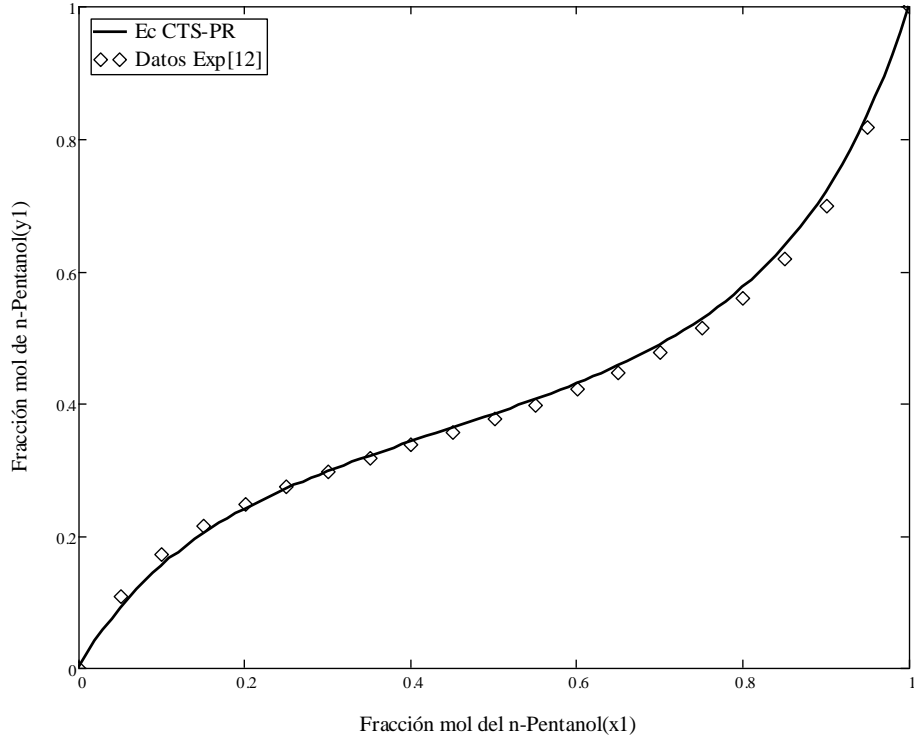
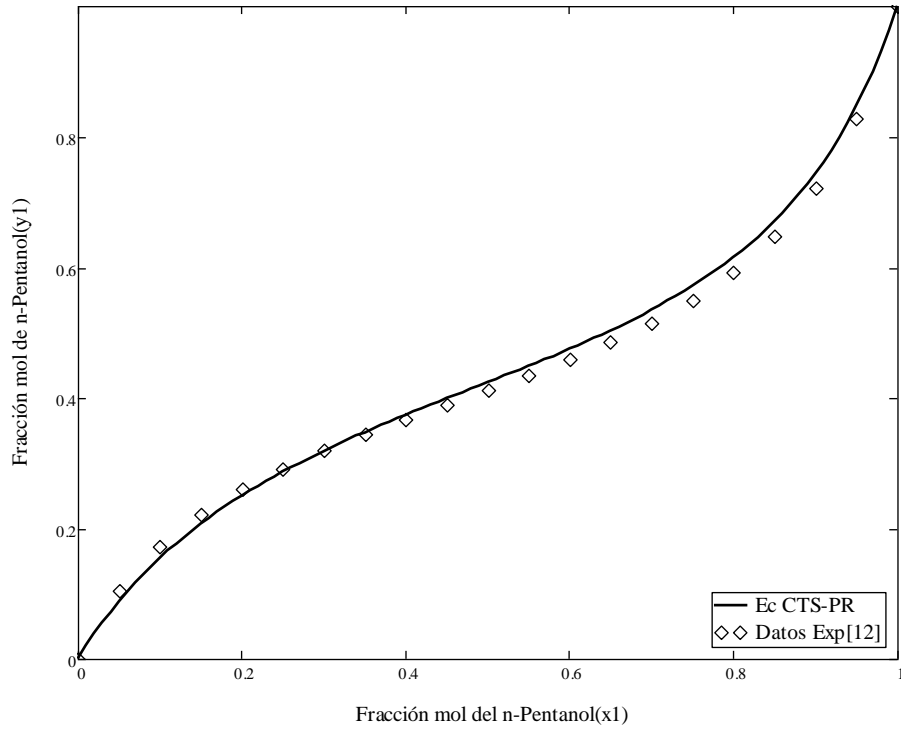


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Octano a T=413.15 K



**(1)n-Pentanol-(2)Decano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Decano

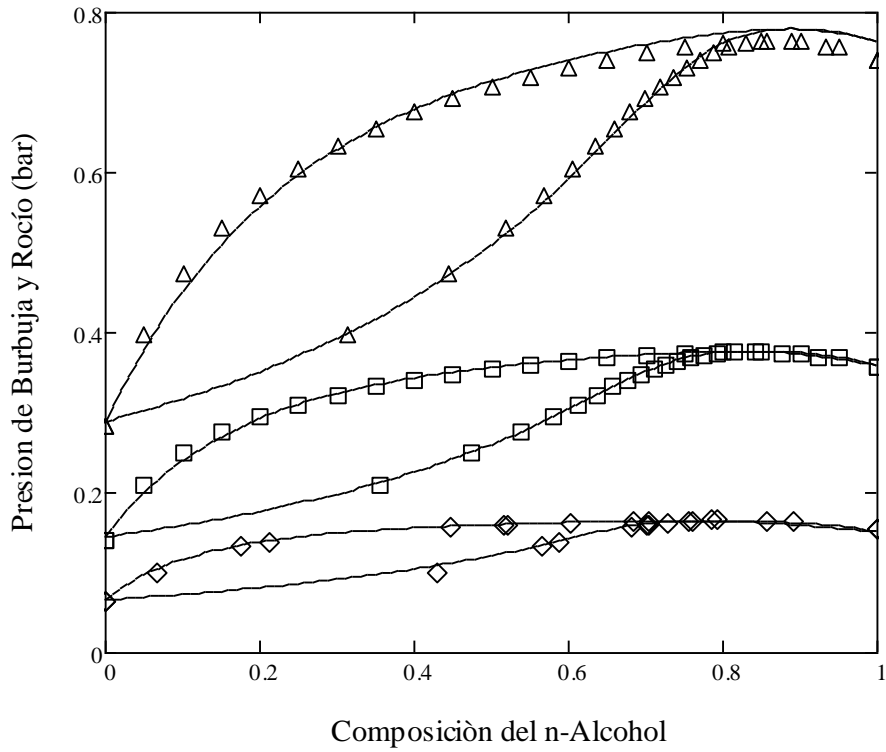


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Pentanol-(2)Decano

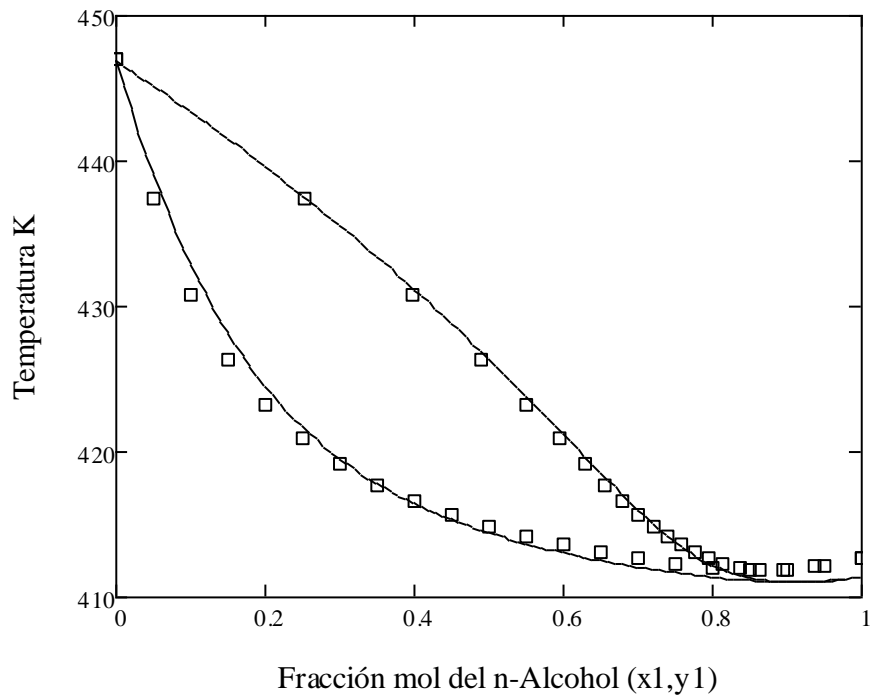




Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Decano a P=1.0132 bar

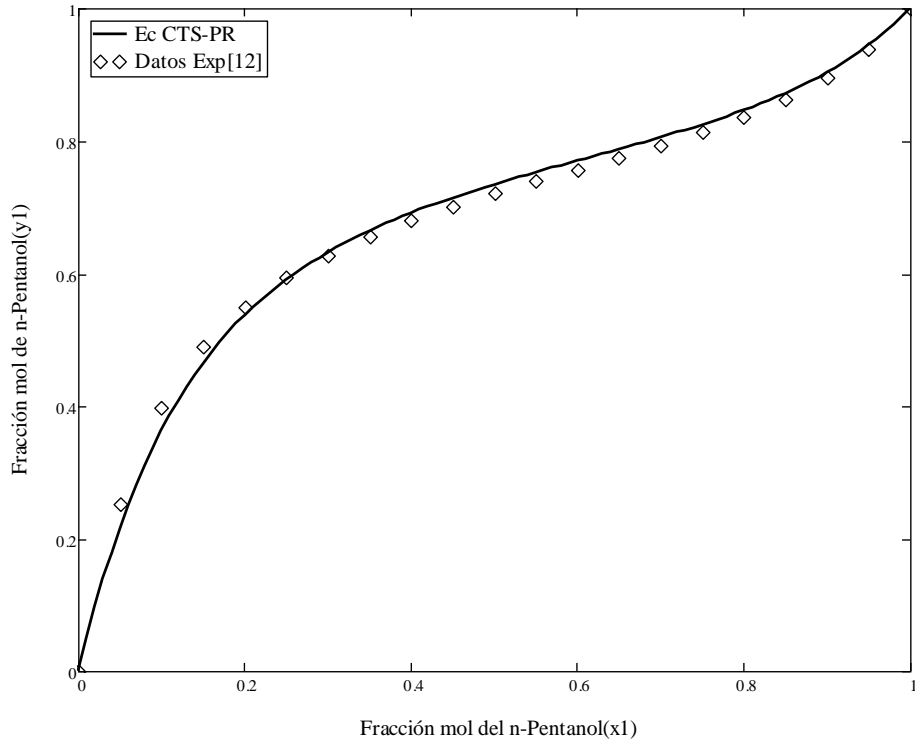
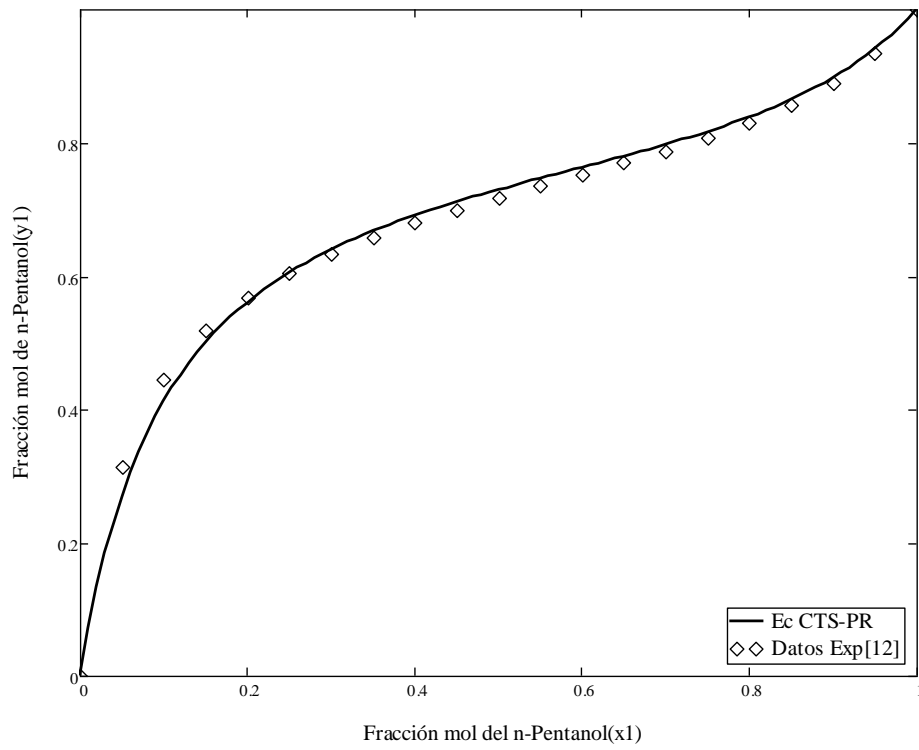


Diagrama de fase x1-y1 n-Pentanol-Decano a T=403.15 K



**(1)n-Hexanol-(2)Hexano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Hexanol-(2)Hexano

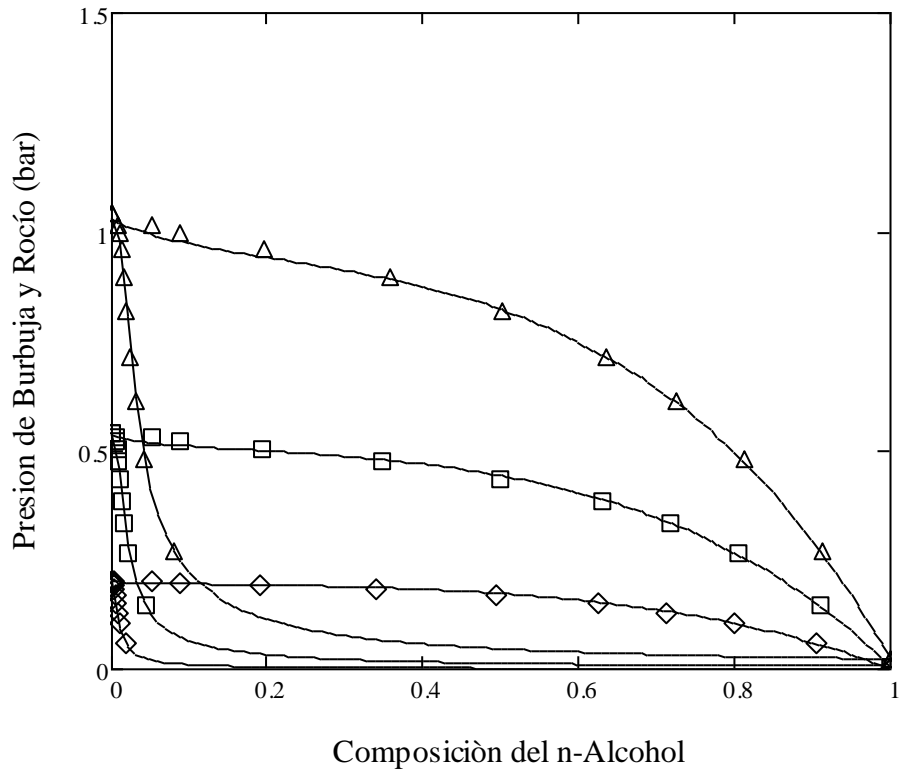


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Hexanol-(2)Hexano

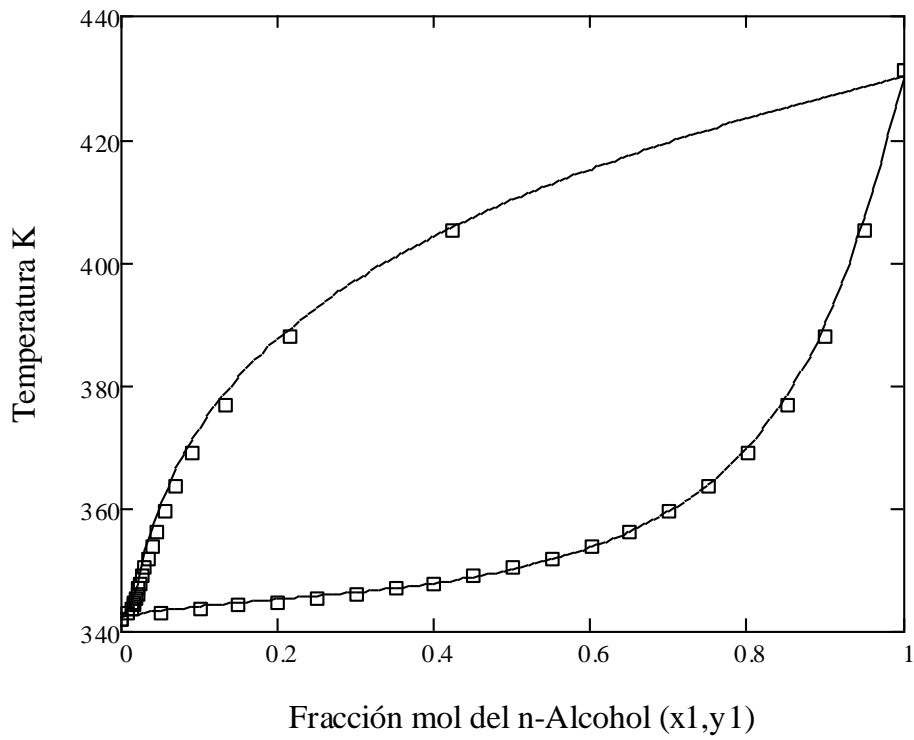


Diagrama de fase x1-y1 n-Hexanol-Hexano a P=1.0132 bar

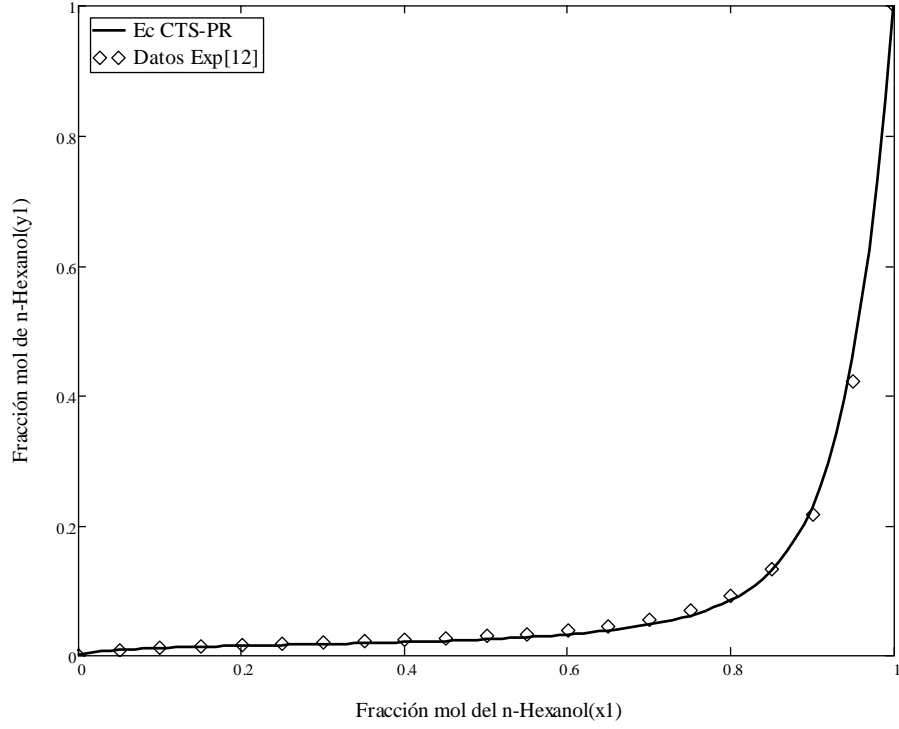
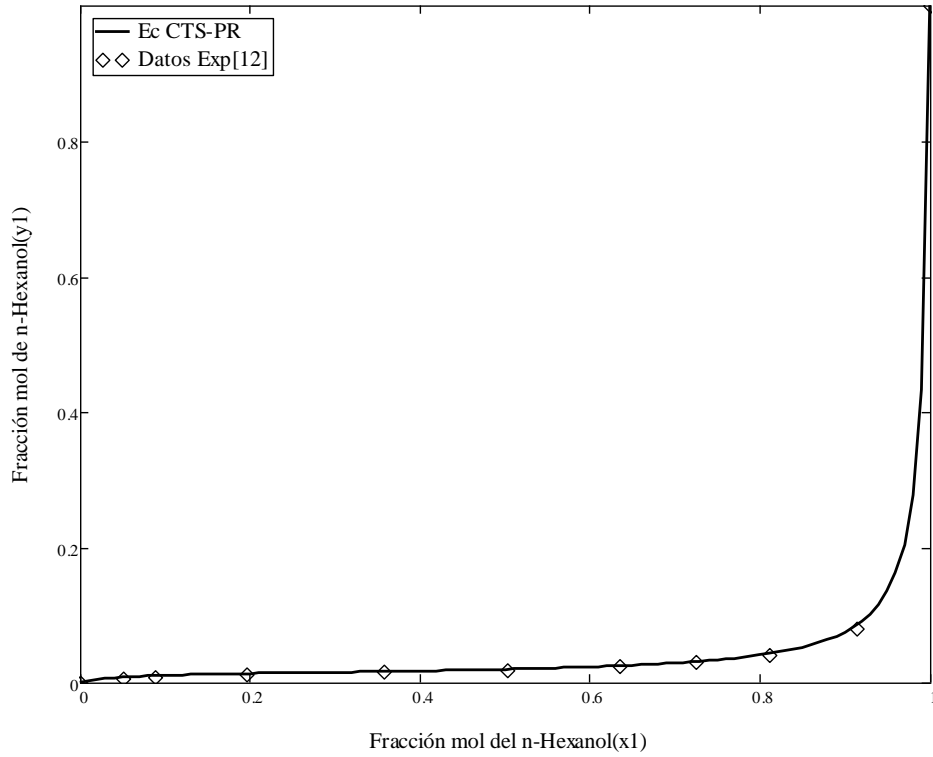


Diagrama de fase x1-y1 n-Hexanol-Hexano a T=342.82 K



**(1)n-Octanol-(2)Hexano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Hexano

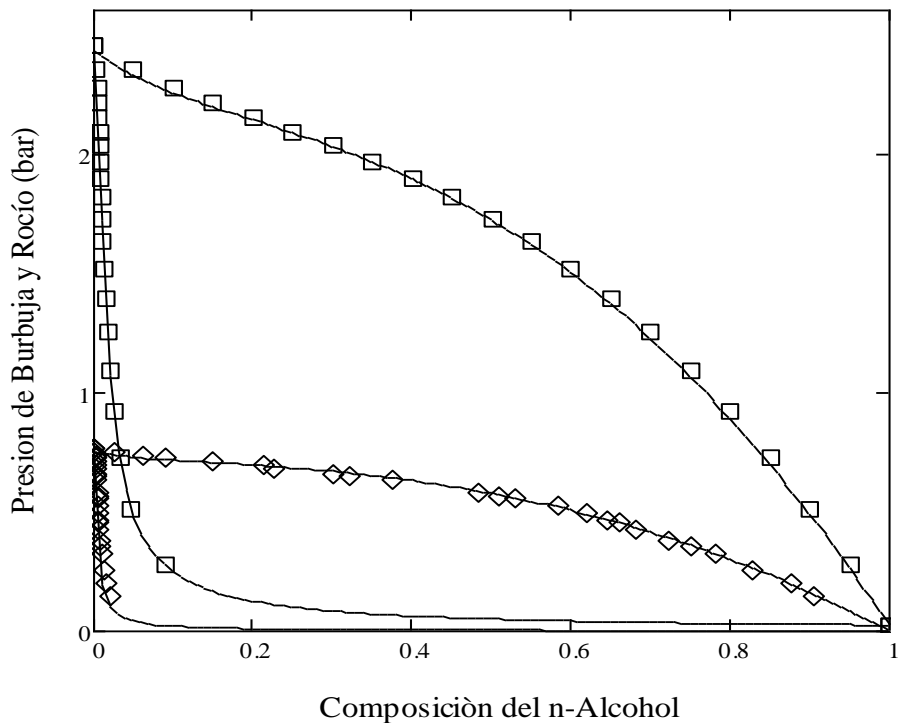


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Hexano

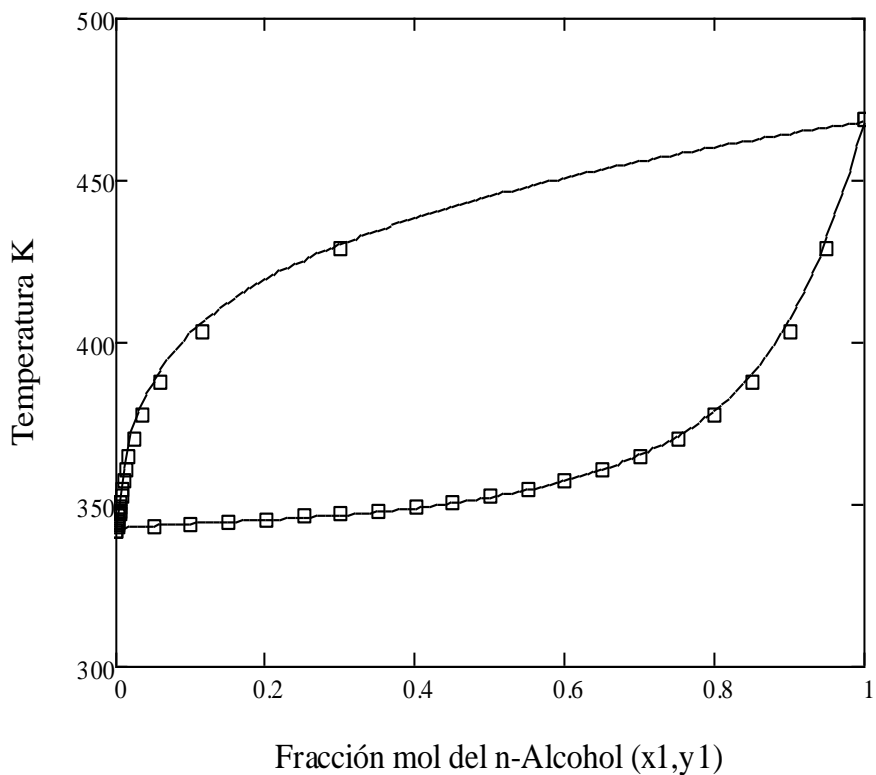


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Hexano a P=1.0132 bar

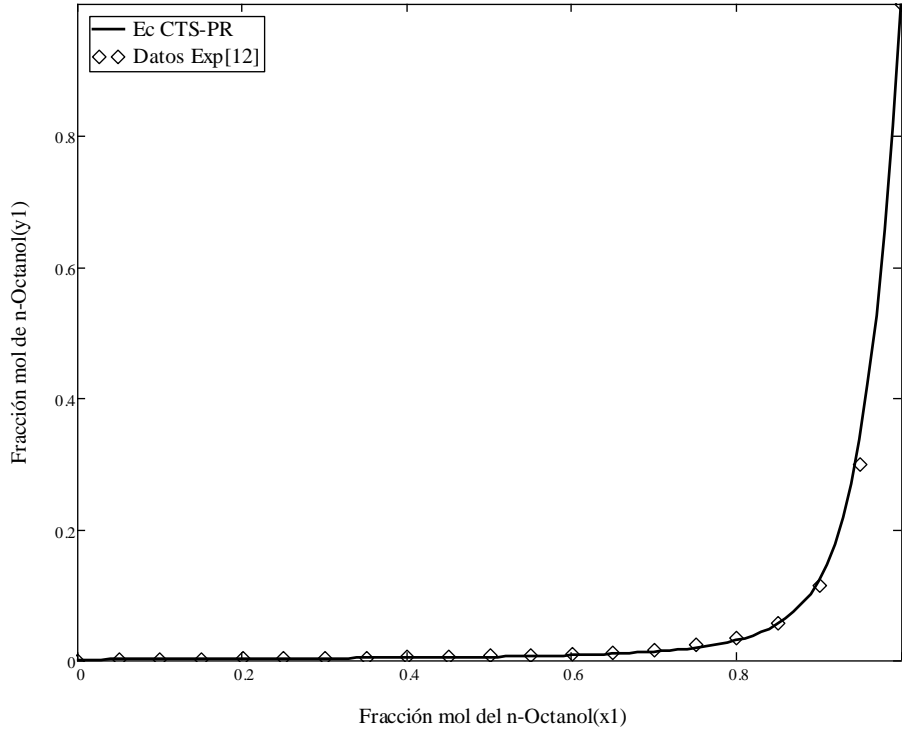
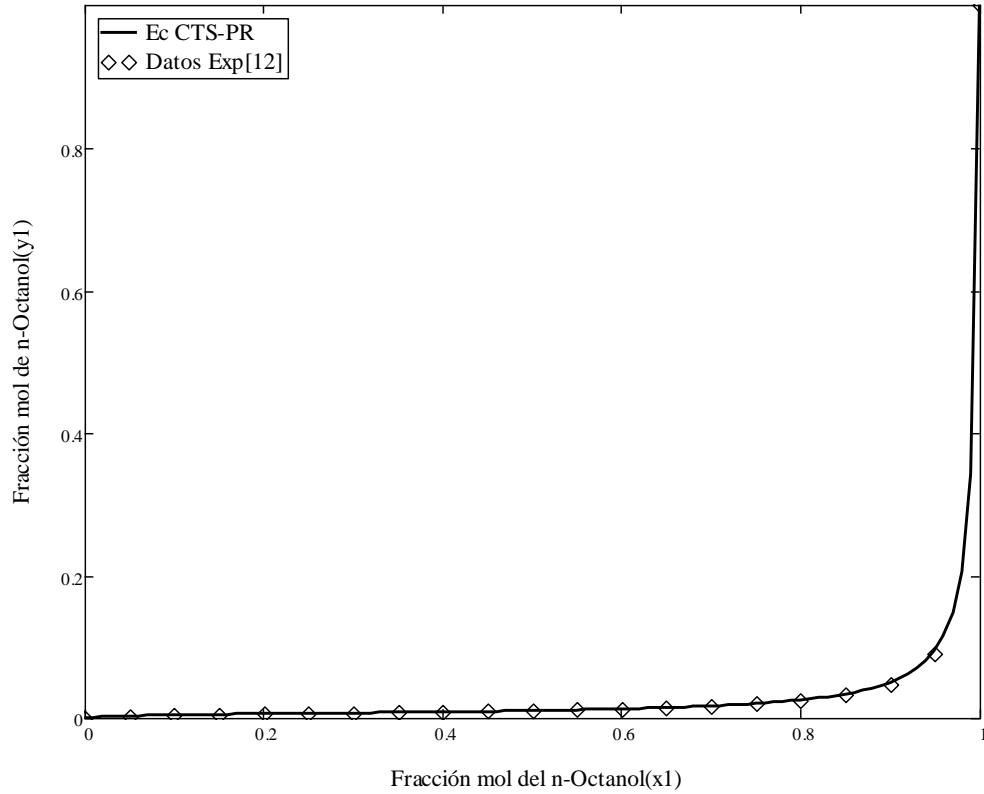


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Hexano a T=373.15 K



**(1)n-Octanol-(2)Heptano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Heptano

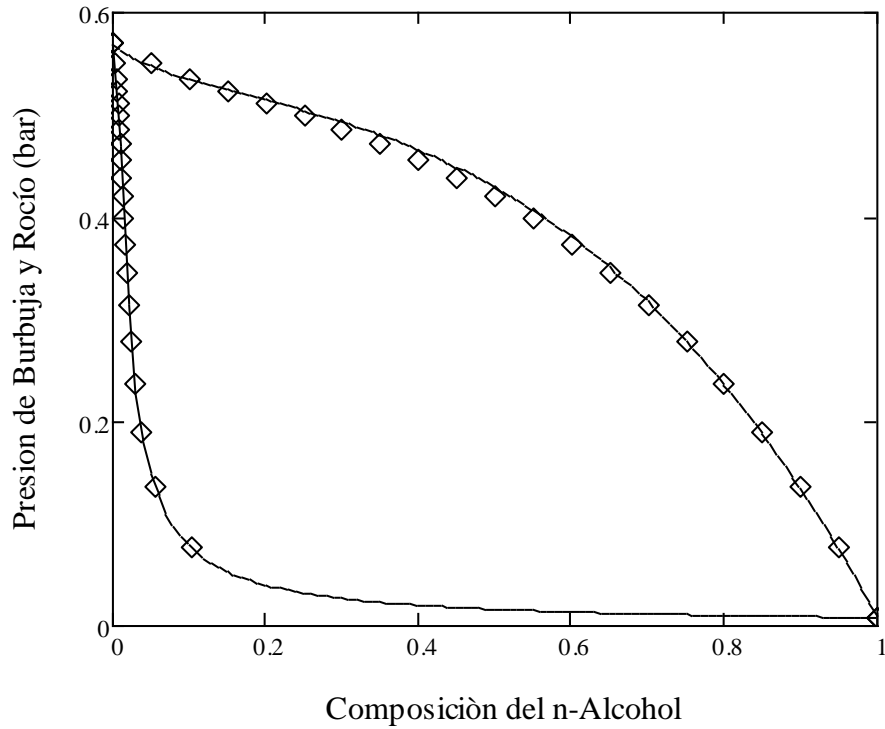


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Heptano

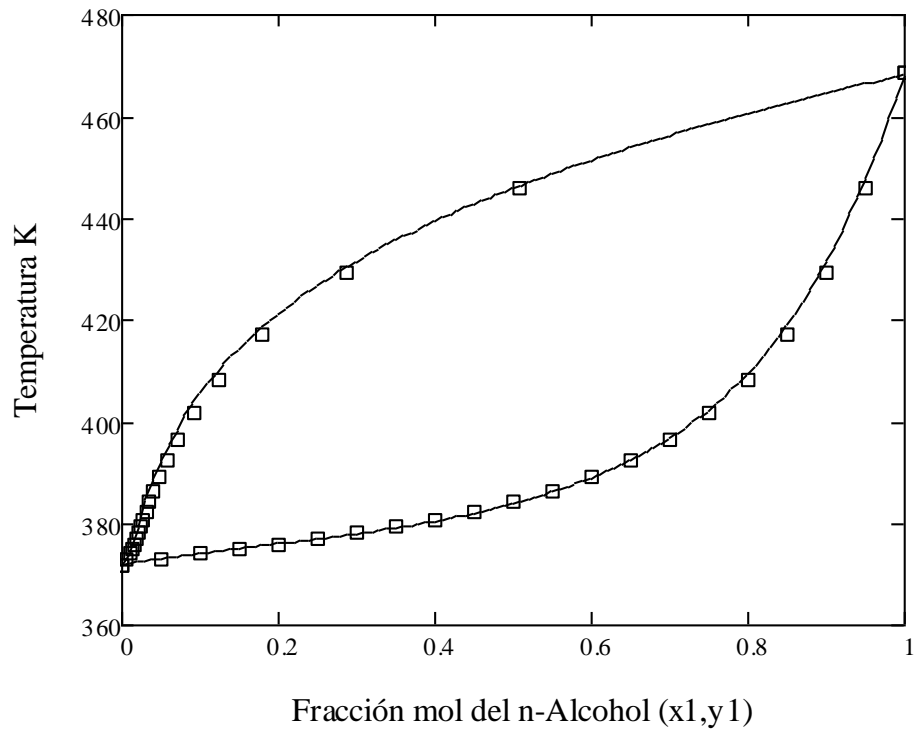


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Heptano a P=1.0132 bar

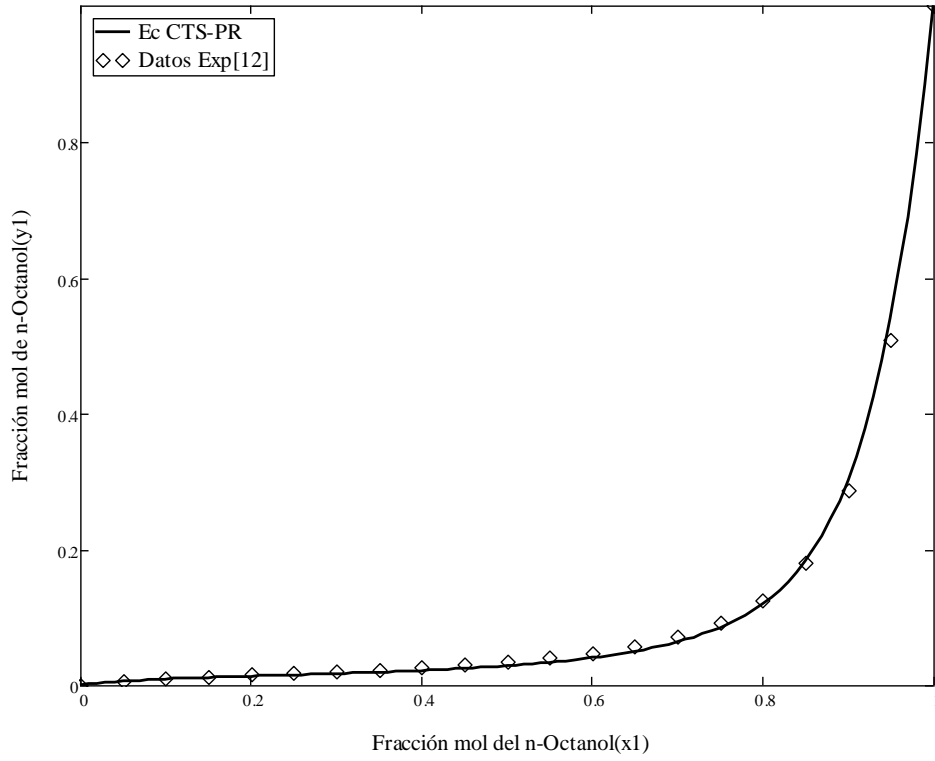
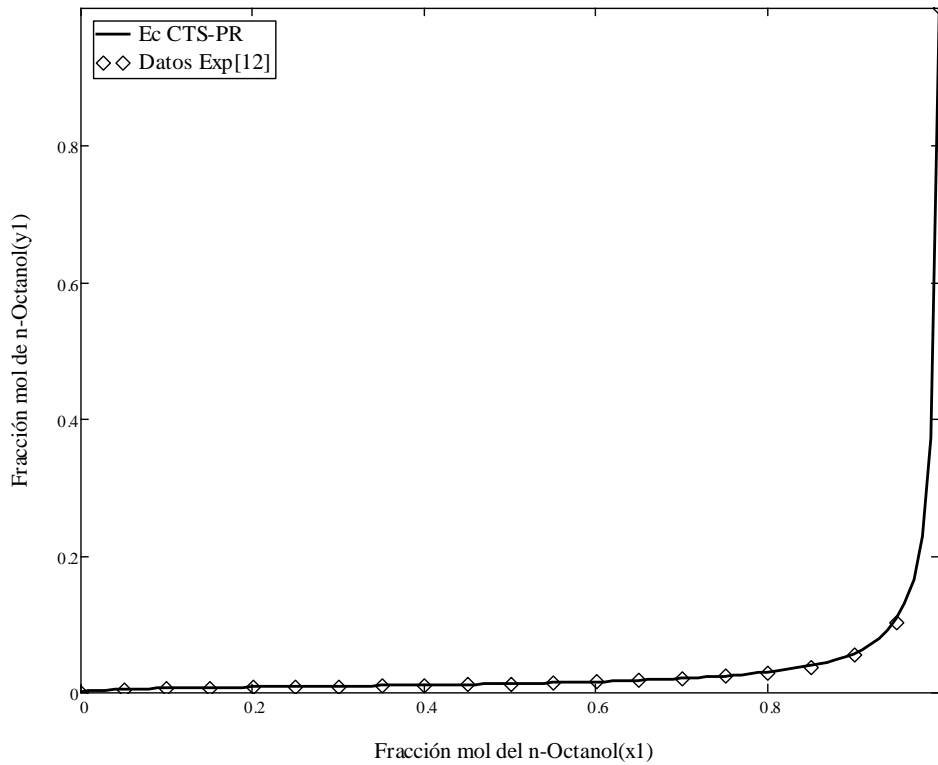


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Heptano a T=353.15 K



**(1)n-Octanol-(2)Decano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Decano

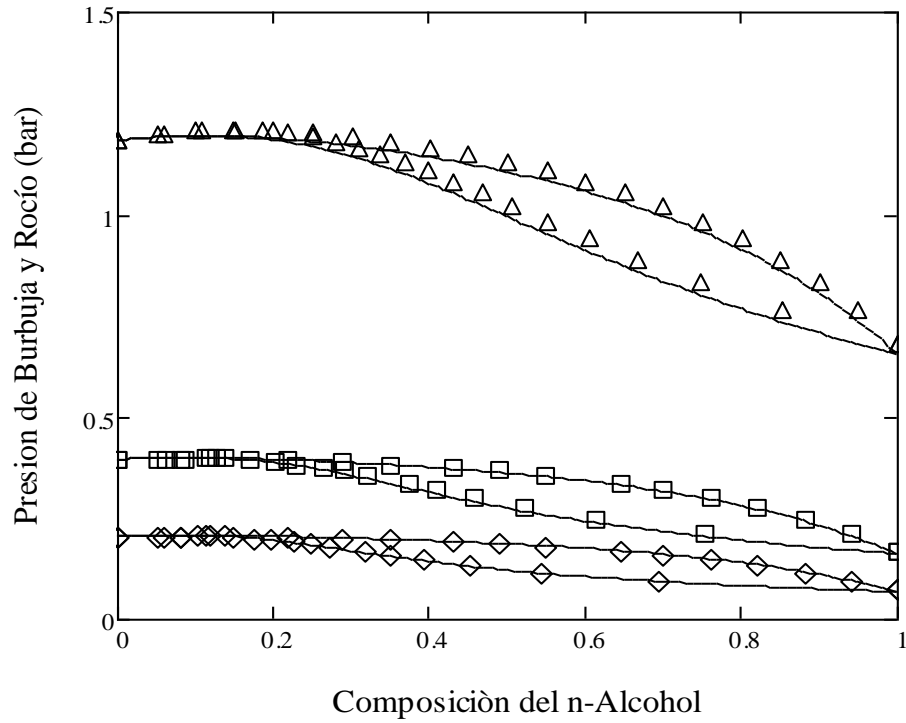


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Decano

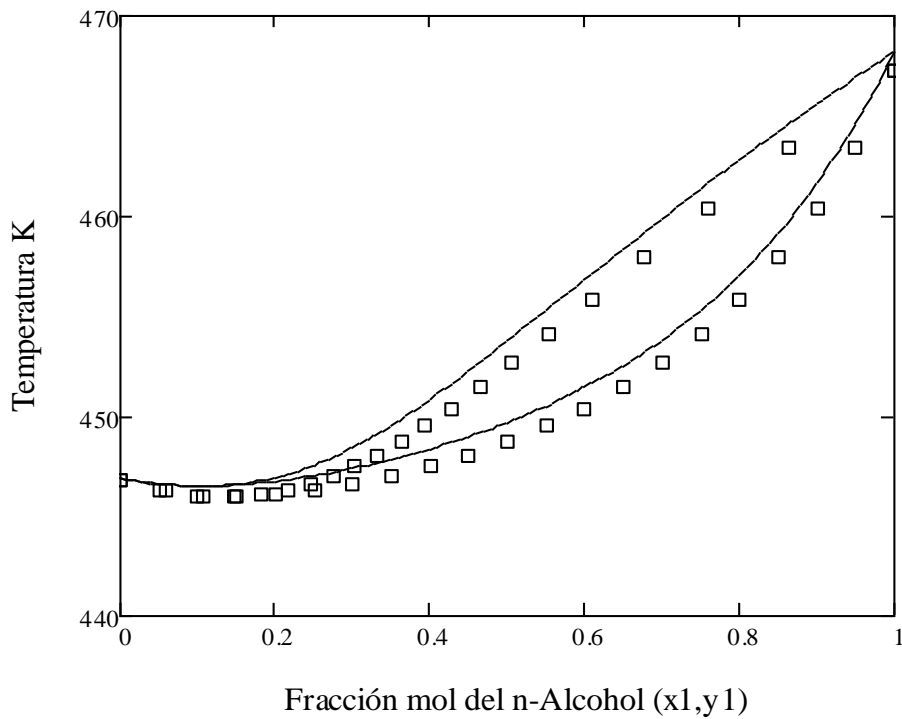




Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Decano a P=1.0132 bar

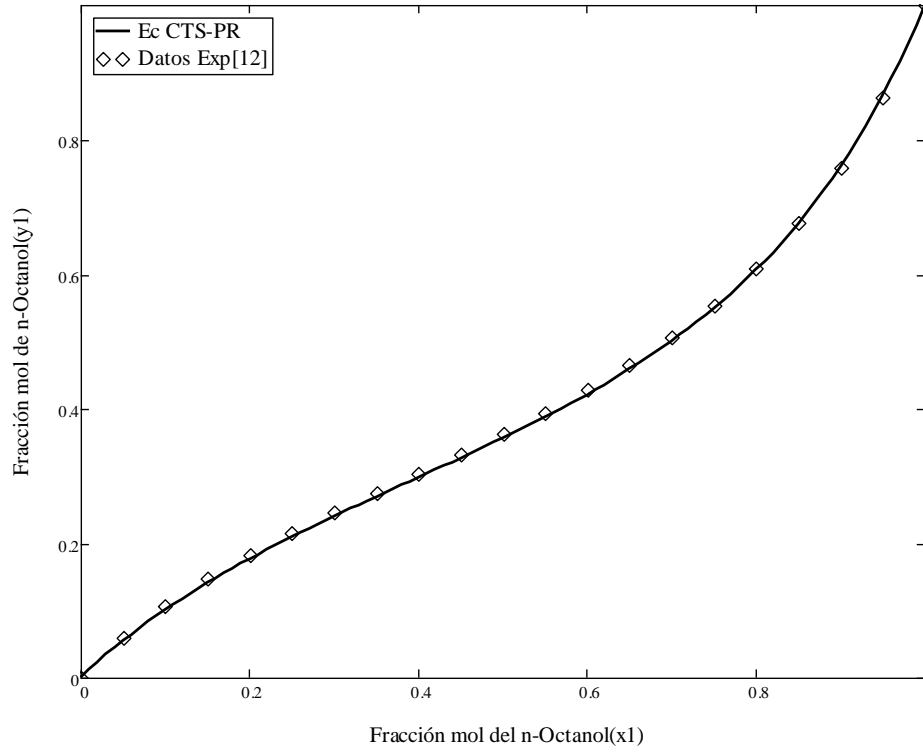
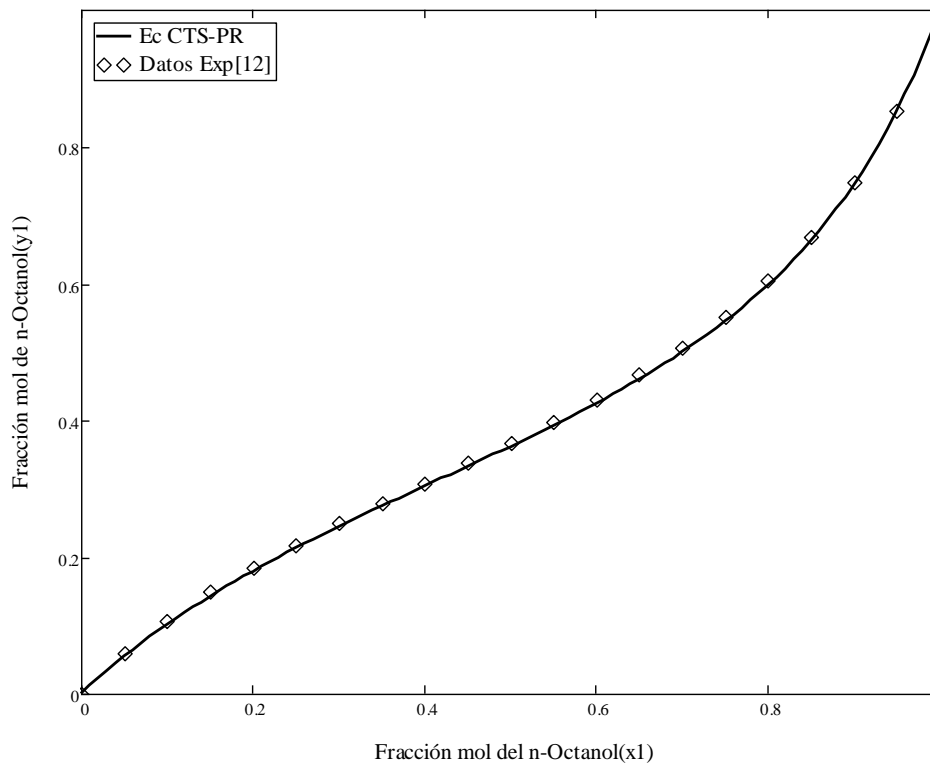


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Decano a T=453.15 K



**(1)n-Octanol-(2)Undecano**

Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Undecano

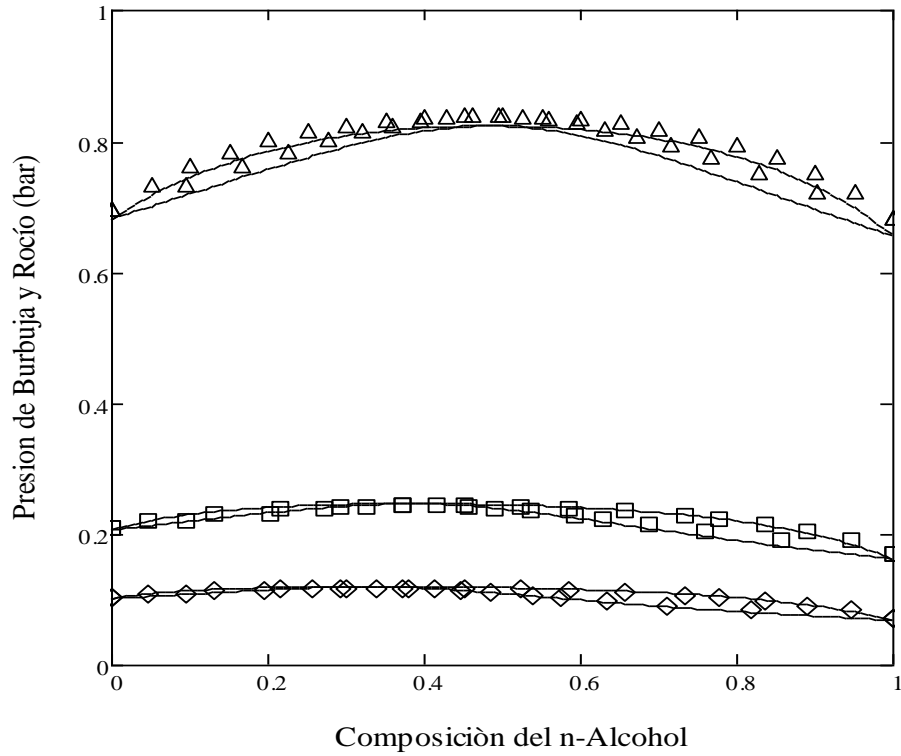


Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Octanol-(2)Undecano

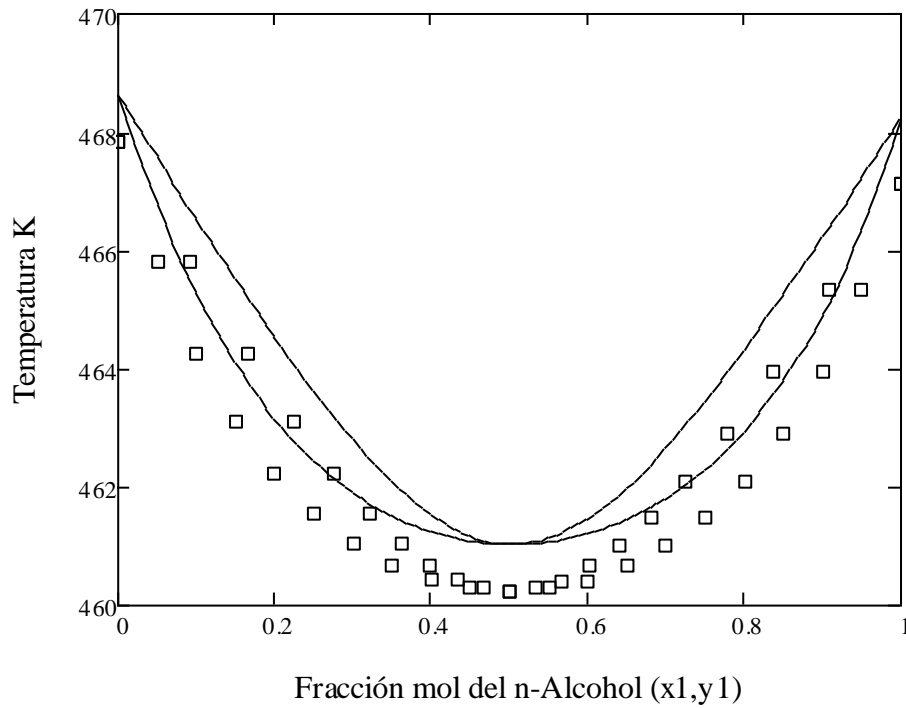


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Undecano a P=1.0132 bar

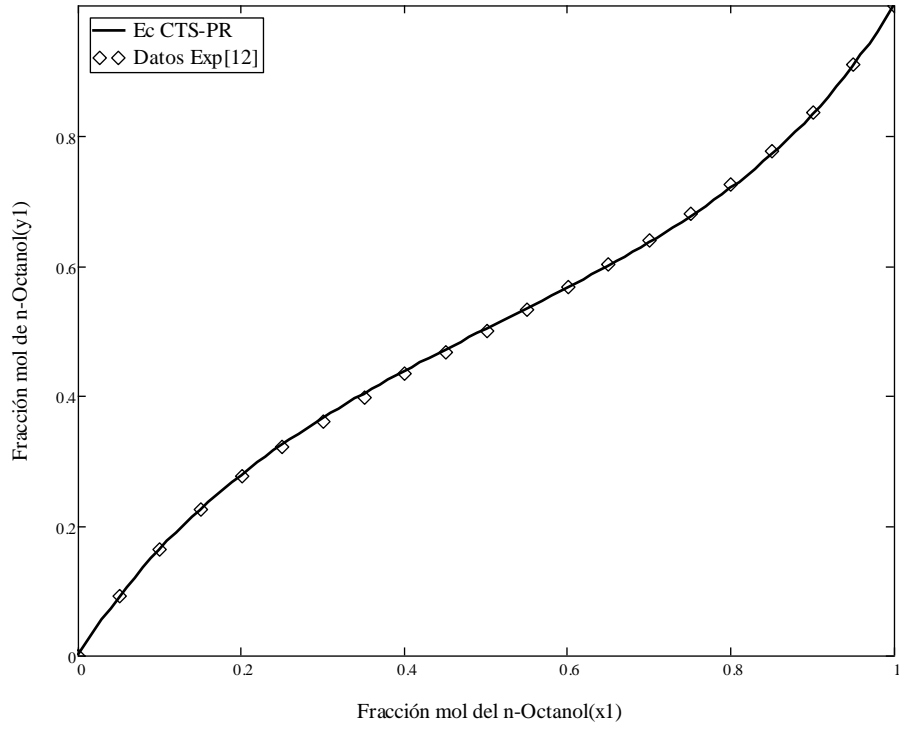
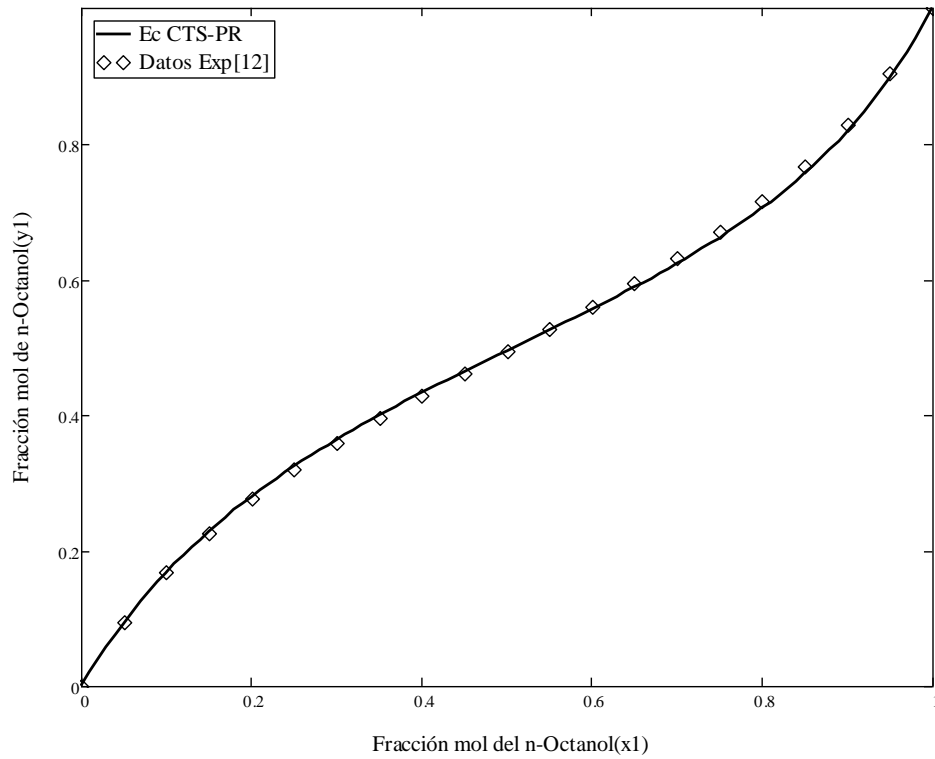


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Undecano a T=453.15 K



**(1)n-Octanol-(2)Dodecano**

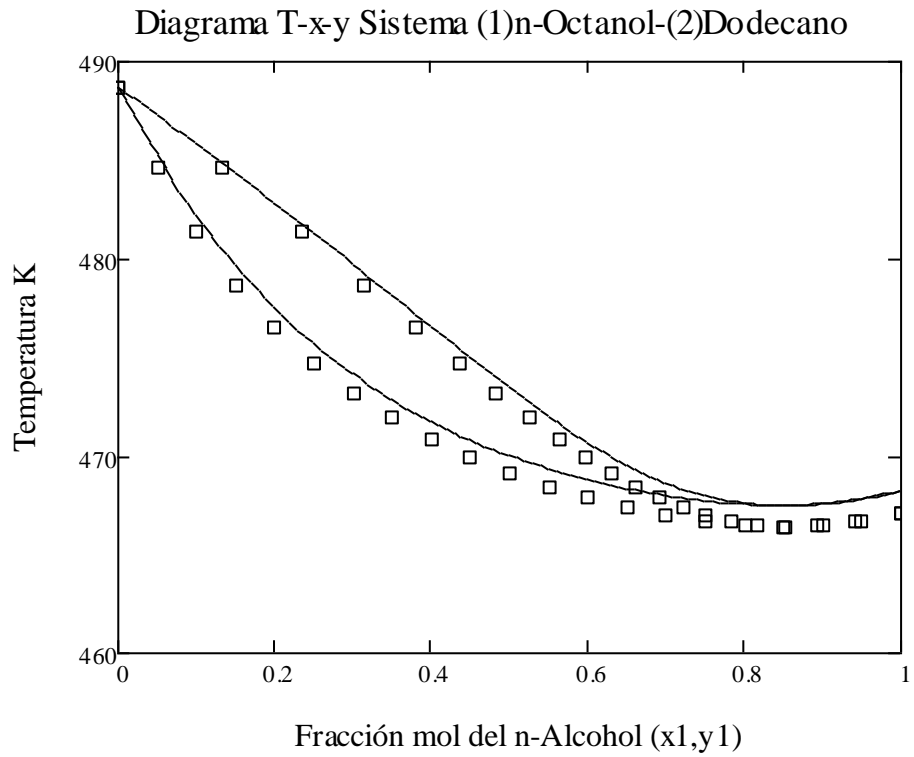
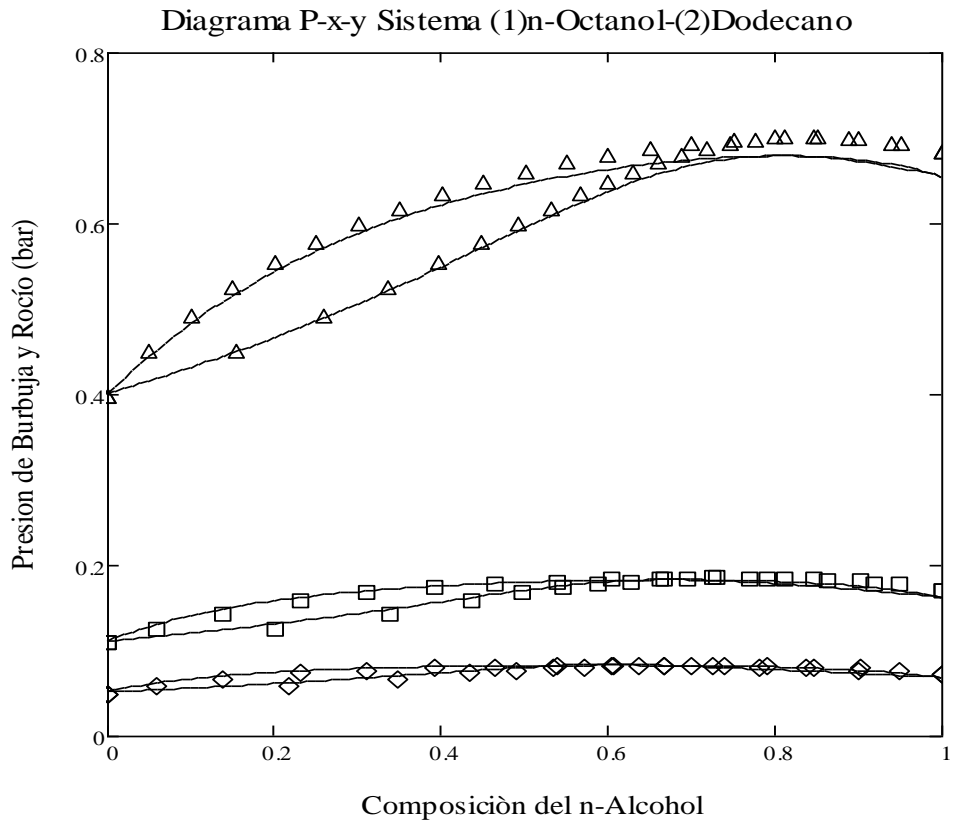


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Dodecano a P=1.0132 bar

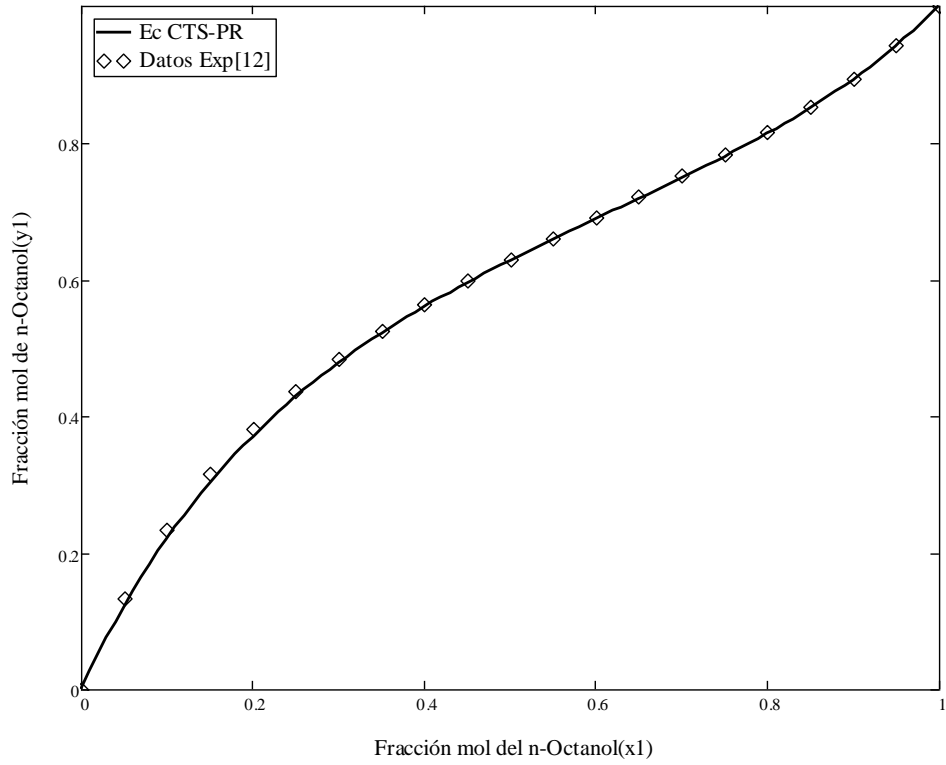
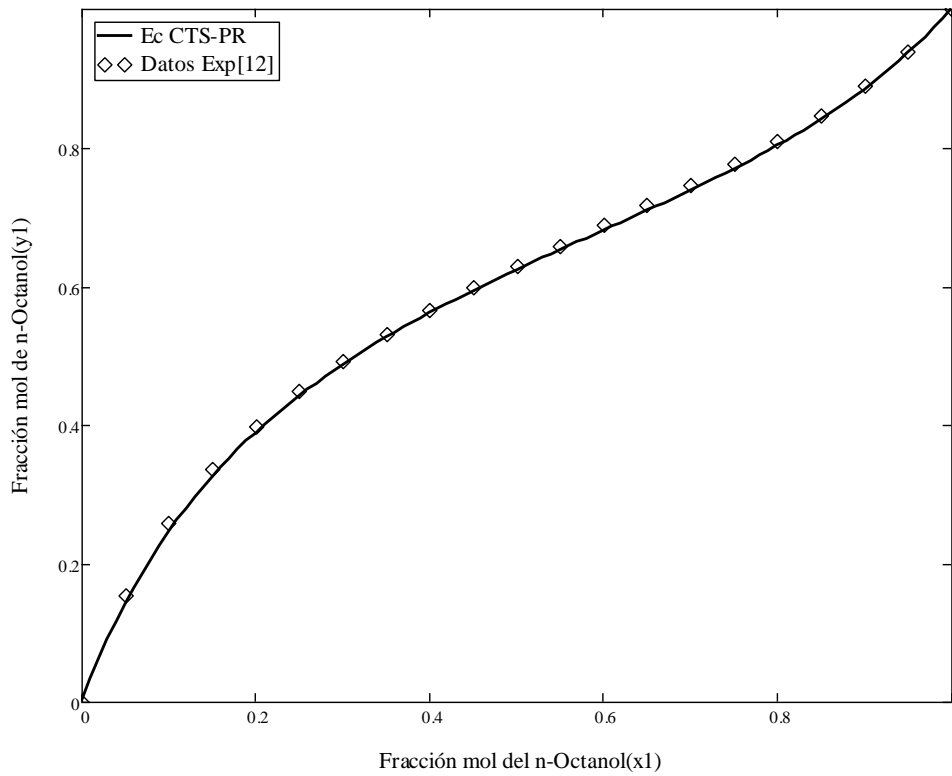
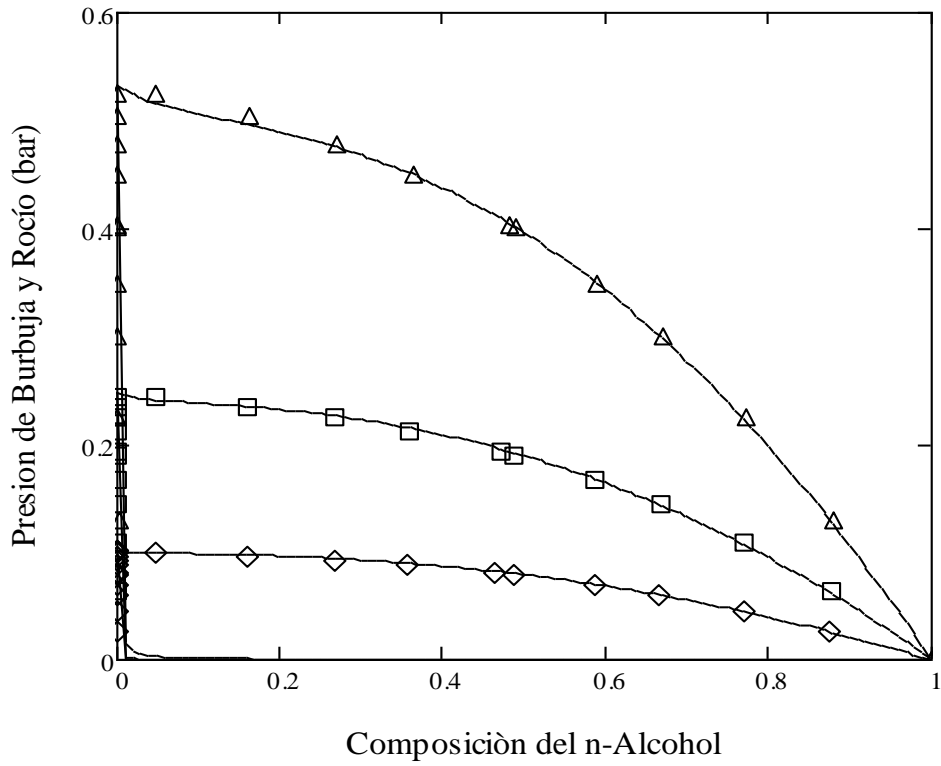


Diagrama de fase x1-y1 n-Octanol-Dodecano a T=453.15 K

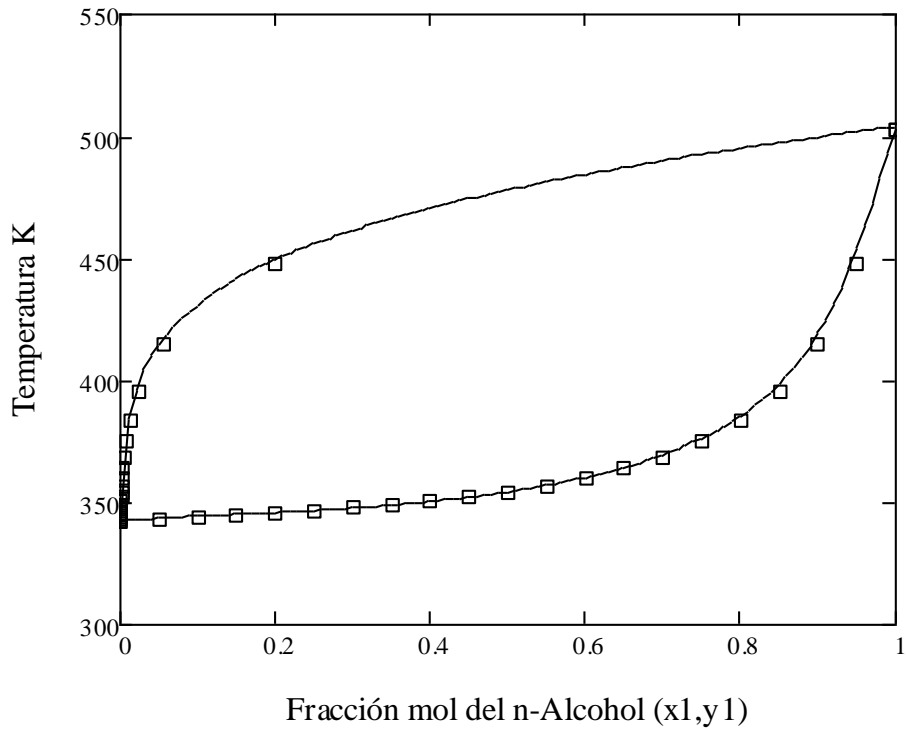


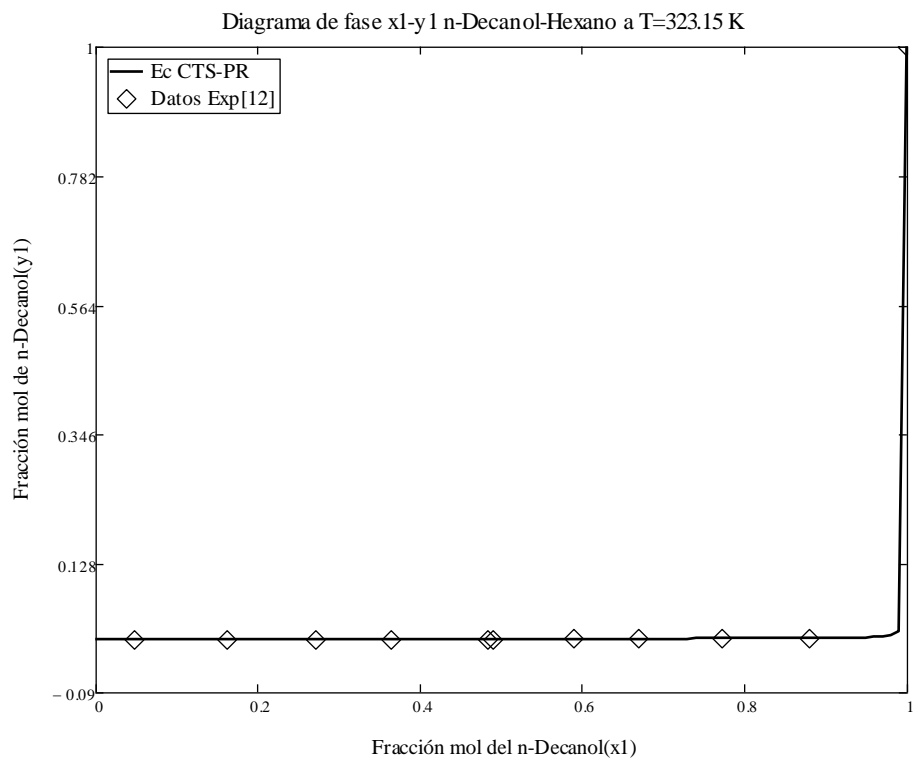
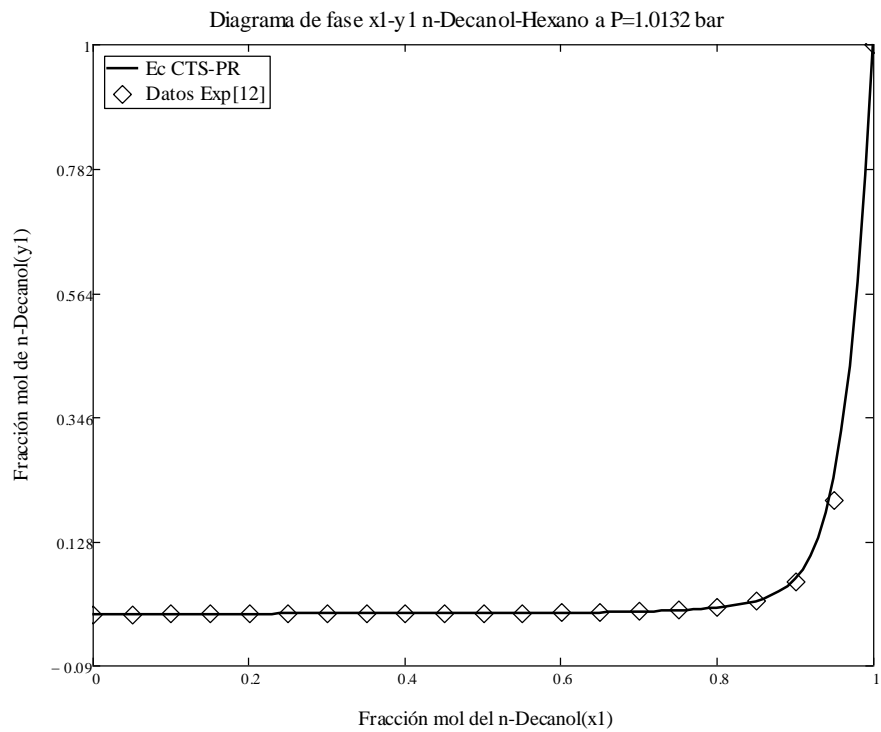
**(1)n-Decanol-(2)Hexano**

**Diagrama P-x-y Sistema (1)n-Decanol-(2)Hexano**



**Diagrama T-x-y Sistema (1)n-Decanol-(2)Hexano**





A continuación se presenta la hoja de cálculo programada en Mathcad 14 para una mezcla alcohol-alcano

Mezcla (1)Etanol-(2)Heptano.

### 1. Constantes, unidades y propiedades Críticas

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa}$$

$$T_{c1} \equiv 513.92 \cdot \text{K} \quad T_{c2} \equiv 540.26 \cdot \text{K} \quad p_{c2} \equiv 27.358 \text{ bar} \quad \omega_2 \equiv 0.3511$$

#### 1.1 Temperatura reducida

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

### 2. Parámetros de los compuestos puros

#### 2.1 Alcohol

$$a_{o1} \equiv 1.001521168 \cdot \text{Pa} \cdot \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \quad b_1 \equiv 0.0000476074405036157 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.470884243996323 \quad v_1 \equiv 3.04338231353448 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_1 \equiv 2667.36854052388 \text{ K}$$

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



## 2.2 Alcano

$$a_{o_2} \equiv \frac{0.45724 \cdot (R \cdot T_{c2})^2}{P_{c2}} \quad b_2 \equiv \frac{.0778 \cdot R \cdot T_{c2}}{P_{c2}}$$

---

$$c_{12} \equiv 0.37464 + 1.54226\omega_2 - 0.26992\omega_2^2 \quad v_2 \equiv 0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_2 \equiv 0\text{K}$$

$$a_2(T) \equiv a_{o_2} \left[ 1 + c_{12} \cdot \left( 1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

## 3. Reglas de mezclado

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

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

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

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

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

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

$$b_{1p}(y_1) \equiv b_1$$

$$b_{2p}(y_1) \equiv b_2$$

$$f_{11}(T) \equiv v_1 \cdot \left( \exp\left(\frac{\epsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

---

#### 4. Parámetros adimensionales

$$A(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2} \quad B(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1, 1 - y_1)}{R \cdot T} \quad C(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T}$$

#### 5. Ecuación de Estado CTS-PR

$$pr(T, v, y_1, k) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1, 1 - y_1)} - \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k)}{v^2 + 2 \cdot v \cdot b_m(y_1, 1 - y_1) - b_m(y_1, 1 - y_1)^2} - R \cdot T \cdot \frac{y_1^2 \cdot f_{11}(T)}{v \cdot (v + y_1 \cdot f_{11}(T))}$$

#### 6. Ecuación para compresibilidades, volúmenes de gas y líquido

$$z(T, p, w, k) \equiv \left( \frac{B(T, p, w)^3 \cdot C(T, p) \cdot w^2}{C(T, p) \cdot B(T, p, w)^3 \cdot w - 3 \cdot C(T, p) \cdot B(T, p, w)^2 \cdot w^2 + C(T, p) \cdot B(T, p, w)^2 \cdot w - A(T, p, w, k) \cdot C(T, p) \cdot B(T, p, w) \cdot w} \right. \\ \left. \frac{C(T, p) \cdot B(T, p, w) \cdot w - 3 \cdot B(T, p, w)^2 - 2 \cdot B(T, p, w) + C(T, p) \cdot w^2 - C(T, p) \cdot w + A(T, p, w, k)}{B(T, p, w) + C(T, p) \cdot w - 1} \right)$$

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

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

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

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

$$pr(300K, v_1(300K, 1bar, 1, 0), 1, 0) = 1 \cdot bar$$

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

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

## 7. Coeficientes de fugacidad

$$\mu_{pr1}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ am \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{1p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{1p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{2^{0.5}}{4 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{am}{bm} \left(\frac{db}{bm} - \frac{da}{am}\right) \cdot \ln\left[\frac{v + (1 + 2^{0.5}) \cdot bm}{v + (1 - 2^{0.5}) \cdot bm}\right] - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \frac{v}{v^2 + 2 \cdot bm \cdot v - bm^2} \end{cases}$$

$$\mu_{pr2}(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(x_1, 1 - x_1) \\ am \leftarrow a_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ db \leftarrow b_{2p}(x_1) \\ da \leftarrow a_{2p}(T, x_1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{2^{0.5}}{4 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{am}{bm} \left(\frac{db}{bm} - \frac{da}{am}\right) \cdot \ln\left[\frac{v + (1 + 2^{0.5}) \cdot bm}{v + (1 - 2^{0.5}) \cdot bm}\right] - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \frac{v}{v^2 + 2 \cdot bm \cdot v - bm^2} \end{cases}$$

$$\mu_{as1}(T, v, x_1) \equiv \ln\left(\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{11}(T)}\right) - \frac{x_1 \cdot f_{11}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T)}$$

$$\mu_{as2}(T, v, x_1) \equiv 0$$

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{pr1}(T, v, x_1, k) + \mu_{as1}(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{pr1}(T, v, x_1, k) + \mu_{as1}(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{pr2}(T, v, x_1, k) + \mu_{as2}(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp(\mu_{pr2}(T, v, x_1, k) + \mu_{as2}(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))) \end{cases}$$

## 8. Razón de equilibrio

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

## 9. Presiones de saturación

Alcohol	Alcano
$F1(T, p) \equiv K_1(T, p, 1, 1, 0) - 1$	$F2(T, p) \equiv K_2(T, p, 0, 0, 0) - 1$
$p0 \equiv 0.001\text{bar}$	
$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(F1(T, p0), p0)$	$p_{s2}(T) \equiv \text{root}(F2(T, p0), p0)$
$p_{s1}(300\text{K}) = 8.827 \times 10^3 \text{ Pa}$	$p_{s2}(380\text{K}) = 1.28 \times 10^5 \text{ Pa}$

## 10. Función para la presión de burbuja

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

$$p_{bu}(T, x_1, k) := \left| \begin{array}{l} p \leftarrow 0.5\text{bar} \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ y_1 \leftarrow ip \cdot x_1 \cdot p_{s1}(T) \\ \text{while } \left| x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} ip \leftarrow \text{Re}(\text{root}(F_{pb}(T, ip, x_1, y_1, k), ip)) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) \end{array} \right. \\ \left. \left( \begin{array}{l} \frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \\ y_1 \end{array} \right) \right. \end{array} \right.$$

$$P_b(T, x_1, k) := p_{bu}(T, x_1, k) \cdot \text{bar}$$

$$y_{pb}(T, x_1, k) := p_{bu}(T, x_1, k)_1$$

## 11. Función para la Temperatura de burbuja

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

$$\text{Tbu}(p, x_1, k) := \left( \begin{array}{l} T \leftarrow 350\text{K} \\ y_1 \leftarrow \frac{x_1 p_{s1}(T)}{p} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[ x_1 K_1 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right) + (1 - x_1) K_2 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right) \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| iT \leftarrow \text{root}(\text{FTb}(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \right. \\ \quad \left. y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right) \right. \\ \quad \left. \left( \frac{1}{iT \cdot K} \right) \right. \\ \quad \left. y_1 \right) \end{array} \right.$$

$$\text{Tb}(p, x_1, k) := \text{Tbu}(p, x_1, k) \cdot \text{K}$$

$$\text{yTb}(p, x_1, k) := \text{Tbu}(p, x_1, k)_1$$

## 12. Función para la presión de rocío

$$\text{Fpr}(T, p, x_1, y_1, k) \equiv \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} + \frac{1 - y_1}{K_2(T, p, x_1, y_1, k)} - 1$$

$$\text{pro}(T, y_1, k) := \left( \begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{p_{s1}(T)} \\ \text{while } \left| \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} + \frac{1 - y_1}{K_2(T, p, x_1, y_1, k)} - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(\text{Fpr}(T, p, x_1, y_1, k), p)) \right. \\ \quad \left. x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} \right. \\ \quad \left. \left( \frac{p}{\text{bar}} \right) \right. \\ \quad \left. x_1 \right) \end{array} \right.$$

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

$$\text{xpr}(T, y_1, k) := \text{pro}(T, y_1, k)_1$$

### 13. Función para la Temperatura de rocío

$$FTr(iT, p, x_1, y_1, k) \equiv \ln \left( \frac{y_1}{K_1 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right)} + \frac{1 - y_1}{K_2 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right)} \right)$$

$$Tro(p, y_1, k) := \begin{array}{l} T \leftarrow 350 \text{ -K} \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 p}{p_{s1}(T)} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left( \frac{y_1}{K_1 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right)} + \frac{1 - y_1}{K_2 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right)} \right) \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTr(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1 \left( \frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k \right)} \end{array} \right. \\ \left( \frac{1}{iT \cdot K} \right) \\ x_1 \end{array}$$

$$Tr(p, y_1, k) := Tro(p, y_1, k) \cdot K$$

$$xTr(p, y_1, k) := Tro(p, y_1, k) \cdot 1$$

### 14. Datos Experimentales

$T_e \equiv$	$\begin{pmatrix} 371.15 \\ 365.22 \\ 358.19 \\ 351.96 \\ 349.45 \\ 348.16 \\ 345.77 \\ 344.99 \\ 344.64 \\ 344.43 \\ 344.37 \\ 344.4 \\ 344.72 \\ 345.8 \\ 347.46 \\ 348.93 \\ 351.45 \end{pmatrix}$	$\text{-K}$	$x_e \equiv$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.01 \\ 0.025 \\ 0.05 \\ 0.075 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 0.95 \\ 0.975 \\ 1 \end{pmatrix}$	$y_e \equiv$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.1669 \\ 0.3371 \\ 0.4667 \\ 0.511 \\ 0.5396 \\ 0.5853 \\ 0.6029 \\ 0.614 \\ 0.625 \\ 0.6302 \\ 0.6495 \\ 0.6834 \\ 0.7449 \\ 0.8214 \\ 0.8869 \\ 1 \end{pmatrix}$	$p_e \equiv 1.013 \text{ bar}$
--------------	--	-------------	--------------	--	--------------	---	--------------------------------

	( 7.79 )		( 0 )		( 0 )	
	14.78		0.0514		0.4781	
	15.68		0.1556		0.5251	
	15.97		0.2685		0.5364	
	16.05		0.3548		0.5409	
	16.11		0.4223		0.5439	
	16.13		0.477		0.5465	
	16.13		0.5087		0.5482	
	16.12		0.6036		0.5547	
	16.2		0.6451		0.5588	
	16.11		0.6695		0.5618	
peel ≡	16.14	$\cdot 10^3 \text{ Pa}$	xeel ≡	0.6795	yeel ≡	0.5631
	16.09			0.7167		0.5692
	16.07			0.7181		0.5694
	16.03			0.7516		0.5766
	15.97			0.7627		0.5795
	15.83			0.7966		0.5902
	15.49			0.8488		0.6155
	14.63			0.9108		0.6749
	13.7			0.944		0.7366
	12.35			0.9743		0.8371
	11.37			0.9892		0.9178
	11.03			0.9936		0.9482
	( 10.47 )		( 1 )		( 1 )	

Teel ≡ 303.15K

18.9		0		0	
31.12		0.0253		0.3896	
33.43		0.0378		0.4402	
35.31		0.054		0.4779	
37.08		0.0762		0.5076	
38.13		0.0968		0.5245	
39.09		0.1244		0.5394	
39.92		0.1612		0.552	
40.7		0.217		0.5637	
41.3		0.2903		0.5731	
41.69		0.3745		0.5804	
41.93		0.4772		0.5879	
42.01		0.5523		0.5939	
42.03		0.6077		0.5993	
42.02		0.6512		0.6046	
41.98		0.6851		0.6097	
41.92	$\cdot 10^3 \text{ Pa}$	0.7133	$x_{\text{mol}} \equiv$	0.6148	$T_{\text{mol}} \equiv 323.153$
41.9		0.7343		0.6193	
41.77		0.7569		0.625	
41.6		0.7807		0.6321	
41.35		0.8061		0.6416	
40.97		0.8332		0.6544	
40.37		0.862		0.6725	
39.39		0.8937		0.7005	
37.77		0.9274		0.7459	
35.24		0.9593		0.8165	
32.69		0.9809		0.8936	
31.71		0.9876		0.9255	
30.98		0.9923		0.9511	
30.3		0.9958		0.9721	
29.92		0.998		0.9864	
29.73		0.999		0.9931	
29.59		1		1	



	40.53	0	0	
	83.87	0.0976	0.5344	
	84.43	0.1013	0.5371	
	88.77	0.151	0.5655	
	89.64	0.1666	0.571	
	91.04	0.1957	0.5807	
	92.37	0.2344	0.5898	
	92.94	0.2547	0.5943	
	93.93	0.3003	0.6018	
	94.15	0.3061	0.6043	
	94.63	0.3419	0.6078	
	94.67	0.3483	0.6089	
	95.52	0.4248	0.6173	
	95.61	0.4303	0.6182	
	95.9	0.4698	0.6227	
	95.98	0.4904	0.6241	
	96.07	0.5046	0.6264	
$\rho_{\text{ref}} \equiv$	96.18	$10^3 \rho_{\text{ref}}$	$x_{\text{ref}} \equiv$	$y_{\text{ref}} \equiv$
	96.21	0.5288	0.6282	$T_{\text{ref}} \equiv 343.15 \text{ K}$
	96.21	0.5356	0.6298	
	96.33	0.5671	0.6326	
	96.5	0.6116	0.6381	
	96.42	0.6524	0.6436	
	96.38	0.7116	0.6542	
	96.07	0.742	0.6613	
	95.54	0.7835	0.6735	
	94.98	0.8101	0.6833	
	94.18	0.8403	0.6935	
	92.09	0.8815	0.7267	
	88.25	0.9259	0.7767	
	80.83	0.971	0.8742	
	79.09	0.9788	0.9001	
	75.16	0.9922	0.9569	
	74.22	0.995	0.9713	
	73.51	0.9968	0.9812	
	72.34	1	1	

15. Función para la estimación del parámetro de interacción binaria  $k_{12}$

$$\text{err}(k) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pee1})-1} \left( \frac{\text{pee1}_i - \text{Pb}(\text{Tee1}, \text{xee1}_i, k)}{\text{pee1}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pee2})-1} \left( \frac{\text{pee2}_i - \text{Pb}(\text{Tee2}, \text{xee2}_i, k)}{\text{pee2}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pee3})-1} \left( \frac{\text{pee3}_i - \text{Pb}(\text{Tee3}, \text{xee3}_i, k)}{\text{pee3}_i} \right)^2$$

kk := -0.016

kk := Minimize(err, kk)

err(kk) = 0.028

kk = -0.016

16. Número de datos experimentales para Presión, fracción de vapor y Temperatura.

Datos\_P := rows(pee1) + rows(pee2) + rows(pee3)                      Datos\_P = 92

Datos\_y1 := rows(yee3) + rows(ye)    Datos\_y1 = 52

Datos\_T := rows(Te)    Datos\_T = 17

17. Función para el cálculo de %AAD de presión.

$$\%AADp(k) := \frac{\left[ \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pee1})-1} \left( \left| 100 \cdot \frac{\text{pee1}_i - \text{Pb}(\text{Tee1}, \text{xee1}_i, k)}{\text{pee1}_i} \right| \right) + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pee2})-1} \left( \left| 100 \cdot \frac{\text{pee2}_i - \text{Pb}(\text{Tee2}, \text{xee2}_i, k)}{\text{pee2}_i} \right| \right) + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pee3})-1} \left( \left| 100 \cdot \frac{\text{pee3}_i - \text{Pb}(\text{Tee3}, \text{xee3}_i, k)}{\text{pee3}_i} \right| \right) \right]}{\text{Datos\_P}}$$

-----

%AADp(kk) = 1.1

18. Función para el cálculo de %AAD de fracción mol de vapor  $y_1$ .

$$\%delta\_y1(k) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{yee3})-1} \left[ \left| 100 \cdot (\text{yee3}_i - \text{ypb}(\text{Tee3}, \text{xee3}_i, k)) \right| \right] + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{ye})-1} \left[ \left| 100 \cdot (\text{ye}_i - \text{yTb}(\text{pe}, \text{xe}_i, k)) \right| \right]}{\text{Datos\_y1}}$$

%delta\_y1(kk) = 1.334

19. Función para el cálculo de %AAD de Temperatura.

$$\%AAD_T(k) := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(T_e)-1} \left( \left| 100 \cdot \frac{T_{e_i} - T_b(p_{e_i}, x_{e_i}, k)}{T_{e_i}} \right| \right)}{\text{Datos}_T}$$

$$\%AAD_T(kk) = 0.365$$

X.IV. APÉNDICE D.

Tabla VI.1. Alcoholes puros estudiados en el trabajo de Tellez Arredondo [6], se muestran las desviaciones Absolutas promedio para la presión de saturación %AAD<sub>p</sub> y para la densidad de líquido saturado %AAD<sub>pl</sub>.

Tabla VI.1. Los cuatro parámetros de la ecuación de estado TSAM/SRK (a<sub>0</sub>, b, c<sub>1</sub>, p<sub>0</sub>), con E<sub>as</sub> = -2600K\*R, para los primeros 10 n-Alcoholes, Temperatura crítica T<sub>c</sub>, Temperatura reducida Tr y %AAD (Absolute Average Deviation) para la presión y para la densidad.

n-Alcohol	T <sub>c</sub> (K)	a <sub>0</sub> ( Pa(m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup> )	b (m <sup>3</sup> /mol)	c <sub>1</sub>	p <sub>0</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	Tr min	Tr max	%AAD <sub>p</sub> presión	%AAD <sub>p</sub> densidad
Metanol	512.64	0.49539	3.13716E-05	0.41119	2051444	0.5	0.95	0.933	0.335
Etanol	513.92	0.84240	4.72450E-05	0.57495	2520576	0.5	0.95	0.627	0.095
n-Propanol	536.78	1.26848	6.29578E-05	0.66972	2758436	0.5	0.95	0.523	0.202
n-Butanol	563.05	1.76145	7.94137E-05	0.75921	2853134	0.5	0.95	0.717	0.360
n-Pentanol	588.15	2.28713	9.59780E-05	0.83600	2817218	0.5	0.95	0.675	0.807
n-Hexanol	610.70	2.86342	1.12550E-04	0.91918	3205274	0.5	0.95	0.581	0.489
n-Heptanol	632.50	3.50787	1.32493E-04	1.02029	3473569	0.5	0.95	0.298	0.833
n-Octanol	652.50	4.13064	1.50824E-04	1.09325	3420528	0.5	0.95	0.359	0.843
n-Nonanol	671.50	4.78712	1.70165E-04	1.14793	3013848	0.5	0.95	0.679	0.857
n-Decanol	689.00	5.45686	1.88419E-04	1.18466	2602962	0.5	0.95	1.003	3.910

Tabla VI.2. Mezclas alcohol-alcano modeladas por Tellez Arredondo [6], se muestran las desviaciones Absolutas promedio para la presión %AADP , para la Temperatura %AADT y para la composición de fase vapor % $\Delta y_1$ . Además de los valores de  $k_{12}$  para cada mezcla.

**Tabla VI.2. Sistemas binarios n-Alcohol-Alcano en estudio, parámetro de interacción binario  $k_{12}$ , %AAD presión (P), % $\Delta$  composición en la fase vapor ( $y_1$ ) y %AAD Temperatura (T).**

Sistema n-Alcohol-Alcano	$k_{12}$	% AAD P	% $\Delta y_1$	% AAD T	
1	Metanol-Hexano	-0.04960	2.69	--	--
2	Etanol-Butano	-0.01371	1.13	0.21	--
3	Etanol-Pentano	-0.01974	0.62	--	--
4	Etanol-Hexano	-0.02429	2.28	1.26	0.14
5	Etanol-Heptano	-0.03146	1.13	1.67	0.35
6	Etanol-Octano	-0.03959	3.03	1.52	--
7	Etanol-Nonano	-0.04999	1.22	0.31	--
8	n-Propanol-Hexano	-0.01706	2.36	0.54	--
9	n-Propanol-Heptano	-0.02142	1.85	--	--
10	n-Propanol-Octano	-0.02866	2.11	1.47	--
11	n-Propanol-Nonano	-0.03409	1.95	0.83	--
12	n-Propanol-Undecano	-0.04510	4.64	0.56	--
13	n-Butanol-Pentano	-0.00878	0.66	--	--
14	n-Butanol-Hexano	-0.01038	2.39	0.24	--
15	n-Butanol-Heptano	-0.01540	2.32	0.92	--
16	n-Butanol-Octano	-0.01896	1.48	2.11	0.19
17	n-Butanol-Nonano	-0.01968	--	1.56	0.08
18	n-Butanol-Decano	-0.02204	2.12	0.92	--
19	n-Pentanol-Pentano	-0.00399	1.40	--	--
20	n-Pentanol-Hexano	-0.00646	1.71	--	--
21	n-Pentanol-Heptano	-0.00950	2.57	0.68	--
22	n-Pentanol-Octano	-0.01565	2.23	--	--
23	n-Pentanol-Decano	-0.01970	1.08	--	--
24	n-Hexanol-Hexano	-0.00411	2.73	--	--
25	n-Octanol-Hexano	-0.00072	3.23	0.04	--
26	n-Octanol-Heptano	-0.00508	3.44	--	--
27	n-Octanol-Decano	0.00741	2.74	--	--
28	n-Octanol-Undecano	0.01437	2.27	--	--
29	n-Octanol-Dodecano	0.00965	1.35	--	--
30	n-Decanol-Hexano	0.00372	2.61	--	--
<i>Promedios</i>			2.12	0.93	0.19

-- : información experimental no disponible.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} - RT \frac{v_1 f_1}{v[v+v_1 f_1]} \quad [48]$$

La ecuación de estado CTS-PR (ecuación 48) puede reescribirse en forma de un polinomio de 5° grado, sabiendo que el volumen molar adopta la forma:

$$v = \frac{V}{N} = \frac{ZRT}{P} \quad [50]$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación 48 por  $\frac{v}{RT}$  :

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{va}{RT(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} - \frac{v_1 f_1}{[v+v_1 f_1]} = Z \quad [51]$$

Ahora multiplicando el primer término de la ecuación anterior por  $\frac{P}{RT}$  en el numerador y en el denominador:

$$Z = \frac{\frac{Pv}{RT}}{\frac{Pv}{RT} - \frac{Pb}{RT}} - \frac{va}{RT(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} - \frac{v_1 f_1}{[v+v_1 f_1]}$$

Recordando que  $\frac{Pv}{RT} = Z$  y definiendo además una variable a dimensional  $B = \frac{Pb}{RT}$  .

Reescribiendo la ecuación anterior:

$$Z = \frac{Z}{Z-B} - \frac{va}{RT(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} - \frac{v_1 f_1}{[v+v_1 f_1]}$$

Ahora multiplicando el segundo término de la ecuación anterior por  $\frac{P^2}{(RT)^2}$  tanto en el denominador como en el denominador:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{v \frac{aP^2}{(RT)^2}}{RT \frac{P^2}{(RT)^2} (v + \epsilon b)(v + \sigma b)} - \frac{v_1 f_1}{[v + v_1 f_1]}$$

Reordenando el segundo término de la ecuación anterior:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{Pv \frac{aP}{(RT)^2}}{RT \frac{P}{RT} (v + \epsilon b) \frac{P}{RT} (v + \sigma b)} - \frac{v_1 f_1}{[v + v_1 f_1]}$$

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{Pv \frac{aP}{(RT)^2}}{RT \frac{P}{RT} (v + \epsilon b) \frac{P}{RT} (v + \sigma b)} - \frac{v_1 f_1}{[v + v_1 f_1]}$$

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{Pv \frac{aP}{(RT)^2}}{\left(\frac{Pv}{RT} + \frac{P\epsilon b}{RT}\right) \left(\frac{Pv}{RT} + \frac{P\sigma b}{RT}\right)} - \frac{v_1 f_1}{[v + v_1 f_1]}$$

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{Pv \frac{aP}{(RT)^2}}{\left(\frac{Pv}{RT} + \epsilon \frac{Pb}{RT}\right) \left(\frac{Pv}{RT} + \sigma \frac{Pb}{RT}\right)} - \frac{v_1 f_1}{[v + v_1 f_1]}$$

Recordando que  $\frac{Pv}{RT} = Z$  y  $B = \frac{Pb}{RT}$ , definiendo además otra variable adimensional

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \cdot$$

Sustituyendo estas variables en la ecuación:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - Z \frac{A}{(Z + \epsilon B)(Z + \sigma B)} - \frac{v_1 f_1}{[v + v_1 f_1]}$$

Finalmente se multiplica el tercer término de la ecuación anterior por  $\frac{P}{RT}$  en el numerador

y en el denominador:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - Z \frac{A}{(Z + \epsilon B)(Z + \sigma B)} - \frac{\frac{Pv_1 f_1}{RT}}{\frac{P}{RT} [v + v_1 f_1]}$$

Reordenando la ecuación anterior:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - Z \frac{A}{(Z + \epsilon B)(Z + \sigma B)} - \frac{\frac{Pv_1 f_1}{RT}}{\left[ \frac{Pv}{RT} + \frac{Pv_1 f_1}{RT} \right]}$$

Recordando que  $\frac{Pv}{RT} = Z$  y definiendo una última variable adimensional  $C = \frac{Pv_1 f_1}{RT}$  es como se llega de la ecuación 48 a la ecuación 52 en términos del factor de compresibilidad  $Z$ :

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - Z \frac{A}{(Z + \epsilon B)(Z + \sigma B)} - \frac{C}{[Z + C]} \quad [52]$$

En la ecuación anterior se pueden despejar los términos para obtener un polinomio de 5° grado en términos del factor de compresibilidad  $Z$  dando lugar de esta manera a la ecuación 56.

---

La siguiente ecuación representa la energía de Helmholtz de asociación en términos molares:

$$a^{as}(w, V, T) = -RT \sum_j w_i \ln \left[ 1 + \frac{1}{v} \sum_i w_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad [38]$$

Reordenando la ecuación anterior:

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

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

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

Recordando la relación de la forma diferencial para la energía de Helmholtz:

$$p^{as} = - \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right)_{T, w} \quad [40]$$

Se evalúa la energía  $a^{as}$  en la relación anterior:

$$p^{as} = - \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right)_{T, w} = RT \sum_i w_i \left[ \frac{1}{v + \sum_i w_j v_{ij} f_{ij}(T)} - \frac{1}{v} \right]$$

$$p^{as} = - \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right)_{T, w} = RT \sum_j w_i \frac{v - v - \sum_i w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v(v + \sum_i w_j v_{ij} f_{ij}(T))}$$

$$p^{as} = - \left( \frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right)_{T, w} = -RT \sum_j w_i \frac{\sum_i w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v(v + \sum_i w_j v_{ij} f_{ij}(T))} \quad [41]$$

De esta manera es como se obtiene la ecuación 41, la cual considera las contribuciones a la presión debida a los fenómenos de asociación de la especie  $i$ .