UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

REGLAS DE COMBINACIÓN PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS. APLICACIÓN A SISTEMAS CON ASOCIACIONES CRUZADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

PRESENTA:

YURIBEY LÓPEZ RÍOS

TUTOR:

DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA

2010

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ
Secretario:	Dr. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
Vocal:	Dr. JESÚS GRACIA FADRIQUE
1er. suplente:	Dr. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASÍN
2do. suplente:	Dr. PEDRO ROQUERO TEJADA

Lugar donde se realizó la tesis:

DEPTO DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.
EDIFICIO “B”, 1ER. PISO, CUBÍCULO 106.

TUTOR DE TESIS:

DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA

_____

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT, por el apoyo económico brindado durante el periodo que contempla el plan de estudios de maestría, a través de su Programa de Becas para Estudios de Posgrado.

A mi tutor de tesis, el Dr. Milton Medeiros, por brindarme la oportunidad de colaborar en su grupo de trabajo, por su apoyo incondicional y sus enseñanzas no solo en el plano académico, sino en el personal. Le agradezco igualmente su paciencia, dedicación y empeño para la realización de este proyecto.

A mi familia, por su inmenso cariño, impulso y apoyo en todo momento para hacer de este sueño, una realidad. En especial agradezco a mi madre por entender cuáles son mis metas de vida y brindarme, en consecuencia, su respaldo incondicional. Te agradezco mamá todo tu amor, tus consejos, estímulos y por estar a mi lado siempre.

A mis amigos, por darme la oportunidad de ser parte de su historia y porque gracias a ellos he podido superar diversos obstáculos y mejorado en muchas ocasiones mi perspectiva de las cosas. En especial a uno de ellos (el sabrá que me refiero a su persona), por ser quien es, por haber estado siempre a mi lado, escucharme y darme sus consejos. Por todo tu cariño y apoyo incondicional, a ti también dedico este esfuerzo.

A todos ustedes, ¡gracias infinitas!

Yuribey

CONTENIDO

RESUMEN ..... **vi**

INTRODUCCIÓN ..... **viii**

1. FUERZAS INTERMOLECULARES **1**
1.1 Fuerzas electrostáticas 2
1.2 Fuerzas de inducción 2
1.3 Fuerzas de dispersión 3
1.4 Fuerzas específicas 4

2. ECUACIONES DE ESTADO **5**
2.1 Definición 5
2.2 Ecuación del gas ideal 6
2.3 Ecuación de estado virial 6
2.4 Ecuación de estado de van der Waals 8
2.5 Modificaciones a la ecuación de van der Waals 11
2.6 Ecuaciones de estado para fluidos asociados 14
2.7 Reglas de mezclado y combinación 19

3. ECUACIÓN CÚBICA DOS ESTADOS (Cubic Two-State, CTS) **23**
3.1 Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, TSAM) . 23
3.2 Modelo de Asociación de Dos Estados Canónico, TSAM-NVT 23
3.3 Interpretación física del modelo 29
3.4 Ecuación Cúbica Dos Estados (Cubic Two-State, CTS) 29
3.5 Cálculo de los parámetros de un compuesto puro 31
3.6 Representación geométrica de la ecuación de estado CTS 32
3.7 Expresión polinomial para un compuesto puro 33
3.8 Expresión polinomial para mezclas 34
3.9 Parámetro de interacción binaria 34
3.10 Reglas de combinación para los parámetros asociativos 36

4. APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS AL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS CON ASOCIACIONES CRUZADAS **39**
4.1 Equilibrio de fases 39
4.2 Cálculo del equilibrio líquido-vapor con la ecuación de estado CTS 40
4.3 Sistemas binarios y conjuntos de datos experimentales 43
4.4 Procedimiento de trabajo 49

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS 50
5.1 Parámetros de los compuestos puros para la CTS 50
5.2 Cálculos del EVL de sistemas binarios con asociaciones cruzadas..... 55
5.3 Criterios de elección de la regla de combinación óptima para cada tipo de sistema 80
5.4 Predicción de sistemas multicomponentes con asociaciones cruzadas..... 80

6. CONCLUSIONES Y PROPUESTAS 84

ANEXO 1. Fórmulas condensadas de los compuestos puros. 87

ANEXO 2. Diagramas de fase P-x,y y T-x,y..... 88

REFERENCIAS 134

RESUMEN

La ecuación Cúbica Dos-Estados (CTS, por sus siglas en inglés) es una ecuación de estado capaz de describir fluidos asociativos, es decir, fluidos que forman puentes de hidrógeno, así como sus mezclas. Las fuerzas intermoleculares que se toman en cuenta en la ecuación CTS para describir las propiedades termodinámicas de las sustancias, son las fuerzas dispersivas y, explícitamente, las fuerzas de asociación. La ecuación es de cuarto grado con respecto al volumen para un compuesto puro autoasociativo y cada nueva sustancia asociativa aumenta en un grado el polinomio. Una característica importante de la ecuación CTS es que, independientemente del grado del polinomio, es posible calcular sus raíces mediante métodos numéricos robustos, obteniendo en la región físicamente aceptable una o tres raíces con el mismo significado que para las ecuaciones de estado cúbicas convencionales.

La CTS posee cinco parámetros para describir compuestos puros: tres parámetros provienen de la contribución dispersiva y dos parámetros están relacionados con la contribución asociativa. Como es común en estos casos, los parámetros que caracterizan la interacción cruzada, es decir, aquella que tiene lugar entre moléculas de diferente tipo, se obtienen a partir de los parámetros de los compuestos puros mediante reglas de mezclado y de combinación. Es de esperarse que al aplicar una ecuación de estado al cálculo del equilibrio de fases, por ejemplo, los resultados dependan de la elección de las reglas de mezclado y de combinación.

El objetivo del presente trabajo fue encontrar las reglas de combinación adecuadas para el cálculo del equilibrio líquido-vapor mediante la ecuación CTS de sistemas binarios que presentan asociaciones cruzadas. El primer propósito planteado fue encontrar una regla de combinación general para todos los sistemas estudiados o en su defecto la regla de combinación adecuada para cada tipo de sistema. Los sistemas binarios estudiados fueron: alcohol-alcohol, alcohol-agua, cloroformo-alcohol, amina-alcohol y amina-agua. Todas estas sustancias, a excepción del cloroformo y las aminas terciarias, son capaces de autoasociarse. Para estos últimos compuestos, los parámetros de autoasociación son igual a cero. El hecho de que posean energías de autoasociación nulas, motivó a determinar los valores de las energías de asociación cruzadas para estos casos. Un objetivo final fue la descripción de mezclas multicomponentes a través de parámetros de interacción binaria ajustados a partir de datos experimentales de los sistemas binarios.

La metodología consistió en plantear diferentes propuestas, cada una con una regla de combinación para el parámetro a_{ij}, que caracteriza la interacción dispersiva del par i-j, así como una regla de combinación para el parámetro que caracteriza la energía de asociación

cruzada E_{ij}, y aplicar estas propuestas en el cálculo del EVL de los sistemas binarios. Para todos los casos, se emplearon las reglas de mezclado clásicas de van der Waals con una regla de combinación para el parámetro que caracteriza el volumen de asociación cruzado. La justificación para esto último radica en las buenas predicciones encontradas en trabajos anteriores utilizando estas reglas [1,2]. Para calcular los parámetros de los compuestos puros, se minimizó una función objetivo comúnmente utilizada en ecuaciones de estado, la cual emplea correlaciones para presiones de saturación y densidades de líquido saturado. Los parámetros de interacción binaria se calcularon a través de un ajuste de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria.

Al calcular los parámetros para las sustancias puras, se encontraron desviaciones $\leq 0.40\%$ en presiones de saturación P^s y $\leq 0.87\%$ en densidad del líquido saturado ρ^s. De acuerdo con el significado físico relacionado con cada parámetro de la ecuación CTS, se observaron las tendencias esperadas, excepto para las aminas. En el cálculo del equilibrio líquido-vapor de las mezclas se obtuvieron buenas predicciones, encontrando desviaciones $< 3\%$ y $< 1\%$ para las presiones y temperaturas de burbuja, respectivamente, exceptuando los sistemas aminas-agua, donde las desviaciones fueron mayores, variando por ejemplo, del 2 al 17% para las presiones de burbuja. Esta diferencia se debe en parte a que en estas mezclas están representadas mediante una energía de asociación promedio, cuatro diferentes interacciones por puente de hidrógeno: OH..O, OH..N, NH..O y NH..N. Además, en las mezclas amina-agua tienen lugar los fenómenos de disociación y presencia de electrolitos, lo que dificulta la descripción de éstas. La regla de combinación que describió el EVL con las menores desviaciones para todos los tipos de sistemas binarios, es la regla con el identificador kl-EA (Tabla 3.1). Esta regla consiste en ajustar un parámetro para el término dispersivo a_{ij}, al mismo tiempo que se ajusta un parámetro para la energía de asociación cruzada E_{ij}, utilizando el promedio aritmético para calcular esta última. Sin embargo, para los sistemas alcohol-alcohol, alcohol-agua y cloroformo-alcohol, la inclusión de un segundo parámetro de ajuste no disminuyó significativamente las desviaciones, por lo que no se justificó su empleo. Así, solamente para los sistemas con aminas: amina-alcohol y amina-agua, se eligió como mejor opción la regla kl-EA. En otras palabras, debido a la naturaleza diferente de los sistemas binarios, no se definió un arreglo general que aplicara a todos los tipos de mezclas, pero sí fue posible establecer para cada tipo de sistema, un arreglo óptimo.

Finalmente, los parámetros de interacción binaria óptimos fueron empleados con éxito en la predicción del EVL de sistemas ternarios que presentan asociaciones cruzadas. Aunque es posible mejorar las predicciones mediante algunas propuestas que se discuten al final de este trabajo, los resultados aquí encontrados nos llevan a concluir que la ecuación CTS es una ecuación matemáticamente simple y exacta para calcular el equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes donde se presenta el fenómeno de asociación.

INTRODUCCIÓN

La descripción del comportamiento de equilibrio de fases de sistemas binarios y/o multicomponentes, es importante para el diseño y análisis de los procesos de la industria química donde existe contacto de fases, como son los procesos de separación, por ejemplo. Normalmente, tal información también es necesaria para el control, simulación y optimización de dichos procesos. Debido a que, generalmente no se cuenta con datos experimentales para todas las condiciones de interés, son necesarios métodos predictivos para el cálculo del equilibrio de fases en un amplio intervalo de temperatura, presión y composición. Además, tales métodos deben ser eficientes y rápidos para ser implementados en cálculos en ingeniería.

Una de las formas más utilizadas para la predicción del comportamiento de equilibrio de fases es el empleo de ecuaciones de estado (EDE). Las EDE son una relación matemática entre las variables presión P, temperatura T, volumen molar v y composición x. Por medio de la termodinámica clásica, se puede demostrar que las composiciones de las diversas fases en equilibrio pueden relacionarse si se dispone de una ecuación de estado para describir estas fases. Como consecuencia, las EDE se utilizan ampliamente en la actividad de un Ingeniero Químico con el fin de describir y predecir el comportamiento y propiedades termodinámicas de diversos fluidos en equilibrio termodinámico.

Las ecuaciones de estado más sencillas que describen con éxito la fase vapor son la ecuación del gas ideal y la ecuación de estado virial. La primera es el modelo más simple del comportamiento de un fluido. Tiene como base teórica la hipótesis de un gas en donde las moléculas no tienen volumen y donde las fuerzas intermoleculares no existen. A través de las técnicas de la mecánica estadística, se puede demostrar que en este caso $Pv = RT$, donde R es una constante de los gases. Esta relación se aproxima bastante bien a la realidad en el límite de bajas densidades.

Por otra parte, la ecuación de estado virial parte de la expansión del factor de compresibilidad en series de potencia de densidad molar o de presión. También tiene como origen la teoría de la mecánica estadística. Un aspecto importante en esta EDE es que sus parámetros (los coeficientes viriales) tienen un significado físico claro, relacionado con las fuerzas intermoleculares. Además, tiene aplicación directa a mezclas multicomponentes, con una dependencia analítica en composición. A medida que la densidad aumenta, sin embargo, son necesarios más coeficientes viriales y su empleo, en su forma truncada, se limita a condiciones de densidad tales que la densidad reducida no exceda el valor de 0.5 [3].

Para describir con EDE las fases más densas (líquido por ejemplo), en 1873 van der Waals [4] propuso semiempíricamente una EDE la cual considera que las moléculas ocupan espacio y donde están presentes interacciones intermoleculares:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

El parámetro b está relacionado al volumen de una molécula y las fuerzas de interacción molecular están representadas de forma unificada en el parámetro a. Esta es la primera EDE cúbica y es una ecuación explícita en presión. Esta EDE logra describir con éxito el comportamiento cualitativo del equilibrio líquido-vapor de sustancias puras. Para determinar los parámetros a y b, van der Waals utilizó las características matemáticas del punto crítico, primera y segunda derivadas nulas de la presión con respecto al volumen, y así los relacionó a las propiedades críticas de la sustancia pura.

La ampliación de esta EDE para mezclas fue inmediata. Van der Waals estableció la teoría de un fluido, la cual afirma que existe un fluido puro con las mismas propiedades pvT de la mezcla de interés, propiedades que están dadas por la misma EDE. Para determinar los parámetros a y b del fluido hipotético puro, van der Waals propuso reglas de combinación, donde los relaciona a los parámetros de las sustancias puras que componen la mezcla. Para la dependencia en composición de estos parámetros, utilizó las mismas reglas cuadráticas que se demuestran a partir de la ecuación virial. De esta forma, la EDE está completa y sólo se requieren, en principio, las propiedades críticas de las sustancias presentes en una mezcla para obtener una descripción completa de su comportamiento pvT. El éxito cuantitativo, sin embargo, no se logró para la mayor parte de los sistemas presentes en procesos químicos reales.

El éxito cualitativo de la ecuación de van der Waals y su simplicidad, sin embargo, inspiró a diversos investigadores a intentar transformarla de forma tal que se lograse una descripción cuantitativa de sistemas reales. Existe una larga lista de ecuaciones cúbicas inspiradas en ésta. Destacan la ecuación Soave-Redlich-Kwong, SRK [5], y Peng-Robinson, PR [6], que retienen el mismo término repulsivo de van der Waals y mantienen la estructura del término atractivo como inversamente proporcional a una función cuadrática del volumen. En estas ecuaciones, la determinación de los parámetros a y b en el punto crítico también se realiza según lo propuesto por van der Waals. La principal diferencia es que el parámetro a, que involucra las fuerzas intermoleculares atractivas, resulta en una función de temperatura. Para mezclas, originalmente, las ecuaciones SRK y PR utilizan la teoría de un fluido y emplean las reglas de combinación y de mezclado propuestas por van der Waals. En este caso, se obtienen buenas representaciones del

equilibrio líquido-vapor de mezclas de sustancias no polares o ligeramente polares con un único parámetro de ajuste.

Sin embargo, cuando se emplean las reglas de van der Waals con las ecuaciones cúbicas tradicionales, éstas fallan al describir mezclas con las sustancias polares y con las que forman puentes de hidrógeno. Puesto que las ecuaciones cúbicas en volumen tienen una solución analítica rápida, se prefieren sobre otros modelos de mayor complejidad y por ello se han hecho grandes esfuerzos para desarrollar nuevas reglas de mezclado que mantengan la estructura cúbica. Este esfuerzo ha dado como resultado reglas de mezclado que combinan EDE cúbicas con modelos de solución, es decir, modelos para las energías de Gibbs de exceso. Ejemplos de ello son los modelos de Huron-Vidal [7], Wong-Sandler [8], entre otros [9]. La principal característica de estos modelos es la necesidad de emplear al menos tres parámetros de ajuste.

Las propiedades termodinámicas de cualquier fluido están determinadas por las fuerzas intermoleculares que actúan a nivel microscópico. A medida que las interacciones electrostáticas y polares adquieren importancia frente a las fuerzas de dispersión, el reto de una representación unificada de todas estas fuerzas con una única forma funcional (en el término atractivo de la EDE cúbica) se vuelve cada vez mayor. En especial, las moléculas que tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno (o de asociarse), que se encuentran distribuidas en una gran cantidad de sistemas de importancia industrial y científica, no son bien representadas con una ecuación de estado cúbica sin la introducción de varios parámetros ajustables como sucede, por ejemplo, con los modelos de Huron-Vidal [7] y Wong-Sandler [8], que requieren al menos tres parámetros de ajuste. Esto se debe al intento de agrupar las diversas interacciones atractivas en un único parámetro, el término atractivo de la EDE cúbica.

En los últimos 20 años, ha surgido una clase de EDE basadas en las teorías de perturbación mecano-estadísticas, que expresan por separado las diversas contribuciones de los términos atractivos distintos en la EDE. Entre éstas destacan las ecuaciones tipo $SAFT$ [10], que separan de manera explícita las contribuciones de las diversas fuerzas intermoleculares, como es el caso de la contribución debida a la asociación. El éxito de estas ecuaciones en la representación de sistemas que contienen desde hidrocarburos sencillos (lineales) hasta electrolitos, pasando por alcoholes, cetonas, ésteres, aminas e hidrocarburos clorados y aromáticos [11] permite concluir que estas son las ecuaciones del futuro. Desafortunadamente, la complejidad matemática de estos modelos y las limitaciones de cómputo actuales hacen que su aplicación aún no sea factible para cálculos masivos en ingeniería.

Para superar las limitaciones computacionales de las ecuaciones $SAFT$, Kontogeorgis et al. [12] asumieron que las contribuciones repulsivas y dispersivas (términos no específicos de las $SAFT$) pueden ser representadas adecuadamente por una ecuación de estado cúbica. Posteriormente, añadieron a la ecuación SRK [5] la contribución debida a la formación de puentes de hidrógeno proveniente de las ecuaciones $SAFT$ (término asociativo de Wertheim) dando origen a la ecuación de estado Cúbica-Más-Asociación (CPA, por sus siglas en inglés). Esta ecuación ha sido aplicada con éxito en la descripción de diversos sistemas asociativos. Ejemplos de ello son los sistemas que presentan equilibrio líquido–vapor: alcohol – agua [13], alcohol – hidrocarburo [14-15], alcohol – alcohol [15], amina - agua [16], entre otros [13-16]. Para describir estos sistemas, se han aplicado diferentes reglas de combinación según ha sido conveniente, utilizando normalmente un único parámetro de interacción binaria para corregir el parámetro atractivo de la parte no asociativa de la ecuación. La ecuación CPA, sin embargo, es trascendental en volumen y requiere métodos iterativos para su solución, dadas la temperatura, presión y composición. Aun así, esta ecuación es mucho más atractiva en términos de tiempo de cómputo que las ecuaciones $SAFT$.

Siguiendo un enfoque similar, Medeiros y Téllez-Arredondo [1] propusieron recientemente una ecuación donde el término dispersivo también está representado por una ecuación de estado cúbica, y para ello también fue seleccionada la ecuación SRK. A diferencia de la CPA, estos autores propusieron que la asociación puede describirse mediante el Modelo de Asociación de Dos-Estados ($TSAM$, por sus siglas en inglés), originalmente propuesto por Cerdeiriña et al. [17]. La ecuación resultante, CTS (Cubic Two-State), tiene un aspecto ventajoso sobre el enfoque CPA: produce una ecuación que se puede transformar en un polinomio en volumen, haciéndola de fácil solución con métodos numéricos robustos. Además, se ha demostrado que la forma de sus isotermas, en la región físicamente posible, es cualitativamente idéntica a las isotermas de una ecuación cúbica convencional [2,18]. Hasta la fecha, la ecuación CTS ha sido empleada en el cálculo de equilibrio líquido–vapor de mezclas alcohol-alcano [1], alcohol-alcohol, alcohol-agua, cloroformo-alcohol [2]. Como se demostrará a lo largo del presente trabajo, la ecuación de estado CTS describe con adecuada exactitud sistemas con asociación.

Al final, el buen desempeño de toda ecuación de estado depende de las reglas de combinación y de mezclado que se emplean para obtener los parámetros de mezcla a partir de los correspondientes a las sustancias puras. Por ello, es de vital importancia contar con las reglas de mezclado y combinación adecuadas para un modelo determinado. En este sentido, el presente trabajo tiene por objetivo principal investigar acerca de las diversas posibilidades de reglas de combinación para los parámetros dispersivos y asociativos de la ecuación CTS. Un objetivo particular para este punto será encontrar una regla de combinación general para todos los sistemas estudiados, o en su defecto, la regla de

combinación que mejor describa cada tipo de mezcla. Otro propósito será la determinación de los valores para las energías de asociación cruzadas cuando las energías de asociación de los compuestos puros son muy diferentes, o bien, cuando la energía de asociación de alguno de los compuestos es nula. Para ello, se estudiará el desempeño de la CTS en la representación del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios con asociaciones diferentes a las reportadas hasta la fecha (únicamente OH—O). Así, se estudiarán las aminas y sus mezclas con alcohol y agua, o el cloroformo, que no se autoasocia de forma apreciable pero si forma puentes de hidrógeno relativamente fuertes con los alcoholes. Por último, se propone la hipótesis de que es posible describir mezclas multicomponentes a partir de los parámetros determinados únicamente a través de datos experimentales de sistemas binarios.

1. FUERZAS INTERMOLECULARES

Para una mejor comprensión de los términos presentes en la ecuación CTS y de las relaciones para su aplicación a mezclas, se presenta una breve discusión sobre interacciones intermoleculares. Las fuerzas intermoleculares son las fuerzas atractivas o repulsivas que tienen lugar entre moléculas. Las propiedades termodinámicas de cualquier sustancia están determinadas por estas interacciones. Por ejemplo, de no existir las fuerzas atractivas, los gases no podrían condensarse, o de no existir las fuerzas repulsivas, las fases condensadas no resistirían la compresión. Así, la manera en que se conjugan las fuerzas atractivas y repulsivas le confiere unas u otras propiedades a la materia. Cualquier ecuación de estado que intente predecir las propiedades de fluidos debe idóneamente tomar en cuenta la contribución de estas fuerzas. La relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades que pueden determinarse de manera teórica y/o experimental, está basada en la mecánica estadística. Es por ello que en los desarrollos de termodinámica aplicada al cálculo de equilibrio de fases, el uso de la mecánica estadística es una herramienta fundamental.

A continuación se hace una breve reseña de las fuerzas intermoleculares más significativas en la descripción de sistemas termodinámicos. Estrictamente hablando, prácticamente todas las fuerzas intermoleculares tienen origen electrostático y su cuantificación se da a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger [56]. Para fines de clasificación, sin embargo, se dividen estas fuerzas por sus magnitudes: fuerzas electrostáticas directas (carga-carga), interacciones dipolo-dipolo (permanentes, inducidos y de dispersión) y fuerzas específicas. Otra clasificación interesante es aquella que divide a las fuerzas intermoleculares en fuerzas de corto alcance y largo alcance. Las fuerzas de *corto alcance* son las que resultan de las interacciones repulsivas de las nubes electrónicas de las moléculas cuando éstas se acercan, y son conocidas simplemente como fuerzas repulsivas. Por otra parte, las fuerzas de *largo alcance* son aquellas interacciones que tienen lugar a una distancia tal que el traslapamiento de las nubes electrónicas no es importante. Las fuerzas de largo alcance más conocidas son: las fuerzas electrostáticas, de inducción, dispersivas y específicas. De ellas se hablará en los siguientes párrafos.

1.1 Fuerzas electrostáticas

Todo átomo, molécula o ión, puede considerarse como una distribución espacial de cargas eléctricas. Las fuerzas electrostáticas que tienen lugar entre cargas puntuales, descritas mediante la ley de Coulomb, son proporcionales al inverso de la distancia entre cargas, por lo que son consideradas de largo alcance. Estas fuerzas, por ejemplo, son las responsables de los altos puntos de fusión de las sales.

Las fuerzas de naturaleza electrostática se presentan de igual forma en las moléculas que tienen un momento dipolar permanente, es decir, moléculas polares. La estructura electrónica de la molécula determina si ésta tendrá un momento dipolar permanente (o multipolo). Así, una molécula con distribución de cargas simétrica tendrá un momento dipolar cero y una molécula asimétrica un momento dipolar diferente de cero. En otras palabras, dado un arreglo electrónico, una molécula tendrá un momento dipolar permanente si la densidad electrónica no se encuentra distribuida uniformemente. Por ejemplo, en una molécula diatómica con átomos de diferente tipo, la densidad electrónica será mayor alrededor del átomo con mayor electronegatividad. Como consecuencia, la molécula tendrá una parte con densidad de carga negativa (donde se encuentre el átomo más electronegativo) y una positiva (donde esté localizado el átomo de menor electronegatividad). Cuando dos o más moléculas polares son puestas en contacto, se generan fuerzas electrostáticas dipolo-dipolo. La energía de interacción entre dos dipolos permanentes depende de la distancia entre los centros de los dipolos, así como de las orientaciones relativas de éstos. Para reducir su energía potencial, las moléculas tienden a alinearse entre ellas.

Además de los momentos dipolares, pueden existir momentos cuadripolares o multipolares. El momento cuadripolar se produce debido a la concentración de carga eléctrica en cuatro puntos separados de una molécula. Una molécula puede no tener un momento dipolar permanente pero sí un momento cuadripolo permanente (el CO_2 o el benceno, por ejemplo). Este tipo de interacción es de muy corto alcance, por lo que su efecto en las propiedades termodinámicas se considera de menor impacto [19].

1.2 Fuerzas de inducción

Una molécula no polar posee un momento dipolar cero. Sin embargo, cuando es sometida a un campo eléctrico, sus electrones pueden ser “inducidos” por este campo y desplazados de su posición original. El campo eléctrico puede ser causado por la presencia de moléculas polares a su alrededor (momento dipolar) o bien debido a un momento cuadripolar permanente. De la misma manera, una molécula con un momento dipolar permanente (o

multipolar) puede tener un momento dipolar (multipolar) inducido cuando se le somete a un campo eléctrico.

El efecto neto de la distorsión de la nube electrónica, es la separación de los centros de la carga positiva y de la carga negativa, creando entonces un momento dipolar inducido. El momento dipolar inducido está relacionado con una propiedad física conocida como *polarizabilidad*. Esta propiedad indica la facilidad con que los electrones de una molécula pueden ser desplazados por un campo eléctrico. Así, una molécula con un momento dipolar o quadripolar permanente al acercarse a otra molécula inducirá (o polarizará) los electrones de ésta. Por ello, las fuerzas de este tipo se conocen como fuerzas de inducción y son siempre atractivas.

1.3 Fuerzas de dispersión

Cuando se mide un momento dipolar permanente, en realidad lo que se mide es un promedio en el tiempo de la distribución de los electrones en la molécula. Si el momento dipolar es cero, las cargas se encuentran distribuidas uniformemente y decimos que la molécula es no polar. Sin embargo, para un instante dado, lo anterior no necesariamente es cierto. Las fluctuaciones instantáneas de carga electrónica en una molécula no polar inducen momentos polares en otras. Esta interacción entre el momento dipolar instantáneo y el momento dipolar (o cuadripolar) inducido resulta en una fuerza atractiva.

En 1930, Fritz London calculó, por medio de la mecánica cuántica, el potencial de interacción entre dos moléculas simples, simétricas y esféricas [20]. Las fuerzas resultantes son conocidas como fuerzas dispersivas o fuerzas de London. Este potencial de interacción está relacionado con la polarizabilidad de las moléculas. Usando esta relación, puede demostrarse que el potencial atractivo de dos moléculas diferentes (Γ_{ij}) es proporcional al promedio geométrico de los potenciales de las moléculas del mismo tipo (Γ_{ii} y Γ_{jj}); i.e.,

$$\Gamma_{ij} \sim \left(\Gamma_{ii}\Gamma_{jj}\right)^{1/2} \tag{1.1}$$

La ecuación (1.1), proporciona una base teórica para una regla de combinación que comúnmente se emplea en las ecuaciones de estado aplicadas a mezclas para uno de los parámetros atractivos que representa principalmente a las fuerzas de dispersión.

1.4 Fuerzas específicas

Las fuerzas específicas o de asociación, tienen origen en las fuerzas electrostáticas directas pero con un carácter direccional o estérico importante. Por ejemplo, un puente de hidrógeno que se forma por la atracción directa de una densidad de carga negativa (sobre un átomo de hidrógeno) y una positiva (sobre el oxígeno u otro átomo muy electronegativo). Al acercarse las moléculas por esta atracción, la fuerza de repulsión entre dos átomos de oxígeno aumenta. Sin embargo, la energía de esta interacción de largo alcance, alcanza un valor mínimo pronunciado, a una dada distancia, cuando el ángulo HO…HO entre dos moléculas se sitúa en un intervalo bastante reducido (por ejemplo, 127° para el agua a una distancia de 1.94 Å [21]). De esta forma, la asociación sólo se dará a distancias y ángulos muy específicos. Otro ejemplo de fuerzas específicas, además de la formación de puentes de hidrógeno, son los complejos de transferencia de carga [20]. En el presente trabajo se entenderá por fuerzas específicas a las que están presentes en los puentes de hidrógeno y se utilizarán los términos *autoasociación* cuando las moléculas de una misma especie sean capaces de asociarse por puentes de hidrógeno y *asociación cruzada* cuando estén implicadas dos especies diferentes.

A pesar de que la fuerza de atracción de un puente de hidrógeno no es tan fuerte como la de un enlace químico [22], ésta es una interacción relativamente fuerte. Debido a esto, los fluidos que presentan estas fuerzas tienen propiedades particulares como son, por ejemplo, altos puntos de fusión y ebullición, así como entalpías de vaporización mayores comparadas con moléculas de peso molecular similar que carecen de estas fuerzas.

2. ECUACIONES DE ESTADO

2.1 Definición

Una ecuación de estado es una relación matemática entre las variables de temperatura T, presión P, volumen molar v, y composición x. Por medio de las ecuaciones de estado es posible describir y predecir diversas propiedades termodinámicas; particularmente las relacionadas al equilibrio de fases.

Como consecuencia, las ecuaciones de estado son utilizadas ampliamente en el campo de la Ingeniería Química. Por ejemplo, en los procesos donde existe contacto de fases, como los procesos de separación, las EDE son una parte importante en el diseño de los equipos y, consecuentemente, de los costos de operación de una planta química. Uno de los elementos esenciales para el diseño y análisis de las operaciones de separación es el conocimiento del equilibrio de fases. Esta información también es necesaria para el control, simulación y optimización de dichos procesos. Obtener la información necesaria para estas operaciones de manera experimental elevaría enormemente los costos de diseño. Por ello, se emplean los métodos predictivos, como las ecuaciones de estado, para calcular el equilibrio de fases en el intervalo de temperatura, presión y composición de interés.

Para que una ecuación de estado pueda ser implementada en cálculos de ingeniería, ésta debe ser capaz de describir un gran número de sistemas y poseer la sencillez matemática para que el cálculo sea eficiente y rápido. Sin embargo, en la mayoría de los casos, a medida que una ecuación se vuelve más general su forma matemática se vuelve más compleja. Pese a que los métodos computacionales avanzan significativamente día a día, para propósitos prácticos siempre se preferirán aquellos modelos cuyo tiempo de cómputo sea menor. Debido a lo anterior, las ecuaciones de estado que combinen la generalidad y la sencillez matemática se preferirán sobre aquellas cuya forma matemática sea de mayor complejidad para cálculos en ingeniería.

A continuación, se presenta un breve resumen de las ecuaciones de estado más conocidas. Se parte de los primeros desarrollos para la fase gaseosa y compuestos no polares, hasta llegar a los modelos más recientes que describen compuestos asociativos. Esto se hace con el fin de proporcionar un panorama general de los avances en este sentido, así como de los retos a los que se enfrentan los nuevos modelos.

2.2 Ecuación del gas ideal

La ecuación del gas ideal es el modelo más simple que existe sobre el comportamiento de un fluido. Aunque su origen es empírico, la ecuación puede deducirse por medio de la mecánica estadística, al igual que mediante la mecánica cuántica. El modelo del gas ideal tiene como base teórica la hipótesis de un gas lo suficientemente diluido para que las interacciones intermoleculares puedan omitirse y que, además, posee un volumen de partícula despreciable en comparación con el volumen molar. La ecuación del gas ideal relaciona a las variables presión P, volumen molar v, temperatura T y la constante de los gases R, de la siguiente manera:

$$Pv = RT \tag{2.1}$$

El modelo del gas ideal supone moléculas "puntuales" moviéndose independientemente y sin interactuar entre ellas. Puesto que todas las moléculas presentan necesariamente fuerzas intermoleculares y poseen un volumen finito, el modelo del gas ideal suele utilizarse como un estado de referencia. Lo anterior es posible, ya que en el límite de densidades bajas (<0.01 ρ_r), como lo demuestra la mecánica estadística y cuántica, la ecuación (2.1) aproxima la realidad.

2.3 Ecuación de estado virial

La ecuación de estado virial expresa el coeficiente de compresibilidad $Z = Pv/RT$, como una serie de potencias de la densidad molar ρ o de la presión P. El éxito de esta ecuación reside en que tiene un fundamento teórico sólido en la mecánica estadística, por lo que cada coeficiente de la serie tiene un significado físico relacionado directamente con los potenciales intermoleculares. Otra de las razones que hace atractiva a la ecuación de estado virial es que puede extenderse directamente a mezclas multicomponentes.

La ecuación virial, donde el factor de compresibilidad está desarrollado como una serie de potencias alrededor de la densidad, tiene la siguiente forma:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \cdots \tag{2.2}$$

En la ecuación (2.2), el término $B(T)$ es conocido como segundo coeficiente virial, $C(T)$ es el tercer coeficiente virial, $D(T)$ el cuarto coeficiente virial y así sucesivamente para los demás términos de la serie. Todos los coeficientes viriales son independientes de la presión y de la densidad. Para un compuesto puro, los coeficientes viriales son función únicamente de la temperatura (y del gas en cuestión), mientras que en una mezcla gaseosa son función de la temperatura y la composición.

Escrito como una serie de potencias en presión, el factor de compresibilidad está dado por:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B^{'}(T)P + C^{'}(T)P^2 + D^{'}(T)P^3 + \cdots \tag{2.3}$$

donde los coeficientes $B'(T)$, $C'(T)$, $D'(T)$,… dependen de la temperatura, pero son independientes de la presión y densidad.

A partir del modelo de gas ideal se sabe que a densidades bajas, las fuerzas intermoleculares no existen o son despreciables. Sin embargo, conforme la densidad aumenta, las moléculas se aproximan unas a otras y las fuerzas intermoleculares cobran importancia. Los coeficientes viriales tienen como función tomar en cuenta las desviaciones de la idealidad debido a estas interacciones. Mediante la mecánica estadística puede obtenerse la relación entre los coeficientes viriales y los potenciales intermoleculares. De esta manera, el segundo coeficiente virial $B(T)$, representa la desviación del comportamiento ideal producto de la interacción de dos moléculas. El tercer coeficiente virial $C(T)$, por su parte, representa las desviaciones de la idealidad resultantes de la interacción de tres moléculas. El significado físico del resto de los coeficientes es análogo a los casos anteriores.

El segundo coeficiente virial mide las primeras desviaciones de la ecuación del gas ideal (producto de las interacciones entre dos moléculas), por lo cual se le considera el más importante de los coeficientes viriales. Puede demostrarse que el segundo coeficiente virial de una mezcla es una función cuadrática de las fracciones molares x_i y x_j. Para una mezcla de m componentes, el segundo coeficiente virial de mezcla es:

$$B_{mezcla}\,(x,T) = \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} x_i x_j B_{ij}\,(T) \tag{2.4}$$

Puesto que la ecuación (2.4) es exacta, suele utilizarse (a densidades bajas) como una condición a la frontera que debería ser satisfecha por mezclas de otras ecuaciones de estado cuando se expanden en forma virial [9]. De la misma manera, pueden obtenerse relaciones similares a la ecuación (2.4) para los coeficientes viriales de mezcla subsecuentes de la serie.

Sin embargo, a medida que la densidad aumenta son necesarios más coeficientes viriales para considerar las desviaciones de la idealidad, por lo que la ecuación virial resulta poco práctica. Otra desventaja de la ecuación de estado virial es que sólo puede aplicarse para gases y sus mezclas, no así para líquidos.

Debido a las ventajas expuestas de la ecuación de estado virial, se ha buscado modificarla para reducir su complejidad analítica. Con este fin, suele truncarse a la ecuación de estado virial después del segundo o tercer coeficiente. En el primer caso, solo puede aplicarse a densidades reducidas menores a 0.5 [3]. Para mejorar la capacidad predictiva de las ecuaciones viriales truncadas, algunos investigadores han propuesto formas funcionales diferentes y/o agregado parámetros ajustables. Esto se ha hecho con el fin de compensar parcialmente el efecto de los coeficientes de mayor orden (ausentes) en la predicción de sistemas con densidades altas. Esta clase de ecuaciones de estado inspiradas en la ecuación virial, se conocen como ecuaciones viriales extendidas. Un ejemplo de estas ecuaciones, es la ecuación de Benedict-Webb-Rubin, BWR [23]:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3T^2}\left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right) exp\frac{-\gamma}{V^2} \tag{2.5}$$

Donde los coeficientes $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$ y γ son constantes para un fluido determinado. Esta ecuación y sus modificaciones, a pesar de su complejidad, se utilizan en la industria del petróleo y gas natural para hidrocarburos ligeros.

2.4 Ecuación de estado de van der Waals

En 1873 Johannes D. van der Waals desarrolló una ecuación de estado, conocida como ecuación de van der Waals (vdW) [4], modificando la ecuación de estado del gas ideal. A diferencia de la ecuación del gas ideal, el modelo de van der Waals considera que las moléculas ocupan un espacio finito y que, además, interactúan entre ellas. Aunque esta ecuación tiene un origen semiempírico, en la actualidad puede deducirse por medio de la mecánica estadística [24]. La ecuación de van der Waals suele expresarse de la manera siguiente:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{2.6}$$

donde P es la presión, v es el volumen molar, T es la temperatura y los parámetros a y b son constantes características de cada sustancia. El parámetro b, conocido como co-volumen, intenta corregir la hipótesis del gas ideal que supone que las moléculas carecen de volumen, por lo que está relacionado con el volumen que éstas ocupan. El parámetro a, por su parte, corrige el modelo del gas ideal al asumir que las moléculas sí interactúan entre ellas. Este término representa de manera unificada el efecto de todas las fuerzas atractivas entre las moléculas. Ambos parámetros son válidos para la fase la vapor y líquida. Cuando a y b se hacen cero, se recupera la ecuación del gas ideal.

En la Figura 2.1, mediante un diagrama P- v, se observan las isotermas generadas por la ecuación de van der Waals y en general, por todas las ecuaciones de estado cúbicas. También se observa una curva con forma de parábola que limita la región de coexistencia de las fases líquida y vapor. Así, cualquier punto dentro de esta curva será una mezcla de las dos fases y fuera de ésta solo existirá una sola fase. El lado izquierdo de la "parábola" representa la línea de líquido saturado, mientras que el lado derecho muestra la línea de vapor saturado.

La isoterma intermedia T_c presenta un punto de inflexión c, conocido como punto crítico. La isoterma que se encuentra arriba de la isoterma crítica ($T > T_c$) exhibe un comportamiento monotónico decreciente para la presión a medida que el volumen aumenta. Por abajo de la isoterma crítica, la isoterma $T < T_c$ presenta un valor máximo y un valor mínimo de presión unidos por una "curva" de inestabilidad. Se le denomina así, ya que en esta parte de la isoterma a medida que aumenta la presión lo hace el volumen, lo cual no es físicamente posible. Esto se acepta como una conducta inevitable de las ecuaciones cúbicas. Y aunque este comportamiento no muestra la realidad, si refleja la heterogeneidad del sistema debido a la presencia de dos fases. Así, la curva observada es un camino hipotético entre el vapor y el líquido (generado por el modelo) por el cual el fluido permanece homogéneo.

Las isotermas generadas a partir de datos experimentales en equilibrio estable no exhiben el comportamiento anterior. En este caso, la isoterma $T < T_c$ atraviesa la región del líquido subenfriado y una vez que cruza la línea de líquido saturado, continúa su trayecto por la región de dos fases de manera horizontal por la línea discontinua, que representa su presión de saturación P^s, hasta cruzar la línea de vapor saturado y continua su trayectoria hacia abajo en la región de vapor sobrecalentado.

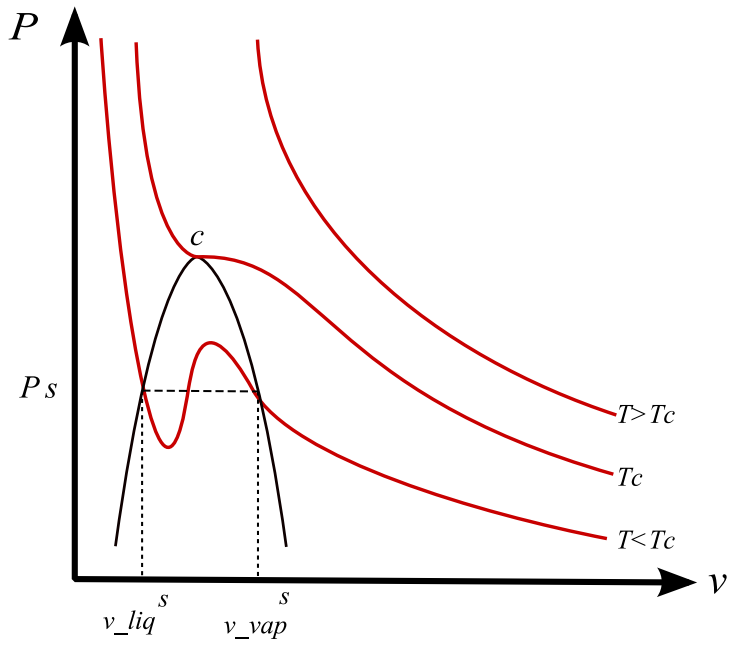


Figura 2.1. Isotermas características de una ecuación de estado cúbica.

La ecuación de van der Waals, ecuación (2.6), es una ecuación explícita en presión. Esta fue la primera ecuación de estado cúbica y puede resolverse fácilmente de manera analítica dando como resultado tres raíces del volumen o del factor de compresibilidad. Las ecuaciones de estado cúbicas tienen tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de v con significado físico son siempre reales, positivos y mayores que b. Para una isoterma $T > T_c$, la solución para v de cualquier valor positivo de P proporciona una raíz con significado físico. Para la isoterma crítica T_c también se cumple lo anterior, excepto a la presión crítica P_c, en donde las tres raíces son iguales al volumen crítico v_c. Finalmente, para una isoterma $T < T_c$, la ecuación proporciona una o tres raíces reales y positivas, dependiendo de la presión. Aunque estas raíces son reales y positivas, no hay estados físicos estables para la parte de la isoterma que está dentro de la región de dos fases, entre el líquido y vapor saturado. Solo las raíces para la presión de saturación P^s, es decir, el volumen de líquido saturado y del volumen del vapor saturado (v_vap^s y v_liq^s, respectivamente, en la Figura 2.1) son estados estables, conectados mediante la parte horizontal de la isoterma experimental (línea discontinua en la Figura 2.1); la tercera raíz, que se encuentra en medio de estos dos valores, carece de significado físico.

Puesto que la isoterma crítica T_c presenta un punto de inflexión en c, entonces

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \tag{2.7}$$

donde, al resolver el sistema de ecuaciones compuesto por las expresiones (2.7) y la ecuación de van der Waals escritas para las condiciones críticas, pueden obtenerse los valores de las constantes a y b en términos de las propiedades críticas. Las expresiones resultantes se muestran a continuación, mientras que los valores para las constantes Ω_a y Ω_b se presentan en la Tabla 2.1.

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \tag{2.8}$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \tag{2.9}$$

A pesar de que su poder predictivo disminuye conforme aumenta la densidad, esta ecuación provee un panorama cualitativo del comportamiento general de los fluidos puros y describe adecuadamente el equilibrio líquido-vapor de éstos. Esto motivó a extender la ecuación de van der Waals a mezclas, haciendo uso de las reglas de mezclado que llevan su nombre y que son descritas en la sección 2.7.1. El éxito cuantitativo, sin embargo, no se logró para la mayor parte de los sistemas reales.

2.5 Modificaciones a la ecuación de van der Waals

El éxito cualitativo y la sencillez matemática de esta EDE, inspiraron a diversos investigadores a transformarla e intentar de esta manera la descripción cuantitativa de sistemas reales. Debido a lo anterior, existe una larga lista de ecuaciones de estado cúbicas inspiradas en ésta. En el presente trabajo, se muestran las modificaciones que han trascendido por su simplicidad matemática y exactitud.

Las ecuaciones de estado cúbicas basadas en la ecuación (2.6) pueden expresarse como la suma de dos términos:

$$P = P_R + P_A \tag{2.10}$$

donde P_R es la presión repulsiva y es P_A la presión atractiva.

Los primeros esfuerzos en modificar la ecuación de van der Waals se enfocaron en modificar la parte atractiva P_A de la ecuación (2.6), dejando intacta la contribución repulsiva, $P_R = RT/(v-b)$. Entre los modelos surgidos bajo este enfoque, destacan las ecuaciones SRK (Soave-Redlich-Kwong) [5] y la ecuación PR (Peng-Robinson) [6], que debido a sus características (sencillez matemática y exactitud) son ampliamente utilizadas en la Ingeniería Química. Las modificaciones a la presión atractiva P_A son: (i) cambiar la dependencia del volumen molar v pero sin modificar la forma cúbica de la ecuación; (ii) introducir una dependencia del parámetro atractivo a con respecto a la temperatura.

2.5.1 Ecuación de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong)

Una de las primeras modificaciones a la ecuación de van der Waals fue hecha por Redlich y Kwong [25]. Posteriormente, Soave (1972) [5] mejoró el modelo introduciendo una dependencia de factor acéntrico y cambiando la dependencia de la temperatura del término atractivo a. La ecuación resultante es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \tag{2.11}$$

2.5.2 Ecuación de estado PR (Peng-Robinson)

Otra ecuación cúbica importante es la desarrollada por Peng y Robinson (1976) [6] cuya forma es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{2.12}$$

donde, para ambas ecuaciones:

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \tag{2.13}$$

$$a(T_c) = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \tag{2.14}$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + \kappa\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right)^2 \tag{2.15}$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \tag{2.16}$$

En la Tabla 2.1 se presentan los valores para las constantes Ω_a, Ω_b, y para el parámetro adimensional κ para cada caso.

Tabla 2.1. Valores de Ω_a, Ω_b y κ para las ecuaciones de estado vdW, SRK y PR.

Ecuación de estado	Ω_a	Ω_b	κ
van der Waals	$27/64$	$1/8$	-
SRK	0.42747	0.08664	$\kappa = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
PR	0.45724	0.07780	$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

(-): No aplica

Tanto la ecuación SRK como PR pueden aplicarse con éxito a compuestos no polares y sus mezclas, haciendo uso de las reglas de mezclado de van der Waals (sección 2.7.1). La ecuación PR predice ligeramente mejor la densidad en fase líquida; sin embargo, ambos modelos, normalmente, fallan en la predicción de sistemas con sustancias polares.

Se han hecho otras modificaciones al término atractivo, a partir de diferentes funciones α; sin embargo, la mayoría son modificaciones de las ecuaciones SRK o PR que demandan más parámetros ajustables que, por lo general, necesitan información experimental adicional y más reglas de mezclado cuando se extienden a mezclas. Por ello, las ecuaciones de estado SRK y PR se siguen considerando mejores que otras ecuaciones de estado más complejas. Otros esfuerzos se han enfocado en modificar la contribución repulsiva a la ecuación de van der Waals o bien ambas contribuciones, logrando en algunos casos la descripción de sistemas polares [26].

No todos los esfuerzos por describir sistemas sin asociación han partido de la ecuación de van der Waals. Haciendo uso de teorías mecano-estadísticas, diversos investigadores han descrito con éxito sistemas que contienen moléculas no polares de alto peso molecular, como son las moléculas poliméricas. Ejemplos de ello son la ecuación desarrollada por Beret y Prausnitz [27], conocida como Teoría de Cadena Dura Perturbada (Perturbed Hard-Chain Theory, $PHCT$). Esta ecuación describe con adecuada exactitud mezclas de moléculas de cadena larga con moléculas simples (cadena corta), así como sistemas poliméricos. La desventaja de esta ecuación radica en su complejidad matemática, lo que limita su empleo para casos prácticos. Para superar esta limitación Kim et al. [28] desarrollaron una versión simplificada de esta ecuación (Simplified Peturbed Hard Chain Theory, SPHCT).

2.6 Ecuaciones de estado para fluidos asociados

En el capítulo 1 se habló de algunos de los efectos de la asociación en las propiedades de las sustancias. Puesto que la naturaleza de las interacciones moleculares que dan lugar a la formación de puentes de hidrógeno no se conoce del todo, los fluidos asociados son difíciles de representar y diversos esfuerzos se han hecho a este respecto. Recientemente, se han logrado progresos importantes en la teoría molecular de los fluidos asociados a partir de la mecánica estadística. De manera general, existen tres vertientes para el tratamiento de sistemas asociativos. Estas son: Teoría Química, Teoría Cuasiquímica y la Teoría de Perturbación. A continuación se explica brevemente cada una de ellas.

2.6.1 Teoría Química

La Teoría Química es uno de los primeros intentos por incluir a las fuerzas de asociación en los cálculos termodinámicos. Ésta teoría establece que las moléculas en solución líquida (monómeros) interaccionan formando nuevas especies químicas (oligómeros). De esta manera, la no idealidad de la mezcla se explica en términos de las reacciones químicas entre las especies monoméricas. Al haber reacciones implicadas, cambia la composición química de la mezcla y puede explicarse, por ejemplo, que hayan menos moléculas y que surjan otras con masas moleculares más altas cuando se forman los puentes de hidrógeno.

Este enfoque ha servido de base para desarrollar diversos modelos que acoplan la Teoría Química con una ecuación de estado que representa las fuerzas dispersivas, de tal manera que el equilibrio químico se resuelve simultáneamente con la ecuación de estado que representa la parte "física" del modelo. Una propuesta de este tipo fue hecha por Heidemann y Prausnitz [29], pero no pudo extenderse con éxito a mezclas. Para mejorar esta aproximación, surgieron otros modelos entre los cuales destaca la ecuación de estado $APACT$ (Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory), presentada por Ikonomou y Donohue [30], la cual es capaz de predecir de manera razonable propiedades termodinámicas de compuestos asociativos puros, así como mezclas multicomponentes con más de un compuesto asociativo.

Aunque con la Teoría Química se modela el equilibrio líquido-vapor de moléculas sencillas, una de sus principales desventajas radica en que es necesario conocer el número de "reacciones" implicadas en el proceso. Lo anterior es de carácter arbitrario, por lo que al no existir fundamentos teóricos que respalden una descripción cuantitativa, el uso de esta teoría como herramienta predictiva queda limitado.

2.6.2 Teoría Cuasiquímica

La Teoría Cuasiquímica, postula en su forma original que la no idealidad de los fluidos se debe a la mezcla "no aleatoria" entre las moléculas de los compuestos que integran la mezcla [22]. La teoría de mezclas no aleatoria, por su parte, establece que en una mezcla las fuerzas intermoleculares no son iguales para todas las interacciones, de tal forma que las moléculas tienden a segregarse donde las atracciones moleculares son más fuertes, dando preferencia a ciertas asociaciones sobre otras. A diferencia de la teoría química, esta propuesta no considera la formación de nuevas sustancias. El número de enlaces de hidrógeno, y no el número de oligómeros formados, determina el grado de asociación.

La Teoría Cuasiquímica ha servido de base para desarrollar diversas correlaciones para mezclas líquidas ampliamente utilizadas en Ingeniería Química. Ejemplo de ello son los modelos $NRTL$ (Nonrandom Two-Liquid) [31], $UNIQUAC$ (Universal Quasi-Chemical Approach) [32] y los métodos de contribución de grupos Universal $UNIFAC$ (Functional Activity Coefficient Model) [33] y $ASOG$ (Analytical Solution of Groups) [34].

Estos modelos correlacionan y predicen con bastante éxito las propiedades de mezclas líquidas normales, polares y asociativas por abajo de las condiciones críticas, pero no siempre son válidos para un amplio intervalo de condiciones termodinámicas. De igual forma, se generan inconsistencias al no obtenerse los mismos parámetros para un mismo fluido cuando éstos son calculados a partir del EVL que cuando se calculan a partir del equilibrio líquido-líquido (ELL). Pese a ello, los métodos de contribución de grupos son, actualmente, el estándar en la industria química para describir soluciones no ideales, debido a que existe una gran base de datos disponible de los parámetros para mezclas que son de interés industrial.

Otras propuestas relacionadas con la Teoría Cuasiquímica son las que hacen uso de la teoría de red para describir la parte física del modelo. La teoría de red describe a un líquido como más próximo a un sólido que a un gas, por lo cual, en analogía con el arreglo molecular "cristalino" del estado sólido, los movimientos moleculares quedan limitados a vibraciones alrededor de una región específica en la matriz o red [20]. El ejemplo más representativo de este enfoque es la ecuación de estado PSL(Panayiotou-Sanchez-Lacombe) [35].

Como se mencionó anteriormente, existen muchas desventajas asociadas a estos modelos. Una ruta más promisoria para el entendimiento de las propiedades de los fluidos asociativos es la que tiene su base en las teorías mecano-estadísticas, como es el caso de la teoría de perturbación.

2.6.3 Teoría de Perturbación

La Teoría de Perturbación relaciona las propiedades de un fluido real con las propiedades de un fluido ideal "adecuado". Dicho de otra forma, se define un sistema de referencia idealizado lo más cercano posible al fluido real, del cual se conocen con exactitud sus propiedades. Así, al contar con una buena idealización, las "correcciones" a este sistema de referencia pueden tratarse como pequeñas *perturbaciones*.

La Teoría de Perturbación ha dado lugar a diversos modelos, de los cuales destaca debido a su exactitud en la descripción de diversos sistemas asociativos, la Teoría Estadística de Fluidos Asociados (Statistical Associating Fluid Theory, $SAFT$), propuesta originalmente por Chapman et al. [10].

2.6.3.1 Ecuaciones de estado tipo SAFT

Las ecuaciones tipo $SAFT$ emplean un fluido de referencia que incorpora los efectos del tamaño y forma molecular (largo de la cadena), así como los efectos de la asociación, por considerarse los dos efectos más importantes en las propiedades del fluido. Los efectos debidos a otras fuerzas intermoleculares (dispersión, inducción, etc.), usualmente menores, se incluyen a través de un término de perturbación. La Teoría de Perturbación de Wertheim [36] proporciona el método para describir las propiedades termodinámicas del fluido de referencia. En la propuesta de Wertheim, las moléculas son tratadas como especies diferentes, dependiendo del número de sitios asociativos, el cual es un parámetro de entrada característico de cada molécula.

En el marco de las ecuaciones tipo $SAFT$, la ecuación de un fluido asociativo es una expansión en términos de la energía de Helmholtz molar residual a^{res}, definida como:

$$a^{res}(T,\rho) = a(T,\rho) - a^{ideal}(T,\rho) \tag{2.17}$$

donde $a(T,\rho)$ es la energía de Helmholtz molar total y $a^{ideal}(T,\rho)$ es la energía de Helmholtz molar del gas ideal, a la misma temperatura (T) y densidad molar (ρ) que a^{res}.

La energía de Helmholtz residual, se expresa como la suma de tres contribuciones de diferentes fuerzas intermoleculares:

$$a^{res} = a^{seg} + a^{cad} + a^{asoc} \tag{2.18}$$

donde a^{seg} representa las contribuciones de las interacciones segmento-segmento. Estas contribuciones pueden ser de carácter repulsivo y dispersivo. Los segmentos pueden corresponder a átomos, grupos funcionales o moléculas completas como argón y metano. Por su parte, a^{cad} toma en cuenta las contribuciones causadas por el hecho de que los segmentos monoméricos pueden unirse, formar enlaces covalentes y conferirle a la molécula una forma y largo de cadena dado. Finalmente, a^{asoc} se refiere a la contribución al aumento de a^{res} debido a interacciones específicas, como son los puentes de hidrógeno. Por medio de la Teoría de Fluidos Asociados se obtiene una expresión para este término y para a^{cad}.

Una versión de las ecuaciones $SAFT$ bastante utilizada para el cálculo de propiedades termodinámicas es la propuesta por Huang y Radosz [11]. Esta versión emplea tres parámetros que representan la parte no específica de la ecuación: el número de segmentos por molécula, m, el volumen molar de segmento, v^{∞}, y la energía de segmento, u^0/k, característica de las interacciones no específicas segmento-segmento. Además de estos tres parámetros, se utilizan dos parámetros para representar la asociación: la energía de asociación, $\varepsilon^{A_iB_j}$, y el volumen disponible para la asociación, $\kappa^{A_iB_j}$. Esta ecuación requiere, en principio, un sólo parámetro de interacción binario.

Utilizando esta versión se han correlacionado con éxito los datos de equilibrio líquido-vapor de más de 100 fluidos reales, al mismo tiempo que se ha demostrado que esta ecuación es aplicable a moléculas de cadena corta y larga, poliméricas y asociativas en un rango amplio de densidades [22]. Sin embargo, el uso de las ecuaciones $SAFT$ para cálculos en ingeniería aún no es práctico, debido a que el tiempo computacional para su solución y cálculo de propiedades derivadas es alto.

2.6.3.2 Ecuación de estado CPA (Cubic Plus Association)

Para superar parte de la dificultad matemática de las ecuaciones $SAFT$, Kontogeorgis et al. [12], acoplaron la ecuación de estado SRK [5] al término asociativo de la ecuación $SAFT$ [10]. La ecuación de estado resultante es conocida como CPA (Cubic Plus Association), cuya forma es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} + \frac{RT}{v}\rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2}\right]\frac{\partial X^A}{\partial \rho} \tag{2.19}$$

donde los primeros dos términos del lado derecho de la ecuación (2.19) provienen de la ecuación SRK y el último término, que describe la asociación, proviene de la ecuación

$SAFT$. Así, cuando no existe asociación entre las moléculas que conforman un fluido, el último término de la ecuación (2.19) se hace cero y ésta se reduce a la ecuación SRK. La suma en esta ecuación cuantifica los sitios de asociación A y X^A es la fracción molar de las moléculas NO asociadas al sitio A. Esta ecuación utiliza cinco parámetros para caracterizar a los componentes puros. Tres de ellos provienen de la parte física del modelo: a_0, c_1 y b. Los otros dos parámetros provienen del término asociativo: ϵ^{AB}, la energía de asociación y β, el volumen de asociación. Los cinco parámetros se ajustan a partir de presiones de saturación (P^s) y densidades de líquido saturado (ρ^s).

La ecuación (2.19) es trascendental en volumen. Pese a ello, se obtienen normalmente tres raíces positivas (o una raíz para temperaturas mayores a T_c) al resolver la ecuación para el volumen, donde la más pequeña corresponde a la fase líquida y la mayor a la fase gaseosa. Para extender la ecuación a mezclas, es necesario usar reglas de mezclado y de combinación para la parte física y reglas de combinación para los parámetros asociativos.

2.6.4 Modelo de Asociación de Dos-Estados, TSAM (Two-State Association Model)

Empleando la mecánica estadística, se demostró en años recientes que es posible describir las propiedades de un fluido asociativo a partir del Modelo de Asociación de Dos-Estados, $TSAM$ (Two-State Association Model) [17]. Por medio de este modelo se obtuvo una función de partición residual debida a la asociación para un ensamble isotérmico isobárico (*NPT*), por medio de la cual se describió con éxito la contribución de la asociación para algunas propiedades termodinámicas de líquidos: capacidad calorífica a presión constante [17], presión de vapor [37], coeficiente de expansión térmica [38] y compresibilidad isotérmica [38].

Dado que en la propuesta original del modelo no existe dependencia con respecto a la presión, Medeiros y Tellez-Arredondo [1] retomaron el modelo TSAM para obtener una función de partición para un ensamble canónico (*NVT*). A través de esta modificación, fue posible obtener una expresión fundamental en términos de la energía de Helmholtz debida a la asociación, que finalmente condujo a la ecuación de estado Cúbica Dos Estados (Cubic Two State, CTS). La ecuación de estado CTS es empleada en el presente trabajo para describir el fenómeno de asociación, por lo que los detalles de su deducción se explicaran en el siguiente capítulo.

2.7 Reglas de mezclado y combinación

En la mayoría de los casos, no se cuenta con la información experimental necesaria para describir el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de mezclas en todo el intervalo de condiciones termodinámicas de interés. Por ello, es deseable describir el comportamiento de las mezclas con parámetros de mezclado calculados a partir de los parámetros de los componentes puros, por lo que se han realizado diversos esfuerzos para lograr este fin.

En una mezcla, cada componente posee una determinada concentración en cada fase. Es por esto que para utilizar una ecuación de estado en la descripción del comportamiento de fases de las mezclas, es necesario introducir una dependencia de la composición. Ninguna teoría reconocida indica la forma en que los parámetros de la ecuación de estado dependen de la composición [23]. Esto se debe a que nuestro conocimiento al respecto no es suficiente para dar métodos generales y confiables para predecir las propiedades de las mezclas utilizando únicamente las propiedades de los compuestos puros. Pese a esta limitante, se han propuesto diversos modelos para reglas de mezclado y combinación, empíricos y semiempíricos, que relacionan los parámetros de mezcla con los parámetros de las especies puras. En algunos casos, existen teorías que justifican cualitativamente el empleo de ciertas reglas de mezclado, como es el caso de las reglas de mezclado clásicas de van der Waals, y en otros se trata de mejoras empíricas.

2.7.1 Reglas de mezclado y combinación Clásicas de van der Waals

Quizás el modelo más empleado es el propuesto por van der Waals, denominado Teoría de un Fluido. Esta teoría establece que la ecuación de estado para la mezcla es la misma que para un fluido hipotético puro, cuyas constantes características (a y b) dependen de la composición. La teoría de un fluido asume también que la ecuación de estado puede generalizarse para ambas fases.

Considerando que el segundo coeficiente virial es una función cuadrática de la composición (ecuación 2.4), es posible establecer en el marco de la Teoría de un Fluido, que las reglas de mezclado para los parámetros de mezcla a y b deben cumplir esta condición, al menos en el límite de bajas densidades. Una justificación cualitativa de lo anterior, se da al interpretar al parámetro a como un término que refleja la fuerza de atracción entre dos moléculas, por lo que para la mezcla deben promediarse las interacciones entre todos los pares de moléculas, siendo a_{ij} una medida de la fuerza de atracción entre una molécula i y una molécula j. De manera similar, se considera a la constante b proporcional al tamaño de las moléculas. Las expresiones correspondientes son:

$$a = \sum_{i=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} x_i \, x_j \, a_{ij} \tag{2.20}$$

$$b = \sum_{i=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} x_i \, x_j \, b_{ij} \tag{2.21}$$

donde las sumas consideran todas las especies químicas presentes, m. Para expresar los coeficientes cruzados a_{ij} y b_{ij} a partir de los correspondientes parámetros de los compuestos puros, normalmente se emplean las siguientes reglas de combinación [9]:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right) \tag{2.22}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}\left(b_i + b_j\right) \tag{2.23}$$

La expresión de la ecuación (2.23) corresponde a la regla del promedio aritmético. En la ecuación (2.22), el primer término del lado derecho se conoce como la regla del promedio geométrico. Aunque su origen es empírico, ésta es válida para ciertas condiciones (fuerzas dispersivas únicamente).

El segundo término del lado derecho de la ecuación (2.22) corresponde al parámetro de interacción binaria k_{ij}, el cual es obtenido a partir de datos experimentales y es, en principio, independiente de la temperatura, presión y composición. Generalmente se le considera un factor de corrección empírico para la regla del promedio geométrico, y se introduce con el fin de mejorar los cálculos de equilibrio líquido-vapor. Sin embargo, en años recientes Haslam et al. [39] obtuvieron mediante modelos estadísticos una expresión para el parámetro de interacción binaria de la ecuación de estado $SAFT$, confiriéndole una interpretación física a dicho parámetro. Estos autores mostraron que el parámetro de interacción binaria es una medida de la asimetría entre un par de moléculas, principalmente debida a diferencias energéticas (interacciones atractivas) y de tamaños moleculares. De esta manera, por ejemplo, se explica el aumento del valor de k_{ij} cuando aumenta la asimetría de tamaños moleculares en un sistema binario.

Las reglas de van der Waals proporcionan buenos resultados cuando se utilizan con sustancias no polares, sin embargo, cuando se emplean con las ecuaciones de estado cúbicas tradicionales, fallan al describir mezclas con sustancias polares y con las que forman puentes de hidrógeno.

2.7.2 Reglas de composición no cuadráticas para el modelo de un fluido

Un enfoque empírico para superar las limitantes de la teoría de un fluido aplicada a las ecuaciones de estado cúbicas, consiste en agregar una dependencia adicional de la composición y parámetros a la regla de combinación del término a de la regla de mezclado de van der Waals, dejando generalmente sin modificaciones a la regla de combinación del parámetro b. Ejemplos de este enfoque pueden encontrarse en las referencias [9], [26] y [40].

Pese a que estos modelos producen buenas representaciones del equilibrio líquido-vapor de muchos sistemas con sustancias polares, existen muchas dificultades asociadas a su empleo. Por ejemplo, como consecuencia de la dependencia adicional de la composición para a, ninguna de estas reglas de combinación satisface la condición del segundo coeficiente virial de una dependencia cuadrática de la composición.

2.7.3 Reglas de mezclado que combinan una ecuación de estado con un modelo de solución

Otra ruta empleada para derivar reglas de mezclado, consiste en combinar una ecuación de estado cúbica con un modelo de solución; es decir, un modelo para la energía de Gibbs ó para la energía de Helmholtz de exceso. Ejemplos de modelos de solución son: van Laar [20], Wilson [41], $NRTL$ [31], $UNIQUAC$ [32] y$UNIFAC$ [33].

La primera propuesta en este sentido fue hecha por Huron y Vidal [7]. Ellos igualaron la energía de Gibbs de exceso calculada a partir de una ecuación de estado a presión infinita (donde $V \rightarrow b$) a la energía de Gibbs de exceso calculada a partir de un modelo de solución. De esta manera calcularon a y b en términos de la composición. Dado que esta primera propuesta no cumple con la condición del segundo coeficiente virial y genera malas predicciones a presiones bajas, surgieron mejoras a este modelo. Ejemplos de ello son las propuestas de Wong-Sandler [8], Orbey-Sandler [9], Michelsen [42], Dahl-Michelsen [43], entre otros. La desventaja de estos modelos es que requieren de por lo menos tres parámetros de ajuste.

2.7.4 Reglas de combinación para la ecuación de estado CPA

Para calcular los parámetros no específicos de mezclas con la ecuación de estado CPA, se aplican las reglas de mezclado clásicas de van der Waals, ecuaciones (2.16) y (2.17). Para calcular los parámetros asociativos, energía de asociación $\epsilon^{A_iB_j}$ y volumen de asociación $\beta^{A_iB_j}$, se utilizan dos reglas de combinación denominadas CR-1 y ECR [12]. Para la regla

de combinación CR-1 las expresiones de los parámetros cruzados de energía y volumen de asociación son respectivamente:

$$\epsilon^{A_iB_j} = \frac{\epsilon^{A_iB_i} + \epsilon^{A_jB_j}}{2} \tag{2.24}$$

$$\beta^{A_iB_j} = \sqrt{\beta^{A_iB_i}\beta^{A_jB_j}} \tag{2.25}$$

Para la regla de combinación ECR las expresiones son:

$$\epsilon^{A_iB_j} = \frac{\epsilon^{A_iB_i} + \epsilon^{A_jB_j}}{2} \tag{2.26}$$

$$\beta^{A_iB_j} = \sqrt{\beta^{A_iB_i}\beta^{A_jB_j}}\sqrt{\frac{b_ib_j}{b_{ij}}} \tag{2.27}$$

En las ecuaciones (2.24-2.27), *A* y *B* representan los sitios de asociación de las moléculas *i* o *j* según sea el caso. Como puede apreciarse, las ecuaciones para CR-1 y ECR son muy parecidas y difieren únicamente por el parámetro *b* presente en la ecuación 2.27.

Para el caso particular del modelo empleado en el presente trabajo, la ecuación Cúbica Dos Estados (CTS), es importante contar con las reglas de mezclado y de combinación que proporcionen una solución sencilla en el cálculo del equilibrio líquido-vapor de fluidos asociativos.

3. ECUACIÓN CÚBICA DOS ESTADOS (Cubic Two-State, CTS)

3.1 Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, TSAM)

El Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, $TSAM$), establece que "*En términos microscópicos, la asociación puede modelarse considerando que las moléculas individuales en el líquido se encuentran en estados diferentes, dependiendo si forman parte o no de un agregado molecular*" [17]. En otras palabras, se asume que cada molécula en el líquido tiene acceso a dos estados energéticos que corresponden al estado asociado o al estado disociado (monomérico).

El Modelo de Asociación de Dos Estados ($TSAM$), se empleó para describir la contribución de asociación de algunas propiedades termodinámicas, obteniéndose una buena concordancia con datos experimentales reportados [17], [37] y [38]. Tomando en cuenta lo anterior, es coherente proponer que el modelo $TSAM$ puede describir el efecto de la asociación en las propiedades de los líquidos. Bajo esta premisa, Medeiros y Tellez-Arredondo [1] modificaron el modelo $TSAM$ original (colectivo *NPT*) bajo las mismas hipótesis pero en el colectivo canónico, *NVT*. La expresión resultante para la presión de asociación se acopló a una ecuación de estado que representa la contribución no específica a la presión total del sistema; en este caso la ecuación SRK [5]. La relación resultante se nombró ecuación de estado Cúbica-Dos-Estados (Cubic-Two-State, CTS).

3.2 Modelo de Asociación de Dos Estados Canónico, TSAM-NVT

El desarrollo original del modelo puede ser consultado en la referencia [1]. Aquí, se mostrarán los aspectos relevantes para el entendimiento del presente trabajo.

La energía de Helmholtz A tiene como variables naturales la temperatura, el volumen y la composición, $A(T, V, \mathbf{N})$, tal como el colectivo canónico NVT. La ecuación de conexión entre la termodinámica estadística con la termodinámica clásica $A(T, V, \mathbf{N}) = -k_B T ln Q(T, V, \mathbf{N})$, permite la obtención inmediata para la energía de Helmholtz a partir de la función de partición canónica, $Q(T, V, \mathbf{N})$. En la presente formulación, el modelo $TSAM$ se emplea para desarrollar una expresión para la función de partición canónica de asociación y, en consecuencia, de la energía libre de Helmholtz de asociación A^{as}.

Suponiendo que la energía de Helmholtz de un fluido autoasociativo puede expresarse como la suma de tres contribuciones, gas ideal $\left(A^{id}\right)$, no específica (A^{ns}) y de asociación (A^{as}) :

$$A(N,V,T) = A^{id} + A^{ns} + A^{as} \tag{3.1}$$

Para aislar la contribución de asociación A^{as}, se asume la existencia de un fluido hipotético en donde la contribución debida a las fuerzas atractivas y repulsivas de tipo dispersivo A^{ns} son despreciables (a bajas densidades), siendo sólo significativas las contribuciones del gas ideal A^{id} y de asociación A^{as}. En este fluido hipotético, las moléculas solamente pueden interaccionar debido a las fuerzas asociativas. De esta forma, es posible expresar la energía total del sistema como la suma de las energías de las partículas individuales,y a su vez escribir la energía de una molécula como la suma de diferentes contribuciones energéticas. Así, el cálculo de la función de partición del sistema se reduce al cálculo de las funciones de partición moleculares de los diferentes tipos de partículas que lo componen. Para este "gas ideal asociado", la aproximación del campo medio puede escribirse de la forma:

$$Q(N,V,T) = \prod_i \frac{(q_i)^{N_i}}{N_i!} \tag{3.2}$$

donde Q es la función de partición canónica *NVT* total para un fluido de gas ideal asociado, q_i es la función de partición molecular canónica *NVT* de una partícula *i* de un fluido de gas ideal asociado y N_i es el número de partículas del tipo *i*.

Sin embargo, el objetivo de este desarrollo no es obtener la función de partición canónica *NVT* total, sino la función de partición canónica *NVT* debida a la asociación Q^{as}, a partir de la función de partición molecular canónica de una partícula *i*, q_i^{as}. Se sabe que la función de partición molecular canónica de una partícula *i* se expresa, de manera general, como:

$$q_i = \sum_r e^{-\beta(\varepsilon_i)_r} \tag{3.3}$$

donde la suma es por cada microestado r accesible a la partícula i, y $(\varepsilon_i)_r$ es la energía de la partícula i cuando ésta se encuentra en el microestado r. En la ecuación (3.3), $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. La energía $(\varepsilon_i)_r$ es la suma de diferentes contribuciones energéticas, tales como las contribuciones de las energías traslacional, rotacional, vibracional, conformacional, etc.

Al aplicar el modelo $TSAM$ al colectivo canónico del fluido hipotético en cuestión, una molécula i de este fluido obedecerá a la ley del gas ideal más la condición de dos estados. Debido a lo anterior, la molécula i puede residir en uno de dos estados energéticos: un estado no asociado con una energía potencial intermolecular nula y en un estado asociado

con una molécula del tipo j, y una energía de asociación E_{ij}. Si el número total de microestados accesibles a una molécula se divide en los que resultan en un estado de asociación y en los que resultan en estado monomérico, y se representan dichas cantidades con ω_{ij} y ω_i, respectivamente, entonces la función de partición de una molécula i puede expresarse como:

$$q_i = \omega_i + \sum_j \omega_{ij}\, e^{-\beta E_{ij}} \tag{3.4}$$

Sea W_i el número total de microestados accesibles a una partícula i:

$$W_i = \omega_i + \sum_j \omega_{ij} \tag{3.5}$$

Puesto que en un *espacio de fases molecular* están representados todos los posibles microestados de una partícula, la cantidad W_i es análoga al "volumen" del espacio de fases para una partícula i. Partiendo de esta definición, la ecuación 3.4 puede reescribirse como:

$$q_i = W_i \left[1 + \sum_j \frac{\omega_{ij}}{W_i} \left(e^{-\beta E_{ij}} - 1 \right) \right] \tag{3.6}$$

Es importante aclarar que la aproximación hecha por la ecuación (3.5) no es del todo verdadera. Esto se debe a que cuando una molécula del fluido hipotético se asocia, algunos grados de libertad (como los conformacionales y rotacionales) quedan impedidos, lo que ocasiona que la molécula no tenga acceso a todos los microestados posibles si ésta se mantuviera disociada. Así, los "grados de libertad" conformacionales y rotacionales dejarán de serlo, ya que dependerán del estado (asociado o no) de las moléculas en cuestión. Debido a lo anterior, W_i no representa exactamente el número *total* de microestados accesibles a una partícula i del fluido hipotético. Por ello, la aproximación se hace omitiendo los impedimentos rotacionales y conformacionales ocasionados por la asociación.

Ahora bien, si se asume que el número de microestados no asociados, ω_i, es mucho mayor que el número de microestados asociados ω_{ij}, i.e., $\omega_i \gg \sum_j \omega_{ij}$, entonces se puede aproximar W_i como el volumen de espacio de fases molecular de una partícula i en un estado de gas ideal, $W_i \approx \omega_i$. En el marco de la mecánica estadística clásica, el concepto de espacio de fases proporciona un análogo de la función de partición clásica, por lo que es

posible escribir $W_i \approx \omega_i = q_i^{id}$. A partir de esta relación, q_i puede expresarse como un producto de dos contribuciones independientes:

$$q_i = q_i^{id} q_i^{as} \tag{3.7}$$

donde:

$$q_i^{as} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{ij}}{W_i}\left(e^{-\beta E_{ij}} - 1\right) \tag{3.8}$$

Al ser independientes las dos contribuciones de la ecuación (3.7), cada una de ellas puede expresarse como un producto de otras funciones de partición, correspondientes a diferentes tipos de energía, como se explica para la ecuación (3.3). Es común separar la función de partición debida a la energía traslacional del resto de las contribuciones, ya que la primera depende del volumen y no así el resto. Por ello, los grados de libertad que no dependen del volumen, son conocidos como grados de libertad internos.

En un espacio de fases cada grado de libertad equivale a una coordenada en ese espacio multidimensional. De esta manera, al integrar sobre el vector de los grados de libertad que posicionan a la molécula i en el espacio, es posible estimar la dependencia de W_i con respecto al volumen V, $W_i(V)$. Así, para una partícula i de gas ideal en el límite clásico, i.e., considerando un espacio de fases continuo se tiene:

$$W_i = \int_{todo\ el\ espacio} d\boldsymbol{r_i} d\boldsymbol{\Omega_i} = c_i V \tag{3.9}$$

donde $\boldsymbol{r_i}$ el vector de posición en el espacio de la partícula i y $\boldsymbol{\Omega_i}$ es el vector de grados de libertad internos de la partícula i. V es el volumen total que ocupa una partícula del fluido asociado y resulta de la integración sobre las coordenadas espaciales. Por su parte, c_i es una constante relacionada con la integral sobre los grados de libertad internos de la partícula i. De manera análoga, ω_{ij} puede escribirse de la forma:

$$\omega_{ij} = \int_{\substack{asociaci\ ón \\ alrededor\ \ de\ j}} d\boldsymbol{r_i} d\boldsymbol{\Omega_i} = c_{ij} V_{ij} \tag{3.10}$$

donde $\boldsymbol{r_i}$ y $\boldsymbol{\Omega_i}$ tienen el mismo significado que en la ecuación (3.9), c_{ij} es una constante relacionada con la integral sobre los grados de libertad internos de la partícula i asociada

con la partícula j y V_{ij} es el volumen característico de la interacción de la partícula i con la partícula j, proporcional al número de sitios de asociación de la partícula i.

Teniendo estas dos relaciones, entonces es posible escribir:

$$\frac{\omega_{ij}}{W_i} = \frac{c_{ij} V_{ij}}{c_i V} = \frac{N_j v_{ij}}{V} \tag{3.11}$$

donde N_j es el número de partículas j y es proporcional al volumen de interacción del par i-j, V_{ij}. El parámetro v_{ij} es el *volumen de asociación característico* del par i-j y posee dos contribuciones implícitas: (a) la relación c_{ij}/c_i, que cuantifica la fracción del total de orientaciones y conformaciones internas posibles que son compatibles con la asociación. Así, entre mayor es esta relación, mayores serán las orientaciones y conformaciones compatibles con la asociación; (b) cuantifica el volumen alrededor del sitio de asociación j en el que se asociará la partícula i siempre que ésta tenga la orientación correcta. En otras palabras, este parámetro cuantifica la capacidad de una molécula i de asociarse con otra molécula j. Entre mayor es el valor de v_{ij}, mayor es el número de número de microestados (posiciones, orientaciones y conformaciones) compatibles con la asociación.

Sustituyendo la relación (3.11) en la ecuación (3.8) se obtiene:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V}\sum_j N_j v_{ij} \left(e^{-\beta E_{ij}} - 1\right) \tag{3.12}$$

La ecuación 3.12 representa la función de partición de una partícula i capaz de asociarse con una partícula j y ahora es función de las variables $\mathbf{N}$,V y T. Ahora es posible escribir la función de partición canónica *NVT* total para un fluido de gas asociado como:

$$Q^{as}(\mathbf{N}, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} = \prod_i \left[1 + \frac{1}{V}\sum_j N_j v_{ij} \left(e^{-\beta E_{ij}} - 1\right)\right]^{N_i} \tag{3.13}$$

Puesto que $A(\mathbf{N}, V, T) = -k_B T lnQ(\mathbf{N}, V, T)$, se obtiene:

$$\frac{A^{as}(\mathbf{N}, V, T)}{k_B T} = -lnQ^{as}(\mathbf{N}, V, T) \tag{3.14}$$

$$\frac{A^{as}(\mathbf{N}, V, T)}{k_B T} = -\sum_i N_i ln\left[1 + \frac{1}{V}\sum_j N_j v_{ij} f_{ij}(T)\right] \tag{3.15}$$

donde $f_{ij}(T) = e^{-\beta E_{ij}} - 1$. Como se muestra en la ecuación (3.13), el modelo posee dos parámetros que caracterizan la asociación de una partícula i con una partícula j (donde $i \neq j$, $ij = ji$): la energía de asociación E_{ij} y el volumen de asociación característico v_{ij}. Puesto que $k_B = R/N_a$, donde R es la constante de los gases y N_a es el número de Avogadro, se puede escribir $f_{ij}(T) = e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} - 1$ siendo ahora E_{ij} la energía de asociación característica del par i-j en base molar.

Expresando la ecuación (3.14) en términos de la energía de Helmholtz molar se obtiene:

$$\frac{a^{as}(\mathbf{x}, v, T)}{k_B T} = -\sum_i x_i ln\left[1 + \frac{1}{v}\sum_j x_j v_{ij}\ f_{ij}(T)\right] \tag{3.16}$$

Donde v_{ij} es el volumen de asociación característico de la interacción i-j por mol, x_i, x_j son las fracciones molares del compuesto i y j, respectivamente, presentes en la mezcla y v es el volumen molar de la mezcla.

Ahora se tiene una expresión para la ecuación fundamental de la energía de Helmholtz de asociación a partir de la cual es posible obtener cualquier propiedad termodinámica de interés utilizando las relaciones termodinámicas adecuadas. Entre estas relaciones se sabe que $P = -\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_{T,x}$, de la cual se obtiene una expresión para la contribución de la asociación a la presión total del sistema en base molar:

$$P^{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT\sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij}\ f_{ij}(T)}{v\left[v + \sum_j x_j v_{ij}\ f_{ij}(T)\right]} \tag{3.17}$$

En la ecuación (3.17) aparecen los dos parámetros del modelo que caracterizan la asociación de una partícula i con una partícula j, llamada de ahora en adelante asociación cruzada: el volumen de asociación por mol, v_{ij}, y la energía de asociación por mol, E_{ij}.

En el caso de un componente puro con capacidad de autoasociarse, la ecuación (3.17) se reduce a la expresión:

$$P^{as}(v, T) = -RT\frac{v_{ii} f_{ii}(T)}{v[v + v_{ii} f_{ii}(T)]} \tag{3.18}$$

De igual forma, la ecuación (3.17) contempla la descripción de una mezcla donde pueden ocurrir autoasociaciones y asociaciones cruzadas. Para el primer caso, el compuesto que es capaz de autoasociarse posee una energía de autoasociación E_{ii} y un volumen de autoasociación v_{ii}. Para los compuestos que no tienen la capacidad de autoasociarse ni de formar asociaciones cruzadas (inertes), ambos parámetros de asociación valen cero. Un ejemplo de este tipo de mezclas es una mezcla hidrocarburo-alcohol. En la referencia [1] se describen algunas mezclas de este tipo. Para el segundo caso, los parámetros de autoasociación son diferentes de cero.

3.3 Interpretación física del modelo

Cuando se presenta el fenómeno de asociación, las moléculas forman agregados moleculares, lo que impide el movimiento libre de las moléculas que forman parte del agregado. Al haber menos moléculas libres habrán menos colisiones, y el efecto neto será la disminución de la presión total del sistema. Es por ello que la contribución de asociación a la presión total del sistema, ecuación (3.17), posee el signo negativo.

Un análisis con mayor detenimiento de los parámetros asociativos resultantes del modelo $TSAM\text{-}NVT$ les confiere a cada uno un sentido físico preciso: la energía de asociación de una molécula i con una molécula j, E_{ij}, cuantifica la intensidad de asociación del par $i\text{-}j$, por lo que se espera que entre mayor sea la energía intermolecular de asociación, mayor será su valor. Una posible interpretación del signo negativo para la energía de asociación puede hacerse si se considera a E_{ij} como la energía que se desprendería debido a la formación del puente de hidrógeno. Por otro lado, el volumen de asociación del par $i\text{-}j$, v_{ij}, considera que tan factible es la asociación para el par $i\text{-}j$. La facilidad con que dos moléculas se asocien, dependerá de la distancia a la que se encuentren (posición), de su orientación, así como de su conformación interna. El valor de v_{ij} será siempre positivo y entre más grande sea, mayor será la posibilidad de asociación.

3.4 Ecuación Cúbica Dos Estados (Cubic Two-State, CTS)

La ecuación de estado Cúbica Dos Estados (CTS), es la suma de dos contribuciones: la contribución debida a las fuerzas no específicas, del tipo atractivo y repulsivo, y la contribución debida a la asociación. Esta última fue obtenida en la sección 3.2 y viene dada por la ecuación (3.17) para el caso de mezclas, y por la ecuación (3.18) para el caso de un componente puro. Para expresar la contribución no específica se escogió la ecuación de SRK, ecuación (2.11), debido a que este modelo representa adecuadamente los sistemas donde las fuerzas dominantes son las dispersivas. Para un compuesto puro autoasociativo,

la ecuación de estado Cúbica Dos Estados, CTS, en términos de la presión P del sistema tiene la siguiente forma:

$$P(v,T) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v-b)} + P_{as}(v,T) \tag{3.19}$$

donde

$$P_{as}(v,T) = -RT\frac{v_{ii}f_{ii}(T)}{v[v+v_{ii}f_{ii}(T)]} \tag{3.20}$$

$$f_{ii}(T) = (e^{-E_{ii}}/RT) - 1 \tag{3.21}$$

siendo R la constante de los gases y v el volumen molar.

Para describir a un componente autoasociativo, la ecuación de estado CTS emplea cinco parámetros. Tres de ellos provienen de la parte física del modelo: a_0, b y c_1, y dos son resultado de la contribución de asociación. Estos últimos se presentaron en la sección 3.2 y son conocidos como volumen característico y energía de asociación, v_{ii} y E_{ii}, respectivamente. Todos estos parámetros son ajustables y en el siguiente apartado se explicará la manera en la que se determinan.

Los parámetros ajustables a_0 y c_1 están relacionados con el parámetro dispersivo $a(T)$ mediante la función propuesta por Soave [5]:

$$a(T) = a_0\left[1 + c_1\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2 \tag{3.22}$$

Para una mezcla donde existen una o más sustancias capaces de formar asociaciones, la expresión para la ecuación CTS es:

$$P(x,v,T) = \frac{RT}{v-b(x)} - \frac{a(x,T)}{v[v-b(x)]} - RT\sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij}\, f_{ij}(T)}{v\left[v + \sum_j x_j v_{ij}\, f_{ij}(T)\right]} \tag{3.23}$$

Si no existe ningún componente con capacidad de asociarse, la presión de asociación P_{as} es cero y tanto la ecuación (3.19) como la ecuación (3.23) se reducen a la ecuación SRK [5]. En la ecuación (3.23) los parámetros para los componentes puros $a(T)$ y b se calculan de la misma manera que para la ecuación (3.19). Para calcular los parámetros de mezcla $a(\mathbf{x},T)$ y $b(\mathbf{x})$ se emplean las reglas de mezclado de un fluido de van der Waals, ecuaciones (2.20)

y (2.21), puesto que éstas producen buenos resultados al utilizarlas con la CTS [1,2]. En la sección 3.10 se describirán las propuestas de reglas de combinación para calcular v_{ij} y E_{ij}.

La ecuación de estado CTS es similar a la ecuación Cúbica Más Asociación (Cubic Plus Association, CPA), presentada por Kontogeorgis et al. [12], diferenciándose por el término de asociación que emplean. Mientras que la ecuación CTS utiliza el modelo de Dos Estados para describir la contribución de asociación, la ecuación CPA utiliza el término asociativo de Wertheim [36]. Sin embargo, la complejidad matemática de la ecuación CTS es menor con respecto a la ecuación CPA, ya que esta última es trascendental en volumen, mientras que la ecuación de estado CTS puede reducirse a una forma polinomial y resolverse con un método numérico robusto.

3.5 Cálculo de los parámetros de un compuesto puro

Para describir a un compuesto puro autoasociativo, la ecuación de estado CTS utiliza cinco parámetros: a_0, b, c_1, v_{ii} y E_{ii}. En el caso de los alcoholes lineales es posible reducir el ajuste a cuatro parámetros al establecer para todos ellos una energía de asociación $E_{ii} = -21616\ J/mol\ \left(E_{ij}/R = -2600\ K\right)$ lo cual concuerda con los valores reportados en la literatura, ya sea calculados utilizando la ecuación $SAFT$ [11], CPA [12], o con el modelo de Asociación de Dos Estados original [17, 37-38]. Cuando una sustancia sea capaz formar asociaciones cruzadas pero incapaz de autoasociarse, los parámetros asociativos valen cero y solamente se ajustan tres parámetros.

Los parámetros de un compuesto puro se calculan a partir del ajuste de datos experimentales de presión de saturación P^s y densidades molares del líquido saturado ρ^s, reportados en las bases de datos CDATA [44] y DIPPR [45], mediante la minimización de la siguiente función objetivo:

$$F_{obj}\left(a_0, b, c_1, v_{as}, E_{as}\right) = \sum\left(\frac{P^s_{CTS} - P^s_{exp}}{P^s_{exp}}\right)^2 + \sum\left(\frac{\rho^s_{CTS} - \rho^s_{exp}}{\rho^s_{exp}}\right)^2 \tag{3.24}$$

Esta función objetivo es utilizada ampliamente para ajustar los parámetros de las ecuaciones de estado, la minimización de la función objetivo se lleva a cabo a través del método Simplex “Cuesta Abajo” [46].

3.6 Representación geométrica de la ecuación de estado CTS

La ecuación CTS es polinomial con respecto al volumen. El grado del polinomio es igual a $m = N_{as} + 3$, donde N_{as} es el número de compuestos asociativos. Una característica importante de la ecuación CTS es que, sin importar el grado del polinomio (número de componentes asociativos), ésta posee una o tres raíces en la región físicamente aceptable [2, 18]. En la referencia [18] se demostró el comportamiento "cuasi-cúbico" de la ecuación de estado CTS, es decir, que en la región de presiones positivas y volúmenes molares mayores que el co-volumen, b, la ecuación CTS siempre tendrá una o tres raíces, con el mismo significado físico que las ecuaciones de estado cúbicas del tipo van der Waals.

En la Figura 3.1 se muestra en forma esquemática una isoterma típica de la ecuación CTS a una temperatura subcrítica con todas sus raíces posibles. En dicha figura, **w** representa un vector que contiene los valores del volumen molar (ordenados de manera ascendente), para los cuáles la ecuación de estado CTS muestra divergencia.

Las características más relevantes para los diferentes intervalos se enlistan a continuación:

a) Los valores de las primeras $m - 2$ posiciones del vector **w** son negativos. Las asíntotas correspondientes se muestran en la Figura 3.1.
b) Para volúmenes menores que w_1, la ecuación CTS da presiones negativas. Por lo tanto, en el intervalo $(-\infty, w_1)$ la ecuación no tiene ninguna solución real para presiones positivas.
c) En los intervalos (w_{Nas}, w_{Nas+1}) la ecuación CTS debe tener un número real impar de raíces, puesto que $\lim_{v \to w_{Nas}} P = +\infty$ y $\lim_{v \to w_{Nas+1}} P = -\infty$. Existen *m-3* de estos intervalos.
d) En el intervalo $(w_{m-2}, 0)$ debe existir un número par de soluciones puesto que $\lim_{v \to w_{m-2}} P = +\infty$ y $\lim_{v \to 0} P = +\infty$.
e) En $(0, b)$ la ecuación CTS siempre produce presiones negativas.

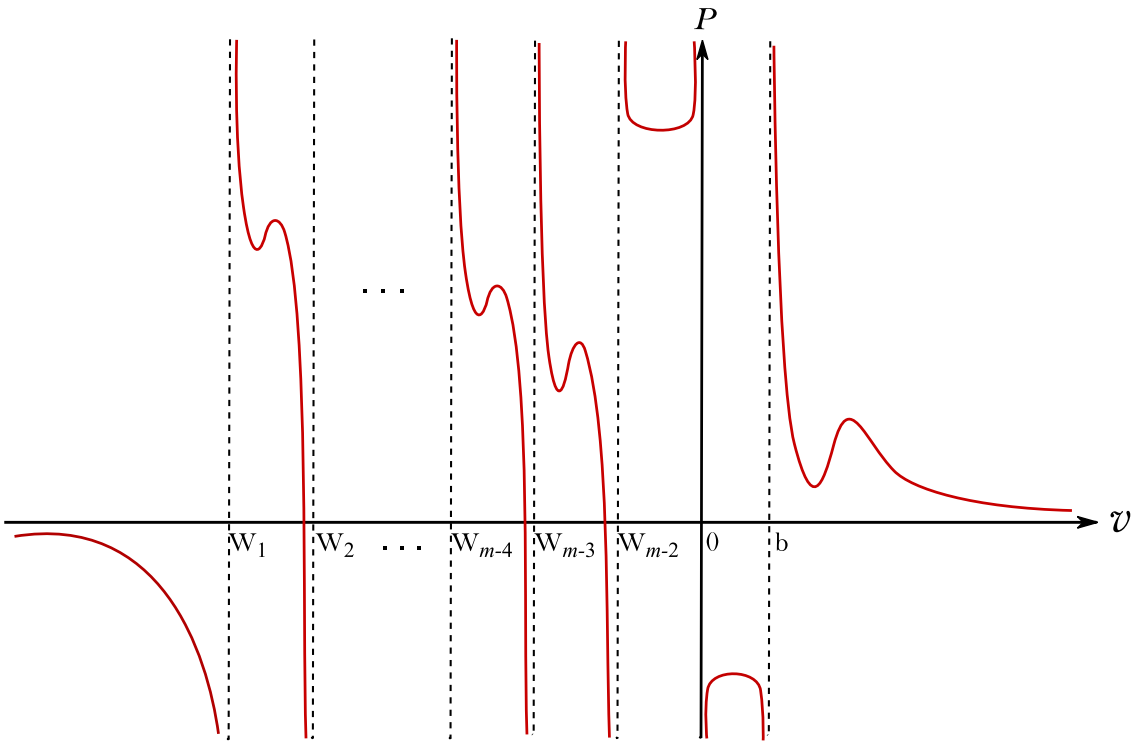


Figura 3.1 Representación de la ecuación de estado CTS. En la figura, el grado del polinomio es $m = N_{as} + 3$, donde N_{as} es el número de compuestos asociativos, y w es un vector que contiene los valores del volumen molar para los cuales la ecuación CTS muestra divergencias.

3.7 Expresión polinomial para un compuesto puro

La ecuación de estado CTS para un compuesto puro autoasociativo, es de cuarto grado con respecto al volumen. Para facilitar los cálculos, es común representar a las ecuaciones de estado como polinomios del factor de compresibilidad, $Z = Pv/RT$. De esta manera, la ecuación (3.19) puede reescribirse de la forma:

$$Z^4 + (C-1)Z^3 + [A - B(B+1)]Z^2 + \{C[A - B(B+1)] - AB\}Z - BC(A+B) = 0 \tag{3.25}$$

donde

$$A = \frac{Pa(T)}{(RT)^2} \tag{3.26a}$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \tag{3.26b}$$

$$C = \frac{P(v_{ii} f_{ii})}{RT} \tag{3.26c}$$

3.8 Expresión polinomial para mezclas

Al igual que para un compuesto puro, es posible expresar la ecuación CTS para mezclas que forman asociaciones cruzadas, ecuación (3.23), como un polinomio del factor de compresibilidad Z. Cada asociación eleva en uno el grado del polinomio. A continuación se presenta la expresión para una mezcla binaria donde las dos sustancias son capaces de asociarse. El polinomio resultante es de quinto grado y tiene la siguiente forma:

$$Z^5 + (C_1 + C_2 - 1)Z^4 + [A_m - B_m(B_m + 1) + C_1C_2 + C_1(x_1 - 1) + C_2(x_2 - 1)]Z^3 + \{(C_1 + C_2)[A_m - B_m(B_m + 1)] - A_mB_m\}Z^2 + \{(C_1C_2)[A_m - B_m(B_m + 1)] - B_m^2(x_1C_1 + x_2C_2) - A_mB_m(C_1 + C_2)\}Z + C_1C_2[-B_m(A_m + B_m)] = 0 \tag{3.27}$$

donde

$$A_m = \frac{Pa_m(x,T)}{(RT)^2} \tag{3.28a}$$

$$B_m = \frac{Pb_m(x)}{RT} \tag{3.28b}$$

$$C_i = P\frac{\sum_{k=1}^{N} x_k v_{ik} fik}{RT} \qquad i = 1,2..,N \tag{3.28c}$$

Este procedimiento puede extenderse para cualquier mezcla multicomponente, pero puesto que en el presente trabajo se estudiará el desempeño de la CTS con mezclas binarias que presentan asociaciones cruzadas, el interés se centrará en la ecuación (3.27).

3.9 Parámetro de interacción binaria

El parámetro de interacción binaria k_{ij} de la ecuación CTS, ecuación (2.22), se calculará a través de un ajuste de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria en cuestión, minimizando la función objetivo:

$$F_{obj}\left(k_{ij}\right) = \sum_m \sum_k \left[\frac{P_k^{exp}(T_m) - P_k^{cal}(T_m)}{P_k^{exp}(T_m)}\right]^2 + \sum_m \sum_k \left[y_k^{exp}(T_m) - y_k^{cal}(T_m)\right]^2 \tag{3.29}$$

donde la suma en m indica el número de conjuntos de datos experimentales (isotermas) y la suma en k indica el número de datos experimentales para cada isoterma. P_k y y_k son respectivamente, la presión de burbuja y la composición de vapor a la temperatura T_m. Cuando el superíndice es "cal" significa que dicha variable se calculará con la ecuación CTS, mientras que "exp" indica que se trata de un dato experimental. El cálculo de las desviaciones en presión y composición de burbuja se realizará, respectivamente, por medio de las siguientes relaciones:

$$\%ADD_P = \frac{1}{N}\sum_m \sum_k \left| 100 \cdot \frac{P_k^{exp}(T_m) - P_k^{cal}(T_m)}{P_k^{exp}(T_m)} \right| \tag{3.30}$$

$$\%\Delta y_P = \frac{1}{N}\sum_m \sum_k \left| 100 \cdot \frac{y_k^{exp}(T_m) - y_k^{cal}(T_m)}{y_k^{exp}(T_m)} \right| \tag{3.31}$$

Donde N representa el número de datos experimentales totales. El resto de las variables fueron definidas para la ecuación (3.29). Siempre que los datos experimentales isotérmicos estén disponibles, se preferirán para calcular el parámetro de ajuste y solamente cuando éstos no estén reportados en la referencia [47], se utilizarán datos isobáricos y con ellos se calcularán las temperaturas y composiciones de burbuja. Con ello se busca predecir datos experimentales que no sean provistos para el ajuste. Para este caso, las relaciones a emplear serán respectivamente:

$$F_{obj}\left(k_{ij}\right) = \sum_m \sum_k \left[\frac{T_k^{exp}(P_m) - T_k^{cal}(P_m)}{T_k^{exp}(P_m)}\right]^2 + \sum_m \sum_k \left[y_k^{exp}(P_m) - y_k^{cal}(P_m)\right]^2 \tag{3.32}$$

$$\%ADD_T = \frac{1}{N}\sum_m \sum_k \left| 100 \cdot \frac{T_k^{exp}(P_m) - T_k^{cal}(P_m)}{T_k^{exp}(P_m)} \right| \tag{3.33}$$

$$\%\Delta y_T = \frac{1}{N}\sum_m \sum_k \left| 100 \cdot \frac{y_k^{exp}(P_m) - y_k^{cal}(P_m)}{y_k^{exp}(P_m)} \right| \tag{3.34}$$

3.10 Reglas de combinación para los parámetros asociativos

Para obtener los parámetros de asociación cruzados, existe el antecedente de las reglas de combinación que se utilizan con la ecuación de estado CPA: CR-1, ecuaciones (2.24-2.25), y ECR, ecuaciones (2.26-2.27). En ambas reglas de combinación el parámetro $\epsilon^{A_iB_j}$ se calcula mediante un promedio aritmético de las energías de asociación del par de compuestos puros que interactúan, mientras que para determinar el parámetro $\beta^{A_iB_j}$ se calcula en ambas el promedio geométrico de los volúmenes de asociación de los compuestos puros correspondientes (recordando que la diferencia entre ambas radica en que en la regla ECR aparece el covolumen, b).

Debido a la similitud que existe entre ambas ecuaciones, a primera instancia podría proponerse utilizar estas reglas de combinación con la ecuación CTS. Sin embargo, existen sustancias (como algunos de los compuestos aquí utilizados) que, debido a su arreglo molecular, no son capaces de autoasociarse pero sí de formar asociaciones cruzadas. Para estas sustancias, los parámetros asociativos valen cero, i.e., $E_{ii} = v_{ii} = 0$. Por ello, tanto la regla CR-1 como la regla ECR carecerían de sentido si se les emplease para calcular los parámetros de asociación cruzados de estos compuestos. Tampoco sería deseable utilizar diferentes reglas de combinación para una misma familia de compuestos.

En un trabajo anterior [2], se demostró que al aplicar las reglas de mezclado del promedio aritmético y geométrico a la ecuación CTS en el cálculo de las energías de asociación cruzadas de los sistemas binarios alcohol-alcohol y alcohol-agua, ambas reglas proporcionan resultados similares. Estos dos antecedentes motivaron en el presente trabajo, la inclusión de un parámetro de ajuste l_{ij} en las reglas de combinación para las energías de asociación cruzada, promedio aritmético y geométrico, respectivamente:

$$E_{ij}\left(l_{ij}\right) = \left(1 - l_{ij}\right)\frac{\left(E_i + E_j\right)}{2} \tag{3.35}$$

$$E_{ij}\left(l_{ij}\right) = \left(1 - l_{ij}\right)\sqrt{E_iE_j} \tag{3.36}$$

Estas dos reglas de combinación serán aplicadas y se estudiará su desempeño en el cálculo del EVL de sistemas binarios con asociaciones cruzadas mediante la ecuación de estado CTS.

Por otra parte, tampoco sería válido plantear una regla de combinación para el volumen de asociación cruzado con promedio geométrico (como sucede en las reglas CR-1 y ECR para la ecuación CPA) si dicho volumen vale cero. En la referencia [2] se contrastaron diversas propuestas con el objetivo de encontrar la mejor regla de combinación para el volumen de

asociación cruzado y se llegó a la conclusión de que la regla de combinación que proporciona mejores resultados para la ecuación CTS es la regla denominada MCR, que tiene la siguiente forma:

$$v_{ij} = mínimo\left(v_{ii}, v_{jj}\right) \tag{3.37}$$

La justificación para esta regla de combinación radica en la relación entre el volumen de asociación v_{ii} con los impedimentos estéricos de un sitio de asociación, tal como se señaló en el artículo original de la ecuación CTS [1]. Así, entre mayores son los impedimentos estéricos para un sitio de asociación, menor es su volumen de asociación v_{ii}. De esta manera, la regla de combinación MCR establece que la disponibilidad de un sitio de asociación está gobernada por la molécula con mayor impedimento estérico.

En el presente trabajo, se adoptará esta regla de combinación para el volumen de asociación cruzado y se aplicará a todos los sistemas binarios escogidos. Recientemente, se probaron las reglas de combinación CR-1, ECR y MCR en la ecuación CTS para los sistemas etanol-agua y 2-propanol-agua [18], y se comprobó que de estas tres reglas de combinación, la que produce una mejor representación para los sistemas alcohol-agua, principalmente, es la regla de combinación MCR. Este resultado respalda la aplicación de esta regla en el presente trabajo.

Al final, el buen desempeño de toda ecuación de estado depende de las reglas de combinación y mezclado que se emplean para obtener los parámetros de mezcla a partir de los correspondientes a las sustancias puras. Por ello, es de vital importancia contar con las reglas de mezclado y de combinación adecuadas para un determinado modelo. Para el caso particular de la CTS, se pretende investigar las diversas posibilidades de reglas de combinación para esta ecuación. Este objetivo ya se había planteado anteriormente [2], pero ahora se extenderá dicho análisis al cálculo de las energías de asociación cruzadas cuando las energías de asociación de los compuestos puros son muy diferentes, o bien, cuando la energía de asociación de alguno de los compuestos es nula. Como resultado de este estudio, se pretende encontrar el mejor arreglo para las reglas de combinación de los parámetros dispersivos y asociativos que describa con mayor exactitud cada sistema binario aquí estudiado. En la Tabla 3.1 se resumen las propuestas de reglas de combinación que se aplicarán al cálculo del equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios descritos en el siguiente capítulo.

Tabla 3.1. Propuestas de reglas de combinación.

Identificador	Descripción	Expresión matemática
k-EA	Parámetro de interacción binaria k_{ij} en la parte dispersiva. Promedio aritmético en la energía de asociación cruzada.	$a_{ij}(T,k_{ij}) = (1-k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i(T)a_j(T)}$ $E_{ij} \equiv \frac{(\epsilon_i + \epsilon_j)}{2}$
k-EG	Parámetro de interacción binaria k_{ij} en la parte dispersiva. Promedio geométrico en la energía de asociación cruzada.	$a_{ij}(T,k_{ij}) = (1-k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i(T)a_j(T)}$ $E_{ij} \equiv \sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j}$
l-EA	Parámetro de interacción binaria l_{ij} en la parte asociativa. Promedio aritmético en la energía de asociación cruzada.	$a_{ij} = \sqrt{a_i(T)a_j(T)}$ $E_{ij}(l_{ij}) \equiv (1-l_{ij}) \cdot \frac{(\epsilon_i + \epsilon_j)}{2}$
l-EG	Parámetro de interacción binaria l_{ij} en la parte asociativa. Promedio geométrico en la energía de asociación cruzada.	$a_{ij} = \sqrt{a_i(T)a_j(T)}$ $E_{ij}(l_{ij}) \equiv (1-l_{ij})\sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j}$
kl-EA	Parámetros de ajuste en la parte dispersiva y en la parte asociativa. Promedio aritmético en la energía de asociación cruzada.	$a_{ij}(T,k_{ij}) = (1-k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i(T)a_j(T)}$ $E_{ij}(l_{ij}) \equiv (1-l_{ij}) \cdot \frac{(\epsilon_i + \epsilon_j)}{2}$
kl-EG	Parámetros de ajuste en la parte dispersiva y en la parte asociativa. Promedio geométrico en la energía de asociación cruzada.	$a_{ij}(T,k_{ij}) = (1-k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i(T)a_j(T)}$ $E_{ij}(l_{ij}) \equiv (1-l_{ij})\sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j}$
l-EG*	Desviaciones de la teoría de London, mezclas alcohol-agua. Parámetro de ajuste en la parte asociativa, promedio geométrico.	$a_{ij}(T) = (1.2) \cdot \sqrt{a_i(T)a_j(T)}$ $E_{ij}(l_{ij}) \equiv (1-l_{ij})\sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j}$

4. APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS AL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS CON ASOCIACIONES CRUZADAS

4.1 Equilibrio de fases

Por equilibrio se entiende una condición estática donde no ocurre cambio alguno con el tiempo en las propiedades macroscópicas de un sistema, lo que implica un balance de todos los potenciales termodinámicos que pueden ocasionar un cambio. Así, dos o más fases en igualdad de temperatura T y presión P, se encuentran en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \cdots = \mu_i^{\pi} \qquad i = 1,2, \dots N \tag{4.1}$$

donde $\alpha, \beta, \dots \pi$ son el número de fases y N es el número de componentes presentes en el sistema. La aplicación del criterio de equilibrio se facilita mediante la introducción de la fugacidad. La relación entre el potencial químico y la fugacidad está dada por:

$$\mu_i - \mu_i^{\circ} = RTln\frac{f_i}{f_i^{\circ}} \tag{4.2}$$

Donde μ_i es el potencial químico de la sustancia i, μ_i° es el potencial químico de la sustancia i en el estado de referencia, f_i es la fugacidad de la sustancia i y f_i° es la fugacidad de la sustancia i en el estado de referencia. En esta forma generalizada, la ecuación (4.2) es válida para cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gaseoso, puro o mezclado, ideal o no.

La fugacidad puede interpretarse como una presión “corregida”. Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a su presión. En una mezcla de gases ideales, la fugacidad del compuesto i es igual a su presión parcial. Por otra parte, en una mezcla de gases reales, la fugacidad puede considerarse como una presión parcial corregida para el comportamiento no ideal.

Si los estados estándar son los mismos, la consecuencia inmediata de la ecuación (4.2) es:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = \cdots = f_i^{\pi} \qquad i = 1,2, \dots N \tag{4.3}$$

De esta forma, fases múltiples a las mismas T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie es igual en todas las fases.

La fugacidad puede relacionarse con la fracción molar de una fase, y_i, y la presión total P mediante el denominado coeficiente de fugacidad φ_i,

$$\varphi_i = \frac{f_i}{y_i P} \tag{4.4}$$

4.2 Cálculo del equilibrio líquido-vapor con la ecuación de estado CTS

El cálculo del equilibrio líquido-vapor se reduce a resolver un sistema de ecuaciones para el cual:

$$f_i^l = f_i^v \tag{4.5}$$

Introduciendo el coeficiente de fugacidad φ_i y siguiendo el enfoque φ-φ para el EVL, la igualdad (4.5) puede expresarse como:

$$\varphi_i^l x_i = \varphi_i^v y_i \tag{4.6}$$

donde el superíndice "l" indica que el coeficiente de fugacidad del compuesto i está escrito para la fase líquida $\left(\varphi_i^l\right)$, mientras que el superíndice "v" indica que se trata del coeficiente de fugacidad para la fase vapor (φ_i^v). Además, x_i y y_i son, respectivamente, las fracciones molares del compuesto i en la fase líquida y vapor.

Mediante relaciones termodinámicas apropiadas se puede demostrar que el coeficiente de fugacidad del compuesto i, φ_i, para una ecuación de estado explícita en presión (como es el caso de la CTS), se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \varphi_i = \ln\left(\frac{f_i}{y_i P}\right) = \int_{\infty}^{V} \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j}\right] dV - \ln Z \tag{4.7}$$

donde $Z = Pv/RT$ es el factor de compresibilidad de la mezcla y P es la presión del sistema. Por medio de esta ecuación es posible calcular la fugacidad para el compuesto i en una mezcla de N componentes, en función de las variables independientes V y T. Si se emplea la ecuación CTS, ecuación (3.23), para expresar la presión P del sistema, la expresión resultante para la fugacidad φ_i será:

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z - B_m) + \frac{\bar{B}_i}{B_m}\left[\frac{B_m}{Z - B_m} - \frac{A_m}{Z + B_m}\right] + \frac{A_m}{B_m}\left[1 + \frac{\bar{A}_i}{A_m} - \frac{\bar{B}_i}{B_m}\right]\ln\frac{Z}{Z - B_m} + \ln\frac{Z}{Z - C_i} - \sum_j \frac{x_j C_{ij}}{Z + C_j} \tag{4.8}$$

donde

$$\bar{A}_i = \frac{P}{(RT)^2}\left(\frac{\partial N a_m}{\partial N_i}\right) = \frac{P}{(RT)^2}\left[2\sum_j x_j\, a_{ij} - a_m(x,T)\right] \tag{4.9}$$

$$\bar{B}_i = \frac{P}{RT}\left(\frac{\partial N b_m}{\partial N_i}\right) = \frac{P}{RT}\left[2\sum_j x_j\, b_{ij} - b_m(x)\right] \tag{4.10}$$

$$C_{ij} = \frac{P}{RT} v_{ij} f_{ij} \tag{4.11}$$

Los parámetros A_m, B_m y C_i, fueron definidos en el capítulo anterior, mediante la ecuación (3.28).

Para la solución del problema del equilibrio de fases, la Regla de las Fases de Gibbs indica los grados de libertad del problema. Para el caso del equilibrio líquido-vapor, el número de fases π es dos, por lo que $F = N + 2 - \pi = N$. Para un sistema con N compuestos en equilibrio líquido-vapor, pueden resolverse problemas para los puntos de rocío y de burbuja. En total hay cuatro clases de problemas a resolver:

1) Burbuja P: calcular $\{y_i\}$ y P, a partir de $\{x_i\}$ y T.
2) Rocío P: calcular $\{x_i\}$ y P, a partir de $\{y_i\}$ y T.
3) Burbuja T: calcular $\{y_i\}$ y T, a partir de $\{x_i\}$ y P.
4) Rocío T: calcular $\{x_i\}$ y T, a partir de $\{y_i\}$ y P.

Para cada uno de estos problemas existen N incógnitas (presión o temperatura, y $N - 1$ fracciones molares, $\{x_i\}$ o $\{y_i\}$ según sea el caso) y N ecuaciones que deben ser resueltas de manera simultánea.

Para facilitar los cálculos, a partir de la ecuación (4.6) se obtiene la siguiente relación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v} \tag{4.12}$$

Este coeficiente se conoce como relación de equilibrio, el cual muestra la tendencia de una especie química a repartirse entre las fases líquido y vapor. Los valores de K_i se utilizan por conveniencia computacional, ya que permiten la eliminación de un conjunto de fracciones molares $\{y_i\}$ ó $\{x_i\}$ en favor de otro, como se muestra a continuación.

De acuerdo a la ecuación (4.12), $y_i = K_i x_i$. Si $\sum_i y_i = 1$, entonces:

$$\sum_i K_i x_i = 1 \tag{4.13}$$

de modo que para los cálculos del punto de burbuja, el punto en el cual se produce la primera burbuja de vapor en la fase líquida, donde se conoce la composición en fase líquida x_i, el problema se reduce a encontrar el conjunto de valores K que satisfacen la ecuación (4.13). De manera alterna, la ecuación (4.12) puede escribirse como $x_i = y_i/K_i$. La suma $\sum_i x_i = 1$ produce:

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \tag{4.14}$$

De esta manera, para los cálculos de punto de rocío donde la composición en fase vapor y_i se conoce, el problema se convierte en encontrar el conjunto de valores K que satisfacen la ecuación (4.14).

Los métodos numéricos empleados para resolver las ecuaciones (4.13) y (4.14), como el método de Newton-Raphson, convergen más rápidamente para funciones objetivo lineales. Se ha notado que K_i tiende a variar linealmente con $1/P$ y con $exp(1/T)$ [48]. Por ello, para el cálculo de la temperatura del punto de burbuja se define la siguiente función objetivo:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{N} K_i x_i\right) = 0 \tag{4.15}$$

Esta función posee un comportamiento más cercano al lineal que la ecuación (4.13). De manera similar, la función objetivo adecuada para la temperatura del punto de rocío, el punto en donde se forma la primera gota de líquido, es:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{K_i}\right) = 0 \tag{4.16}$$

Para las presiones de los puntos de burbuja y rocío, las expresiones son, respectivamente:

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_{i=1}^{N} K_i x_i - 1 = 0 \tag{4.17}$$

$$G(P) = \sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0 \tag{4.18}$$

En el presente trabajo se emplearán las ecuaciones (4.15-4.18) para calcular los puntos de burbuja y de rocío de las mezclas binarias que a continuación se describen.

4.3 Sistemas binarios y conjuntos de datos experimentales

En el presente trabajo se estudiará el comportamiento del EVL de mezclas binarias que forman asociaciones cruzadas mediante la ecuación de estado CTS. Los sistemas binarios elegidos para su estudio son:

i. Mezclas alcohol-alcohol.
ii. Mezclas alcohol-agua.
iii. Mezclas cloroformo-alcohol.
iv. Mezclas amina-alcohol.
v. Mezclas amina-agua

En los primeros dos tipos de sistemas, ambos componentes son capaces de autoasociarse y de formar asociaciones cruzadas. Sin embargo, para los tres tipos de mezclas restantes esto no siempre resulta igual, ya que el cloroformo y las aminas terciarias estudiadas no pueden auto-asociarse, pero si formar asociaciones cruzadas.

En la Tabla 4.1 se muestran las mezclas binarias seleccionadas, que suman un total de 45 sistemas. Para todos ellos, se enlistan los conjuntos de datos experimentales elegidos para los cálculos del EVL con la ecuación CTS. Estos datos experimentales fueron tomados del DECHEMA [47], el cual es un compendio de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor principalmente, medidos a condiciones isotérmicas o isobáricas. En esta referencia, se realizan dos pruebas de consistencia termodinámica para determinar la confiabilidad de los conjuntos de datos experimentales que ahí se proporcionan. El criterio de selección se basó en estas pruebas. Los datos experimentales con preferencia para ser seleccionados fueron los que pasaron por ambas pruebas. En seguida se dio preferencia a aquellos donde los datos mostraron una tendencia cualitativa razonable, es decir, donde una prueba calificó positivamente y la otra o bien no pudo determinarse o no fue aprobada. En último lugar en orden de preferencia estuvieron los datos para los cuales no pudo realizarse ninguna de las pruebas de consistencia (por falta de datos experimentales para realizarlas). Cuando los datos experimentales de un conjunto dado se salieron de la tendencia mostrada por el resto, estos fueron eliminados. Con esto se buscó filtrar los datos experimentales y utilizar solamente los más confiables, es decir, aquellos que siguieron una tendencia, para realizar los cálculos correspondientes. Para los sistemas metanol-dietilamina y agua-trimetilamina se emplearon datos experimentales extraídos de las referencias [49,50] y [51] respectivamente.

Tabla 4.1. Sistemas binarios seleccionados e intervalos de condiciones experimentales. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [47].

Mezcla binaria		datos experimentales		Referencia Dechema, Vol. 1	
sustancia (1)	**sustancia (2)**	**isotérmicos (°C)**	**isobáricos (mmHg)**	**parte**	**páginas**
metanol	*etanol*	10, 20, 25, 30,40, 50, 100, 120	760, 762.6, 2280, 3800	2a	50, 52-54, 56
				2c	54-55, 57-59
				2e	47-49
	1-propanol	10, 20, 30, 60.02	760	2a	117-119
				2c	92, 94
	1-butanol	25, 40	760	2c	127
				2e	114-115
	1-pentanol	40	-	2e	133
	1-hexanol	-	400, 759.51	2e	172-173
	1-decanol	20, 25, 30, 35, 40, 50	-	2e	194-199
etanol	*1-propanol*	25, 40, 60, 80	-	2a	338, 340
				2e	252- 253
	1-butanol	40, 50, 70, 90, 110	760	2e	300-303, 305, 306
	1-pentanol	40, 75	-	2e	324-325
	1-hexanol	-	400, 763.91	2e	351-352
	1-decanol	20, 25, 30, 35,40, 50	-	2e	402-407
1-propanol	*1-butanol*	40	400, 760, 764.26	2a	539
				2e	256-458
	1-pentanol	-	400, 755.17	2e	470-471
	1-hexanol	-	400, 764.93	2e	489-490
	1-decanol	20, 25, 30, 35, 40, 50	-	2c	578-582
				2e	508

Tabla 4.1. Sistemas binarios seleccionados e intervalos de condiciones experimentales. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [47]. Continuación.

Mezcla binaria		datos experimentales		Referencia Dechema, Vol. 1	
sustancia (1)	**sustancia (2)**	**isotérmicos (°C)**	**isobáricos (mmHg)**	**parte**	**páginas**
1-butanol	*1-pentanol*	40	-	2f	162
	1-hexanol	-	400, 754.02	2f	187-188
1-pentanol	*1-hexanol*	-	20, 50	2b	339-340
1-hexanol	*1-heptanol*	-	180	2b	425
	1-octanol	-	30, 50, 100	2b	427-428
				2d	552
1-octanol	*1-nonanol*	-	100	2b	459
1-nonanol	*1-decanol*	-	10, 50	2b	464-465
agua	*metanol*	24.99, 25, 35, 39.9, 49.76, 50, 60, 65, 100	60, 100, 200, 300, 350, 500, 740, 760, 2280, 3087, 3206, 3800	1	39, 41-42, 47-62, 64-66, 68-69, 71-76
				1a	46-47, 49-50, 53, 55-56, 58-59
				1b	29
	etanol	10, 15, 20, 24.99, 25, 30, 35, 40, 50, 54.81, 55, 70, 74.79, 75, 84.9, 90, 90.1, 108.2, 120, 130.3	50, 100, 250, 380, 495, 500, 705, 706, 735.56, 740, 745, 755, 760, 2156, 2500.9 2585, 5001.81	1	153-154, 157-159, 162, 165-174, 177-179, 181-189, 195-196
				1a	118, 123, 125-126, 129-133, 136-137, 139, 141-142, 146
				1b	86-87, 91-93, 98-101, 107-108, 110-111
	1-propanol	30, 45, 49.92, 60, 65.94, 79.8, 90	200, 400, 600, 745, 758, 760	1	287, 296-304, 309-311
				1a	238
	1-butanol	35, 50, 60, 70, 130	685, 700, 760, 767, 1485, 3690	1	406, 409, 411- 412
				1a	329-331, 333-335
				1b	247-248, 250
	1-pentanol	-	760	1b	309-310

Tabla 4.1. Sistemas binarios seleccionados e intervalos de condiciones experimentales. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [47]. Continuación.

Mezcla binaria		datos experimentales		Referencia Dechema, Vol. 1	
sustancia (1)	**sustancia (2)**	**isotérmicos (°C)**	**isobáricos (mmHg)**	**parte**	**páginas**
agua	*1-hexanol*	21, 40	760	1a	422, 426
				1b	343
cloroformo	*metanol*	25, 35, 40, 49.3, 50, 55	400, 500, 600, 746.2, 760	2a	17-22
				2c	20-21, 24
				2e	10-12, 15
	etanol	35, 45, 50, 55, 60	760	2a	284-287, 290-292
				2c	280-281
				2e	219
	1-propanol	55	-	2e	414
	1-butanol	-	760	2b	136
metanol	*dimetilamina*	20, 25, 40	-	2a	63-64
				2c	64
	dietilamina	24.82, 74.94, 125.43(*)	730, 759.81(**), 2250.18(**)	2a	179
				2e	124-125
	trietilamina	10, 20.05, 30.05, 59.9, 40,	730	2a	263-266
				2c	225, 227
etanol	*dimetilamina*	20, 25, 30, 40	-	2a	319
				2c	298-300
	etilamina	20	765	2e	238-239
	dietilamina	30, 40, 60	760	2a	381
				2c	352-353
				2e	315-317

Tabla 4.1. Sistemas binarios seleccionados e intervalos de condiciones experimentales. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [47]. Continuación.

Mezcla binaria		datos experimentales		Referencia Dechema, Vol. 1	
sustancia (1)	**sustancia (2)**	**isotérmicos (°C)**	**isobáricos (mmHg)**	**parte**	**páginas**
etanol	*trietilamina*	10, 34.85, 49.6, 50, 64.85	-	2a	461, 465-467
				2e	354-355
1- propanol	*dimetilamina*	20, 25, 30, 40	-	2a	526-527
				2c	484-485
	trietilamina	10, 40, 70.05, 80.10, 90.25	-	2a	587,590
				2c	552-554
agua	*dimetilamina*	25, 40, 70	-	1a	174-176
	trimetilamina	10.7, 19.9, 29.6, 39.3, 48.9	-	-	(***)
	etilamina	-	600, 700	1a	177
				1b	128
	dietilamina	38.35, 49.1, 56.8	-	1	451-453
	trietilamina	0, 5	760	1a	443-445

(*): datos tomados de la referencia [49]; (**)datos tomados de la referencia [50]; (***)datos tomados de la referencia [51];

(-): Datos no disponibles.

4.4 Procedimiento de trabajo

Los parámetros de los compuestos puros se calcularán minimizando la función objetivo expresada en la ecuación (3.24), empleando para su minimización el método Simplex "Cuesta Abajo" [46]. Los datos experimentales requeridos son la presión de saturación $\boldsymbol{P^s}$ y las densidades molares del líquido saturado $\boldsymbol{\rho^s}$, los cuales serán tomados de la base de datos DIPPR [45]. Para el caso de los alcoholes y el agua, se tomarán los parámetros reportados en la referencia [1].

En la Tabla 4.1 se encuentran los sistemas binarios seleccionados, así como los intervalos de condiciones experimentales, mismos que fueron tomados de la referencia [47]. El equilibrio líquido-vapor se calculará mediante el método $\boldsymbol{\varphi - \varphi}$. Para calcular las fugacidades se empleará la ecuación de estado $\boldsymbol{CTS}$ (ecuación 3.23), lo que resulta en la expresión descrita por la ecuación (4.8). Para calcular los puntos de burbuja y de rocío de los sistemas binarios se emplearán las ecuaciones (4.15-4.18). Los parámetros de interacción binaria se calcularán mediante la minimización de la función objetivo descrita en la ecuación (3.29). Siempre que los datos isotérmicos estén disponibles, se calcularán presiones y composiciones de burbuja, las desviaciones se calcularán empleando las ecuaciones (3.30) y (3.31), respectivamente. En caso contrario, se emplearán datos isobáricos y se resolverá la ecuación (3.32) y las desviaciones mediante las ecuaciones (3.33) y (3.34).

Asimismo, para calcular los parámetros de mezcla $\boldsymbol{a}$ y $\boldsymbol{b}$, se emplearán las reglas de mezclado clásicas de van der Waals, ecuaciones (2.20) y (2.21), respectivamente. Las reglas de combinación a emplear para el cálculo de los parámetros dispersivos están descritas en las ecuaciones (2.22) y (2.23), mientras que para los parámetros asociativos, las reglas de combinación están expresadas en las ecuaciones (3.30)-(3.32). Las propuestas para las reglas de combinación se resumen en la Tabla 3.1

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Parámetros de los compuestos puros para la CTS

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros de la CTS para los compuestos puros utilizados en el presente trabajo. Todos los parámetros fueron ajustados a partir de presiones de saturación P^s y densidades de líquido saturado ρ^s en un intervalo de temperaturas reducidas (T_r) de 0.55 a 0.9, empleando la función objetivo mostrada en la ecuación (3.24) y el método Simplex "Cuesta abajo" para su minimización [46]. Para el caso de los alcoholes lineales y el agua se tomaron los parámetros reportados en el artículo original [1], mismos que fueron ajustados a los datos generados por las correlaciones de la base de datos CDATA [44]. Para los demás compuestos – cloroformo, amoniaco y aminas – los parámetros de la CTS fueron ajustados a los datos generados por las correlaciones del DIPPR [45]. Para la etilamina, dietilamina y metilamina se tomaron como valores iniciales los valores recomendados para la CPA [16].

El conjunto de datos en donde fueron ajustados los cinco parámetros de la CTS, se denominará *5P*. Este grupo incluye a los alcoholes lineales (n-alcoholes) con hasta siete carbonos en su cadena, agua, amoniaco y aminas primarias y secundarias. Para todos ellos se encontraron desviaciones en P^s y ρ^s menores al 1%. Por ejemplo, para los alcoholes con *5P* las desviaciones promedio en P^s y ρ^sfueron de 0.16% y 0.27% respectivamente. Para las aminas *5P* el promedio en P^s fue de 0.13%, mientras que en ρ^s fue 0.27% y para el caso del agua los errores fueron de 0.24% y 0.52% en cada caso.

De acuerdo al análisis reportado con anterioridad por Medeiros y Tellez-Arredondo [1], para los n-alcoholes con más de siete carbonos en su cadena, se optó por fijar para todos ellos la energía de asociación (E/R) en 2600 K, ya que se encontró una correlación entre los parámetros de energía y volumen de asociación. A este conjunto de parámetros se llamará n-alcoholes *4P*. Para ellos las desviaciones promedio en P^s y ρ^s fueron de 0.28% y 0.49%, respectivamente.

Para los compuestos que, debido a su arreglo molecular, son incapaces de auto-asociarse pero pueden formar asociaciones cruzadas, los parámetros asociativos (E_{ii} y v_{ii}) son nulos y solamente se ajustaron los tres parámetros dispersivos. Este conjunto de *3P* está conformado por el cloroformo, la trimetilamina y la trietilamina. Para el cloroformo las desviaciones P^s y ρ^s fueron de 0.25% y 0.71% respectivamente, mientras que para las aminas terciarias las desviaciones promedio fueron de 0.30% y 0.76% en cada caso. Cabe señalar que los parámetros del amoniaco fueron calculados para ser comparados frente a los de las aminas puras estudiadas, como se verá más adelante.

En general, las desviaciones encontradas son ≤0.40% en P^s y ≤0.87% en ρ^s y con estos parámetros se espera que la ecuación de estado CTS pueda describir los sistemas binarios que se presentaron en el capítulo 4.

Tabla 5.1. Parámetros de la CTS para compuestos puros.

Compuesto	$\boldsymbol{a_0}$ $\left(\frac{Pa \cdot m^6}{mol^2}\right)$	$\boldsymbol{b \cdot 10^6}$ $\left(\frac{m^3}{mol}\right)$	$\boldsymbol{c_1}$	$\boldsymbol{-E_{ii}/R}$ (K)	$\boldsymbol{v_{ii} \cdot 10^6}$ $\left(\frac{m^3}{mol}\right)$	**AAD** P^s, **%**	**AAD** ρ^s, **%**	**Referencia**
metanol	0.5105	31.78	0.5137	2405	0.6958	0.29	0.11	[1]
etanol	0.8409	47.37	0.6332	2493	0.5030	0.22	0.11	[1]
1-propanol	1.257	63.19	0.7775	2396	0.5615	0.08	0.13	[1]
1-butanol	1.745	79.77	0.8815	2333	0.5944	0.08	0.25	[1]
1-pentanol	2.28	96.64	0.8600	2520	0.4454	0.18	0.46	[1]
1-hexanol	2.852	112.80	0.9381	2514	0.3886	0.09	0.35	[1]
1-heptanol	3.493	132.90	0.9720	2608	0.3772	0.15	0.49	[1]
*1-octanol**	4.13	151.40	1.0540	2600	0.3730	0.18	0.49	[1]
*1-nonanol**	4.8	170.90	1.1060	2600	0.4200	0.26	0.49	[1]
*1-decanol**	5.348	182.40	1.1300	2600	0.4341	0.40	0.49	[1]
agua	0.3027	14.70	0.5628	2062	1.4220	0.24	0.52	[1]
*Cloroformo***	1.5021	66.86	0.7714	-	-	0.25	0.71	este trabajo
amoniaco	0.2315	19.41	0.6954	1029	4.1078	0.15	0.16	este trabajo
metilamina	0.5485	35.50	0.7065	1012	3.1862	0.02	0.22	este trabajo
dimetilamina	0.8188	51.26	0.3333	1650	1.0593	0.39	0.28	este trabajo
*trimetilamina***	1.3071	70.32	0.7024	-	-	0.34	0.65	este trabajo
etilamina	0.9537	52.40	0.8157	746	3.5133	0.05	0.33	este trabajo
dietilamina	1.3403	81.52	0.5464	1602	4.5642	0.04	0.26	este trabajo
*trietilamina***	2.6541	117.03	0.8977	-	-	0.25	0.87	este trabajo

Todos los parámetros fueron calculados en un intervalo de Tr = [0.55-0.9]. (*): 4P con E_{ii} = 2600 K; (**): 3P con E_{ii} = 0 K.

Las Figuras 5.1 a 5.3 presentan las tendencias de los parámetros dispersivos (a_0, b y c_1) de las aminas puras con respecto al número de radicales alquilo presentes en cada molécula. En tales figuras los parámetros de las aminas primarias, secundarias y terciarias, es decir, aminas que presentan sustitución de uno, dos o tres átomos de hidrógeno por un radical alquilo en la molécula de amoniaco, se contrastaron con los parámetros del amoniaco puro,

el cual se contempla como una amina de cero carbonos. Los radicales alquilo presentes en las aminas estudiadas son el radical metilo y el radical etilo por lo que éstas se dividieron, respectivamente, en dos grupos. Así, cuando un punto en la figura está etiquetado como parte del grupo metilo y tiene un valor de "1" para el eje de las abscisas se trata de la metilamina, mientras que el otro punto en la gráfica con el mismo valor de "1" en el eje de las abscisas pero etiquetado como parte del grupo etilo se refiere a la etilamina y así sucesivamente. El cero en el eje de las abscisas pertenece al amoniaco.

En los parámetros dispersivos a_0 y b de las aminas – Figuras 5.1 y 5.2, respectivamente – se observa que éstos tienden a incrementar su valor conforme los hidrógenos de la molécula de amoniaco son sustituidos por radicales alquilo. Estos valores son congruentes con el significado físico de sus respectivos parámetros, ya que a_0 está relacionado con las fuerzas de atracción dispersivas, mientras que b guarda una relación con el volumen de la molécula. Así, se espera que dichos valores aumenten al aumentar el número de carbonos. Sin embargo, en la Figura 5.3 no se observa una tendencia similar para el parámetro c_1. Este parámetro, de acuerdo a la definición original de Soave [5], está relacionado a la forma molecular, y para los compuestos no polares es una función generalizada del factor acéntrico. En el trabajo original de la ecuación CTS [1], los isómeros de alcoholes alifáticos presentan valores de a_0 y b muy próximos, a diferencia de c_1, resaltando esta dependencia de la forma y no del tamaño molecular. En otros modelos de asociación (CPA, por ejemplo) también se observa esta falta de tendencia para c_1. Es importante hacer notar que para definir si existe o no una tendencia clara en este parámetro, habría que hacer cálculos para una familia más amplia de aminas, lo cual está fuera de los objetivos de este trabajo.

Para los parámetros asociativos de las aminas, E_{ii} y v_{ii}, se encontró que en todos los casos las energías de asociación fueron más bajas comparadas con las energías de asociación calculadas para los alcoholes, lo cual es congruente con los datos teóricos reportados para las entalpías (de formación) de puentes de hidrógeno [52]. El hecho de que las energías de asociación para estos compuestos sean bajas, provoca que al ajustar estos parámetros con la ecuación de estado CTS el modelo correlacione E_{ii} y v_{ii}. Como consecuencia, no se nota una tendencia clara en el parámetro E_{ii} y se encuentren valores altos para v_{ii}. Cabe mencionar que este fenómeno no es particular de la ecuación de estado CTS, ya que en los modelos $SAFT$ [10, 11] y CPA [13, 14] tampoco existe para estas sustancias una tendencia en todos los casos. Lo anterior se ilustra en la Tabla 5.2.

En el caso de los n-Alcoholes, este análisis fue reportado previamente [1,2], por lo que se omitió en el presente trabajo.

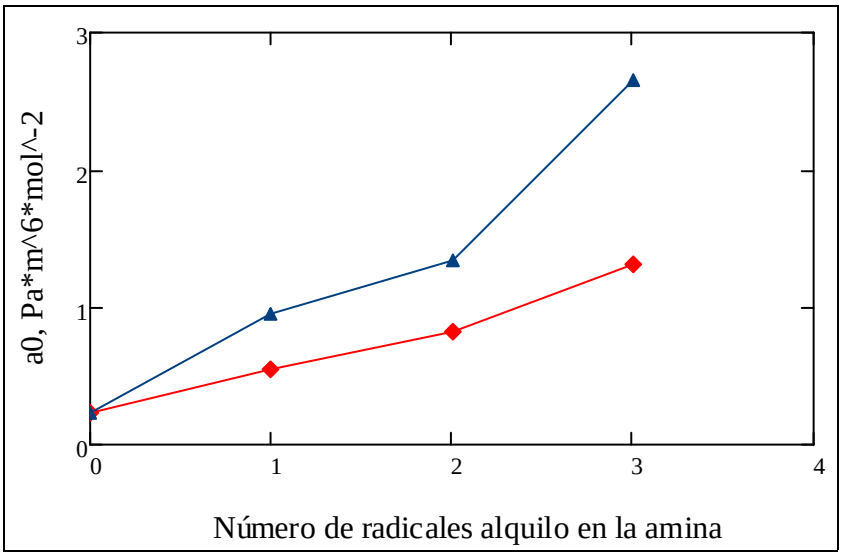


Figura 5.1. Variación del parámetro a_0 con respecto al número de radicales alquilo en las aminas. Simbología: radicales etilo (▲), radicales metilo (◆), y tendencia (-). El cero en el eje x pertenece al amoniaco.

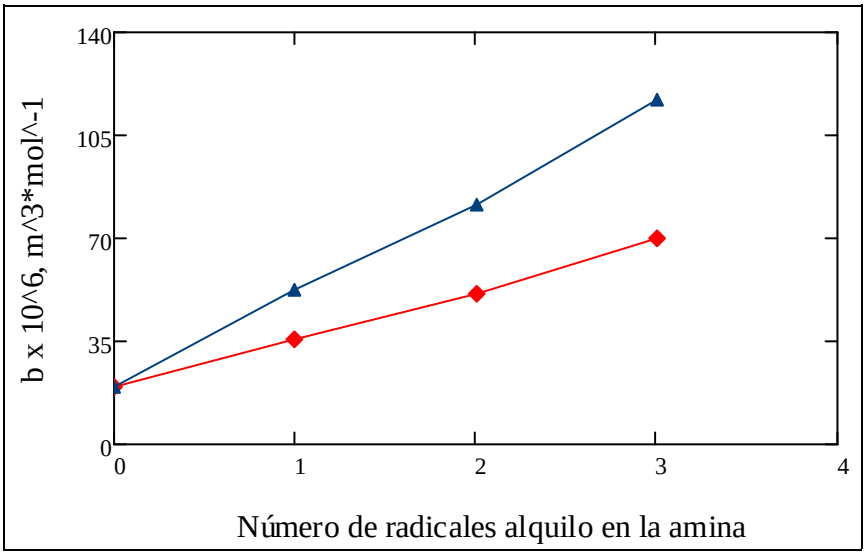


Figura 5.2. Variación del parámetro *b* con respecto al número de radicales alquilo en las aminas. Simbología: radicales etilo (▲), radicales metilo (◆), y tendencia (-). El cero en el eje x pertenece al amoniaco.

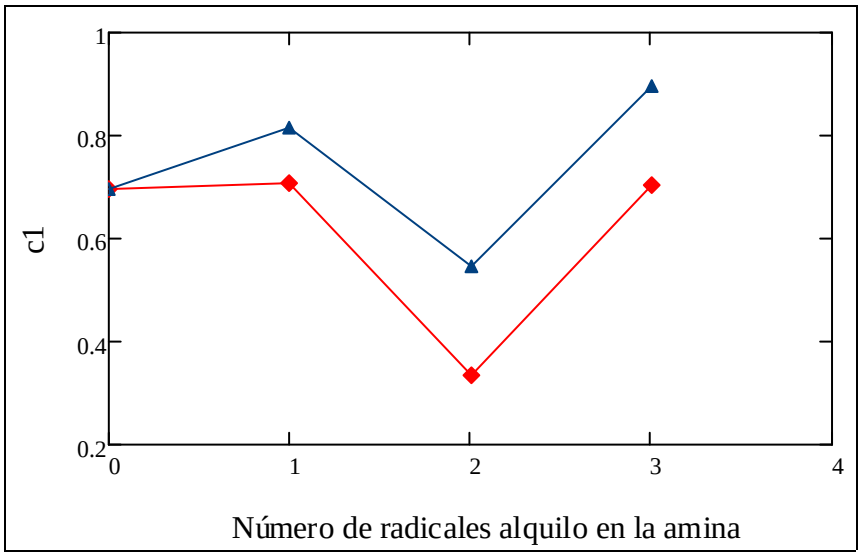


Figura 5.3. Variación del parámetro c_1 con respecto al número de radicales alquilo en las aminas. Simbología: radicales etilo (▲), radicales metilo (◆), y tendencia (-). El cero en el eje x pertenece al amoniaco.

Tabla 5.2. Comparación de los parámetros del amoniaco y aminas puras calculados con la CTS con respecto a otros modelos de asociación (SAFT [11], CPA [15]) y predicción teórica de las Entalpías de formación del puente de Hidrógeno [52].

Compuesto	a_0 $\left(\frac{Pa \cdot m^6}{mol^2}\right)$	$b \cdot 10^6$ $\left(\frac{m^3}{mol}\right)$	c_1	E_{ii}/R (K)	$v_{ii} \cdot 10^6$	AAD P^s, %	AAD ρ^s, %	Rango T_r	Ref.
amoniaco	0.2315	19.41	0.6954	1029	4.1078	0.15	0.16	0.50-0.90	este trabajo
	-	-	-	893	3.27 (*)	1.60	3.20	0.49-0.94	[11]
	-	-	-	1390	-	-	-	-	[52]
metilamina	0.5485	35.50	0.7065	1012	3.1862	0.02	0.22	0.50-0.90	este trabajo
	0.5489	36.10	0.6044	1379	0.0337(*)	0.02	1.08	0.50-0.95	[15]
	-	-	-	1045	6.31(*)	0.22	0.38	0.47-0.96	[11]
	-	-	-	1413	-	-	-	-	[52]
dimetilamina	0.8188	51.26	0.3333	1650	1.0593	0.39	0.28	0.50-0.90	este trabajo
	-	-	-	1064	15.61(*)	0.73	-	0.48-0.99	[11]
	-	-	-	777	-	-	-	-	[52]
trimetilamina	1.3071	70.32	0.7024	-	-	0.34	0.65	0.50-0.90	este trabajo

Tabla 5.2. Comparación de los parámetros del amoniaco y aminas puras calculados con la CTS con respecto a otros modelos de asociación (SAFT [11], CPA [15]) y predicción teórica de las Entalpías de formación del puente de Hidrógeno [52]. Continuación.

Compuesto	a_0 $\left(\frac{Pa \cdot m^6}{mol^2}\right)$	$b \cdot 10^6$ $\left(\frac{m^3}{mol}\right)$	c_1	E_{ii}/R (K)	$v_{ii} \cdot 10^6$	AAD P^s, %	AAD ρ^s, %	Rango T_r	Ref.
etilamina	0.9537	52.40	0.8157	746	3.5133	0.05	0.33	0.50-0.90	este trabajo
	0.9057	53.10	0.7382	1121	0.043(*)	0.05	1.48	0.43-0.98	[15]
	-	-	-	940	10.65 (*)	0.27	0.22	0.48-0.95	[11]
	-	-	-	1141	-	-	-	-	[52]
dietilamina	1.3403	81.52	0.5464	1602	4.5642	0.04	0.26	0.50-0.90	este trabajo
	1.7246	85.70	0.8838	445	0.1108(*)	0.41	0.63	0.50-0.95	[15]
	-	-	-	581	15.36 (*)	3.20	-	0.48-0.97	[11]
	-	-	-	552	-	-	-	-	[52]
trietilamina	2.6541	117.03	0.8977	-	-	0.25	0.87	0.50-0.90	este trabajo
	2.6554	117.30	0.9041	-	-	0.20	0.47	0.50-0.85	[15]

(*):sin dimensiones. (-): No aplica.

5.2 Cálculos del EVL de sistemas binarios con asociaciones cruzadas

Se calculó el equilibrio líquido-vapor aplicando la ecuación de estado CTS a los cinco tipos de sistemas binarios con asociaciones cruzadas presentados en la sección 4.3. Estos sistemas fueron: alcohol-alcohol, alcohol-agua, cloroformo-alcohol, amina-alcohol y amina-agua. Los conjuntos de datos experimentales para estas mezclas fueron tomados del DECHEMA [47] (Tabla 4.1).

A cada una de estas mezclas se aplicaron las reglas de combinación con identificadores k-EA, k-EG, l-EA, l-EG, kl-EA, y kl-EG, que se encuentran descritas en la Tabla 3.1. Además de los las reglas de combinación anteriores, se aplicó a las mezclas alcohol-agua el modelo con identificador l-EG*, donde el valor del parámetro de interacción binaria (k_{ij}) se fijó en -0.20, como se explicará en la sección 5.2.1.

La regla de combinación con identificador kl-EA produjo para todos los tipos de sistemas las menores desviaciones. Sin embargo, debido a que sólo para los sistemas con aminas la inclusión de un segundo parámetro de ajuste disminuyó significativamente los errores, se optó por elegir para el resto de los sistemas una regla de combinación diferente a la regla kl-EA. Siguiendo este criterio de selección, los resultados se describirán por separado para cada tipo de sistema binario. Con fines ilustrativos se hablará de promedio para uno o los dos parámetros de ajuste k_{ij} y l_{ij}, de errores promedios en presión de burbuja $(\%AAD_P)$ cuando los datos experimentales fueron isotérmicos y de errores promedio en composición de la fase vapor $(\%\Delta y_P)$ cuando los datos experimentales en composición estuvieron disponibles para ambas fases. Siempre que los datos experimentales disponibles fueron del tipo isotérmico se prefirieron éstos y sólo cuando no se contó con datos de este tipo, se optó por tomar datos experimentales del tipo isobárico. Así, se hablará también de errores promedio en temperatura de burbuja $(\%AAD_T)$, cuando los datos experimentales fueron isobáricos y de desviaciones en composición de la fase vapor $(\%\Delta y_T)$ cuando los datos de composición estuvieron disponibles para ambas fases.

Para cada tipo de sistema binario se presenta una tabla comparativa con las propuestas de reglas de combinación empleadas, el valor promedio de los parámetros de ajuste y sus respectivos errores, así como diagramas P-x,y representativos empleando las mejores propuestas. A manera de resumen, en la Tabla 5.12 se presenta una comparación de las dos mejores propuestas para cada tipo de sistema y con base en el criterio de selección empleado se presenta la regla de combinación seleccionada en cada caso. Finalmente, en el anexo se muestran los diagramas de fases de todos los sistemas binarios estudiados con la mejor propuesta para cada mezcla.

5.2.1 Mezclas alcohol-alcohol

En este tipo de sistemas los modelos de mezclado que producen menores desviaciones corresponden a las propuestas l-EA y l-EG; i.e., con el parámetro de interacción binaria en la energía de asociación. El parámetro de interacción binaria l_{ij} promedio tuvo un valor de -0.0243 y 0.0246, respectivamente (ver Tabla 5.3). Las desviaciones promedio para los conjuntos de datos isotérmicos para ambos modelos fueron de 1.83% en presión de burbuja y de 0.46% en composición de la fase vapor, mientras que para los conjuntos de datos isobáricos los promedios de las desviaciones fueron de 0.23% en temperatura y 0.81% en composición de la fase vapor. Cuando el parámetro de ajuste fue incluido en el término dispersivo, con la propuesta k-EA el parámetro de ajuste promedio k_{ij} fue de -0.0243 y los errores encontrados fueron de 2.06% para la presión, 0.25% para la temperatura, mientras que los errores en composición fueron, respectivamente, 0.55% para datos isotérmicos y 0.80% para datos isobáricos. Los valores empleando la propuesta k-EG son similares.

Las cuatro reglas de combinación anteriores proporcionan desviaciones iguales ó menores al 2% en presión de burbuja y de 0.55% en composición de la fase vapor con respecto a los datos experimentales. Cuando el parámetro de ajuste se ubicó en la parte dispersiva (k_{ij} para las propuestas k-EA y k-EG) o bien en la parte asociativa (l_{ij} en las propuestas l-EA y l-EG), su valor fue cercano a cero. Ambos enfoques son equivalentes, con una ligera superioridad a las propuestas donde se corrige la energía de asociación.

Puede justificarse el mejor desempeño del uso de l_{ij} de la siguiente forma: para la energía de asociación cruzada E_{ij}, las reglas de combinación geométrica o aritmética no tienen una justificación teórica, a diferencia del promedio geométrico para los parámetros dispersivos que tiene origen en la teoría de London. Así, la incertidumbre en la regla para la energía de asociación cruzada es mayor y el parámetro de interacción binaria debe ser incluido en esta contribución. La diferencia entre promedio geométrico o aritmético de la energía de asociación no fue significativa, ya que para los alcoholes las energías de asociación son similares, utilizando uno u otro promedio. En ambos casos se obtuvo un valor para la energía de asociación cruzada E_{ij} similar al de las moléculas puras, lo que no está muy lejos de la realidad. Así se explica el valor cercano a cero de los parámetros de ajuste l_{ij}.

Puesto que las energías de auto-asociación de los diversos alcoholes son similares, es de esperarse que la energía de asociación cruzada también tenga un valor próximo a los de las sustancias puras. Esto justifica el buen desempeño de la corrección en la contribución dispersiva k_{ij}. Sin embargo, para sistemas con puentes de hidrógeno de sustancias diferentes, la incertidumbre será mucho mayor en la energía de asociación cruzada y, por lo tanto, un único parámetro binario en el término dispersivo no será suficiente.

Cuando se ajustaron ambos parámetros, k_{ij} y l_{ij}, los errores resultantes fueron menores. Sin embargo, dicha disminución (0.97% en $\%AAD_P$, 0.23% en $\%AAD_T$, 0.45% en $\%\Delta y_P$ y 0.64% en $\%\Delta y_T$) no justifica el uso de dos parámetros de ajuste a menos que se desee mayor exactitud. Para cálculos en ingeniería se considera que el empleo de un sólo parámetro de ajuste es suficiente, las Figuras 5.4-5.11 ilustran esta afirmación. En las Figuras 5.4-5.7 se presentan diagramas P-x, y para los sistemas etanol-1-butanol y 1-propanol - 1-decanol, empleando las propuestas l-EA y l-EG. De manera similar, en las Figuras 5.8-5.11 se presentan los diagramas correspondientes al sistema etanol-1-butanol con las propuestas k-EA, k-EG, kl-EA y kl-EG para hacer notar que las diferencias predictivas entre una propuesta de mezclado y otra son no son significativas.

Tabla 5.3. Comparación de reglas de combinación para la ecuación de estado CTS aplicadas al cálculo EVL de mezclas alcohol-alcohol.

Regla de mezclado	Parámetro de ajuste		$\%AAD_P$ promedio	$\%\Delta y_P$ promedio	$\%AAD_T$ promedio	$\%\Delta y_T$ promedio
	k_{ij} promedio	l_{ij} promedio				
k-EA	-0.0243	-	2.06	0.55	0.25	0.80
k-EG	-0.0245	-	2.09	0.55	0.25	0.80
l-EA	-	-0.0243	1.83	0.46	0.23	0.81
l-EG	-	-0.0246	1.83	0.46	0.23	0.81
kl-EA	-0.0009	0.0253	0.97	0.45	0.23	0.64
kl-EG	-0.0009	0.0253	0.97	0.45	0.23	0.64

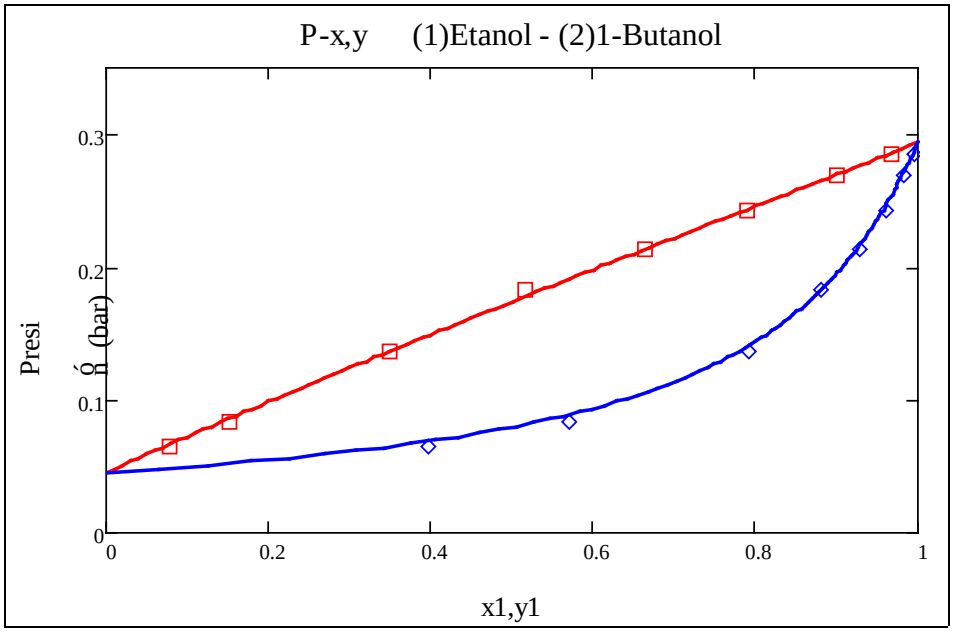


Figura 5.4. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Etanol-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación l-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2e, pág. 300].

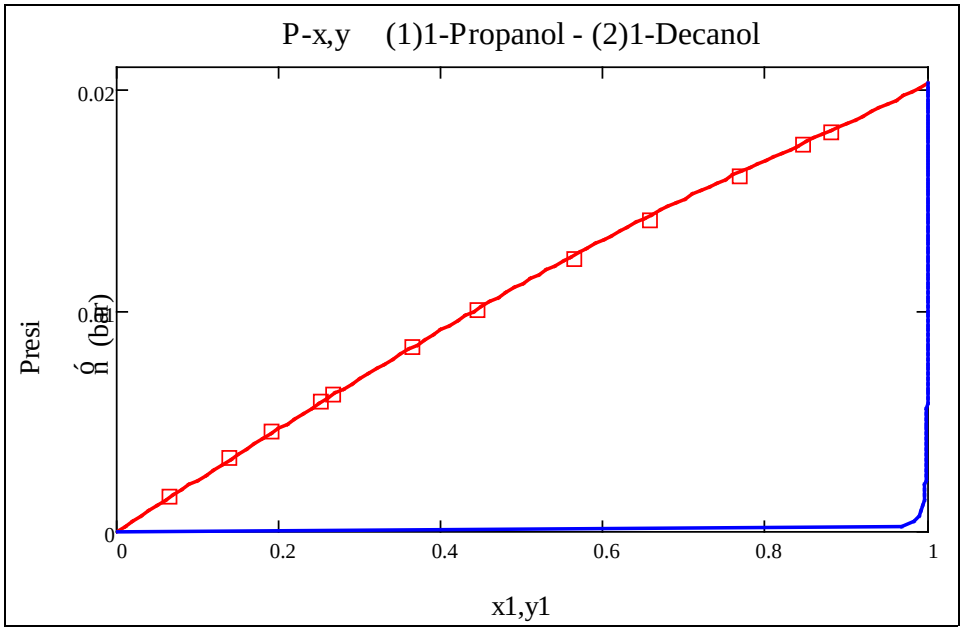


Figura 5.5. Diagrama P-x,y a T=293.15 K para el sistema (1)1-propanol-(2)1-decanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación l-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2c, pág. 578].

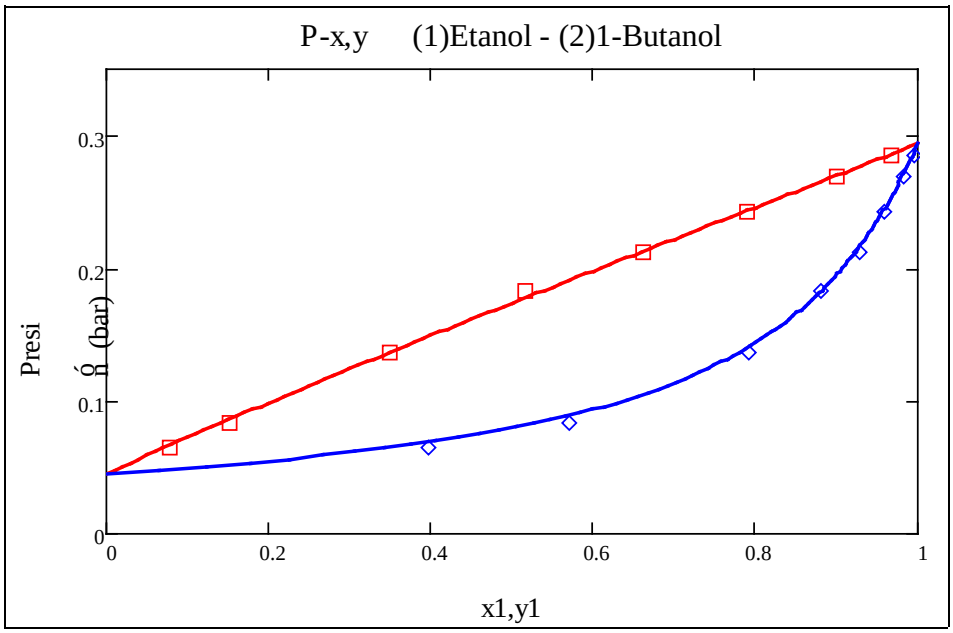


Figura 5.6. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Etanol-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación l-EG y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2e, pág. 300].

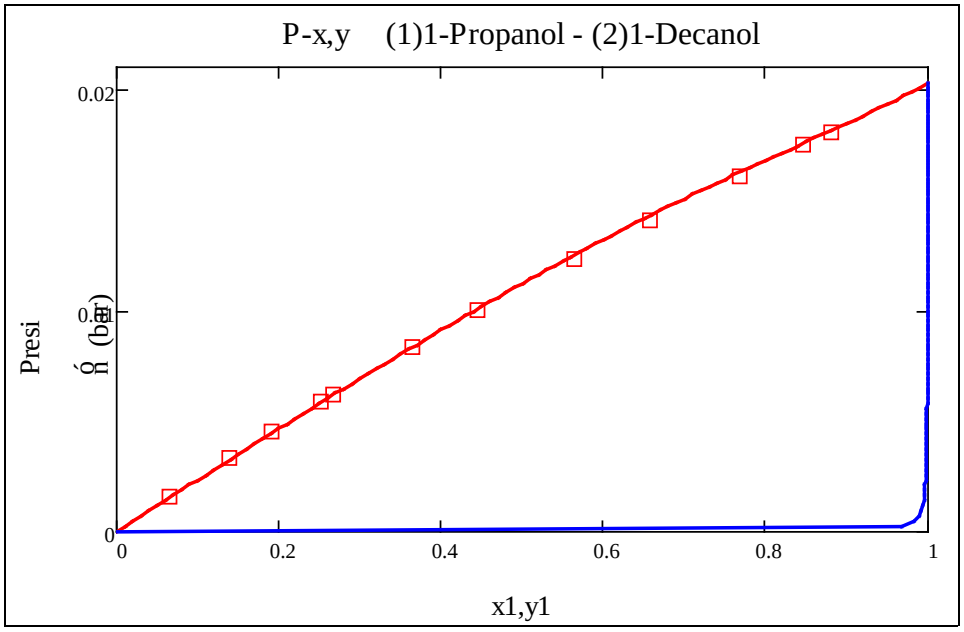


Figura 5.7. Diagrama P-x,y a T=293.15 K para el sistema (1)1-propanol-(2)1-decanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación l-EG y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2c, pág. 578].

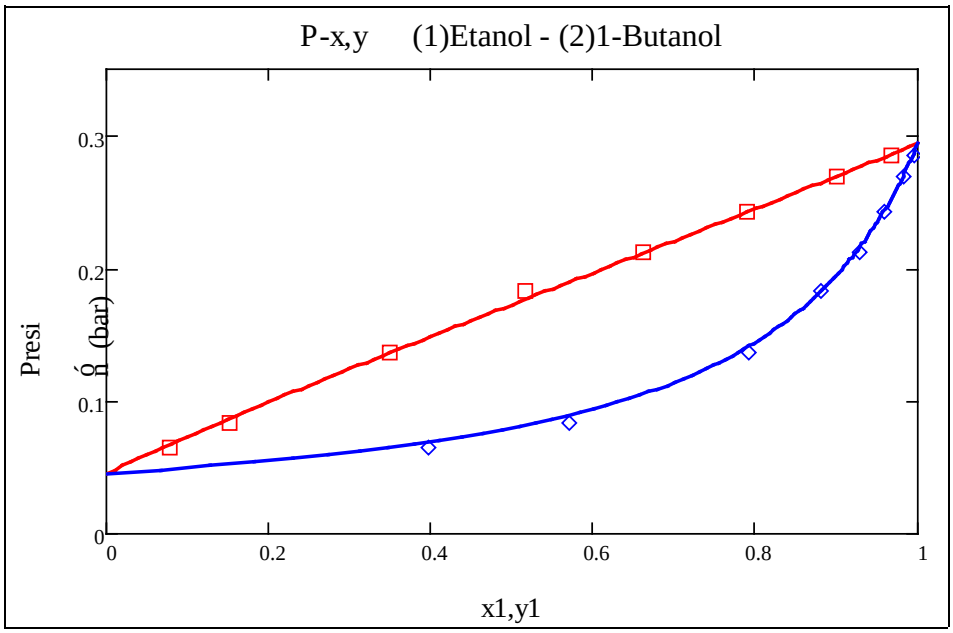


Figura 5.8. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Etanol-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación k-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2e, pág. 300].

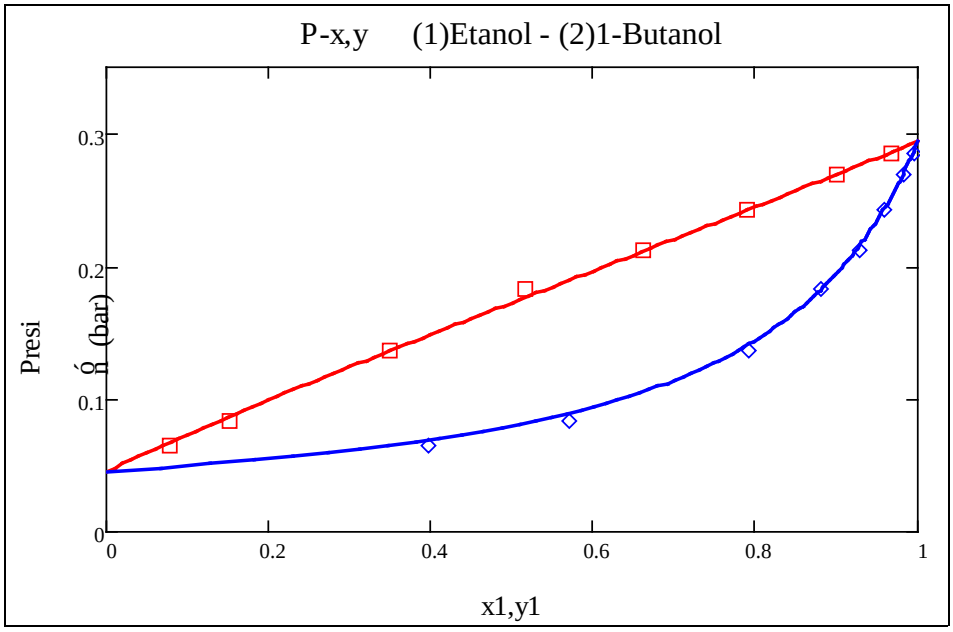


Figura 5.9. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Etanol-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación k-EG y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2e, pág. 300].

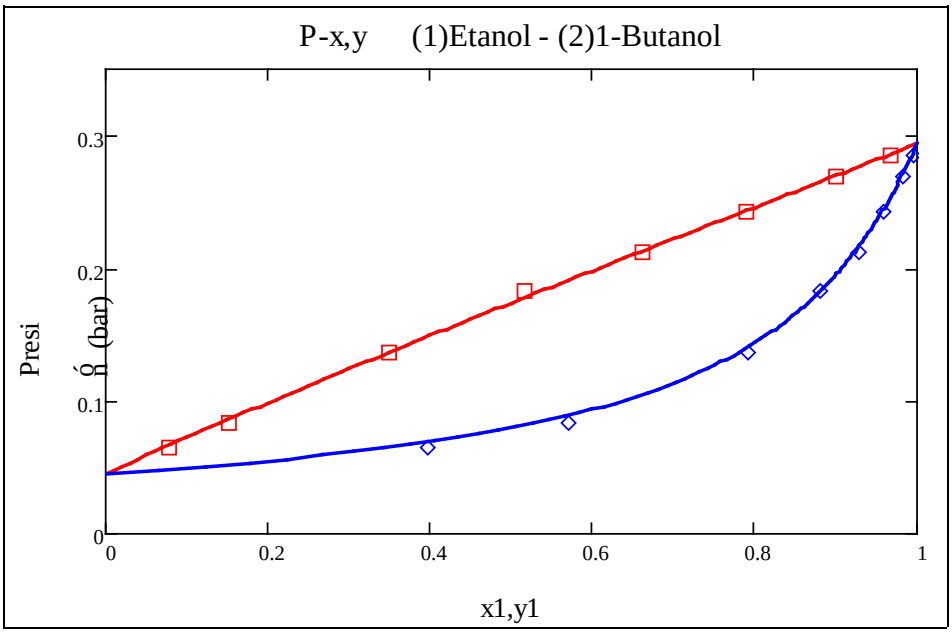


Figura 5.10. Diagrama *P-x,y* a T=323.15 K para el sistema (1)Etanol-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2e, pág. 300].

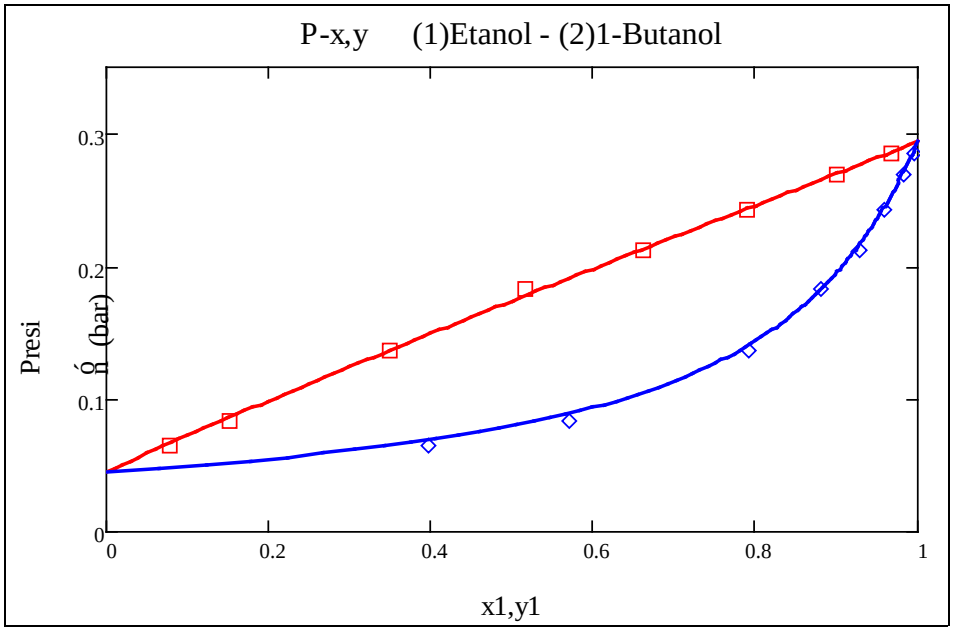


Figura 5.11. Diagrama *P-x,y* a T=323.15 K para el sistema (1)Etanol-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación kl-EG y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, Parte 2e, pág. 300].

5.2.2 Mezclas alcohol-agua

Los resultados obtenidos para estas mezclas se presentan en la Tabla 5.4. En estos sistemas las reglas de combinación donde el parámetro a es corregido por un coeficiente binario (k-EA y k-EG) produjeron los errores promedio más bajos: 2.7% en presiones de burbuja, con una k_{ij} promedio de -0.20 para ambos casos. Por otro lado, las correcciones a las energías de asociación (propuestas l-EA y l-EG) resultan en errores de 28.5% en presiones de burbuja. Para mezclas acuosas, forzosamente la corrección debe estar contenida en k_{ij}, lo cual también ha sido observado en otras ecuaciones de estado (CPA, por ejemplo). Para estas mezclas la desviación de la regla del promedio geométrico para a es significativa.

La explicación para estas altas desviaciones puede estar en la diferencia de las configuraciones electrónicas del agua como líquido puro y en soluciones acuosas. El momento dipolar del agua en fase gaseosa como monómero es 1.85 D y en fase líquida de 2.9 ± 0.6 D [53]. Esto significa que el agua es una sustancia bastante polarizable y sus interacciones con las demás moléculas dependerá significativamente del medio en que se encuentre. Así, al mezclar el agua con otras sustancias, la configuración electrónica promedio de una molécula de agua en la mezcla es distinta comparada a la del agua pura. Es de esperarse que las interacciones dispersivas presenten desviaciones importantes con

respecto al promedio geométrico de la teoría de London. Probablemente, las fuerzas intermoleculares de una molécula de agua pudieran ser funciones de la composición. Esto resultaría en una regla de mezclado no cuadrática para el caso de soluciones acuosas. Para mantener la regla de mezclado cuadrática, y cumplir con la condición del segundo coeficiente virial, los parámetros binarios k_{ij} deben ser altos.

Cabe señalar que la ecuación CTS no tiene una contribución explícita para las fuerzas del tipo dipolo-dipolo. Estas fuerzas o bien están incluidas en el segundo término de la ecuación CTS, ecuación (3.23), que por simplicidad se nombra dispersivo, o en el último término de esta misma ecuación, el término de asociación. Así, considerando la alta polaridad del agua, el cambio importante del momento dipolar de las moléculas del agua también debe afectar el parámetro dispersivo a.

El valor más o menos regular de la k_{ij} para todas las mezclas alcohol-agua dio oportunidad a que se agregara una propuesta más para este tipo de mezclas, la cual tiene el identificador l-EG*. Esta propuesta consistió en considerar que para todas las mezclas alcohol-agua la desviación de la regla del promedio geométrico para a es igual, fijando el parámetro de interacción binaria en k_{ij} = -0.20. En otras palabras, se supuso una desviación constante del 20% para todas las mezclas acuosas de alcohol con respecto a la ley de London y se trasladó el parámetro de ajuste a la energía de asociación cruzada. El error calculado en presiones de burbuja con esta última propuesta fue 3.3%.

Cuando se ajustaron los dos parámetros usando las propuestas kl-EA y kl-EG los errores en presiones fueron iguales (2.49% para ambos casos). Puesto que la mejora no fue significativa con respecto a los primeros dos modelos, se consideró innecesario ajustar los dos parámetros para mezclas alcohol-agua.

En las Figuras 5.12-5.15 se muestran los diagramas P-x, y para los sistemas metanol-agua y agua-1-butanol, aplicando las reglas de combinación k-EA y k-EG. Asimismo, en las Figuras 5.16-5.18 se presentan los diagramas correspondientes al sistema metanol-agua con las propuestas l-EG*, kl-EA y kl-EG con el objetivo de resaltar que las diferencias predictivas utilizando estas propuestas son cualitativamente similares a las dos primeras, k-EA y k-EG.

Tabla 5.4. Comparación de reglas de combinación para la ecuación de estado CTS aplicadas al cálculo EVL de mezclas alcohol-agua.

Regla de mezclado	Parámetro de ajuste		$\%AAD_P$ promedio	$\%\Delta y_P$ promedio	$\%AAD_T$* promedio	$\%\Delta y_T$* promedio
	k_{ij} promedio	l_{ij} promedio				
k-EA	-0.2044	-	2.71	1.33	0.28	2.00
k-EG	-0.2073	-	2.73	1.31	0.27	1.88
l-EA	-	-0.2297	28.51	14.12	3.36	21.83
l-EG	-	-0.2207	28.51	14.12	3.36	21.83
kl-EA	-0.2043	0.0018	2.49	1.25	0.12	0.72
kl-EG	-0.2043	-0.0016	2.49	1.25	0.12	0.72
l-EG*	-0.2 (**)	-0.0089	3.28	1.60	0.37	2.96

(*) Se refiere únicamente a la mezcla agua-pentanol. (**) Parámetro fijo.

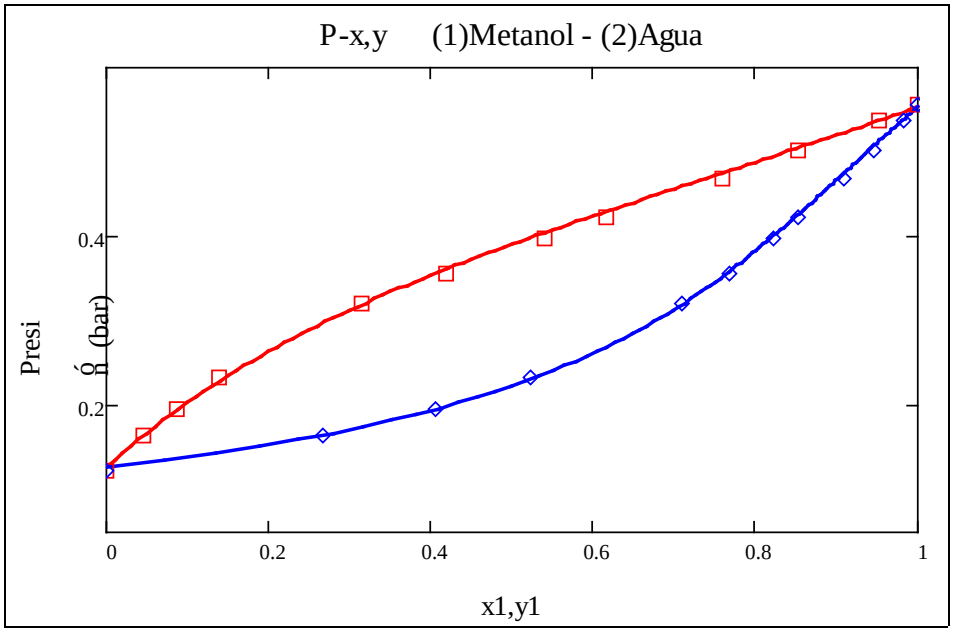


Figura 5.12. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Metanol-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación k-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1, pág. 56].

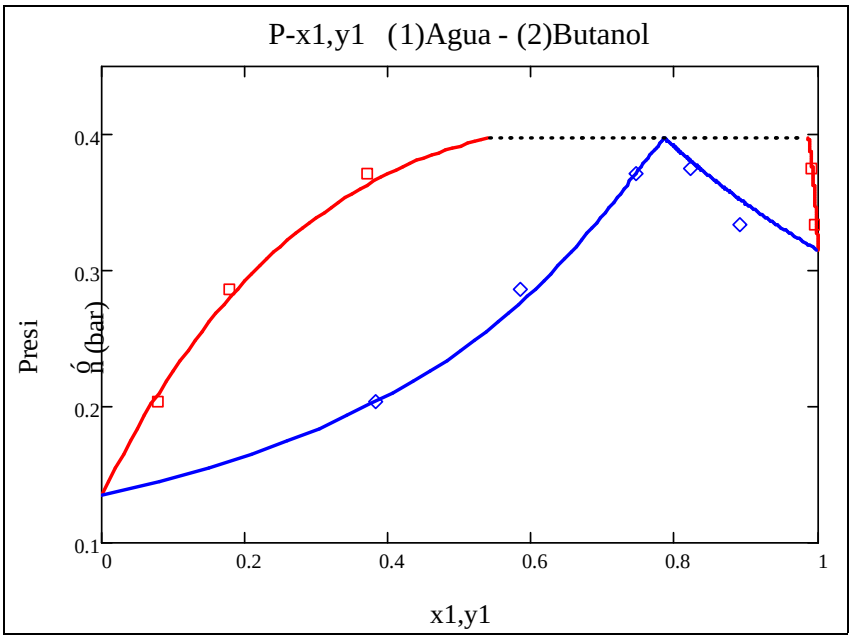


Figura 5.13. Diagrama P-x,y a T=343.15 K para el sistema (1)Agua-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación k-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1b, pág. 248].

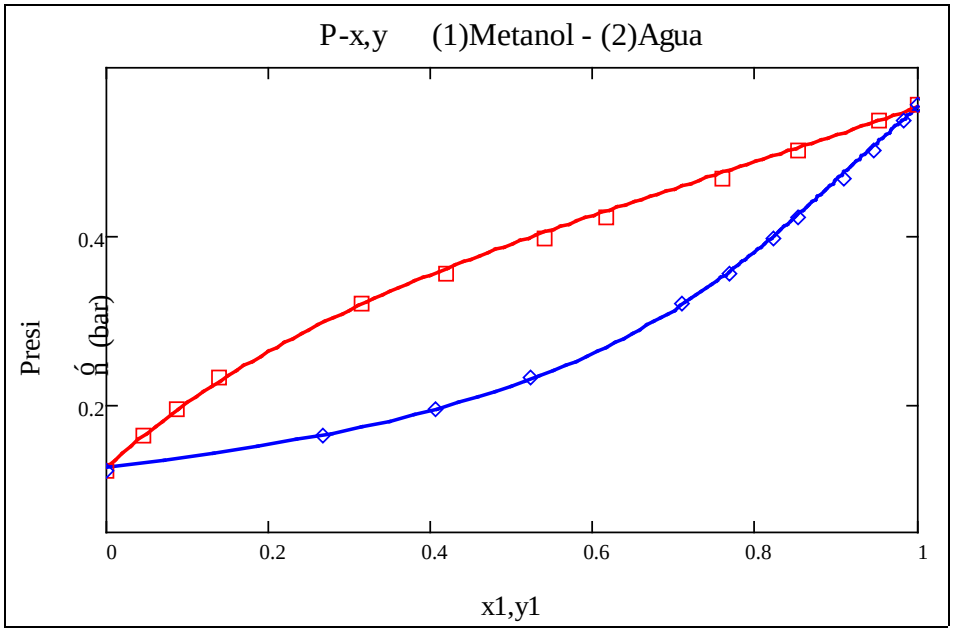


Figura 5.14. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Metanol-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación k-EG y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1, pág. 56].

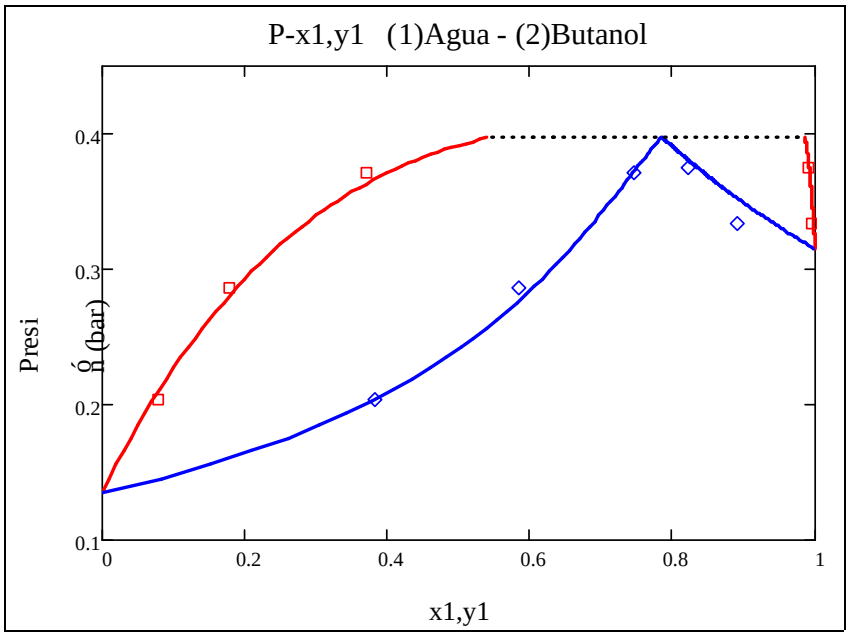


Figura 5.15. Diagrama P-x,y a T=343.15 K para el sistema (1)Agua-(2)1-Butanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación k-EG y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1b, pág. 248].

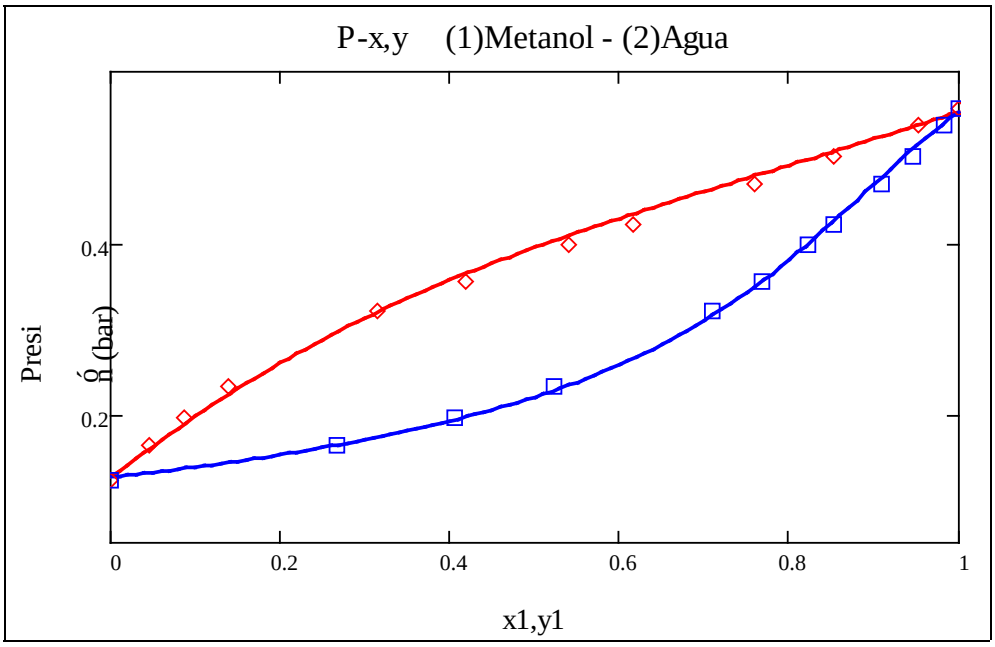


Figura 5.16. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Metanol-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación l-EG* y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1, pág. 56].

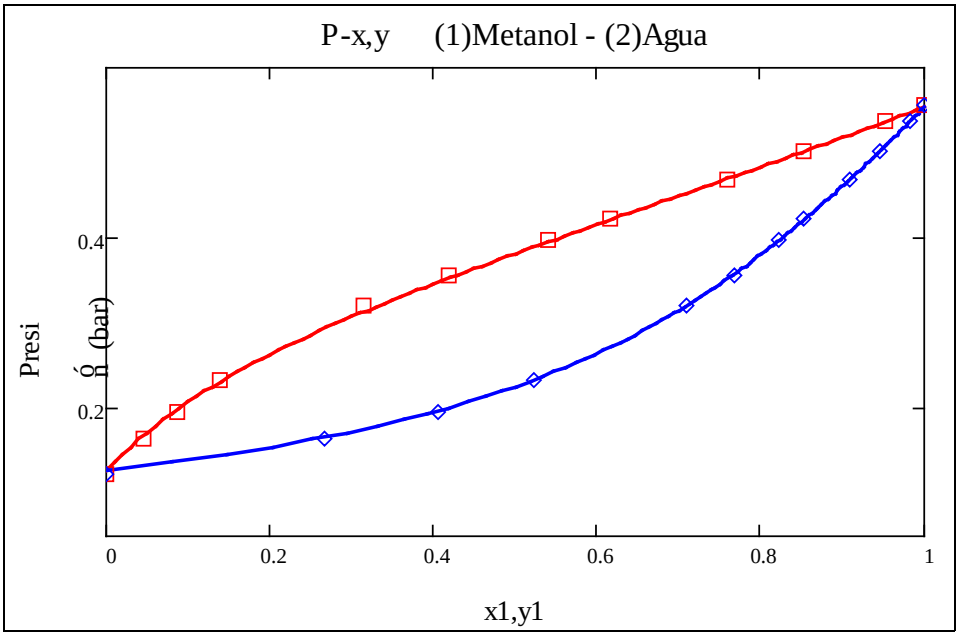


Figura 5.17. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Metanol-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS utilizando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1, pág. 56].

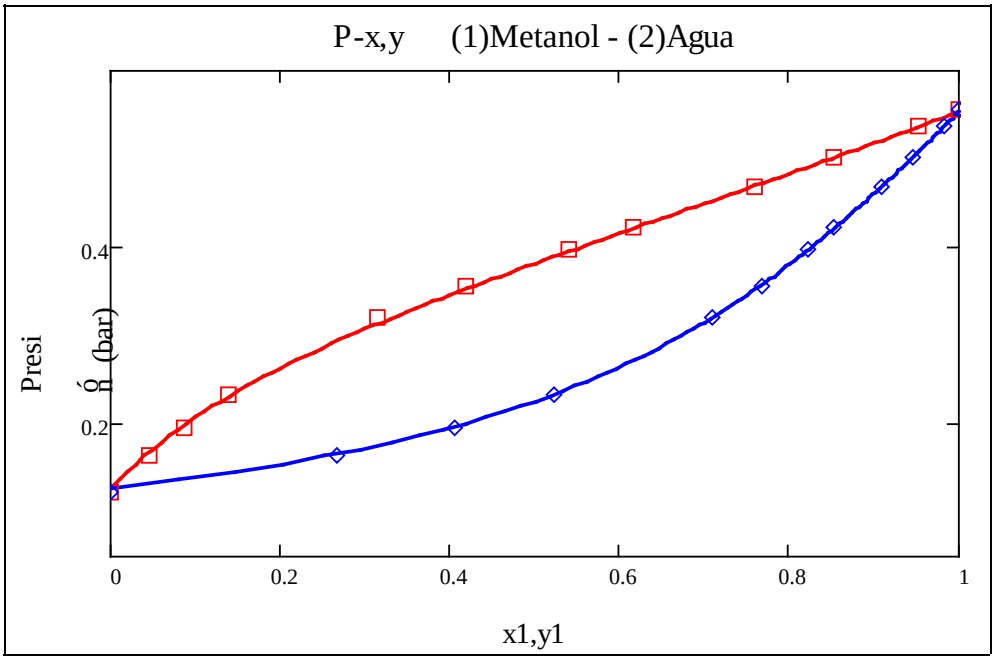


Figura 5.18. Diagrama P-x,y a T=323.15 K para el sistema (1)Metanol-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación kl-EG y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1, pág. 56].

5.2.3 Mezclas cloroformo-alcohol

El cloroformo es una sustancia que no presenta autoasociación significativa, pero puede asociarse con una molécula receptora de protones. Debido a que el cloroformo no se consideró como sustancia autoasociativa, las propuestas con promedio geométrico para E_{ij} (k-EG, l-EG y kl-EG) fueron descartadas a priori, ya que esto haría que la energía de asociación cruzada E_{ij} calculada (E/R) fuera de 0 K, lo que físicamente es imposible. Por otro lado, no se tiene ninguna indicación teórica en la mayoría de los casos acerca de la magnitud de la energía de asociación cruzada, por lo que la propuesta k-EA también carecería de sentido, ya que implicaría que E_{ij} sea la mitad de la energía de autoasociación del alcohol en cuestión. Así, la opción natural es colocar el parámetro binario sobre la energía de asociación. Las únicas reglas investigadas fueron entonces, l-EA y kl-EA.

Como puede observarse en la Tabla 5.5, para estos sistemas la propuesta l-EA produjo una desviación promedio de 1.33% en presión de burbuja y una energía de asociación cruzada promedio (E/R) de 1411 K (Tabla 5.6). Al ajustar los dos parámetros simultáneamente (propuesta kl-EA) no se encontró ninguna mejora significativa en la reducción del error, siendo éste de 1.27% con una energía de asociación cruzada promedio (E/R) de 1408 K. Así, se considera innecesario emplear dos parámetros de ajuste para la predicción del equilibrio líquido-vapor de mezclas cloroformo-alcohol y se considera que la propuesta l-EA es idónea para estos sistemas. Un hecho interesante para estas mezclas, es que la energía de asociación cruzada ajustada es cercana a la obtenida de manera experimental y teóricamente (E/R) para el puente de hidrógeno en mezclas cloroformo-acetona [54] de 1366 K y cloroformo-metanol [55] de 1323 K (Tabla 5.6).

Las envolventes de fase de las mezclas cloroformo-etanol y cloroformo-1-propanol empleando la propuesta l-EA son presentadas en las Figuras 5.19 y 5.20. Nótese que las condiciones de formación del azeótropo con el etanol son representadas adecuadamente. Para resaltar que las mejoras utilizando la propuesta kl-EA no son significativas se muestran en las Figura 5.21 y 5.22 los diagramas P-x, y para ambos sistemas.

Tabla 5.5. Comparación de reglas de combinación para la ecuación de estado CTS aplicadas al cálculo EVL de mezclas cloroformo-alcohol.

Regla de Mezclado	Parámetro de ajuste		$\%AAD_P$ promedio	$\%\Delta y_P$ promedio	$\%AAD_T$* Promedio	$\%\Delta y_T$* Promedio
	k_{ij} promedio	l_{ij} promedio				
l-EA	-	-0.1734	1.33	1.10	0.28	0.56
kl-EA	-0.0013	-0.1713	1.27	1.03	0.12	0.42

(*) Se refiere únicamente a la mezcla cloroformo-1-butanol.

Tabla 5.6. Parámetro E_{ij} de mezclas cloroformo-alcohol con la ecuación de estado CTS comparado con un cálculo cuántico.

Mezcla binaria		E_{ij} calculada	E_{ij} calculada	E_{ij} teórica
sustancia 1	**sustancia 2 *(*)***	**(K), con l-EA**	**(K), con kl-EA**	**K [51]**
cloroformo	metanol	1352	1283	1323
	etanol	1435	1382	-
	1-propanol	1438	1527	-
	1-butanol	1421	1441	-
	PROMEDIO	1411	1408	

(*)sistema cloroformo-acetona= 1368 K [50]

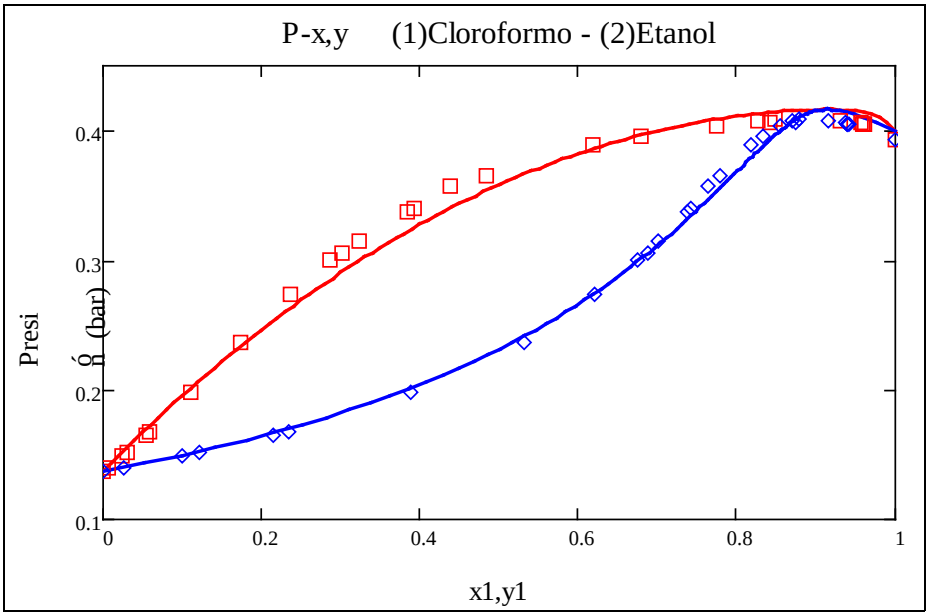


Figura 5.19. Diagrama P-x,y a T=308.15 K para el sistema (1)cloroformo-(2)etanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación l-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2a, pág. 290].

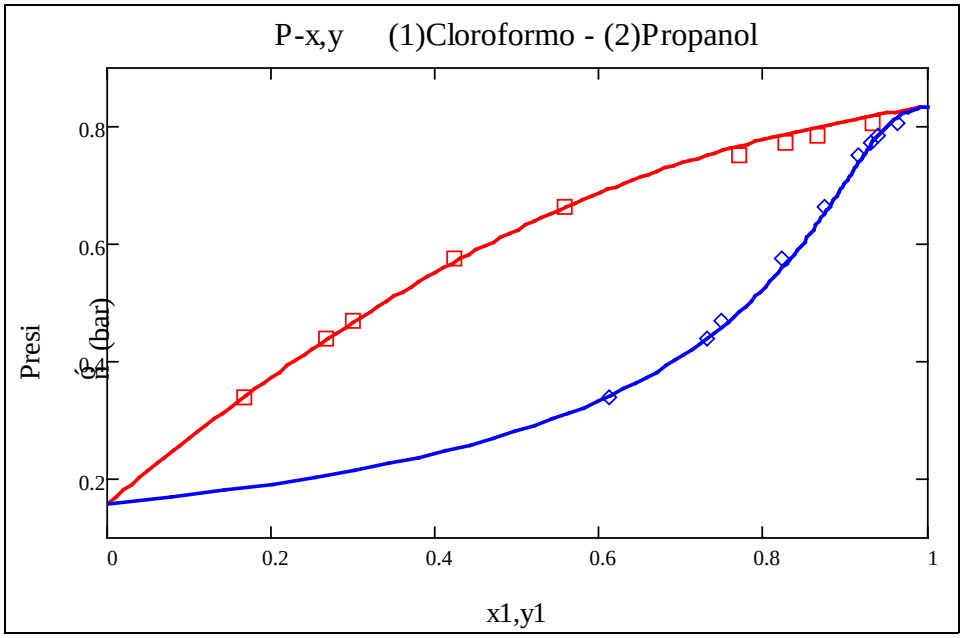


Figura 5.20. Diagrama P-x,y a T=328.15 K para el sistema (1)cloroformo-(2)1-propanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación l-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2e, pág. 414].

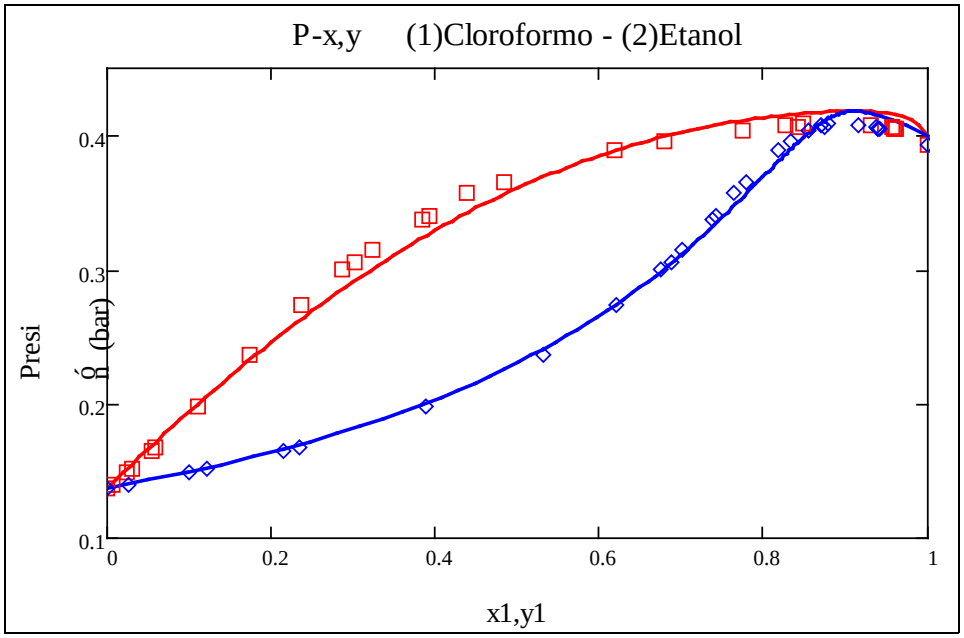


Figura 5.21. Diagrama P-x,y a T=308.15 K para el sistema (1)cloroformo-(2)etanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2a, pág. 290].

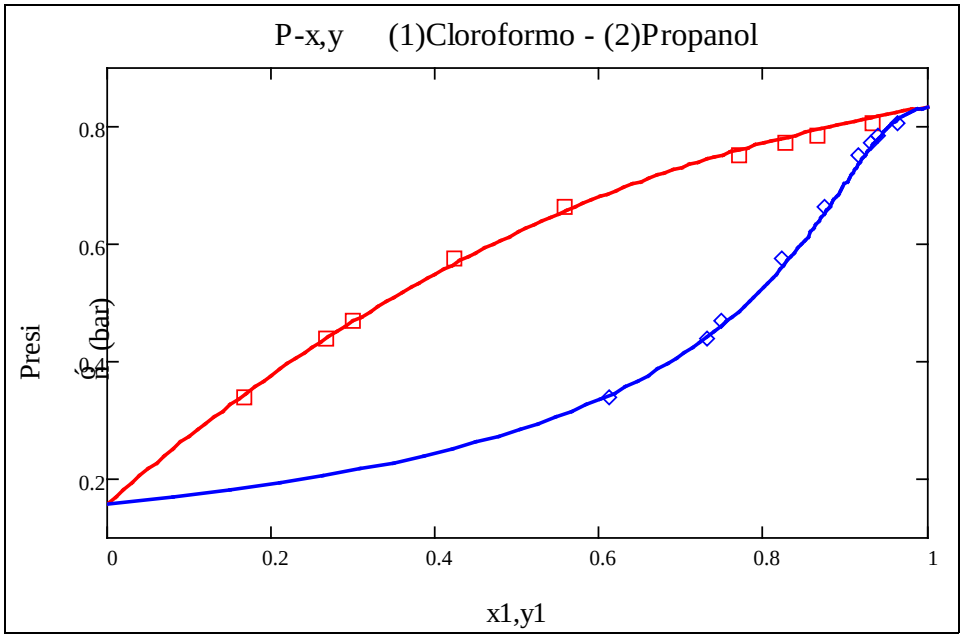


Figura 5.22. Diagrama P-x,y a T=328.15 K para el sistema (1)cloroformo-(2)1-propanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2e, pág. 414].

5.2.4 Mezclas amina-alcohol

A diferencia de los sistemas presentados anteriormente, estas mezclas no muestran un comportamiento regular. Así, se optó por no promediar los errores y en lugar de ello, mostrar las desviaciones en cada sistema binario. Las aminas terciarias no presentan autoasociación y las reglas de combinación aplicadas a estos compuestos fueron las mismas que las empleadas con el cloroformo (l-EA y kl-EA). La propuesta k-EA se aplicó con fines comparativos.

Cuando únicamente se ajustó un parámetro, k_{ij} ó l_{ij}, los errores encontrados en presiones de burbuja fueron del orden de 1 a 8% y de 3 a 12%, respectivamente (Tablas 5.7 y 5.8). A diferencia de los sistemas anteriores, el empleo de un sólo parámetro de ajuste no fue suficiente para describir adecuadamente las mezclas amina-alcohol. Además, los valores de los parámetros de ajuste fueron altos tanto en la parte dispersiva como en la parte asociativa. Así, cuando el ajuste se hizo para dos parámetros con el modelo kl-EA, el orden de los errores disminuyó a menos del 3% para todos los casos (Tabla 5.9), por lo que se considera que esta propuesta es la adecuada para estos sistemas. Este resultado era el esperado, ya que se ajustan dos parámetros simultáneamente.

La justificación para la pobre representación con un sólo parámetro binario tiene dos vertientes: (1) Estos sistemas presentan cuatro tipos posibles de asociación OH..O, OH..N, NH..O y NH..N. Es razonable suponer que cada tipo de asociación tendrá una energía y un volumen característico de asociación diferentes. El modelo de dos estados, como fue originalmente formulado y aplicado en este trabajo, considera que hay un único tipo de asociación para cada par de moléculas (los dos estados, asociado o no asociado). Así, está implícita la aproximación de que existe un sólo par de parámetros de asociación cruzados (E_{ij} y v_{ij}) efectivos, que serían un valor promedio de los valores correspondientes a los cuatro tipos de asociación posibles. Kontogeorgis también aplicó esta aproximación en la ecuación CPA [12]. Si no se emplea esta aproximación serían necesarios 8 parámetros ajustables que, obviamente, es impráctico; (2) Como las energías de asociación de las aminas son más bajas cuando son comparadas a las de los alcoholes, puede ser posible que los efectos de la asociación no se distingan de forma marcada a los provocados por fuerzas de dispersión. Así, el proceso de ajuste de datos de las aminas puras no puede distinguir cuantitativamente lo debido a la asociación o a la dispersión. Una forma de minimizar este problema tal vez sería la inclusión de otra propiedad al ajuste de parámetros de las aminas puras (C_p, por ejemplo).

Las representaciones con la propuesta kl-EA de los sistemas etilamina-etanol y dietilamina-metanol son presentadas en las Figuras 5.23 y 5.24, respectivamente. En las Figuras 5.25 y 5.26 son presentados los diagramas P-x, y del sistema etilamina-etanol con las propuestas k-EA y l-EA con el fin de contrastarlas con la propuesta kl-EA.

Tabla 5.7. Regla de combinación k-EA aplicada a la ecuación de estado CTS en el cálculo EVL de mezclas amina-alcohol.

Mezcla binaria		**k-EA**	$\%AAD_P$	$\%\Delta y_P$
sustancia (1)	**sustancia (2)**	k_{ij}		
metanol	Dimetilamina	-0.3310	2.03	-
	Dietilamina	-0.3706	4.49	-
	Trietilamina	-0.2206	7.65	-
Etanol	Dimetilamina	-0.2032	1.34	-
	Etilamina	-0.2129	8.17	1.03
	Dietilamina	-0.2937	2.55	2.53
	Trietilamina	-0.1341	4.64	3.67
1- propanol	Dimetilamina	-0.1811	1.60	-
	Trietilamina	-0.1148	4.75	-

(-): sin datos de composición en fase vapor para realizar el cálculo.

Tabla 5.8. Regla de combinación l-EA aplicada a la ecuación de estado CTS en el cálculo EVL de mezclas amina-alcohol.

Mezcla binaria		l-EA	$\%AAD_P$	$\%\Delta y_P$
sustancia (1)	**sustancia (2)**	l_{ij}		
metanol	Dimetilamina	-0.1071	12.49	-
	Dietilamina	-0.2688	6.05	-
	Trietilamina	-0.6059	7.22	-
Etanol	Dimetilamina	-0.1013	7.65	-
	Etilamina	-0.2567	8.90	1.11
	Dietilamina	-0.2527	6.22	2.51
	Trietilamina	-0.5516	2.75	1.35
1- propanol	Dimetilamina	-0.1136	6.67	-
	Trietilamina	-0.5805	3.78	-

(-): sin datos de composición en fase vapor para realizar el cálculo.

Tabla 5.9. Regla de combinación kl-EA aplicada a la ecuación de estado CTS en el cálculo EVL de mezclas amina-alcohol.

Mezcla binaria		kl-EA		$\%AAD_P$	$\%\Delta y_P$
sustancia (1)	**sustancia (2)**	k_{ij}	l_{ij}		
metanol	dimetilamina	-0.3907	0.0264	1.00	-
	dietilamina	-0.2087	-0.1459	2.79	-
	trietilamina	-0.0869	-0.4477	2.31	-
Etanol	dimetilamina	-0.2400	0.0254	0.66	-
	etilamina	-0.0973	-0.1646	1.13	0.30
	dietilamina	-0.1851	-0.1239	2.25	1.49
	trietilamina	-0.0302	-0.4821	2.31	0.76
1- propanol	dimetilamina	-0.2340	0.0497	1.25	-
	trietilamina	-0.0464	-0.4446	1.84	-

(-): sin datos de composición en fase vapor para realizar el cálculo.

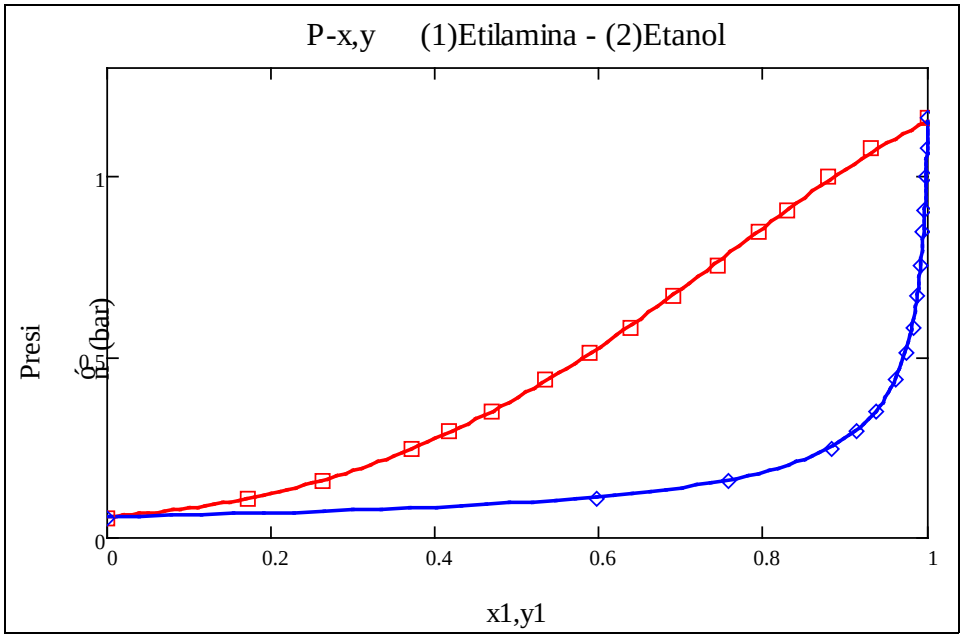


Figura 5.23. Diagrama P-x,y a T=293.15 K para el sistema (1) etilamina-(2)etanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2e, pág. 238].

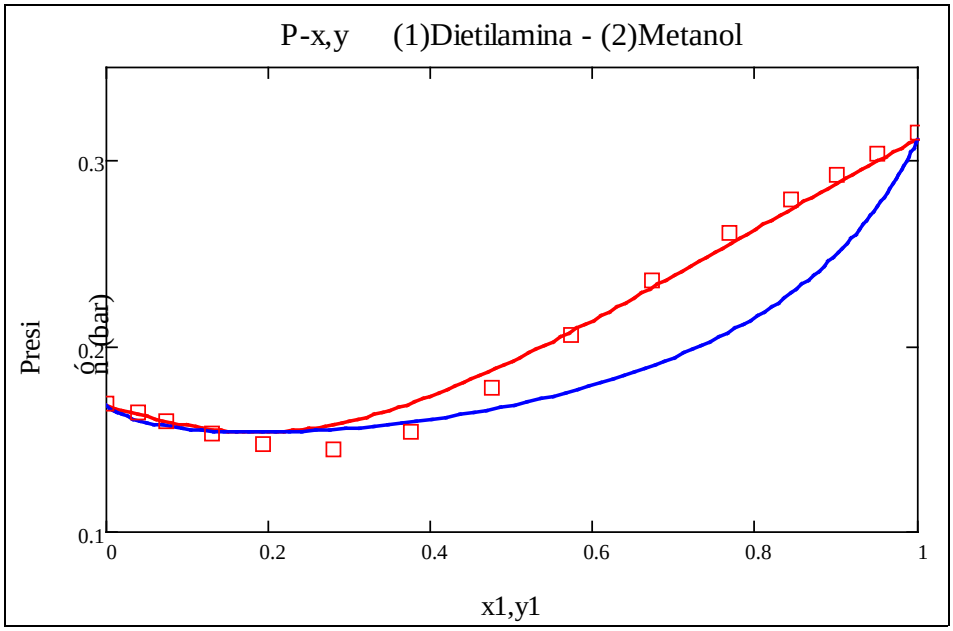


Figura 5.24. Diagrama P-x,y a T=297.97K para el sistema (1) dietilamina-(2)metanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2e, pág. 124].

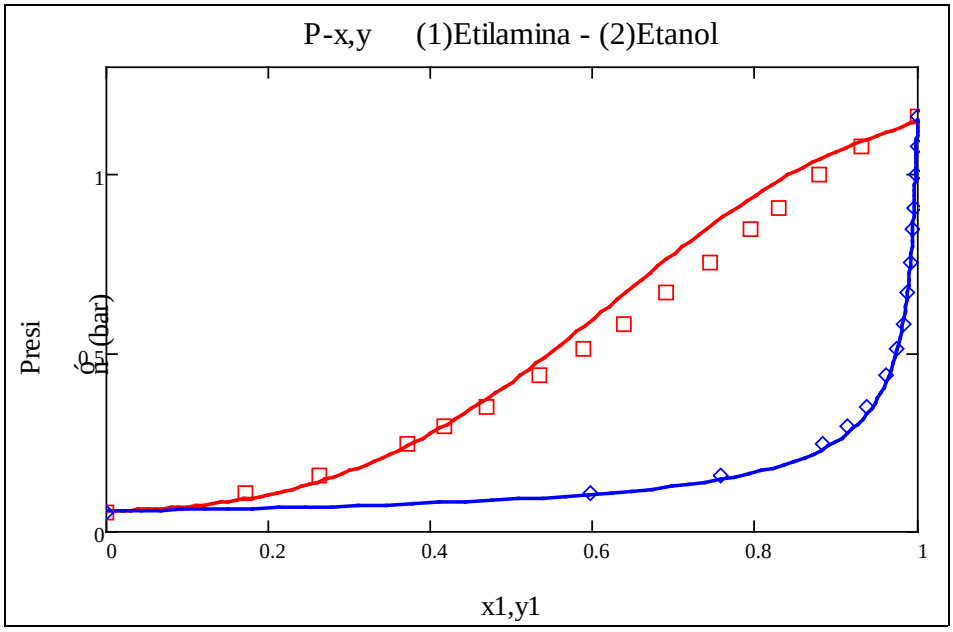


Figura 5.25. Diagrama P-x,y a T=293.15 K para el sistema (1) etilamina-(2)etanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación k-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2e, pág. 238].

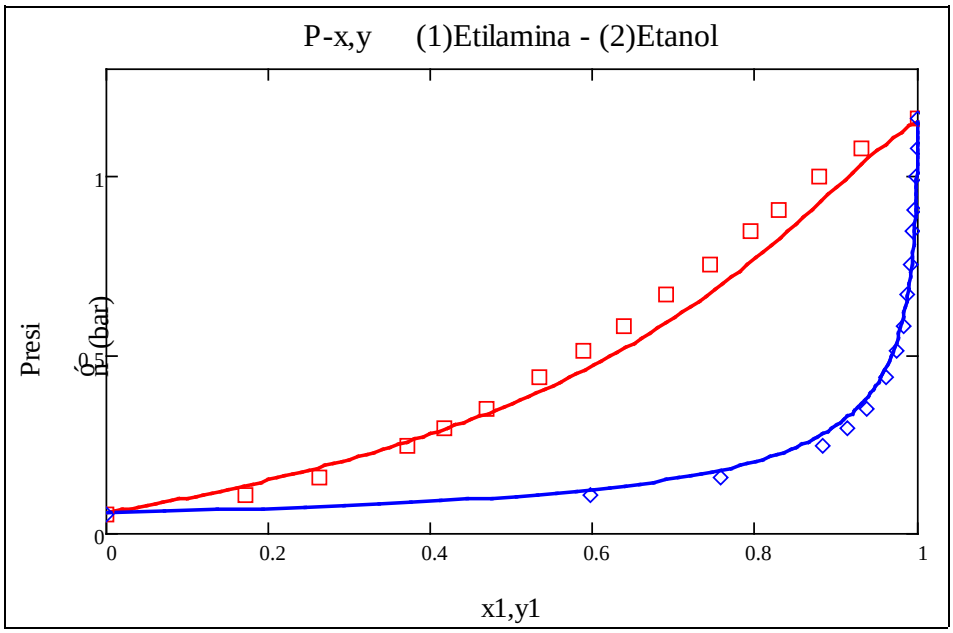


Figura 5.26. Diagrama P-x,y a T=293.15 K para el sistema (1) etilamina-(2)etanol. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación l-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 2e, pág. 238].

5.2.5 Mezclas amina-agua

Las aminas terciarias no pueden autoasociarse, por lo que las propuestas con promedio geométrico para la energía de asociación cruzada E_{ij}, k-EG, l-EG y kl-EG, fueron descartadas por las mismas razones expuestas para las mezclas del cloroformo (sección 5.2.3). Como se hizo notar para los sistemas alcohol-agua, se sabe que las mezclas que contienen agua presentan desviaciones altas de la teoría de London debido a su alta polaridad. Por ello, al utilizar la propuesta l-EA, donde se omite el parámetro de ajuste k_{ij} del parámetro dispersivo a y solamente se ajusta el parámetro l_{ij} para E_{ij}, los errores fueron grandes (iguales o mayores al 40% para presiones de burbuja) o bien el EVL no pudo calcularse, por lo que estos resultados no se muestran.

Por estas dos razones, los únicos resultados mostrados son los que pertenecen a las propuestas k-EA y kl-EA. Para el primer caso, los cálculos se efectuaron con fines comparativos y los resultados se muestran en la Tabla 5.10. Como era esperado, cuando se ajustaron ambos parámetros, k_{ij} y l_{ij}, los errores disminuyeron al emplear la propuesta kl-EA (ver Tabla 5.11).

Al introducir dos parámetros de ajuste, la mejora fue significativa principalmente para los sistemas dimetilamina-agua y etilamina-agua, por lo que se considera conveniente emplear la propuesta kl-EA para las mezclas amina-agua. De igual forma que los sistemas amina-alcohol, la justificación para la utilización de dos parámetros para cada par puede deberse a la presencia de cuatro tipos de puentes de hidrógeno por par. Además, por su alta polarizabilidad, la presencia del agua causa desviaciones altas de la teoría de London (por las mismas razones explicadas para las mezclas alcohol-agua), lo que justifica los valores altos para el parámetro de ajuste k_{ij}. Otra razón para explicar estos valores y la necesidad de un parámetro de ajuste adicional, radica en que las mezclas aminas-agua presentan disociación de las especies en iones. La ecuación CTS no está desarrollada para este tipo de soluciones, por lo que este fenómeno no se toma en cuenta de manera explícita en el modelo y su contribución debe repartirse entre las contribuciones dispersivas y asociativas.

Pese a que para algunos casos los errores fueron altos, en las figuras que se presentan a continuación, y en el anexo, puede apreciarse que la propuesta kl-EA aplicada a la ecuación de estado CTS logra representar razonablemente bien el equilibrio líquido-vapor de las mezclas amina-agua. El desempeño de la regla de combinación kl-EA en la predicción del EVL se muestra en la Figura 5.27 para la mezcla dimetilamina-agua y en la Figura 5.28 para la mezcla etilamina-agua. Por último, en la Figuras 5.29 y 5.30 se muestran los diagramas de fases para ambos sistemas utilizando la propuesta k-EA para contrastarla cualitativamente con la propuesta kl-EA.

Tabla 5.10. Regla de combinación k-EA aplicada a la ecuación de estado CTS en el cálculo EVL de mezclas amina-agua.

Mezcla binaria		k-EA	$\%AAD_P$	$\%\Delta y_P$	$\%AAD_T$	$\%\Delta y_T$
sustancia (2)	**sustancia (1)**	k_{ij}				
Agua	dimetilamina	-0.4119	9.46	-	--	--
	trimetilamina	-0.4896	17.59	-	--	--
	Etilamina	-0.3463	--	--	1.41	4.17
	dietilamina	-0.5227	4.71	1.14	--	--
	trietilamina	-0.4364	6.05	1.43	--	--

(-): sin datos de composición en fase vapor para realizar el cálculo. (--): datos no disponibles.

Tabla 5.11. Regla de combinación kl-EA aplicada a la ecuación de estado CTS en el cálculo EVL de mezclas amina-agua.

Mezcla binaria		kl-EA		$\%AAD_P$	$\%\Delta y_P$	$\%AAD_T$	$\%\Delta y_T$
sustancia(2)	**sustancia (1)**	k_{ij}	l_{ij}				
Agua	dimetilamina	-0.3738	-0.0398	1.86	-	--	--
	trimetilamina	-0.4896	-0.0001	17.59	-	--	--
	Etilamina	-0.2494	-0.2479	--	--	1.27	1.51
	dietilamina	-0.5053	-0.0263	4.65	1.17	--	--
	trietilamina	-0.4311	-0.0570	5.04	1.93	--	--

(-): no hubieron datos de composición para realizar el cálculo. (--): datos no disponibles.

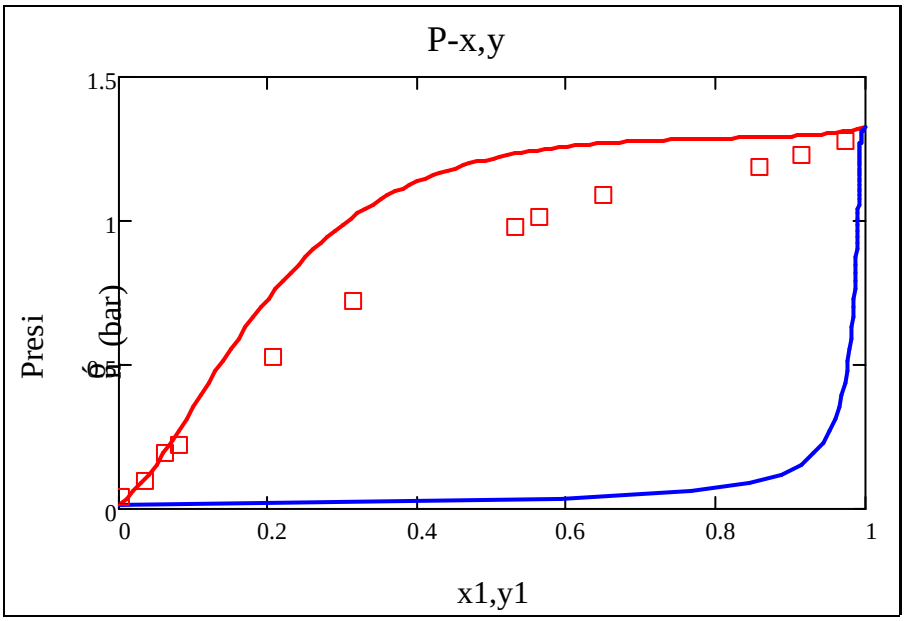


Figura 5.27. Diagrama P-x,y a T=283.85 K para el sistema (1)Trimetilamina-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados de la Referencia [51].

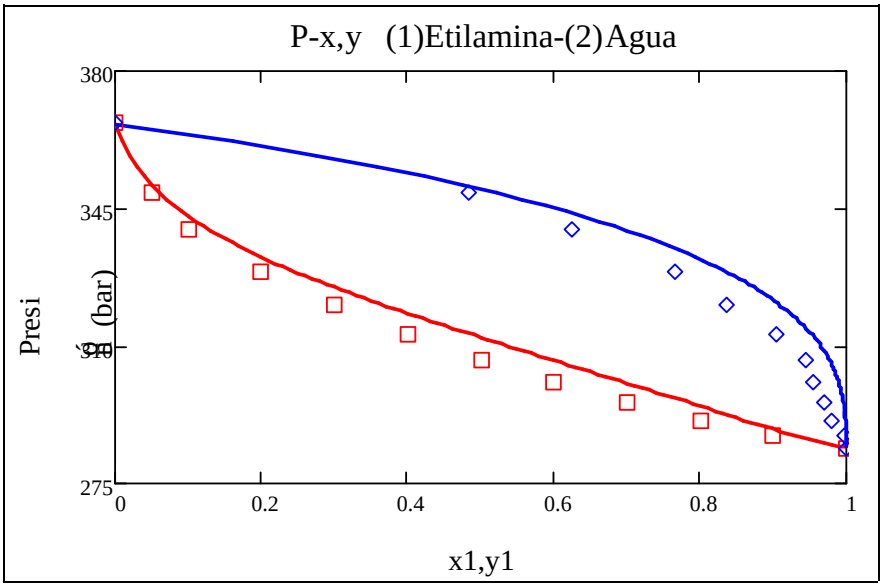


Figura 6.28. Diagrama P-x,y a P=0.80 bar para el sistema (1)Etilamina-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación kl-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1, pág. 128].

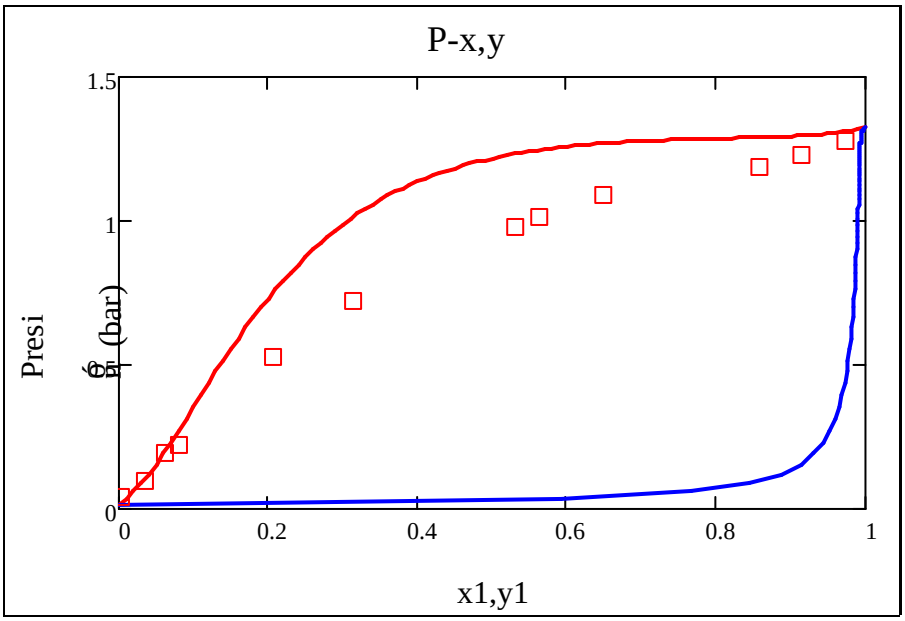


Figura 6.29. Diagrama P-x,y a T=298.15 K para el sistema (1)Trimetilamina-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación k-EA y los puntos son datos experimentales tomados de la Referencia [51].

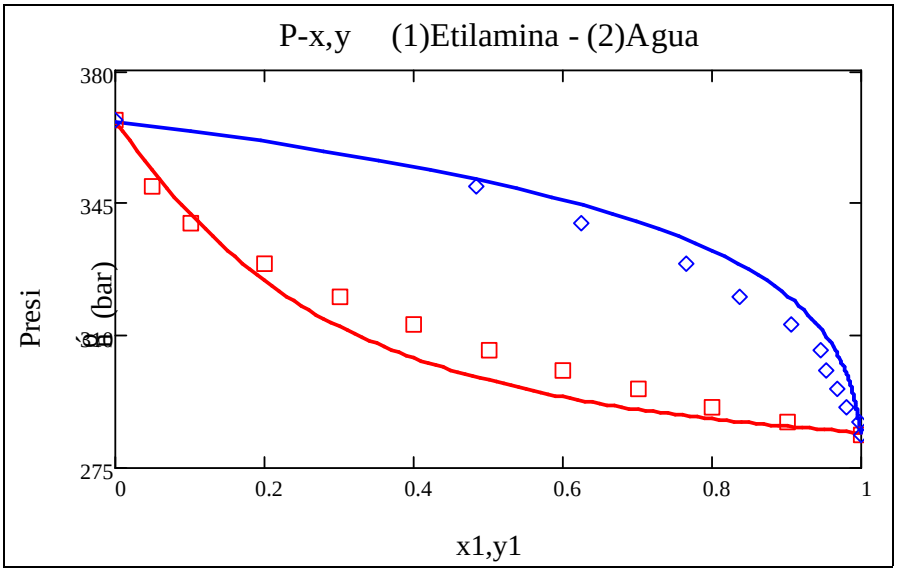


Figura 5.30. Diagrama P-x,y a P=0.80 bar para el sistema (1)Etilamina-(2)Agua. Las líneas continuas fueron calculadas con la CTS usando la regla de combinación k-EA y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47; Vol. 1, parte 1, pág. 128].

5.3 Criterios de elección de la regla de combinación óptima para cada tipo de sistema

En la Tabla 5.12 se resumen las reglas de combinación óptimas para cada tipo de sistema aquí estudiado con uno y dos parámetros de ajuste. La regla de combinación que logró describir todos los tipos de sistemas con las menores desviaciones es la regla con el identificador kl-EA, es decir, aquella donde se ajustó un parámetro de interacción binaria para el término dispersivo a_{ij}, al mismo tiempo que se ajustó un parámetro para la energía de asociación cruzada E_{ij} utilizando el promedio aritmético para calcular esta última. Sin embargo, debido a las razones discutidas con anterioridad, solamente para los sistemas con aminas (amina-alcohol y amina-agua) se eligió como mejor opción la regla kl-EA. Para el resto de los sistemas: alcohol-alcohol, alcohol-agua y cloroformo-alcohol, la inclusión de un segundo parámetro de ajuste no disminuyó significativamente las desviaciones por lo que no se justificó su empleo.

Tabla 5.12. Resumen de las reglas de combinación (RC) óptimas para cada tipo de sistema empleando uno y dos parámetros de ajuste.

Tipo de sistema binario	RC óptima, un parámetro de ajuste.	RC óptima, dos parámetros de ajuste.	RC elegida
alcohol-alcohol	l-EA y l-EG	kl-EA y kl-EG	l-EA
alcohol-agua	k-EA y k-EG	kl-EA y kl-EG	k-EA
cloroformo-alcohol	l-EA	kl-EA	l-EA
amina-alcohol	l-EA	kl-EA	kl-EA
amina-agua	k-EA	kl-EA	kl-EA

5.4 Predicción de sistemas multicomponentes con asociaciones cruzadas

Para comprobar si la ecuación de estado CTS es capaz de predecir el EVL de sistemas multicomponentes empleando únicamente los parámetros de interacción binaria calculados en la sección anterior, se contrastaron las predicciones de EVL mediante la ecuación CTS para los sistemas ternarios contra los datos experimentales correspondientes, tomados de la referencia [47]. Los sistemas ternarios seleccionados fueron: (1)metanol-(2)etanol-(3)1-butanol, (1)cloroformo-(2)etanol-(3)1-propanol y (1)etanol-(2)agua-(3)1-propanol.

Las Figuras 5.31 y 5.32 muestran las comparaciones para las temperaturas y composiciones de burbuja, respectivamente, en el sistema (1)metanol-(2)etanol-(3)1-butanol. Para este sistema las desviaciones en temperatura de burbuja son del 0.40% y de 3.47% en composición. En la Figura 5.33 se muestra la comparación en composiciones de burbuja para el sistema (1)cloroformo-(2)etanol-(3)1-propanol, cuya desviación para este caso es de

3.37%. Por último, las comparaciones para las presiones y composiciones de burbuja del sistema ternario (1)etanol-(2)agua-(3)1-propanol se muestran en las Figuras 5.34 y 5.35, respectivamente. El error para este sistema en presión de burbuja fue de 2.88% y para la composición fue de 1.33%

En todos estos casos, la gran mayoría de los resultados obtenidos se apegaron a la línea de tendencia y los errores fueron <3.5%, lo que indica la buena concordancia de las predicciones hechas por la CTS para estos sistemas ternarios con sus respectivos datos experimentales, utilizando únicamente parámetros de interacción obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales de EVL de los sistemas binarios.

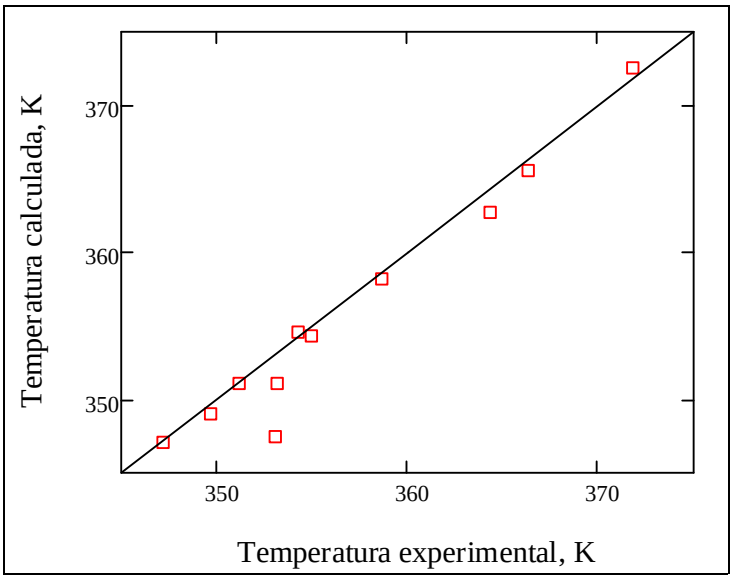


Figura 5.31. Predicción mediante la ecuación CTS de las Temperaturas de burbuja del sistema ternario (1)metanol-(2)etanol-(3)1-butanol con P=1.013bar y parámetros binarios calculados con la regla de combinación l-EA [47, Vol. 1, Parte 2c].

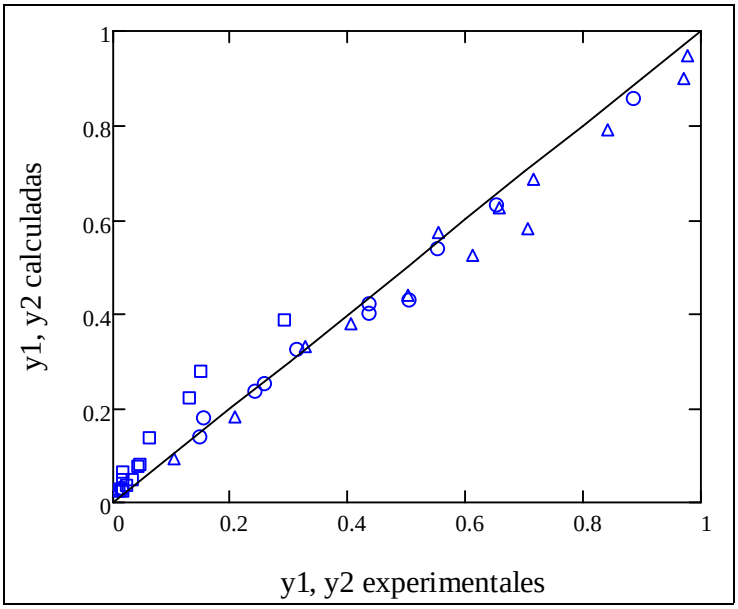


Figura 5.32. Predicción mediante la ecuación CTS de las composiciones de burbuja del sistema ternario (1)metanol-(2)etanol-(3)1-butanol con P=1.013bar y parámetros binarios calculados con la regla de combinación l-EA. Simbología: metanol (△), etanol (○), 1-butanol (□) y tendencia (-) [47, Vol. 1, Parte 2c].

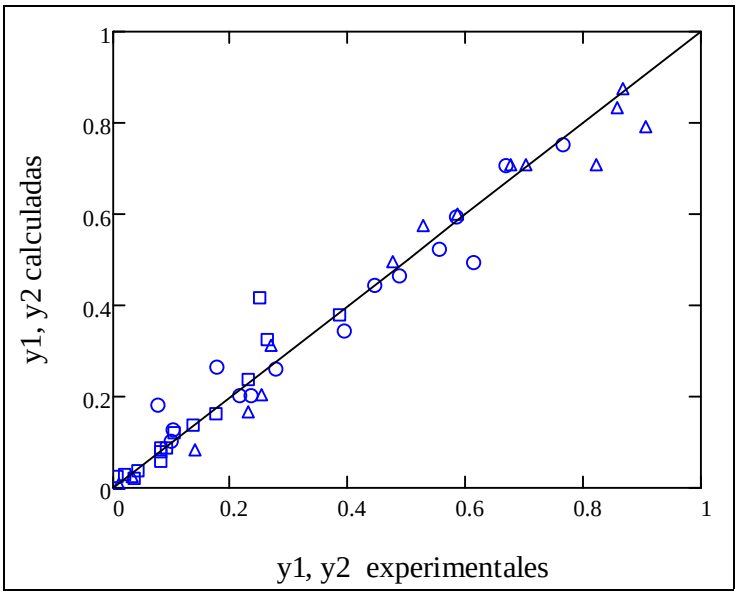


Figura 5.33. Predicción mediante la ecuación CTS de las composiciones de burbuja para el sistema ternario (1)cloroformo-(2)etanol-(3)1-propanol con T=318.15K y parámetros binarios calculados con la regla de combinación l-EA. Simbología: cloroformo (△), etanol (○), propanol (□) y tendencia (-) [47, Vol. 1, Parte 2e].

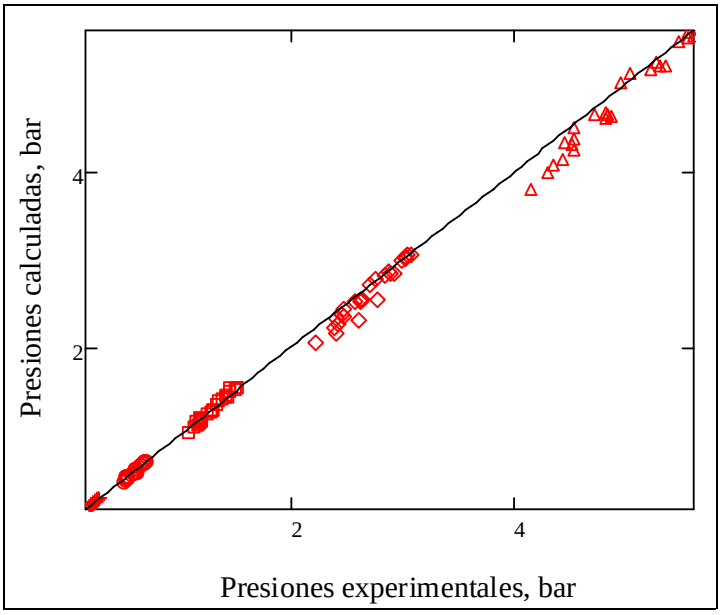


Figura 5.34. Predicción mediante la ecuación CTS de las Presiones de burbuja del sistema ternario (1)etanol-(2)agua-(3)1-propanol. Los parámetros binarios fueron calculados con la regla de combinación l-EA para la interacción alcohol-alcohol y k-EA para la interacción alcohol-agua. Simbología: T=323.15K (+), T=343.15K (○), T=363.15K (□),T=383.15K (◇),T=403.15K(△) y tendencia (-) [47, Vol. 1, Parte 1b].

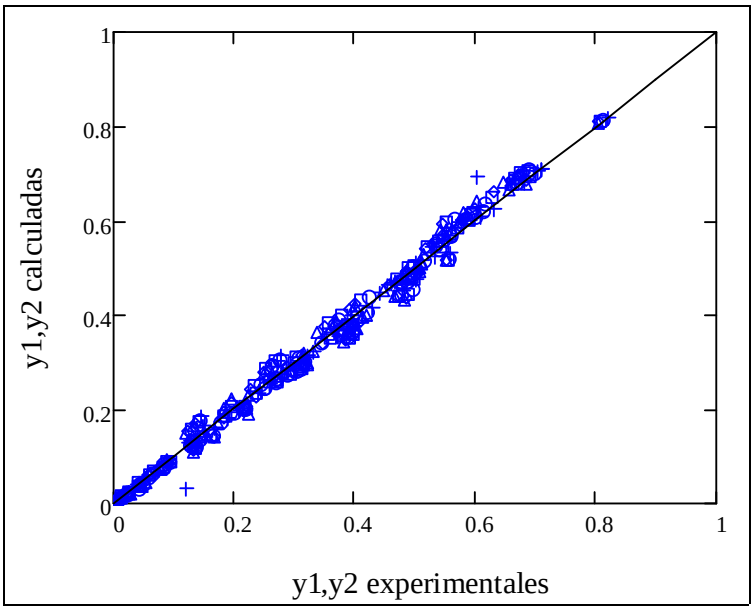


Figura 5.35. Predicción mediante la ecuación CTS de las composiciones de burbuja para el sistema ternario (1)etanol-(2)agua-(3)1-propanol. Los parámetros binarios fueron calculados con la regla de combinación l-EA para la interacción alcohol-alcohol y k-EA para la interacción alcohol-agua. Simbología: T=323.15K (+), T=343.15K (○), T=363.15K (□),T=383.15K (◇),T=403.15K(△) y tendencia (-) [47, Vol. 1, Parte 1b].

6. CONCLUSIONES Y PROPUESTAS

En el presente trabajo se calculó el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios que presentan asociaciones cruzadas mediante la ecuación Cúbica Dos Estados (Cubic Two-State, CTS). La ecuación CTS es la suma de dos contribuciones: la contribución debida a las fuerzas no específicas, representadas mediante la ecuación SRK [5], ecuación 2.11, y la contribución de asociación, descrita por medio del modelo de Dos Estados, TSAM [17], ecuación 3.17. La ecuación CTS posee cinco parámetros; tres parámetros provienen de la contribución dispersiva y dos parámetros están relacionados con la contribución asociativa. Para un compuesto puro autoasociativo la ecuación es de cuarto grado con respecto al volumen y cada sustancia asociativa adicional aumenta en uno el grado del polinomio. Es posible calcular las raíces del polinomio mediante métodos numéricos robustos, obteniéndose en la región físicamente aceptable tres raíces con el mismo significado que para las ecuaciones cúbicas convencionales.

Los sistemas binarios estudiados con la CTS fueron: alcohol-alcohol, alcohol-agua, cloroformo-alcohol, amina-alcohol y amina-agua. Al calcular los parámetros para las sustancias puras se encontraron desviaciones ≤ 0.4% en P^s y ≤ 0.9% en ρ^s con respecto a las correlaciones de presiones de saturación y densidades de líquido saturado correspondientes. Todas estas sustancias, a excepción del cloroformo y las aminas terciarias, son capaces de autoasociarse. El cloroformo y las aminas terciarias, sin embargo, pueden formar asociaciones cruzadas.

Para calcular el equilibrio líquido-vapor de estos sistemas se emplearon las reglas de mezclado de van der Waals de un fluido y se propusieron diferentes arreglos para las reglas de combinación del parámetro a_{ij}, que caracteriza la interacción dispersiva del par i-j, y del parámetro que caracteriza la energía de asociación cruzada, E_{ij}. La regla de combinación que en general produjo las menores desviaciones en el cálculo del EVL fue la regla kl-EA. Sin embargo, debido al criterio de selección para las reglas de combinación y desde luego, a la naturaleza diferente de los sistemas binarios, no fue posible definir un arreglo general que se aplicara a todas las mezclas, pero sí fue posible establecer un arreglo óptimo para cada tipo de sistema. Teniendo el arreglo óptimo para cada tipo de sistema fue posible, de manera general, representar y predecir con exactitud el EVL de estas mezclas binarias que presentan asociaciones cruzadas.

Posteriormente, los parámetros de interacción binaria calculados fueron empleados para predecir el equilibrio de fases de sistemas ternarios que presentan asociaciones cruzadas. La buena concordancia de los cálculos del EVL con los datos experimentales (errores menores al 3%) indica que la ecuación de estado CTS puede emplearse para predecir el equilibrio de

fases de sistemas asociativos multicomponentes sin la necesidad de nuevos parámetros de interacción.

Actualmente se están realizando estudios con otros sistemas como: glicol-éter; alcanolaminas y sus mezclas con alcanos, agua y alcohol; estudios del ELL de mezclas agua-alcanos; estudios de la solubilidad en fase acuosa de gases ligeros (CO2, NH3, H2S); entre otros. Avances preliminares indican que los resultados son prometedores.

Todas estas características hacen de la ecuación CTS un método que posee la sencillez matemática y precisión para implementarse en cálculos en ingeniería y la perfilan como una buena alternativa para calcular el equilibrio de fases de mezclas multicomponentes de sustancias que forman puentes de hidrógeno.

Cabe mencionar que las mezclas con aminas poseen diferentes tipos de interacción por puente de hidrógeno (OH..O, OH..N, NH..O y NH..N), las cuales fueron representadas por una energía de asociación promedio. Aunado a lo anterior, las mezclas amina-agua presentan disociación y presencia de electrolitos, lo que complica la descripción de estas mezclas. Aunque en general se obtuvieron buenas aproximaciones para estos sistemas, es posible mejorar las predicciones mediante las siguientes propuestas:

- Incluir otras propiedades termodinámicas para calcular los parámetros de los compuestos puros, lo que implicaría emplear funciones objetivo diferentes o modificar la aquí utilizada. Esta propuesta podría mejorar las predicciones de EVL al mismo tiempo que, siempre que se escogieran las propiedades termodinámicas adecuadas para la función objetivo, permitiría la predicción de propiedades energéticas como la entalpía, entropía, capacidad calorífica a presión constante, etc.

- Utilizar datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) en el cálculo de los parámetros de los compuestos puros, siempre que éstos estén disponibles. Se cree que esto podría mejorar las predicciones del EVL al mismo tiempo que permitiría describir el ELL, como ha sucedido con otros modelos (CPA).

- Otra alternativa sería emplear un enfoque homomorfo, tal como sugiere Kontogeorgis [12], propuesta que consiste en encontrar una molécula no polar homomorfa a la molécula de interés que esencialmente tenga el mismo tamaño y forma que ésta.

- Puesto que los sistemas binarios que contienen aminas presentan diferentes interacciones por puente de hidrógeno, mismas que son representadas por una única E_{ij} promedio, una mejora significativa podría obtenerse al calcular por separado la energía de asociación por cada interacción. Otra propuesta consiste en ajustar la energía de asociación cruzada E_{ij} a partir de los valores reportados en la literatura de las energías para las dos interacciones más fuertes: OH-O y NH-O.

Con la propuesta adecuada podría determinarse, además, si existe una tendencia en los nuevos parámetros de las aminas puras. De igual forma se esperaría evitar la correlación de parámetros asociativos encontrada en los parámetros de las aminas puras estudiadas en el presente trabajo.

ANEXO 1. Fórmulas condensadas de los compuestos puros.

<table>
<tr><th>SUSTANCIA</th><th colspan="2">FÓRMULA</th></tr>
<tr><td>agua</td><td colspan="2">$H_2 0$</td></tr>
<tr><td>alcoholes lineales</td><td>$CH_3(CH_2)_n - OH$</td><td>donde $n = 0 \ldots 9$</td></tr>
<tr><td>cloroformo</td><td colspan="2">Cl_3CH</td></tr>
<tr><td rowspan="3">aminas</td><td>amina primaria
$R - NH_2$</td><td rowspan="3">donde
radical metilo
$R: CH_3 -$
radical etilo
$R: CH_3CH_2 -$</td></tr>
<tr><td>amina secundaria
$R - \underset{\underset{R}{\vert}}{N}H$</td></tr>
<tr><td>amina terciaria
$R - \underset{\underset{R}{\vert}}{N} - R$</td></tr>
</table>

ANEXO 2. Diagramas de fase P-x,y y T-x,y

Sistemas binarios:

alcohol-alcohol……..regla l-EA

alcohol agua…….....…regla k-EA

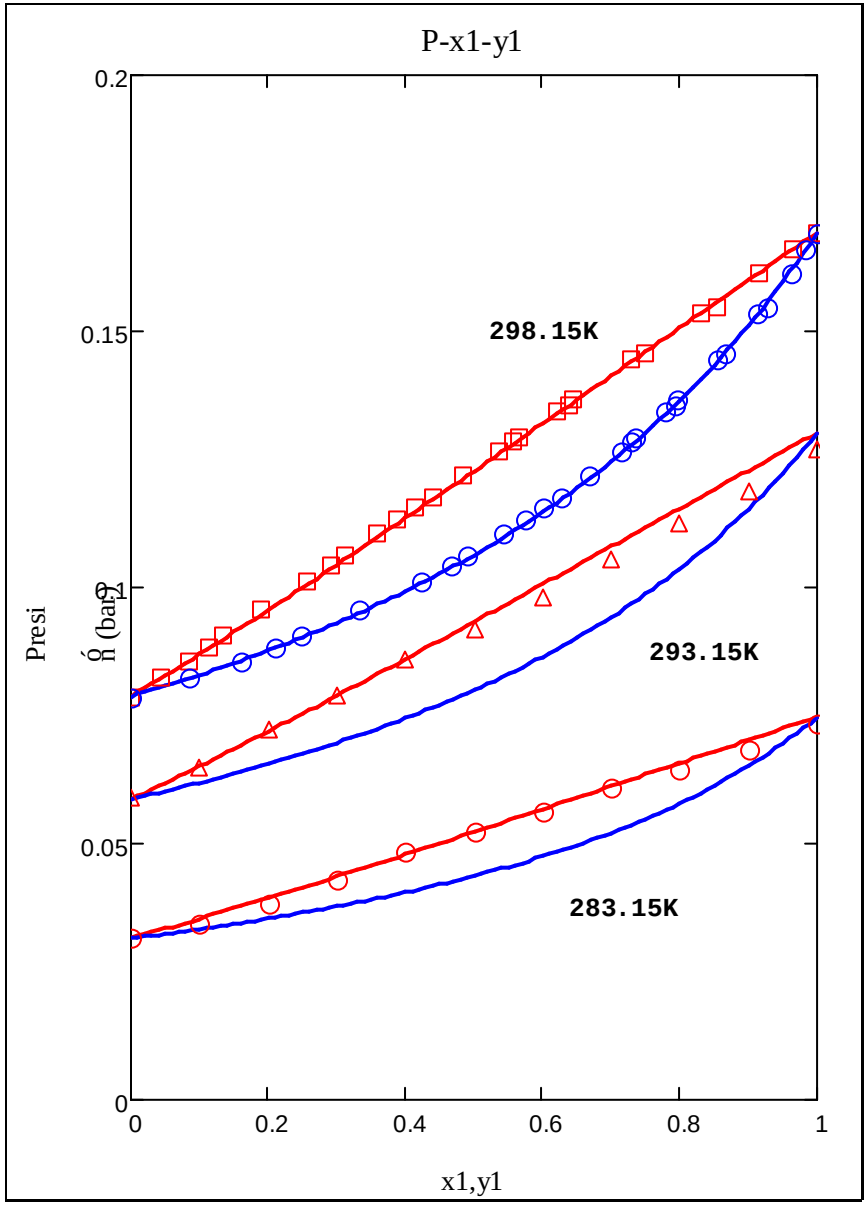
cloroformo-alcohol….……..regla l-EA

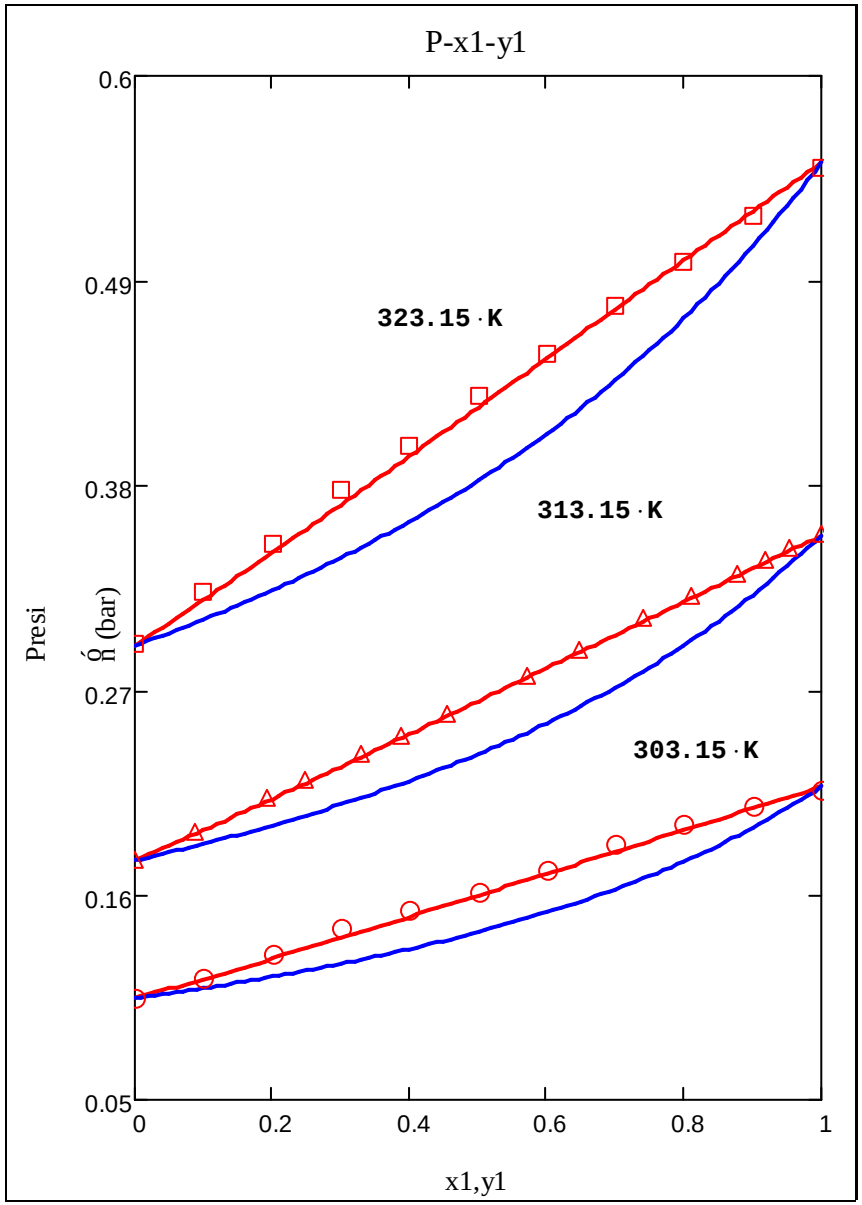
amina-alcohol……..…….regla kl-EA

amina-agua……. .regla kl-EA

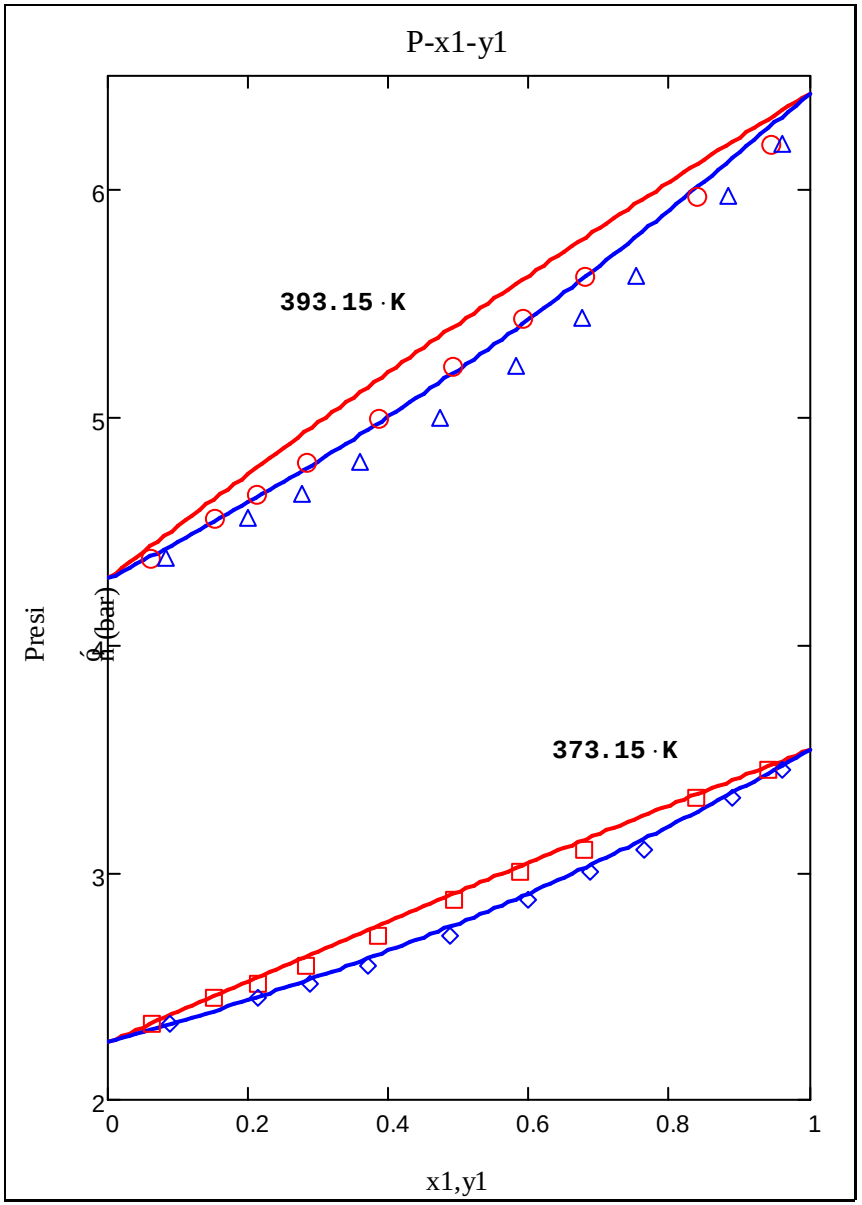
Nota: Las líneas continuas fueron calculadas aplicando la regla de combinación óptima para cada tipo de sistema a la ecuación CTS y los puntos son datos experimentales tomados del DECHEMA [47].

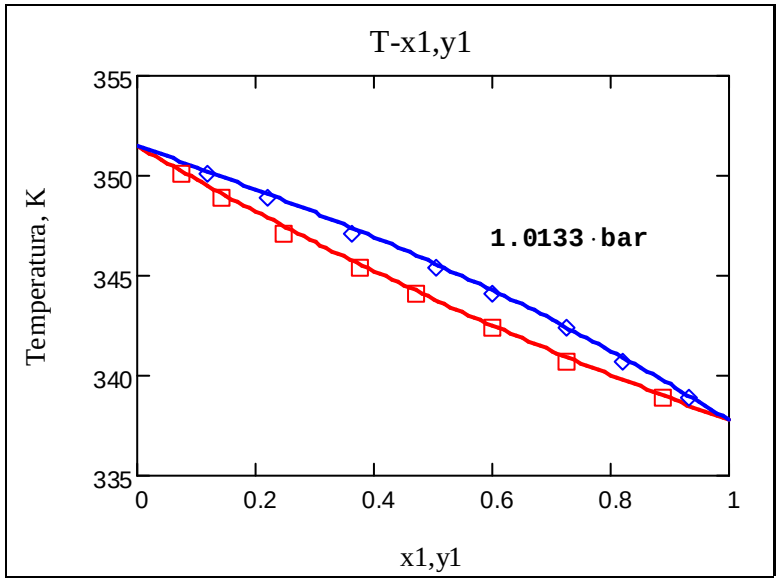
Sistemas (1)Metanol - (2)Etanol

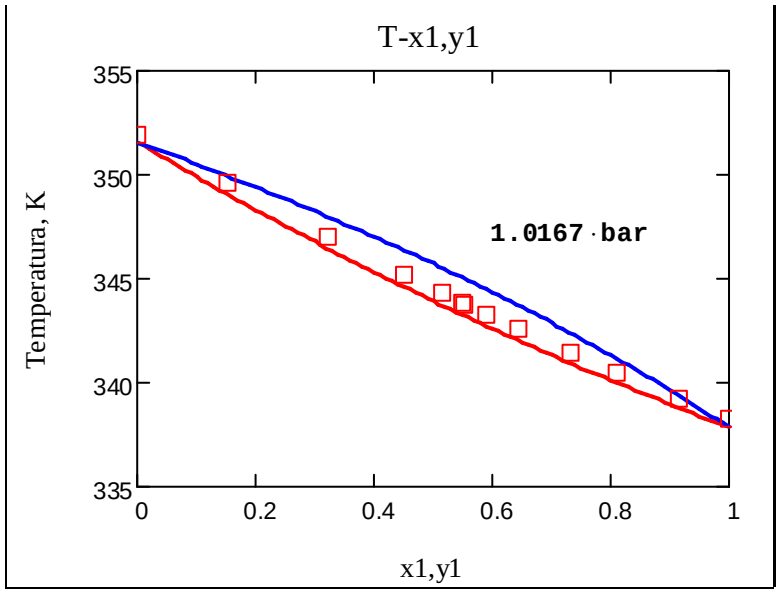




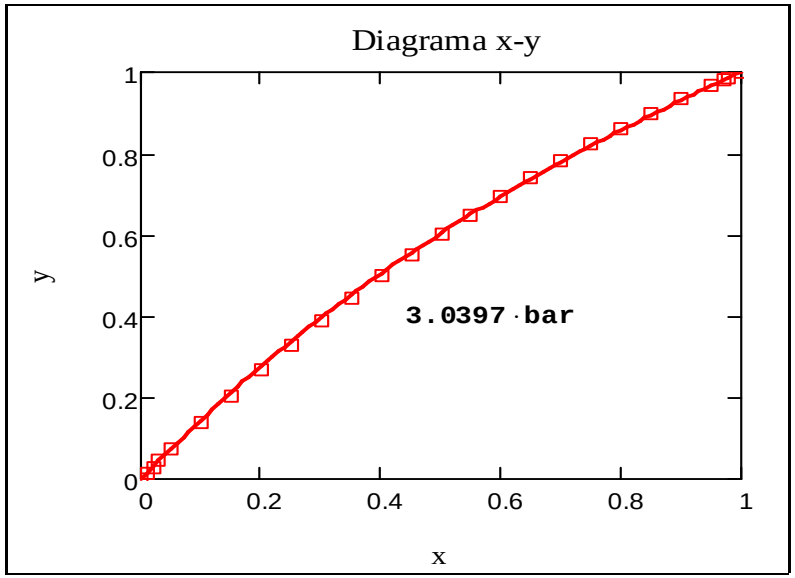
Sistema (1)Metanol - (2)Etanol. Continuación.

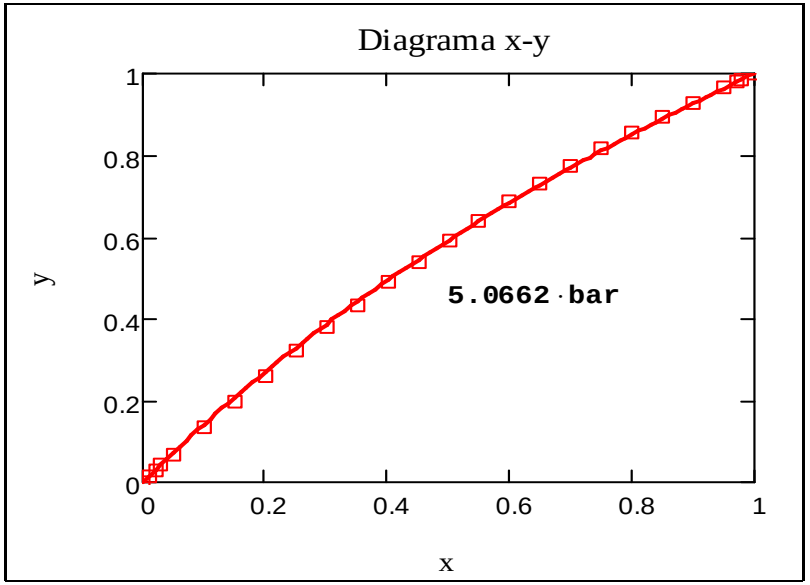




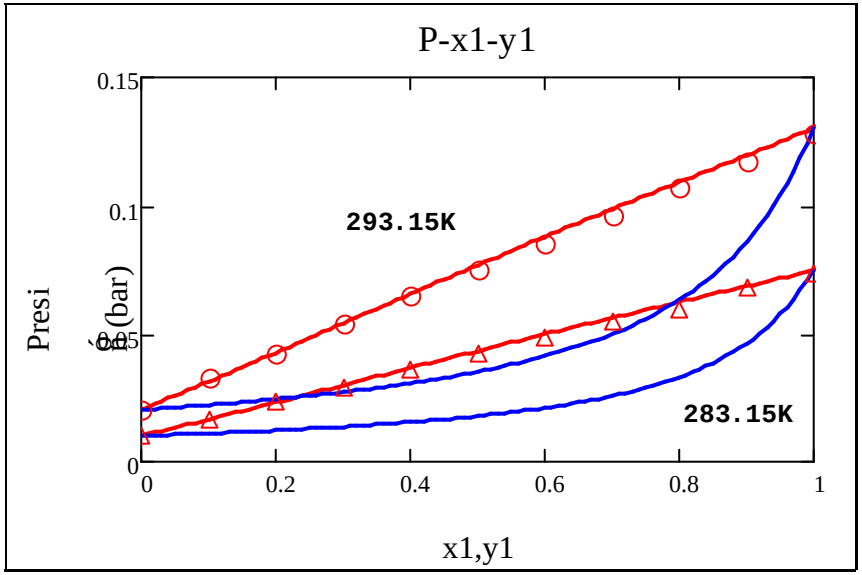


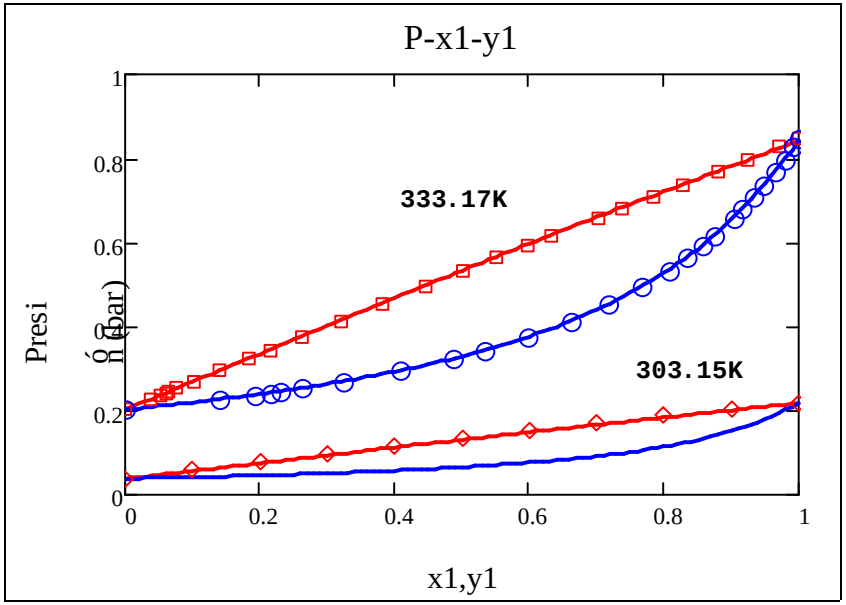
Sistemas (1)Metanol – (2)Etanol. Continuación.



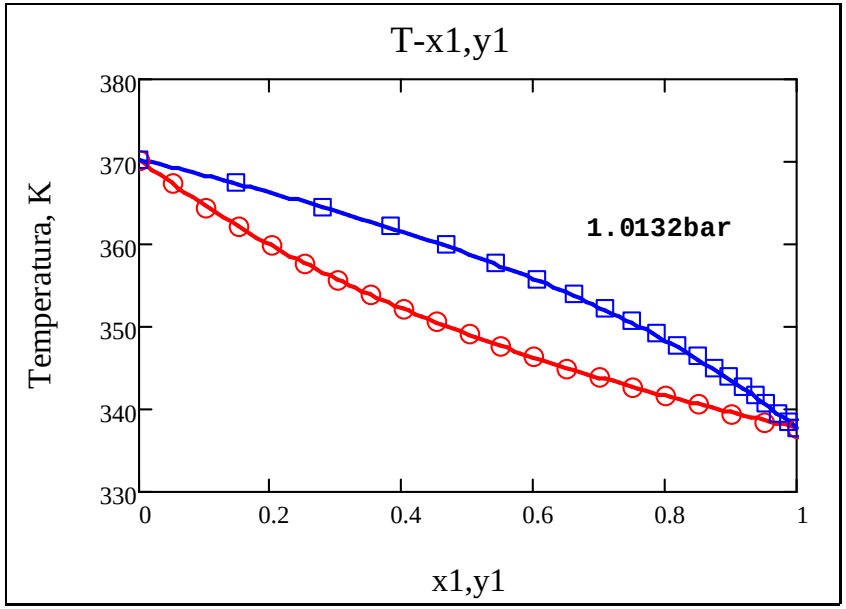


Sistemas (1)Metanol - (2)1-Propanol

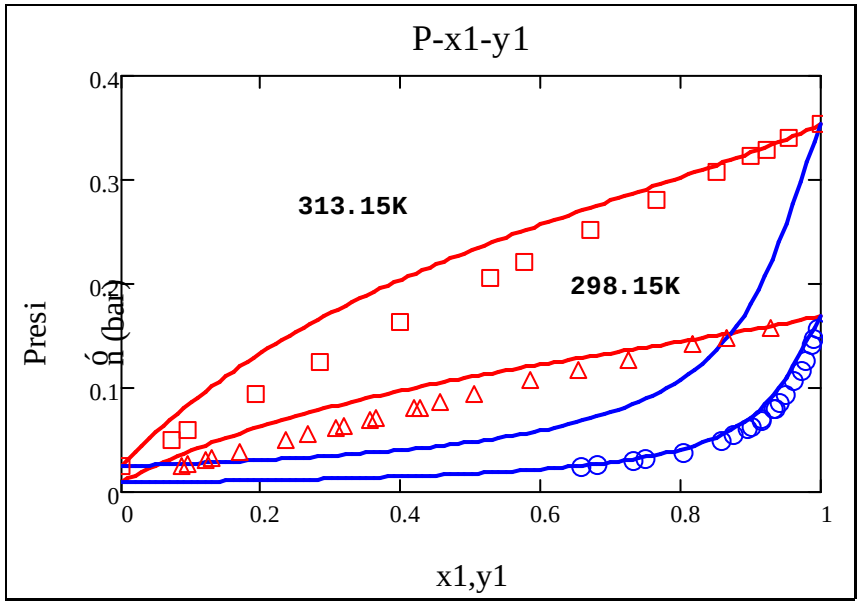




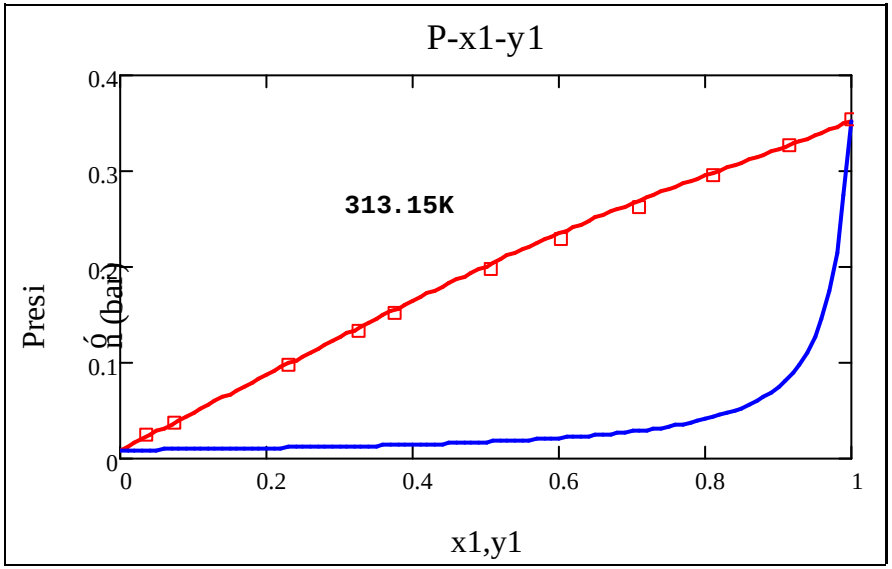
Sistema (1)Metanol - (2)1-Propanol. Continuación

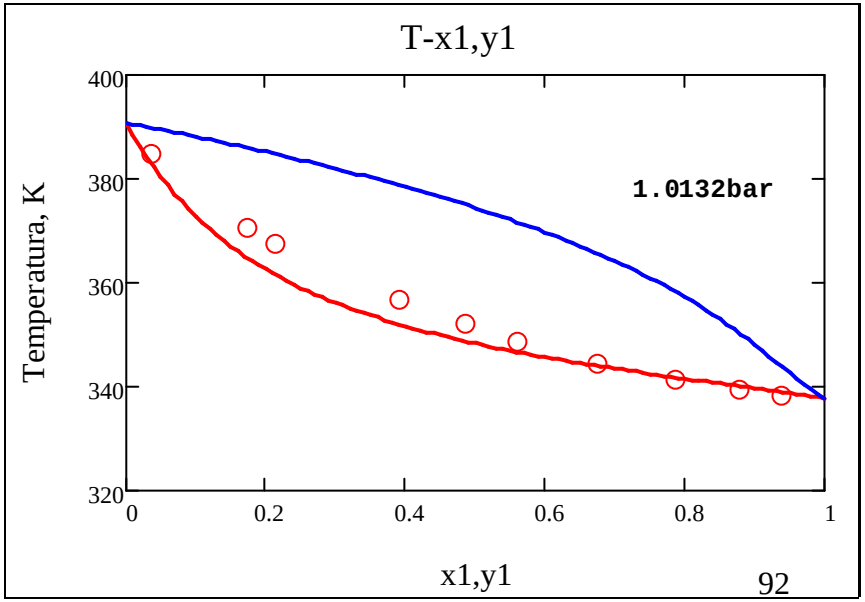


Sistemas (1)Metanol - (2)1-Butanol

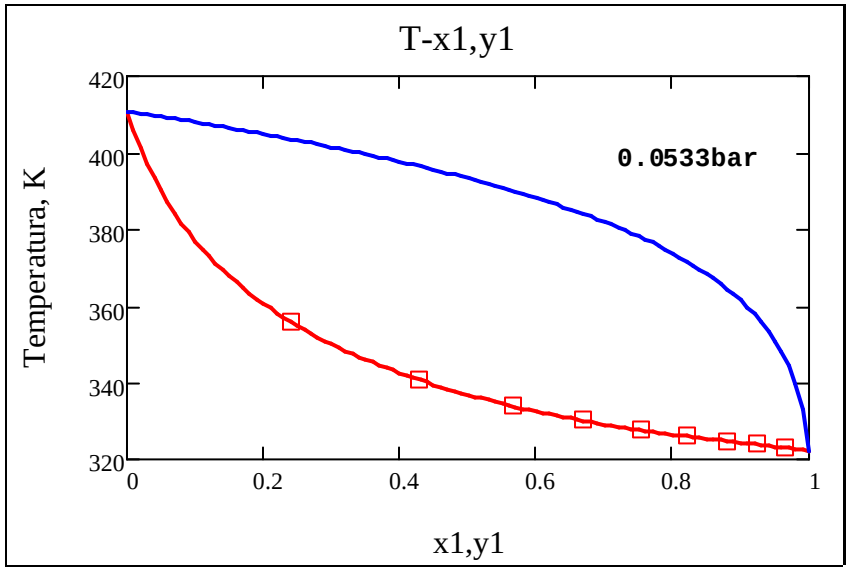


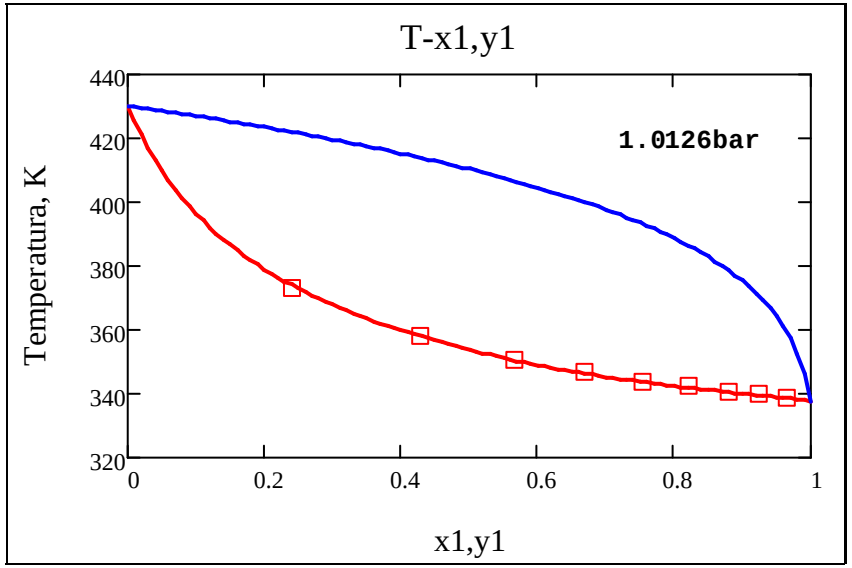
Sistema (1)Metanol - (2)1-Pentanol



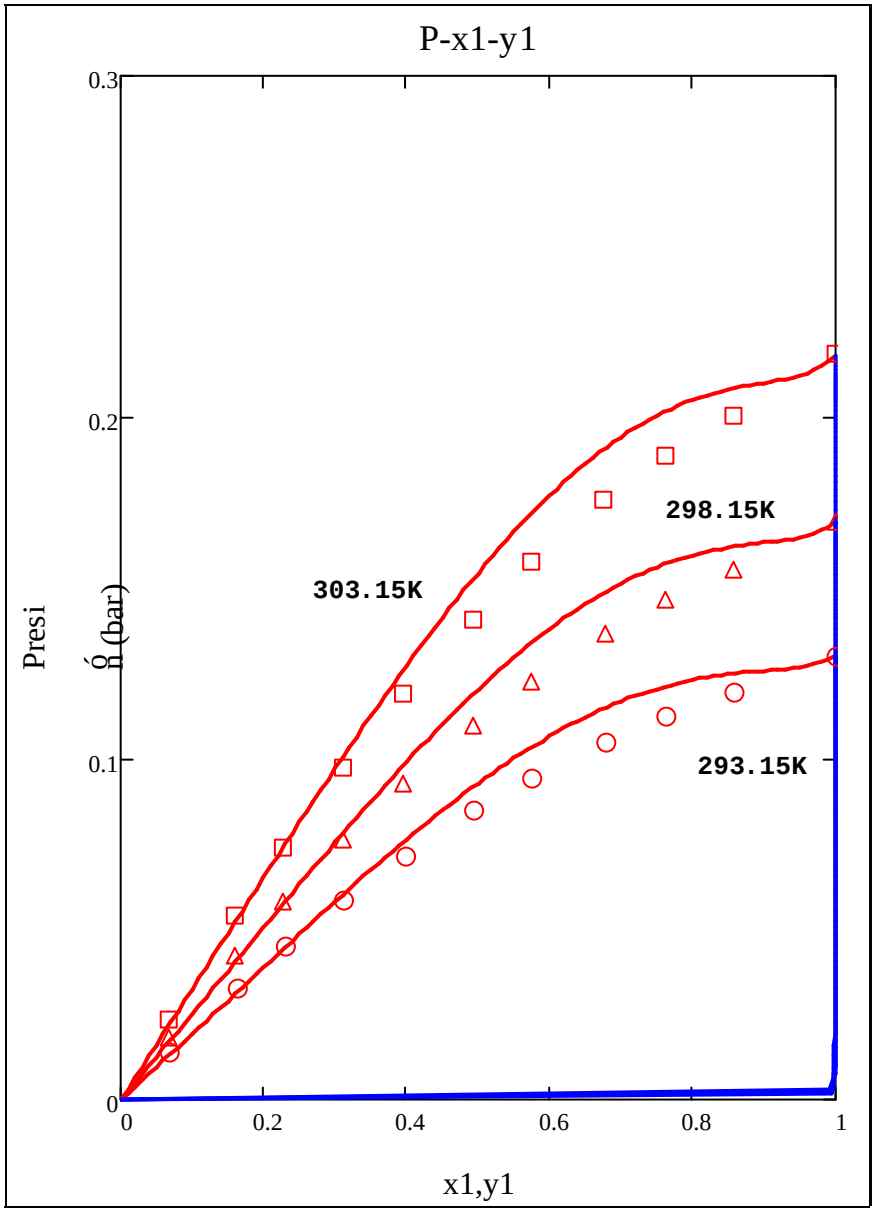


Sistema (1)Metanol - (2)1-Hexanol

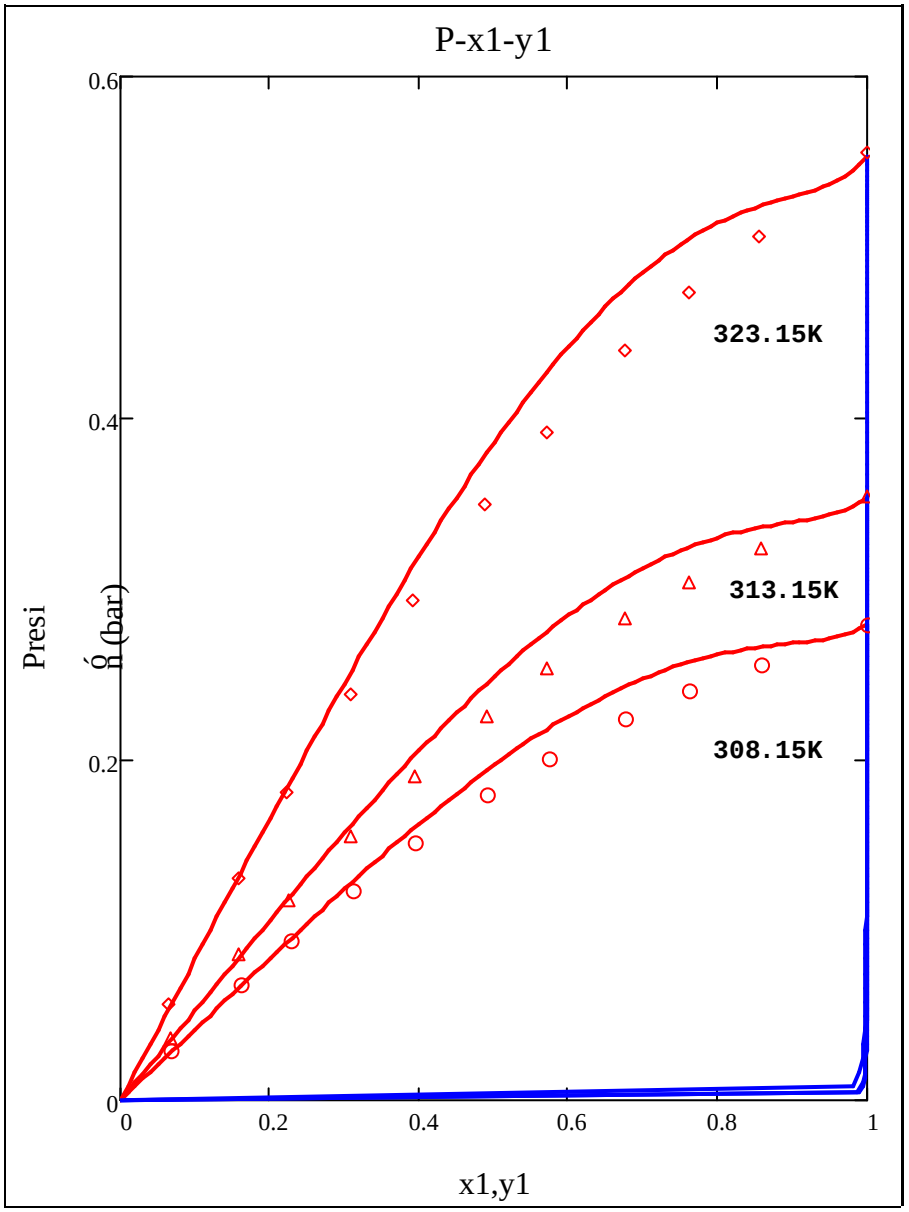




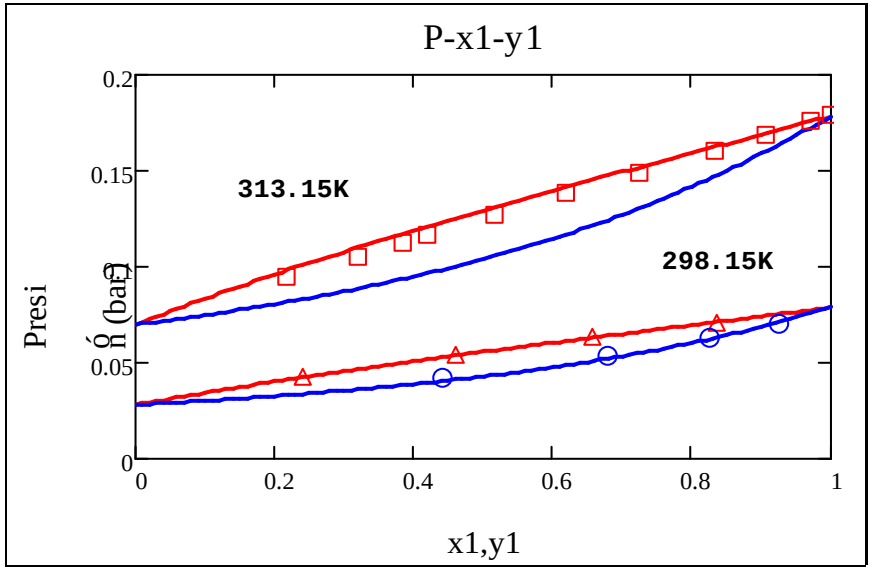
Sistema (1)Metanol - (2)1-Decanol

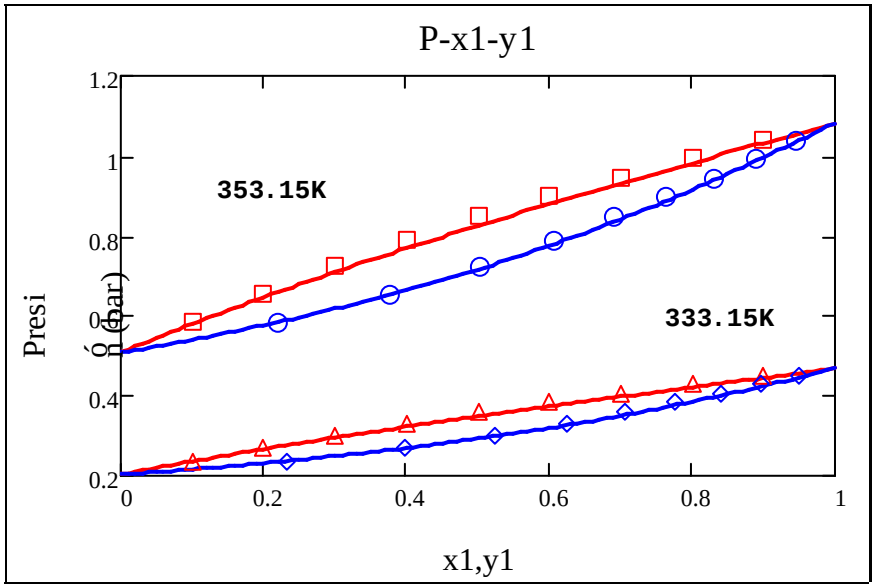


Sistema (1)Metanol - (2)1-Decanol. Continuación

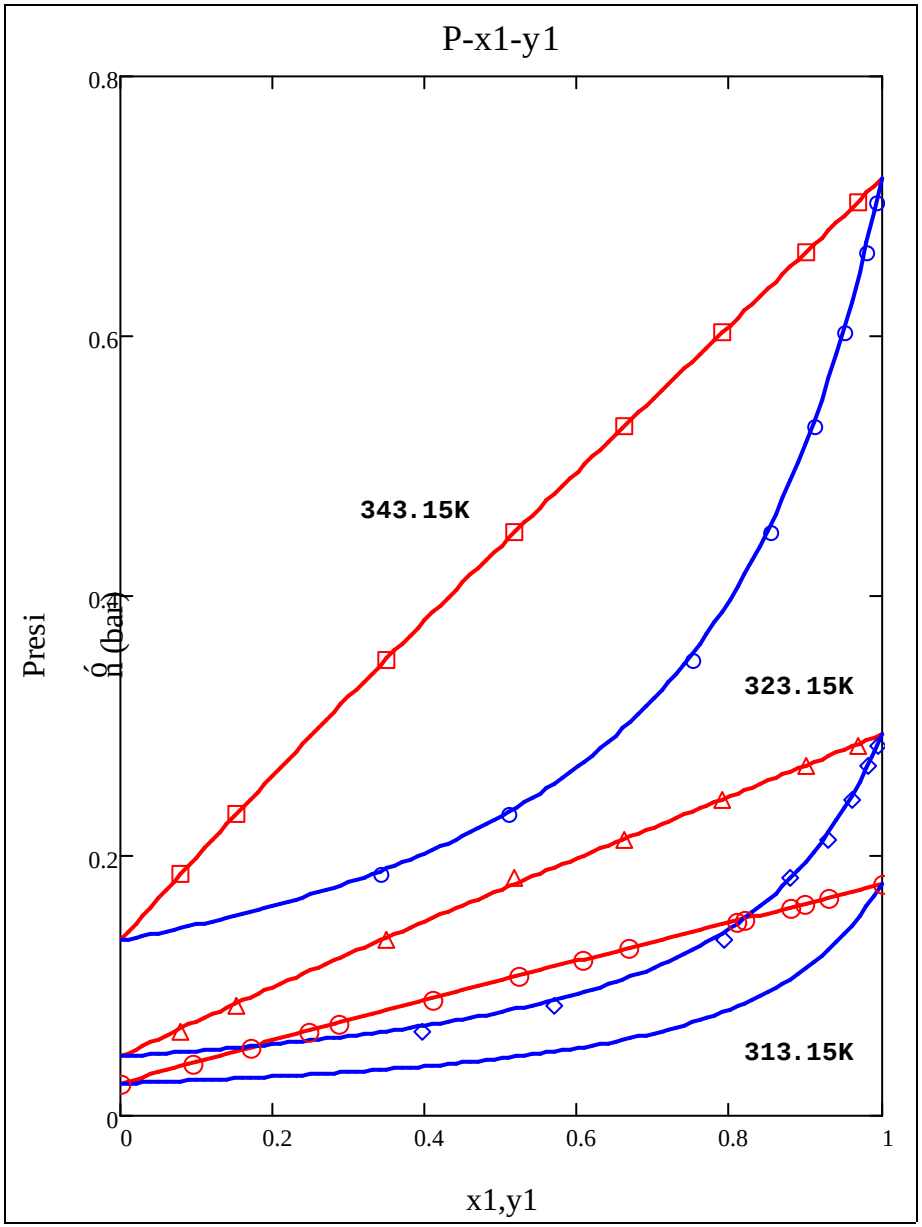


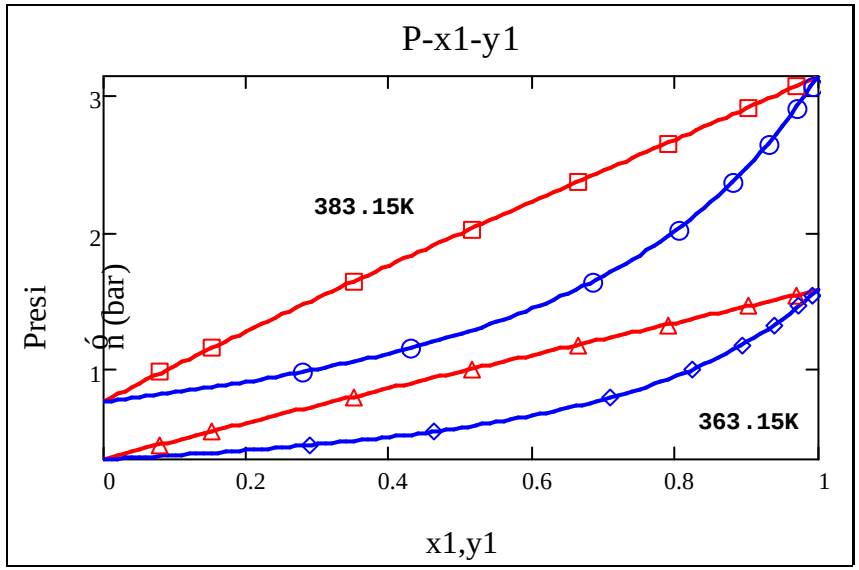
Sistemas (1)Etanol - (2)1-Propanol

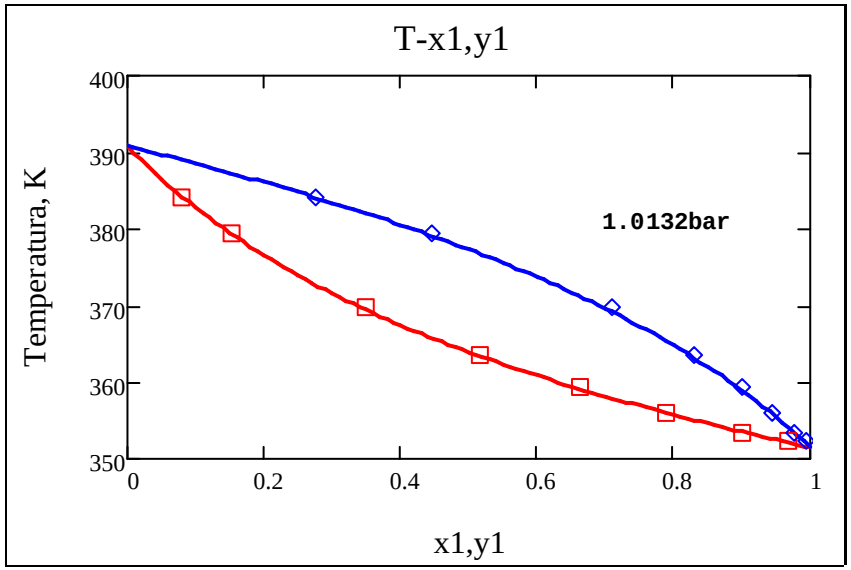




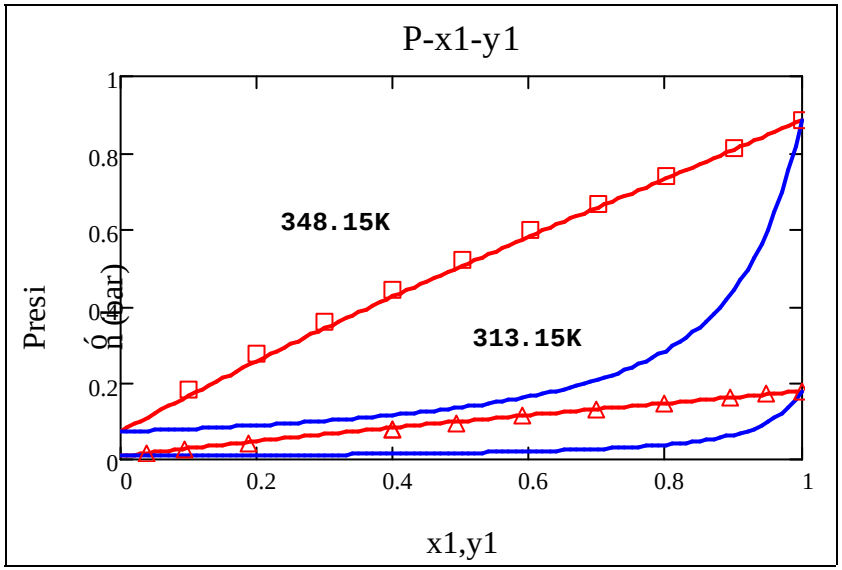
Sistemas (1)Etanol - (2)1-Butanol



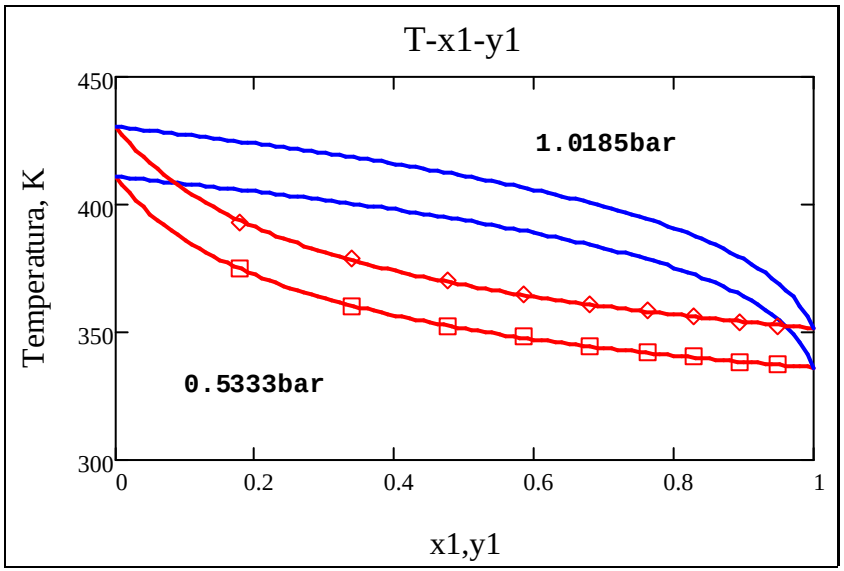




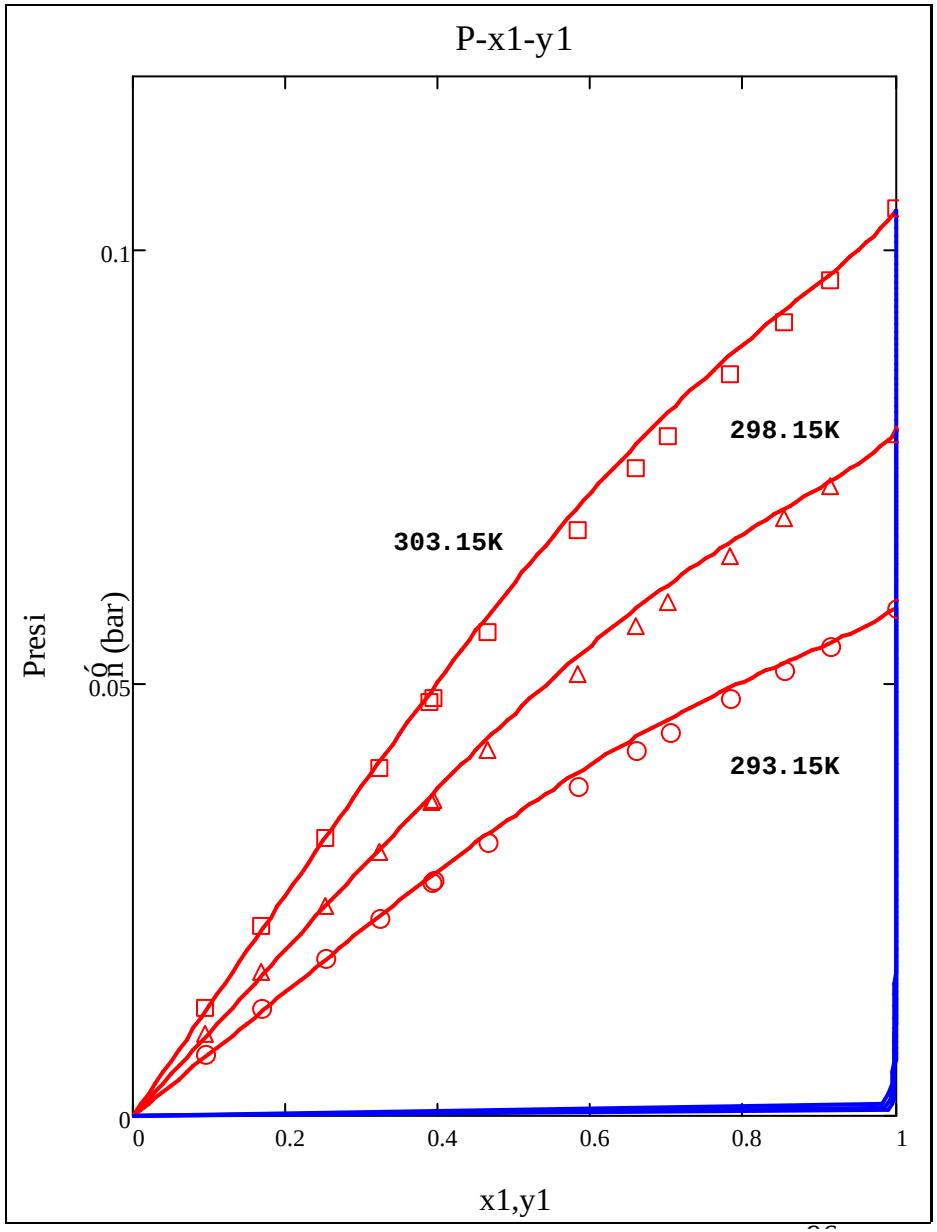
Sistemas (1)Etanol - (2)1-Pentanol



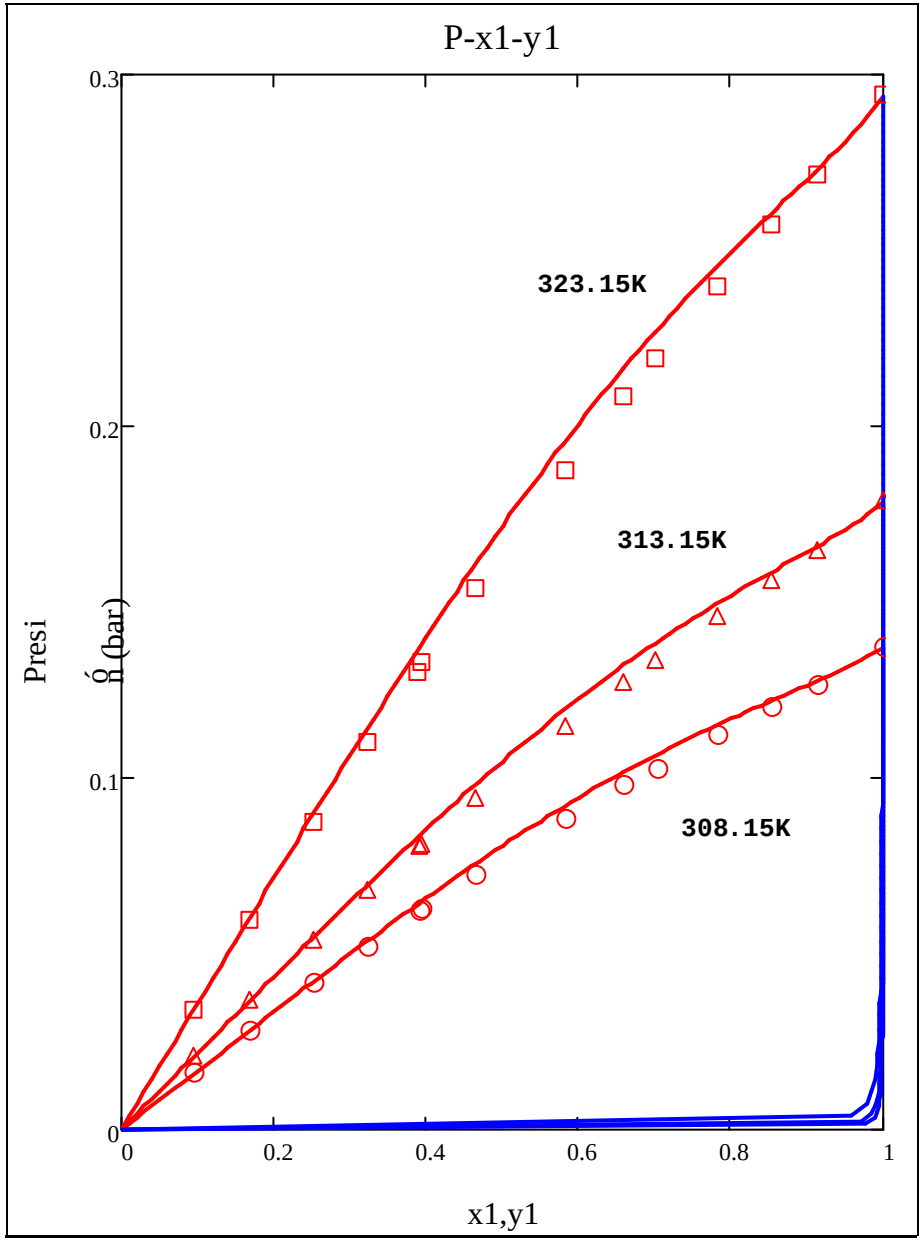
Sistemas (1)Etanol - (2)1-Hexanol



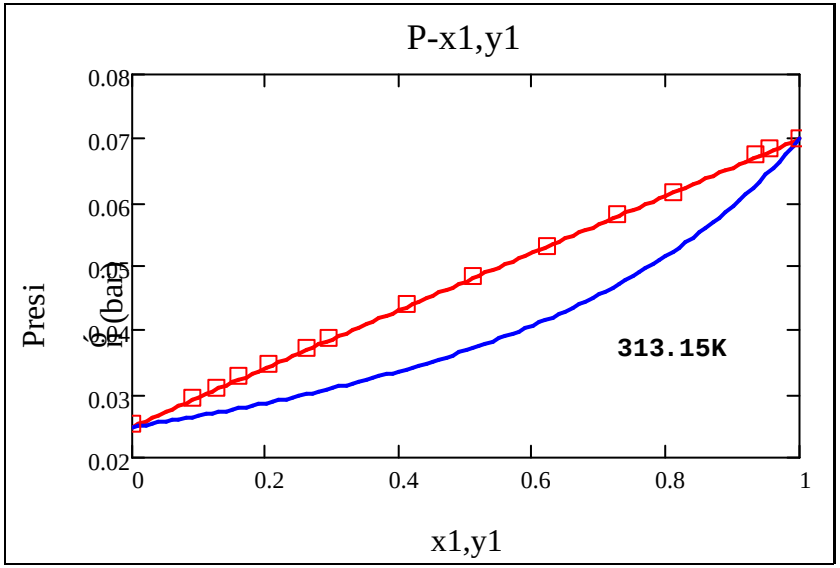
Sistemas (1)Etanol - (2)1-Decanol

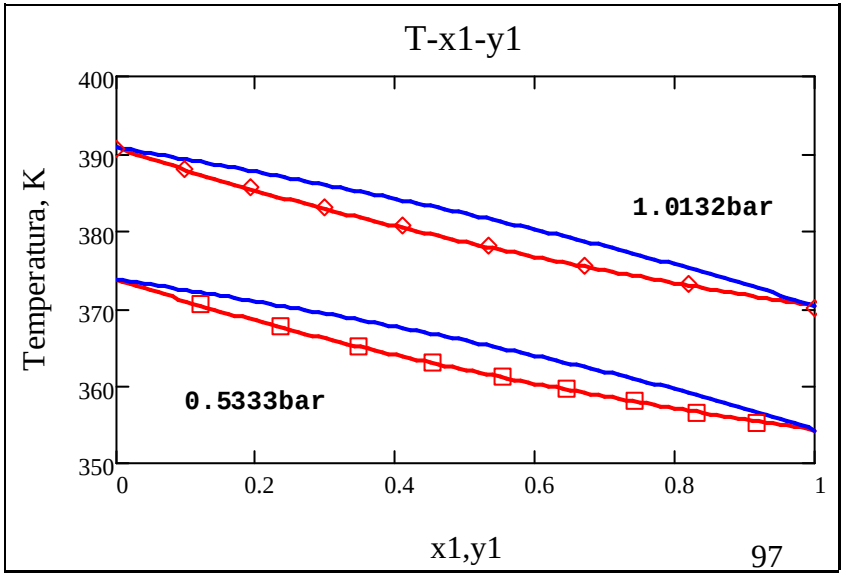


Sistemas (1)Etanol - (2)1-Decanol. Continuación

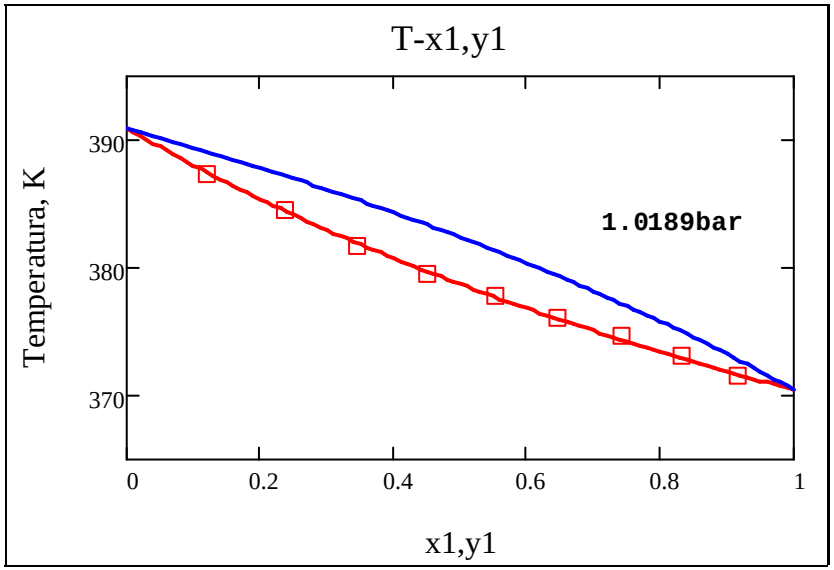


Sistemas (1)1-Propanol - (2)1-Butanol.

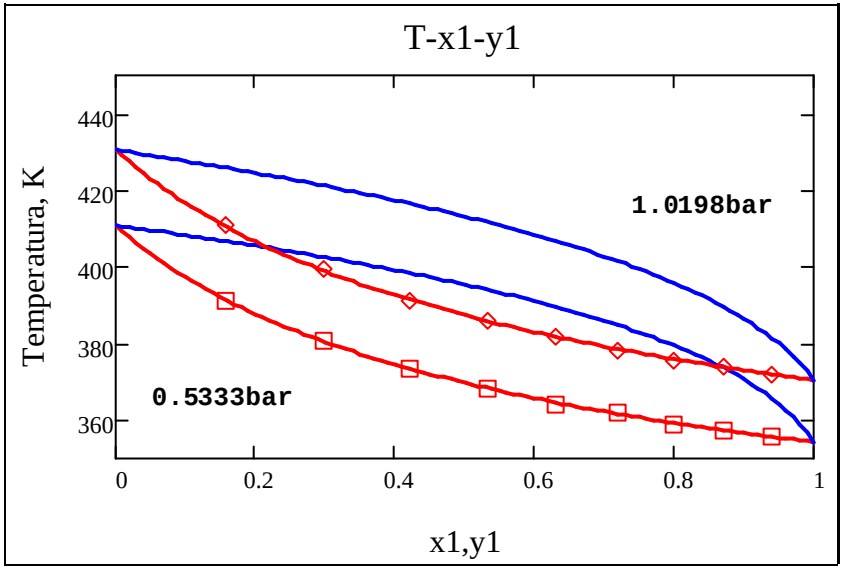




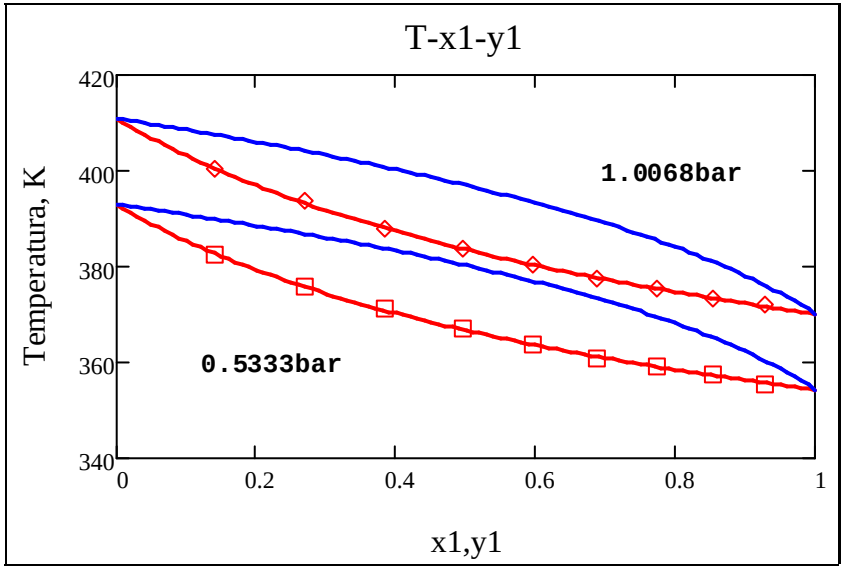
Sistemas (1)1-Propanol - (2)1-Butanol. Continuación



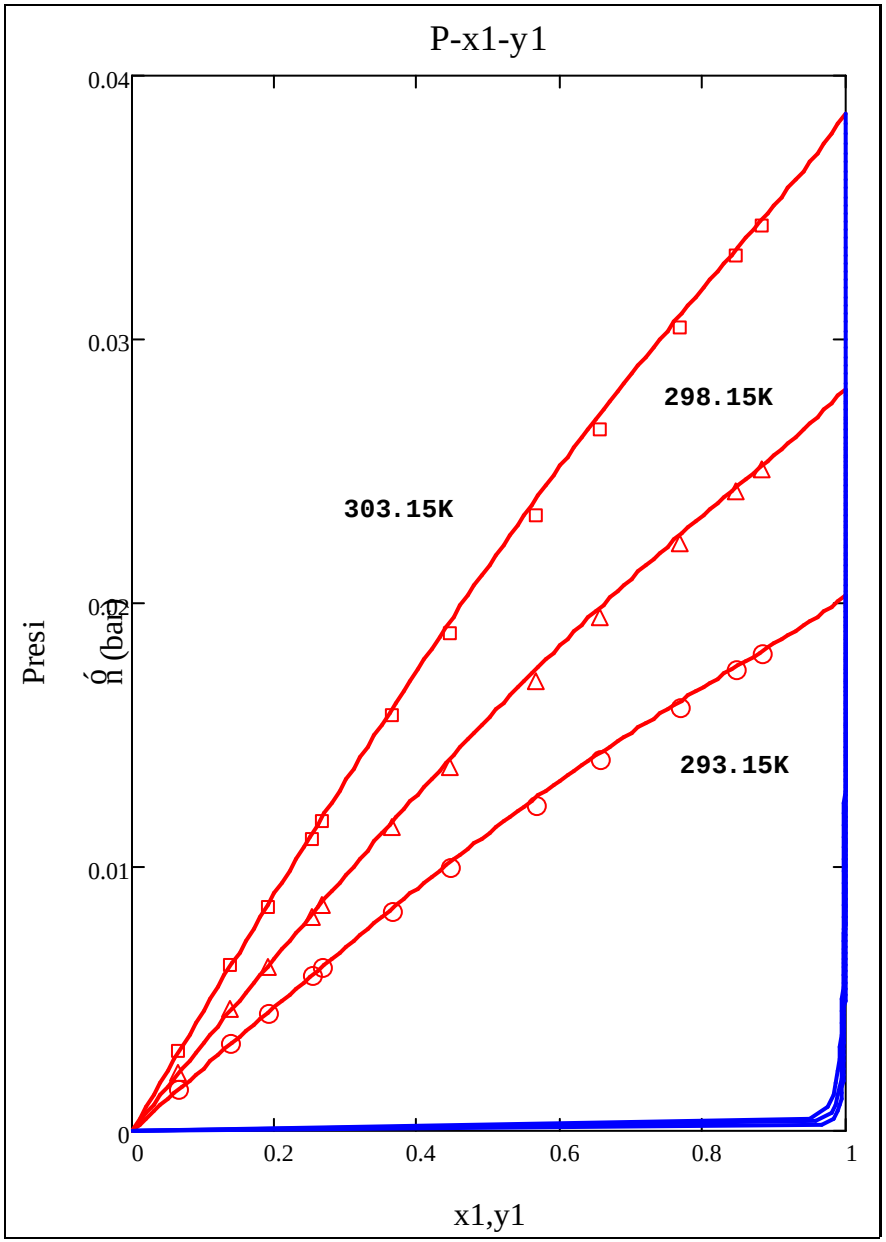
Sistemas (1)1-Propanol - (2)1-Hexanol

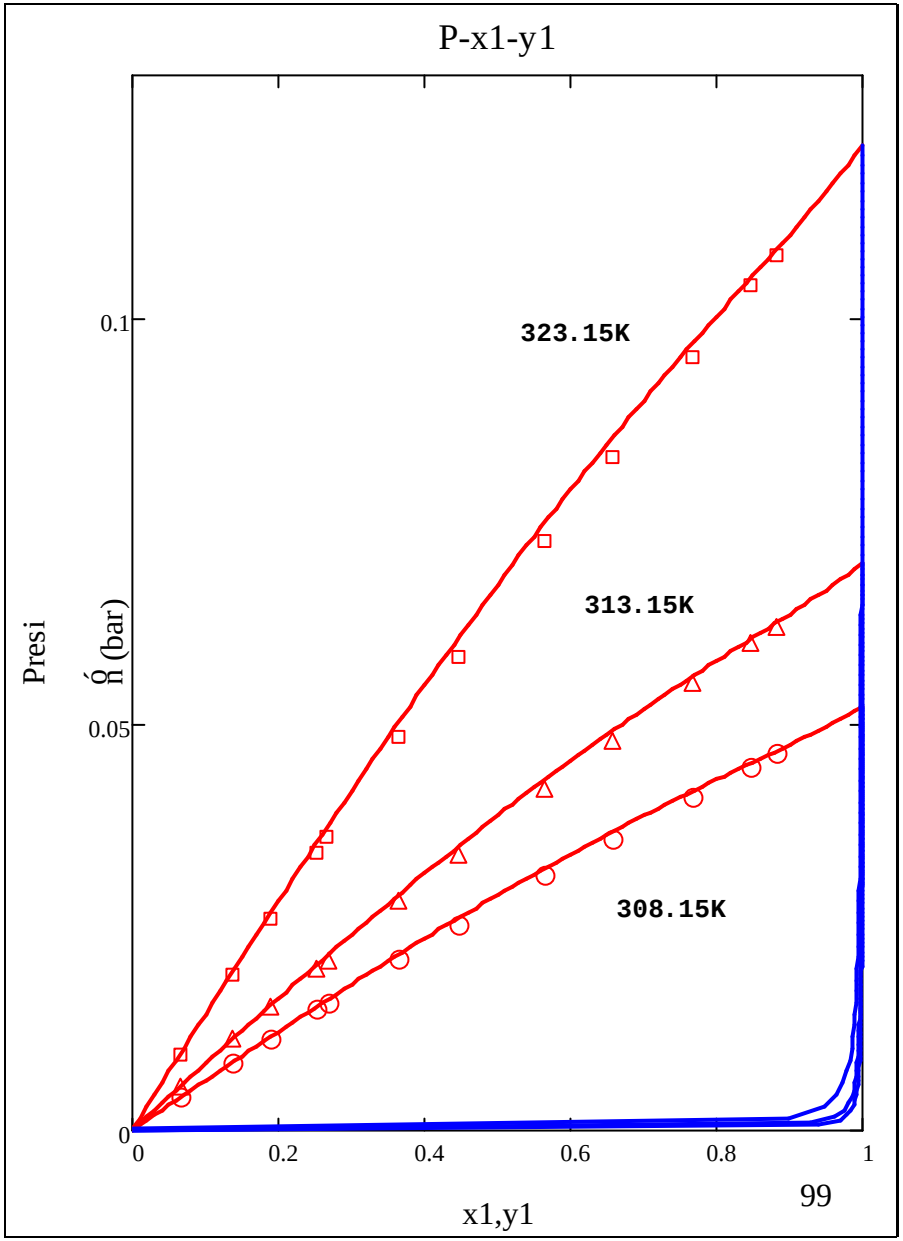


Sistemas (1)1-Propanol - (2)1-Pentanol.

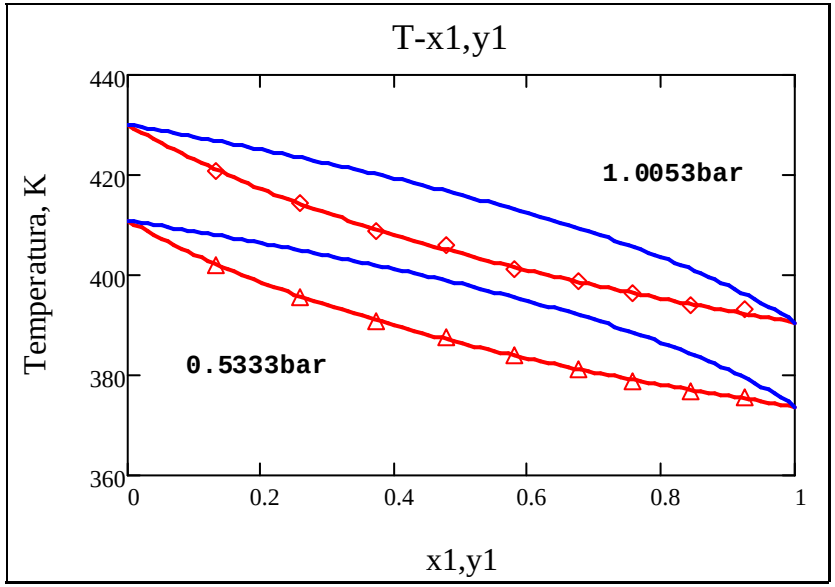


Sistemas (1)1-Propanol - (2)1-Decanol

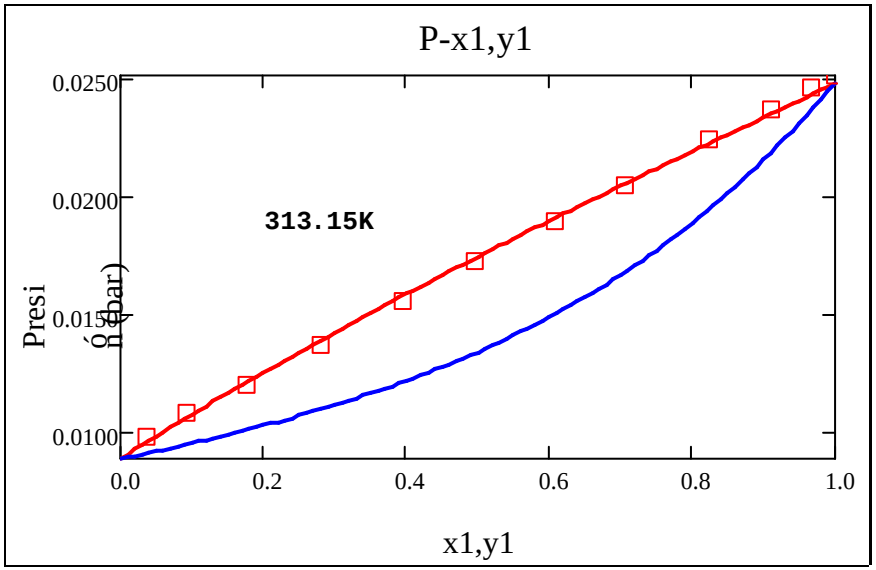




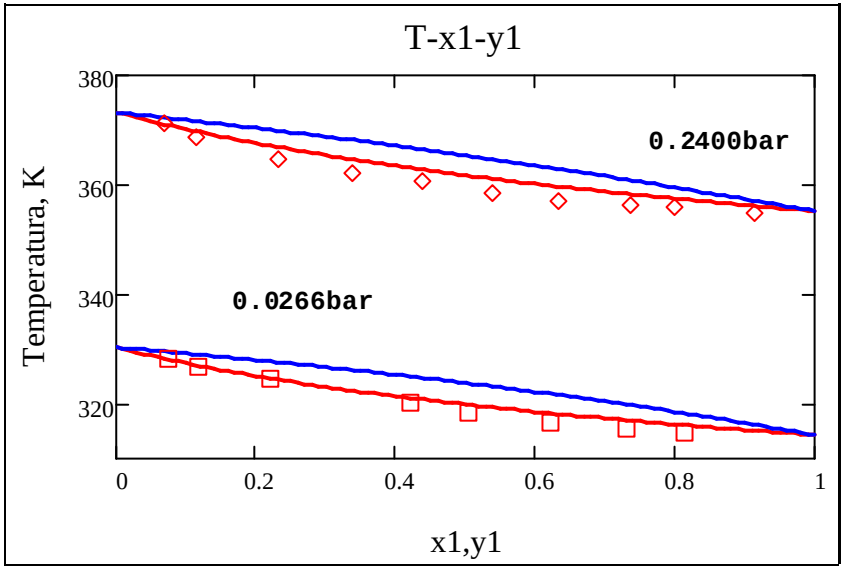
Sistemas (1)1-Butanol - (2)1-Pentanol.

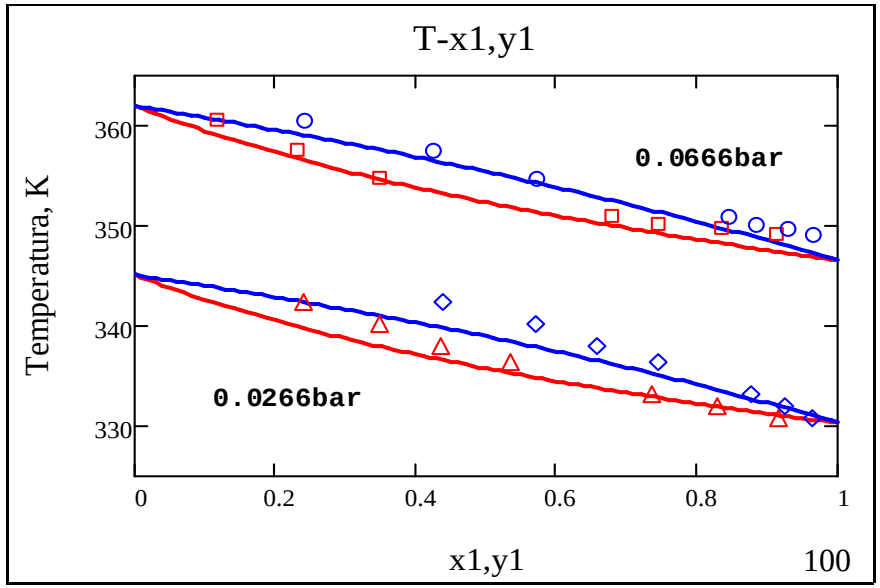


Sistemas (1)1- Butanol - (2)1-Hexanol

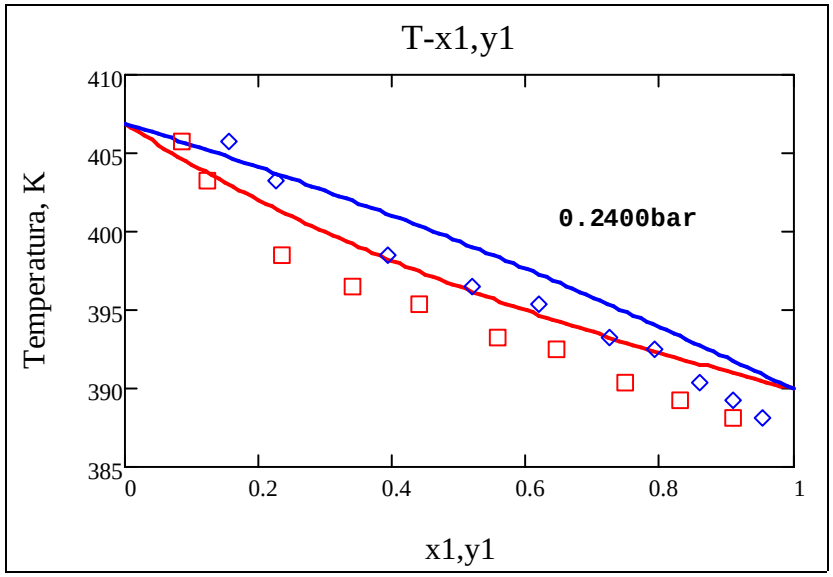


Sistemas (1)1- Pentanol - (2)1-Hexanol

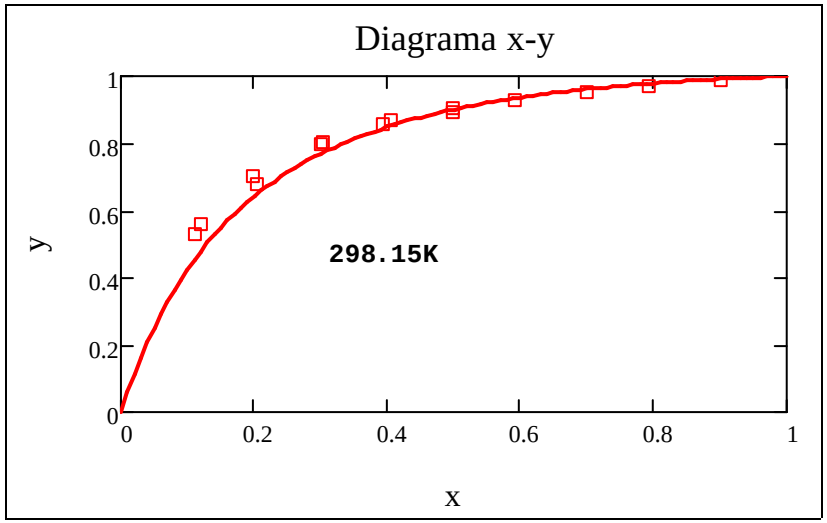




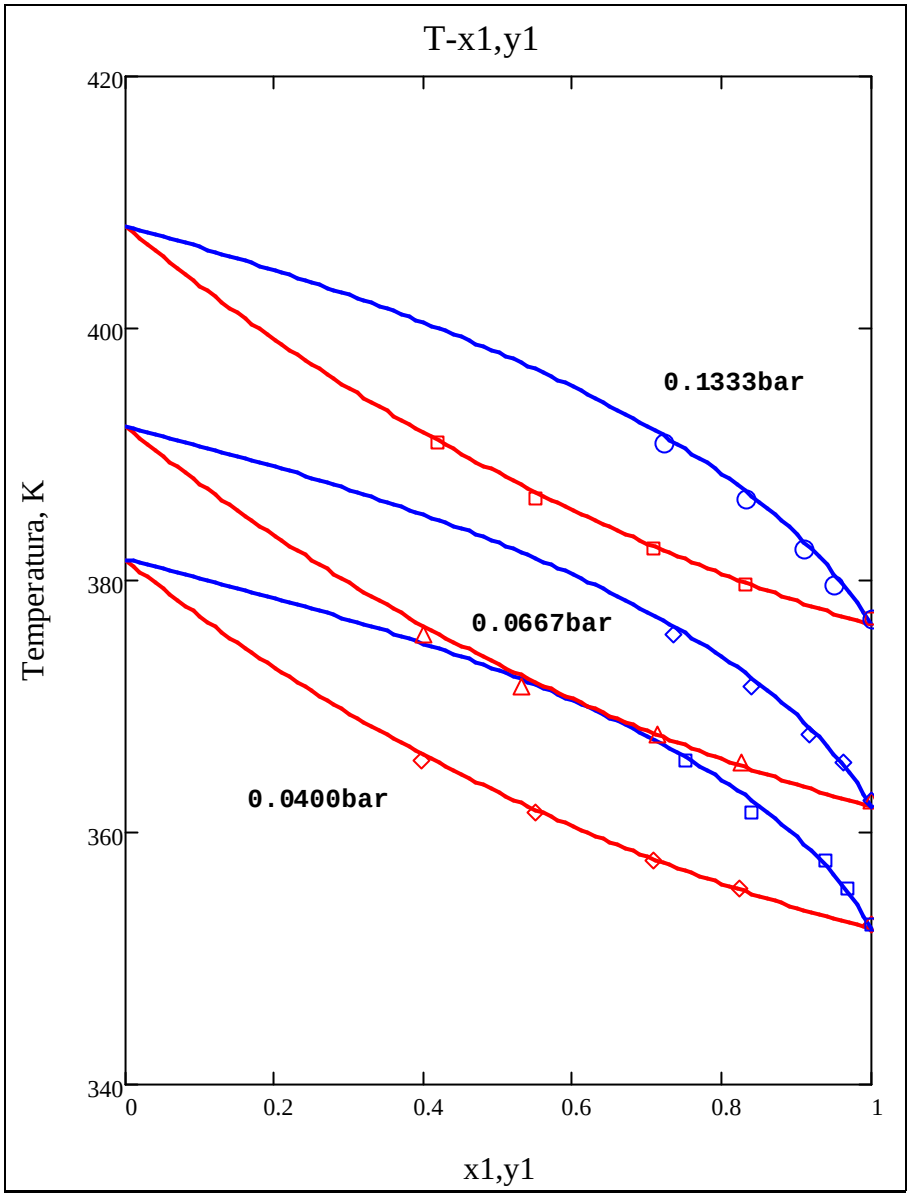
Sistemas (1)1-Hexanol - (2)1-Heptanol



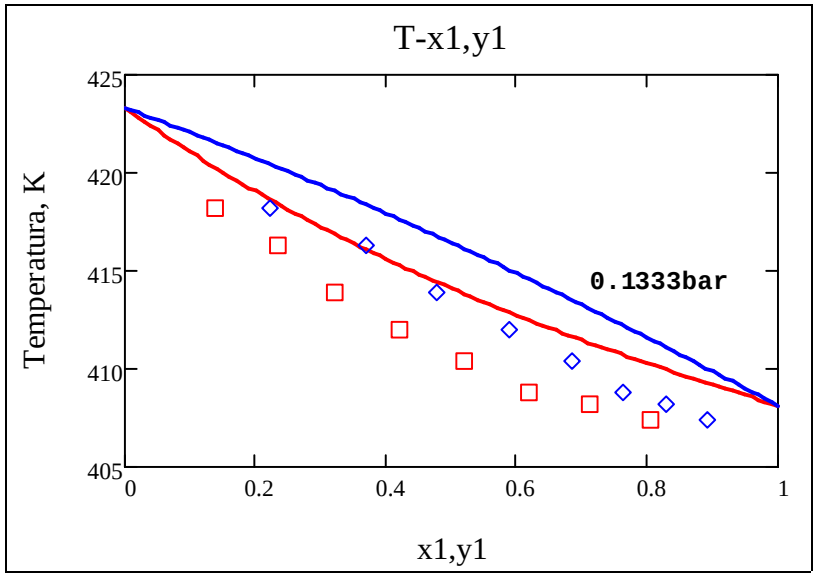
Sistemas (1)1-Hexanol - (2)1-Octanol



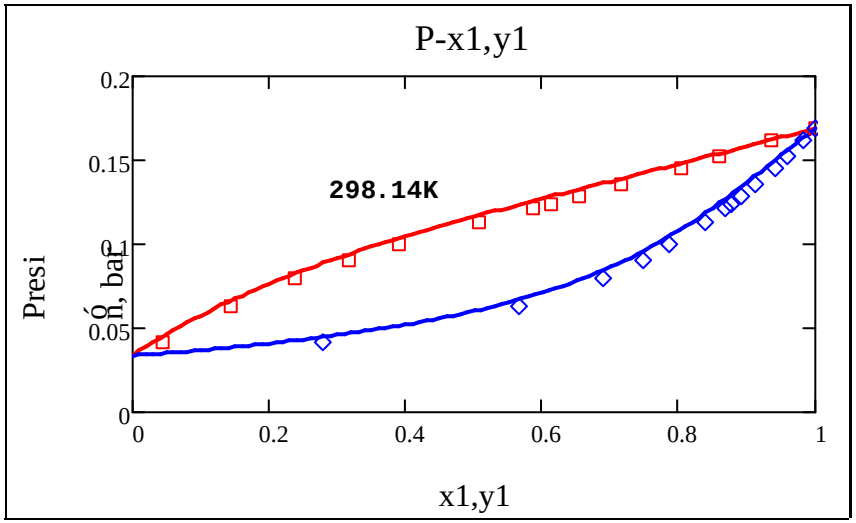
Sistemas (1)1-Hexanol - (2)1-Octanol



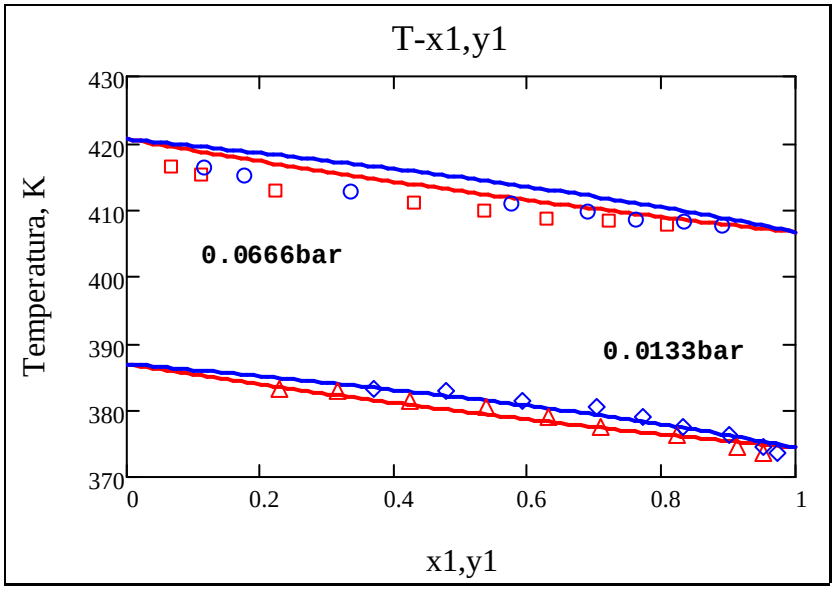
Sistemas (1)1-Octanol - (2)1-Nonanol

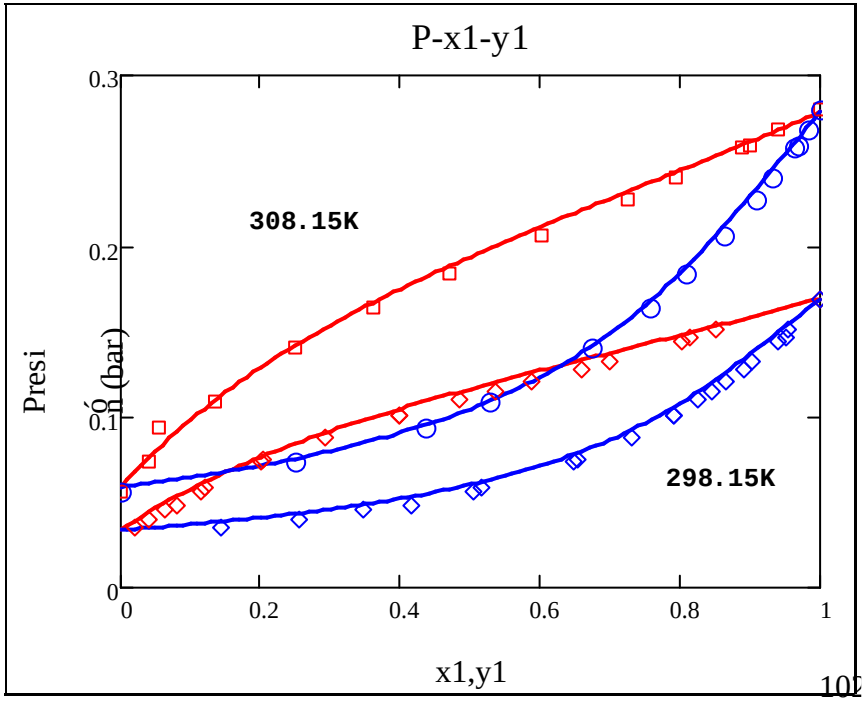


Sistemas (1)Metanol – (2)Agua

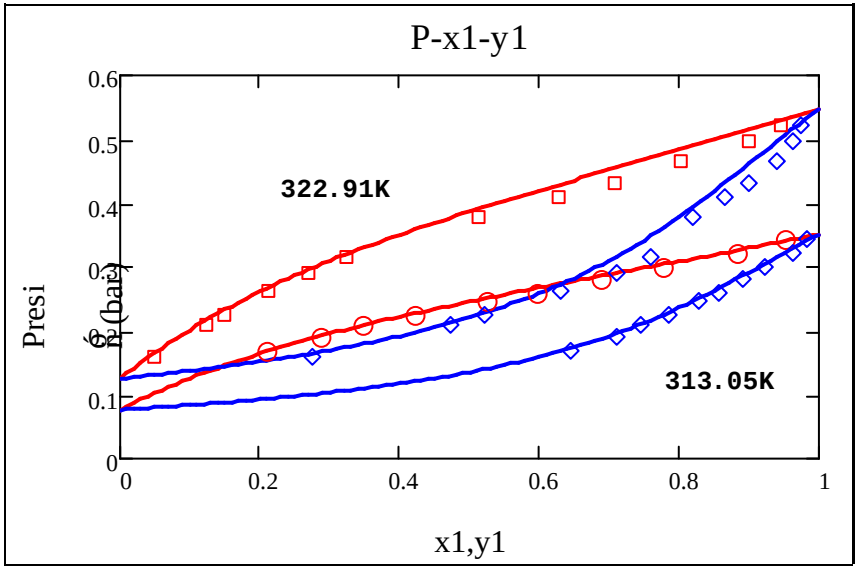


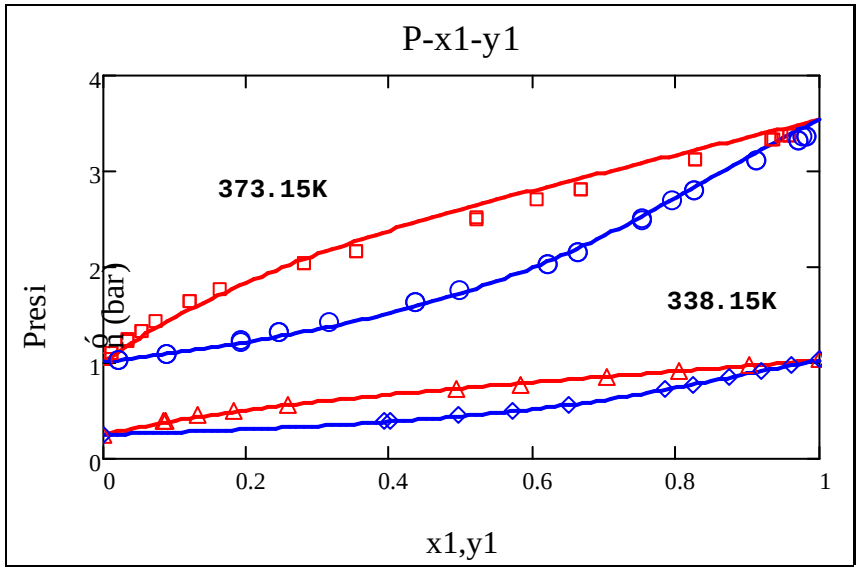
Sistemas (1)1-Nonanol - (2)1-Decanol

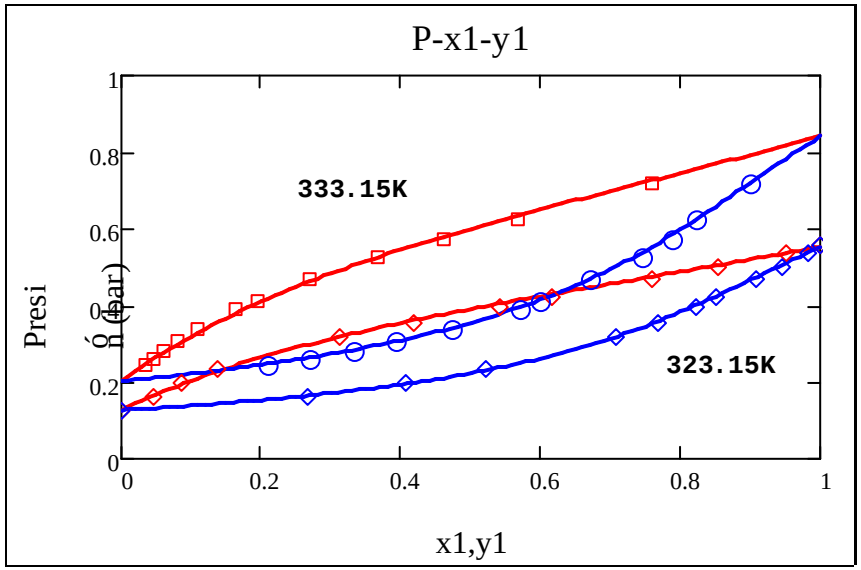


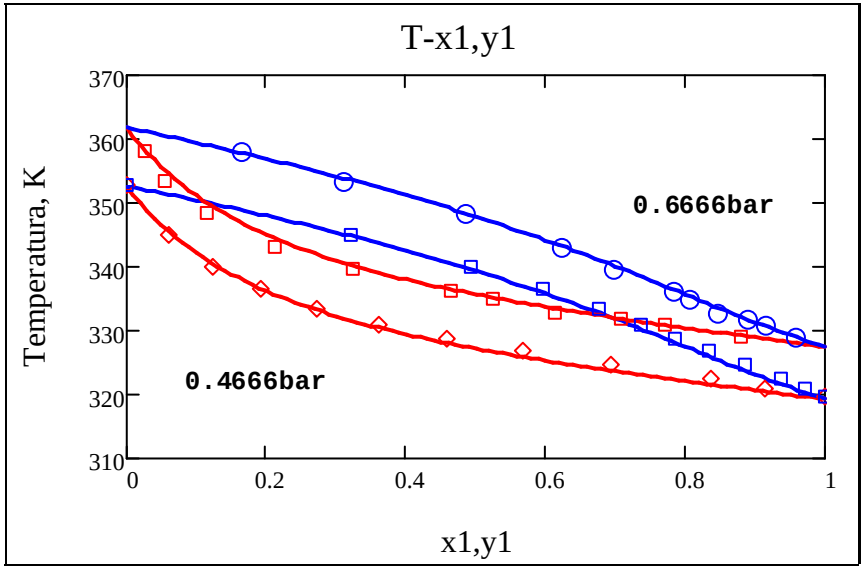


Sistemas (1)Metanol – (2)Agua. Continuación

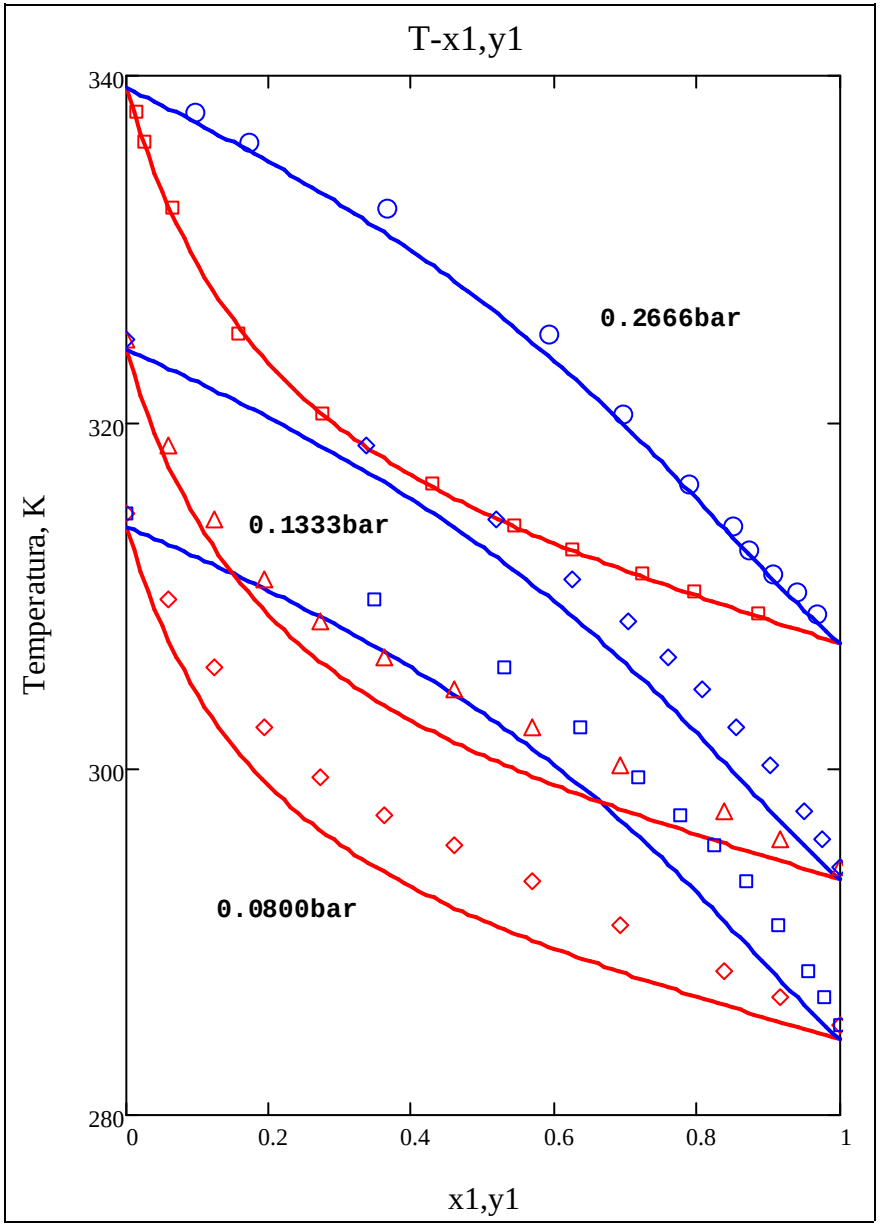


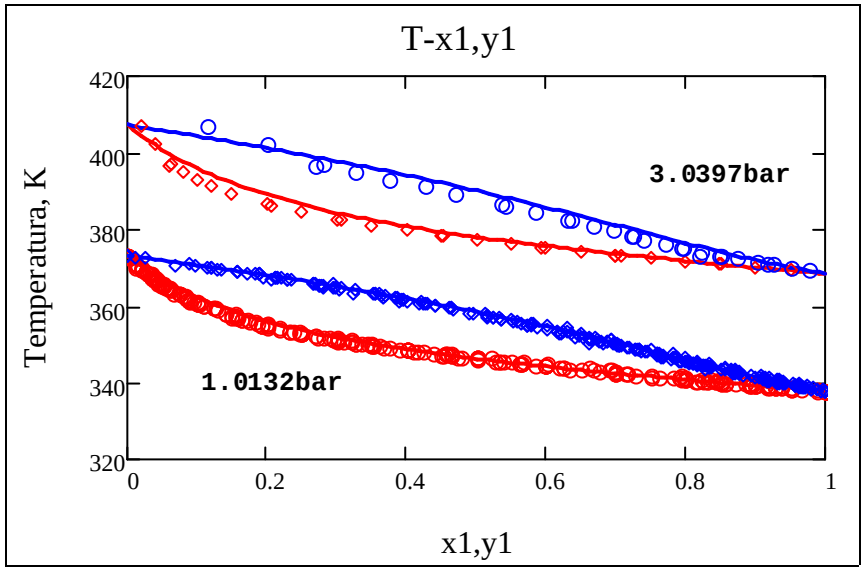


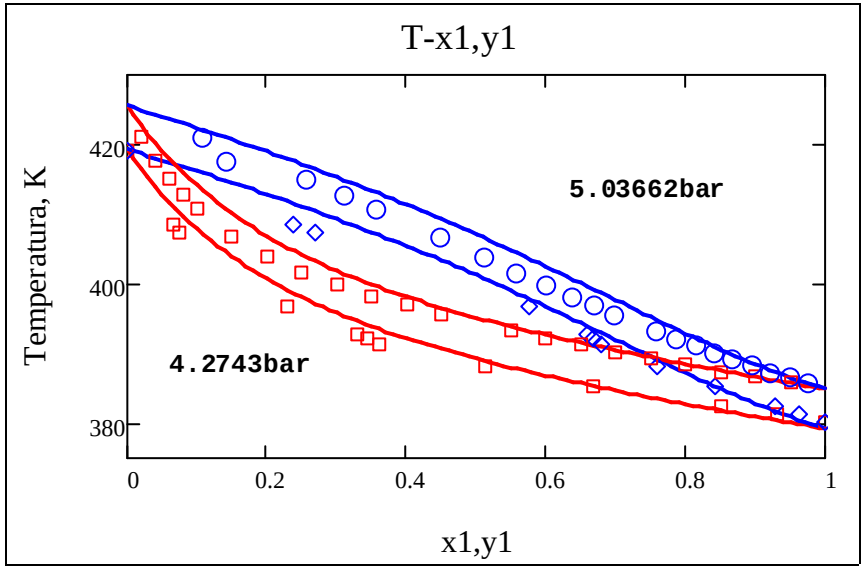




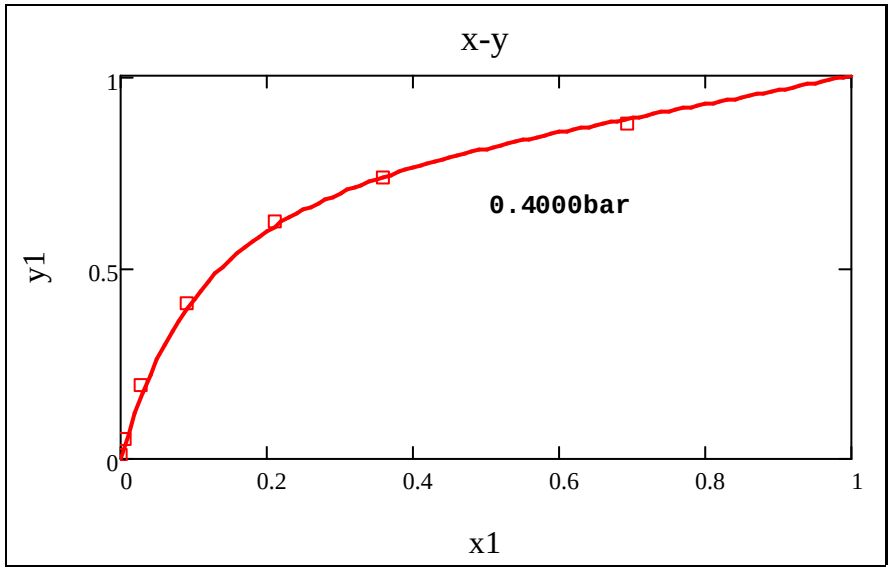
Sistemas (1)Metanol – (2)Agua. Continuación

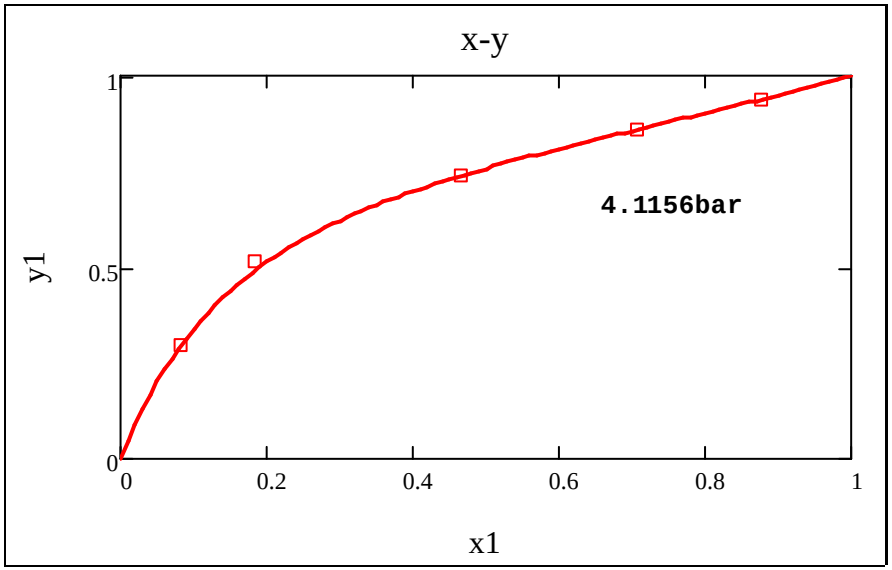


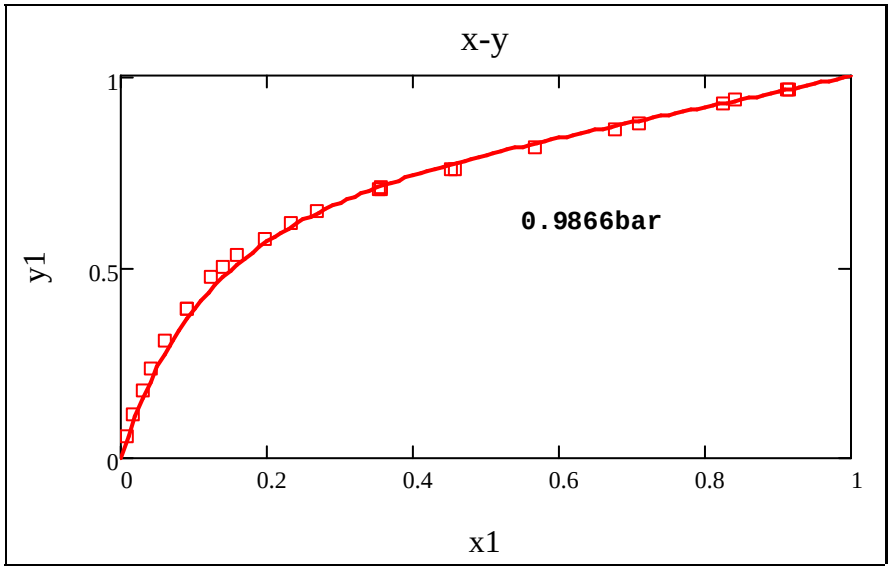




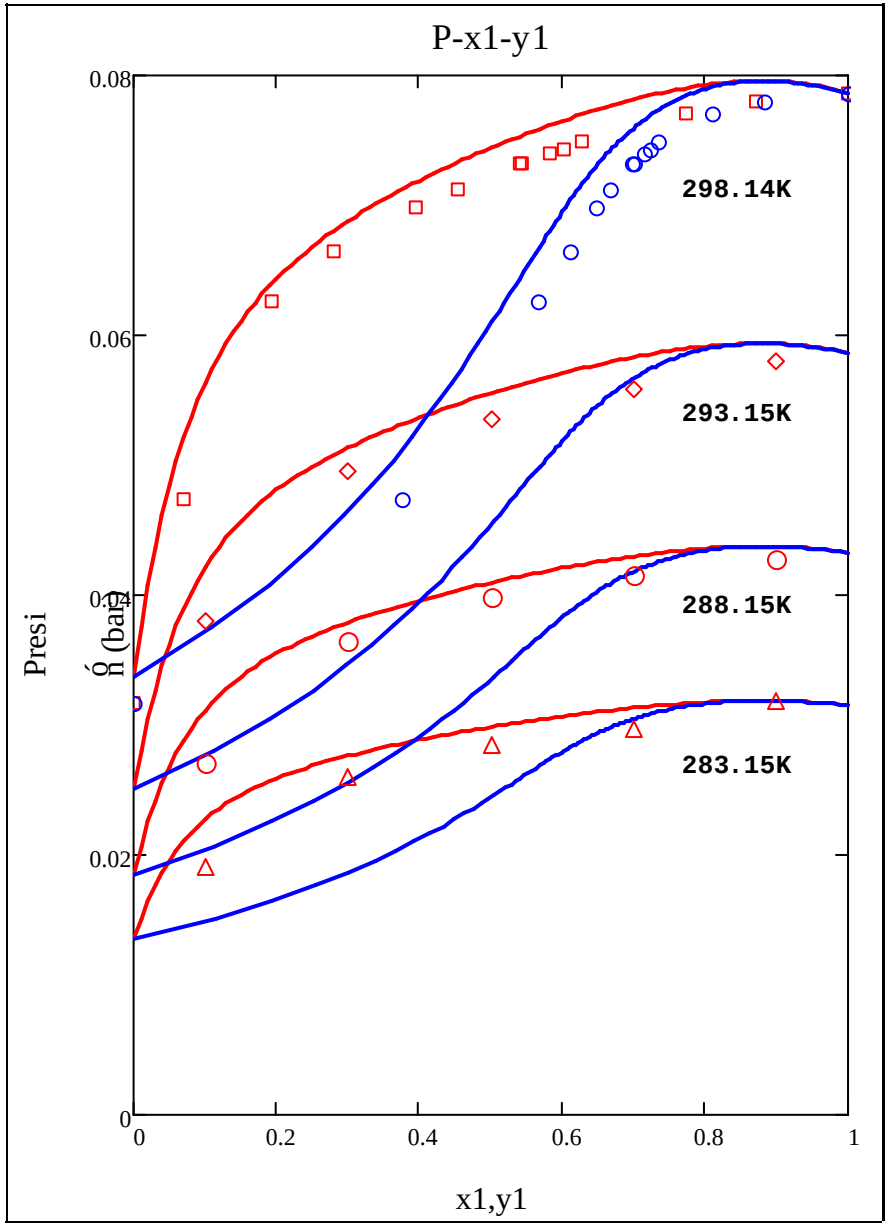
Sistemas (1)Metanol – (2)Agua. Continuación

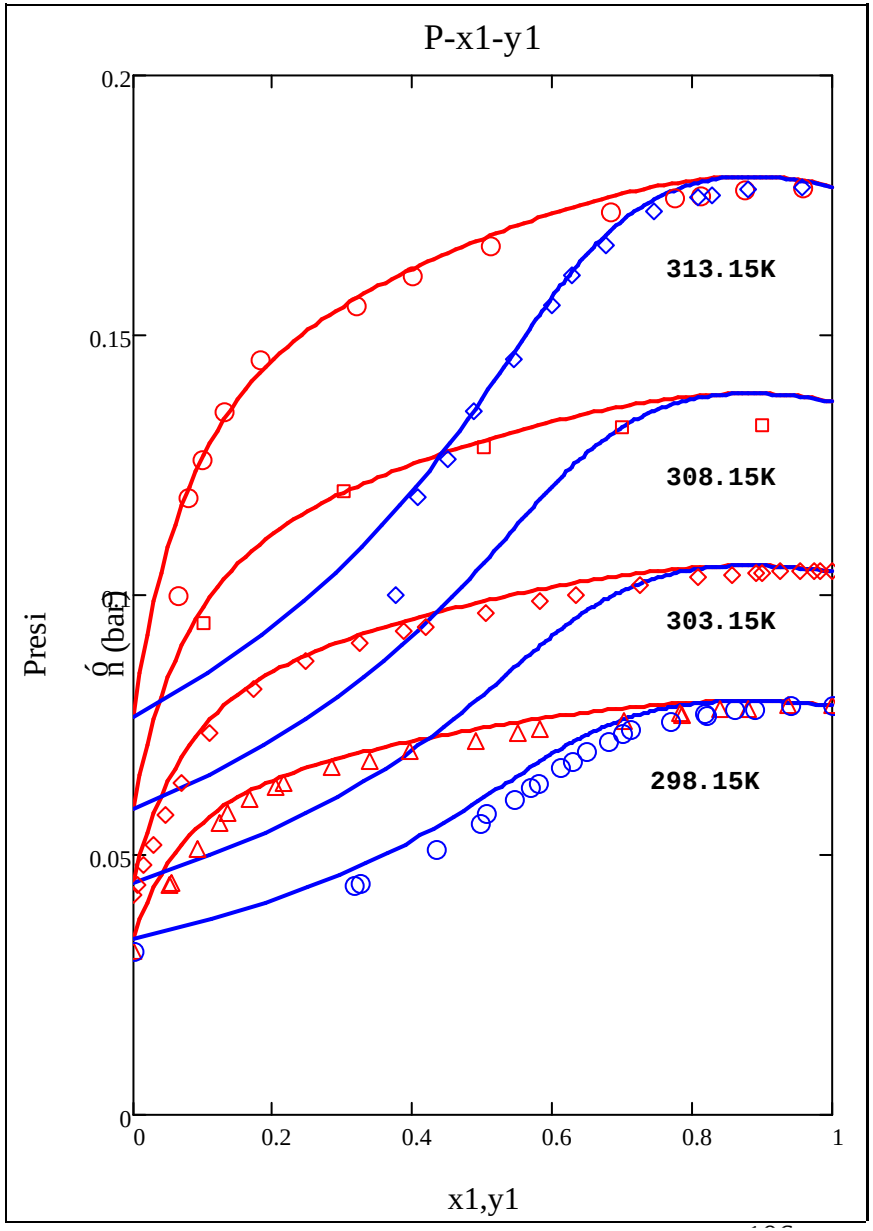




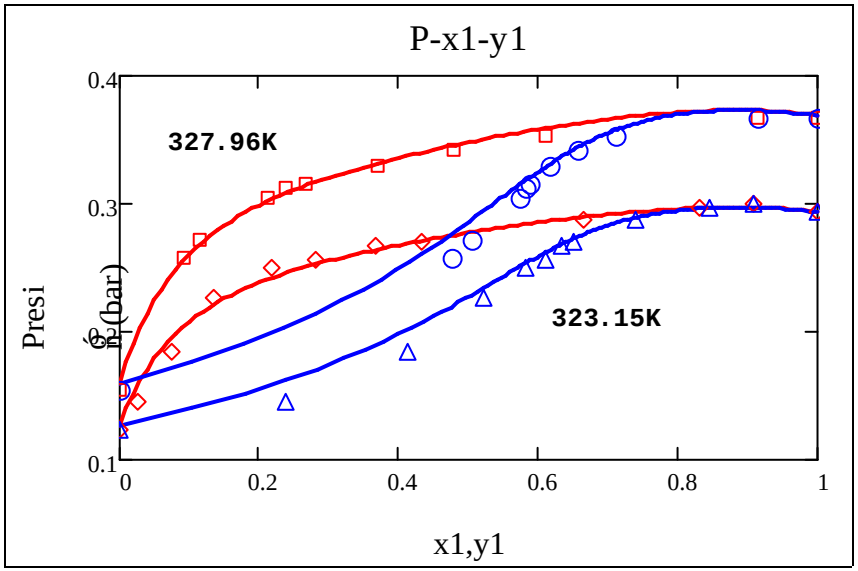


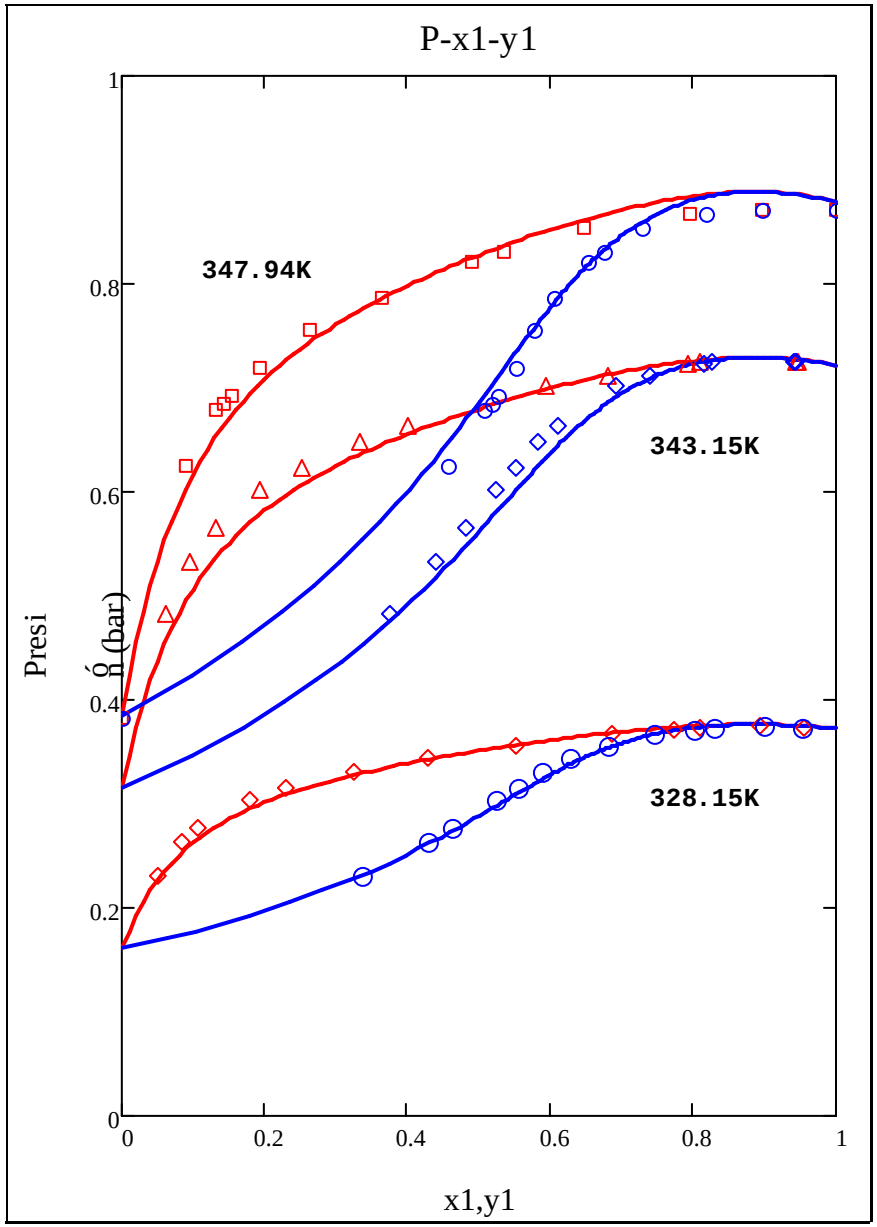
Sistemas (1)Etanol – (2)Agua



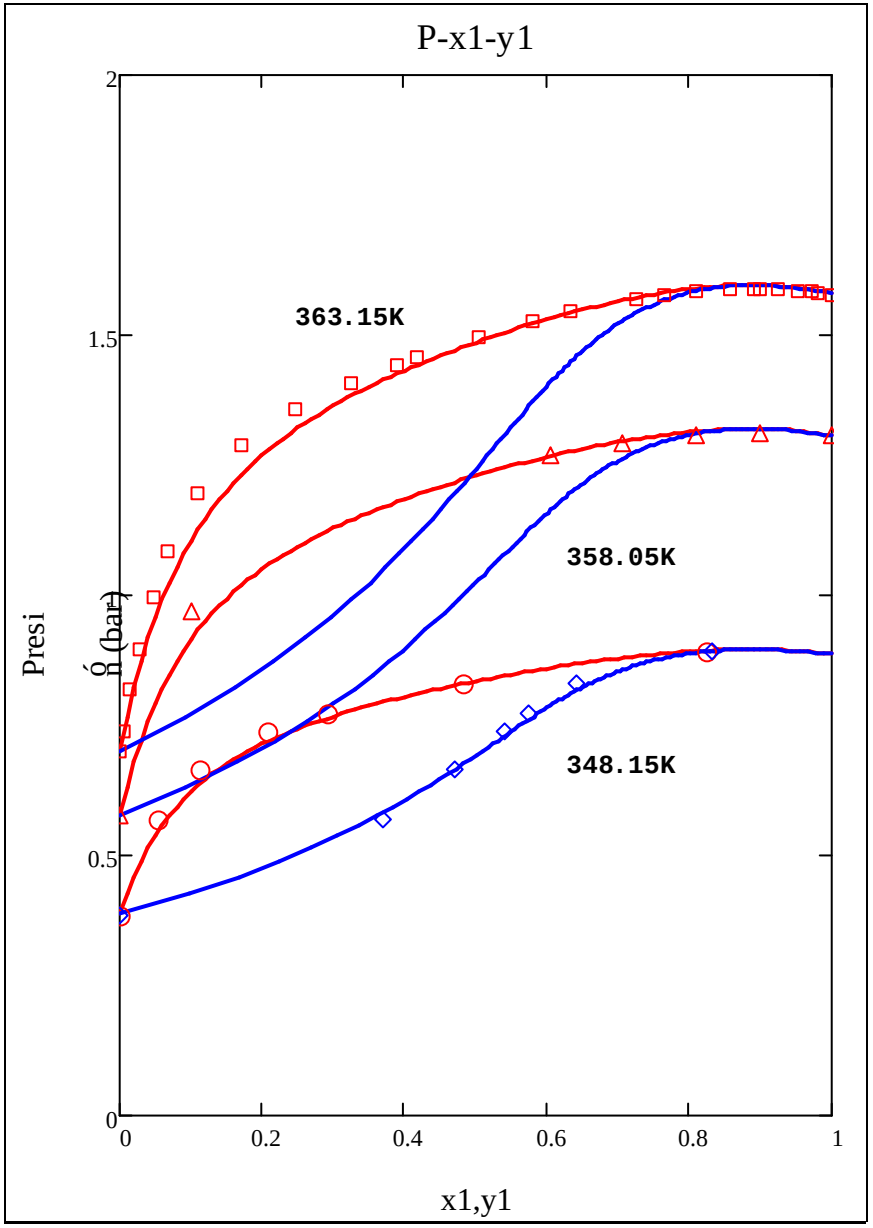


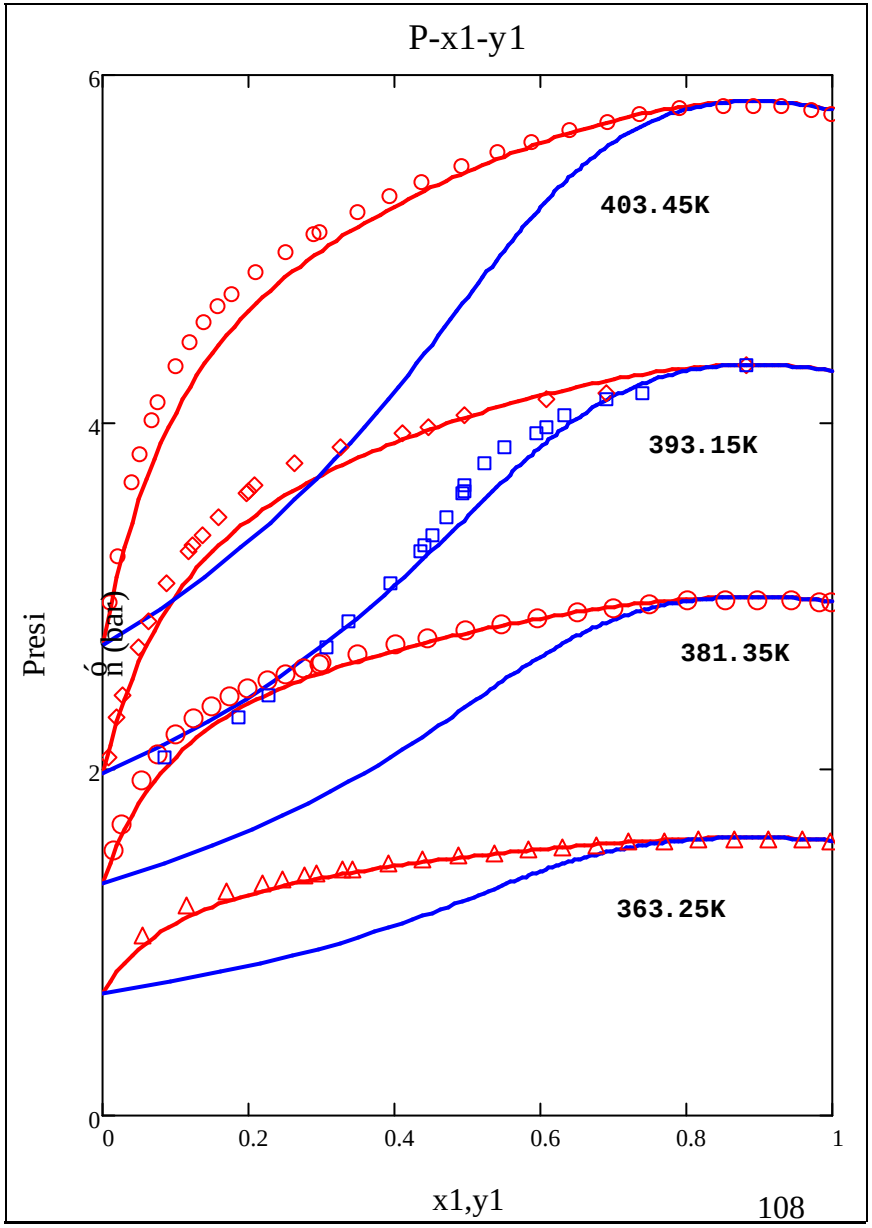
Sistemas (1)Etanol – (2)Agua. Continuación



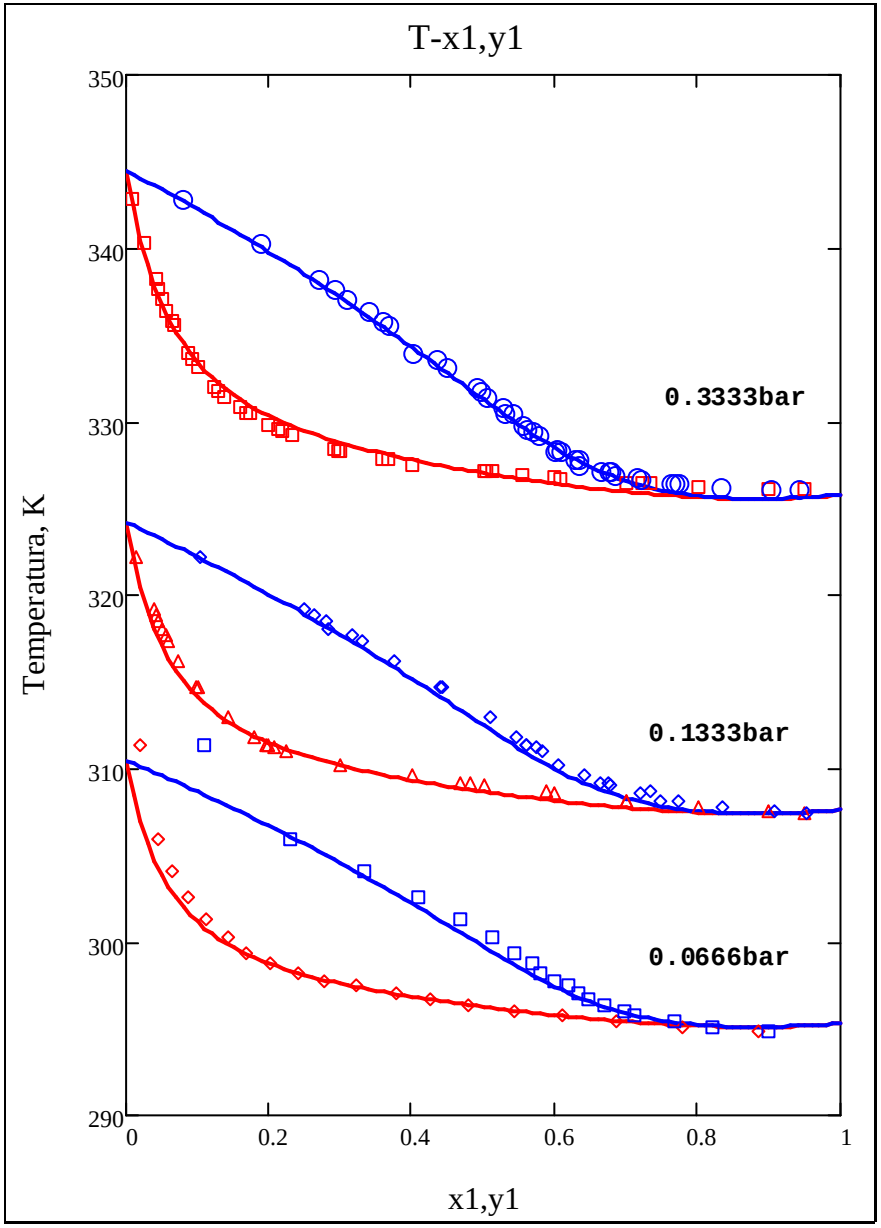


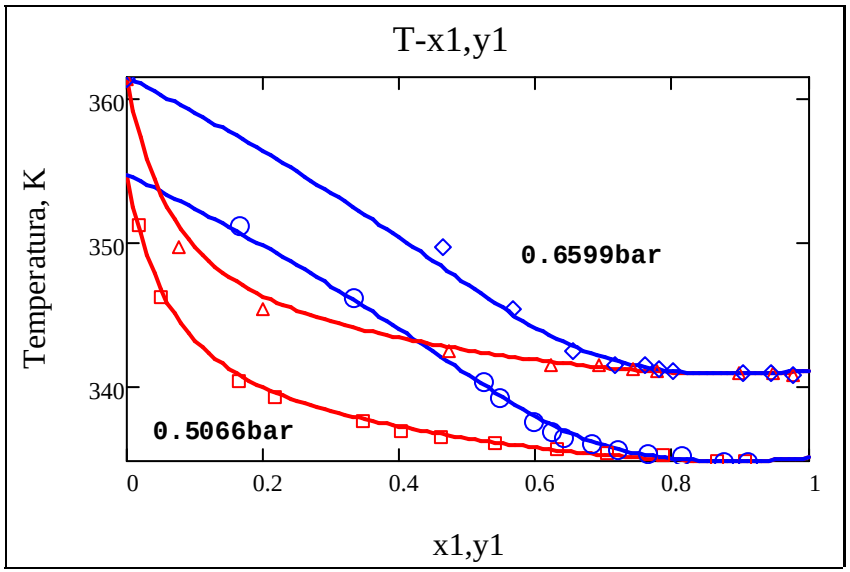
Sistemas (1)Etanol – (2)Agua. Continuación

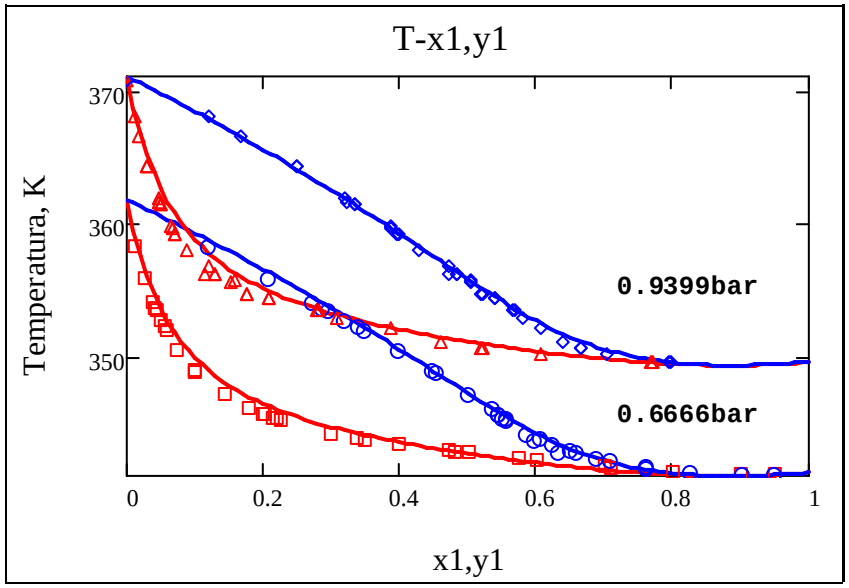




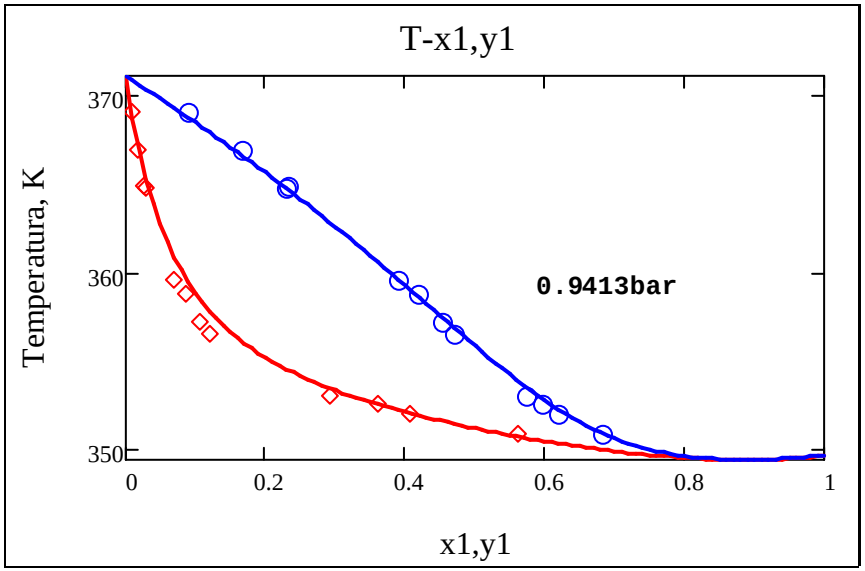
Sistemas (1)Etanol – (2)Agua. Continuación

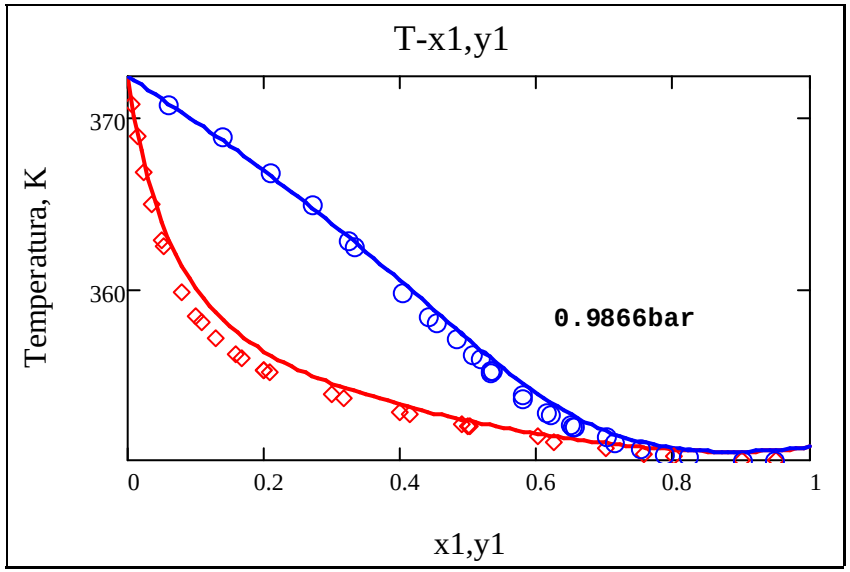


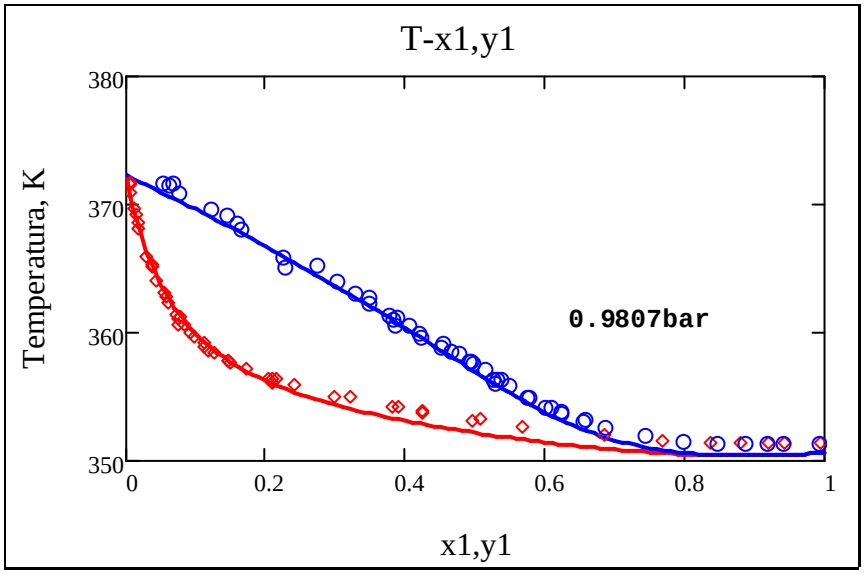


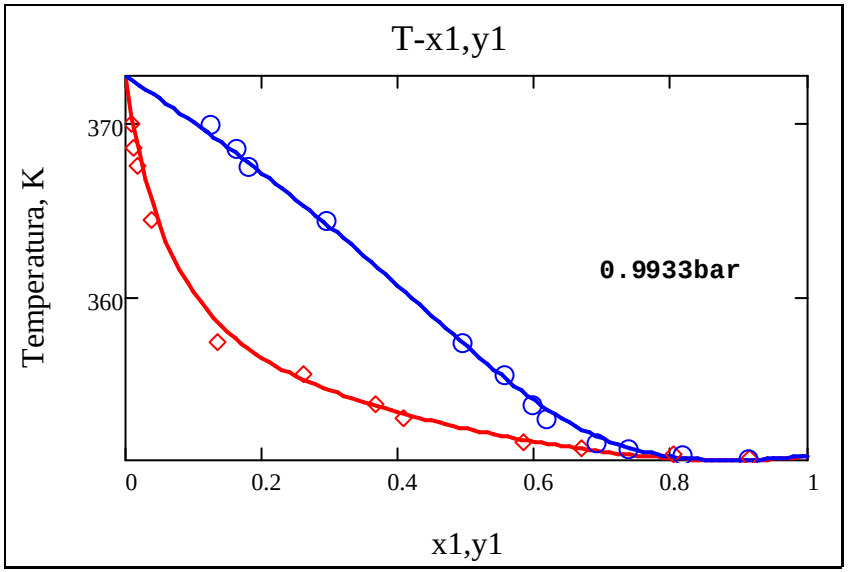


Sistemas (1)Etanol – (2)Agua. Continuación

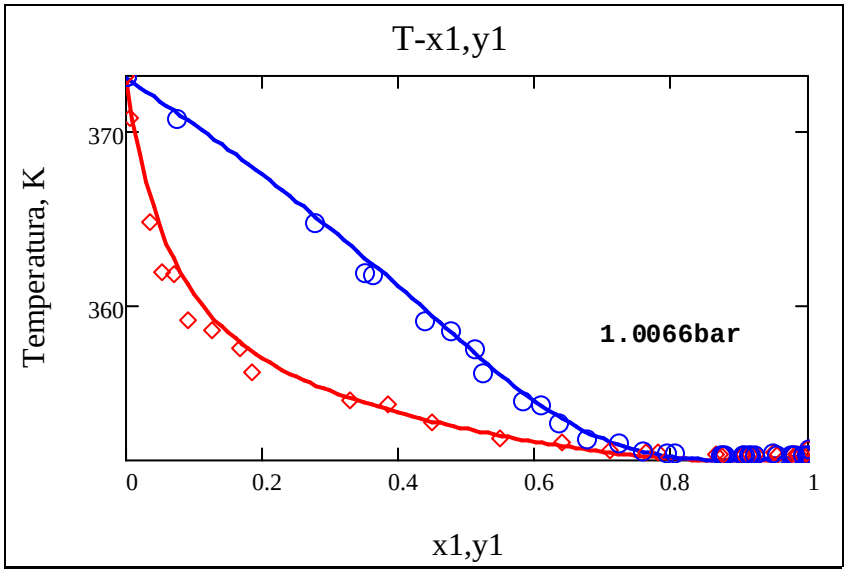


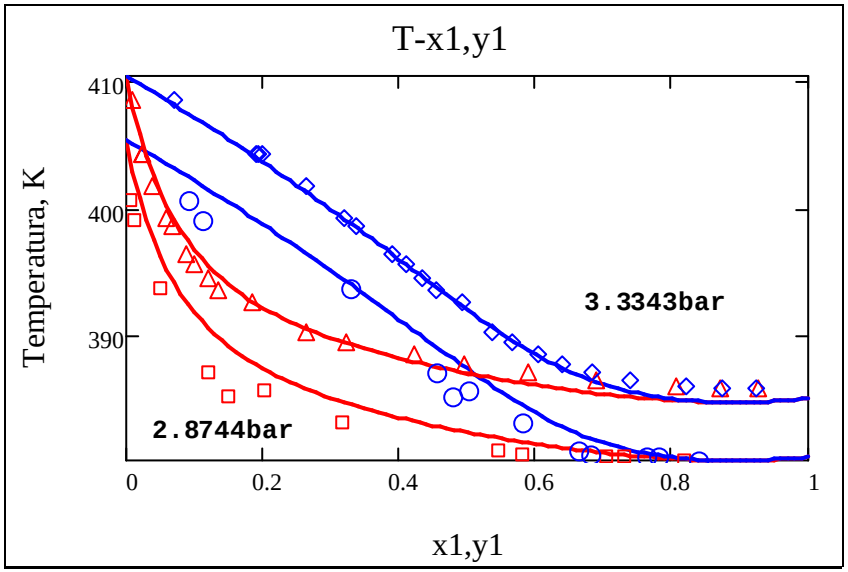


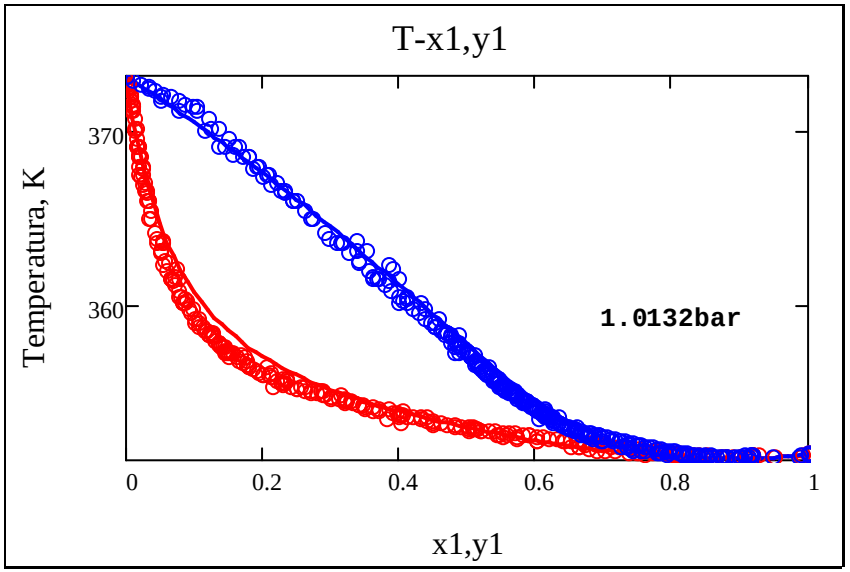


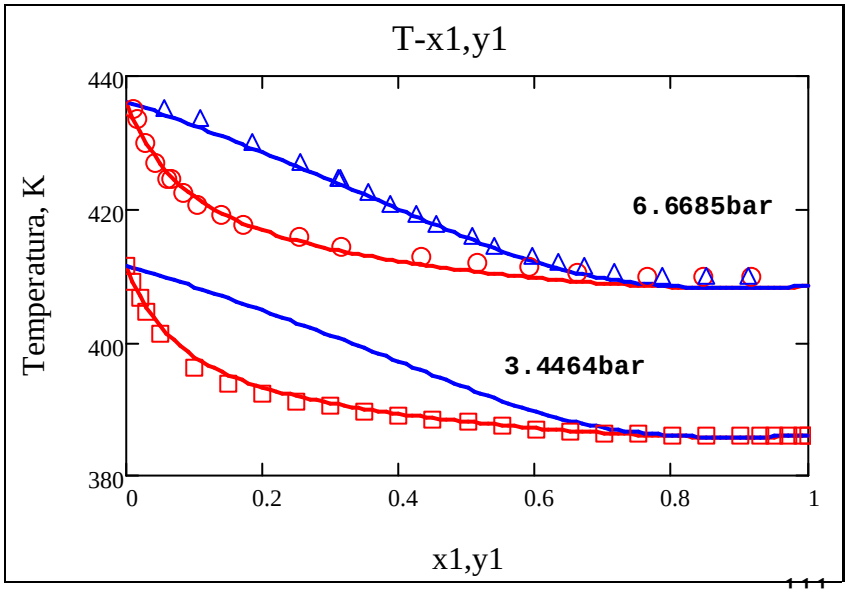


Sistemas (1)Etanol – (2)Agua. Continuación

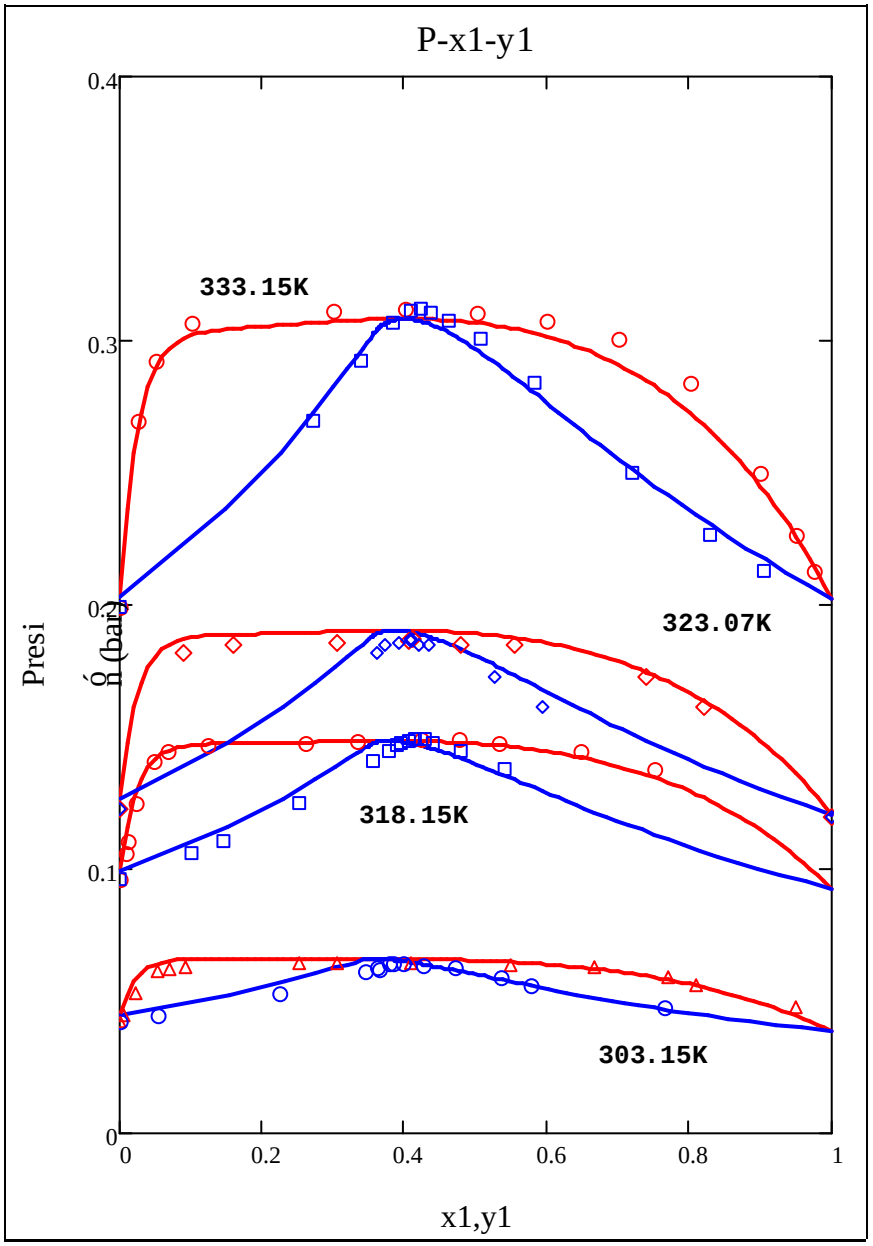


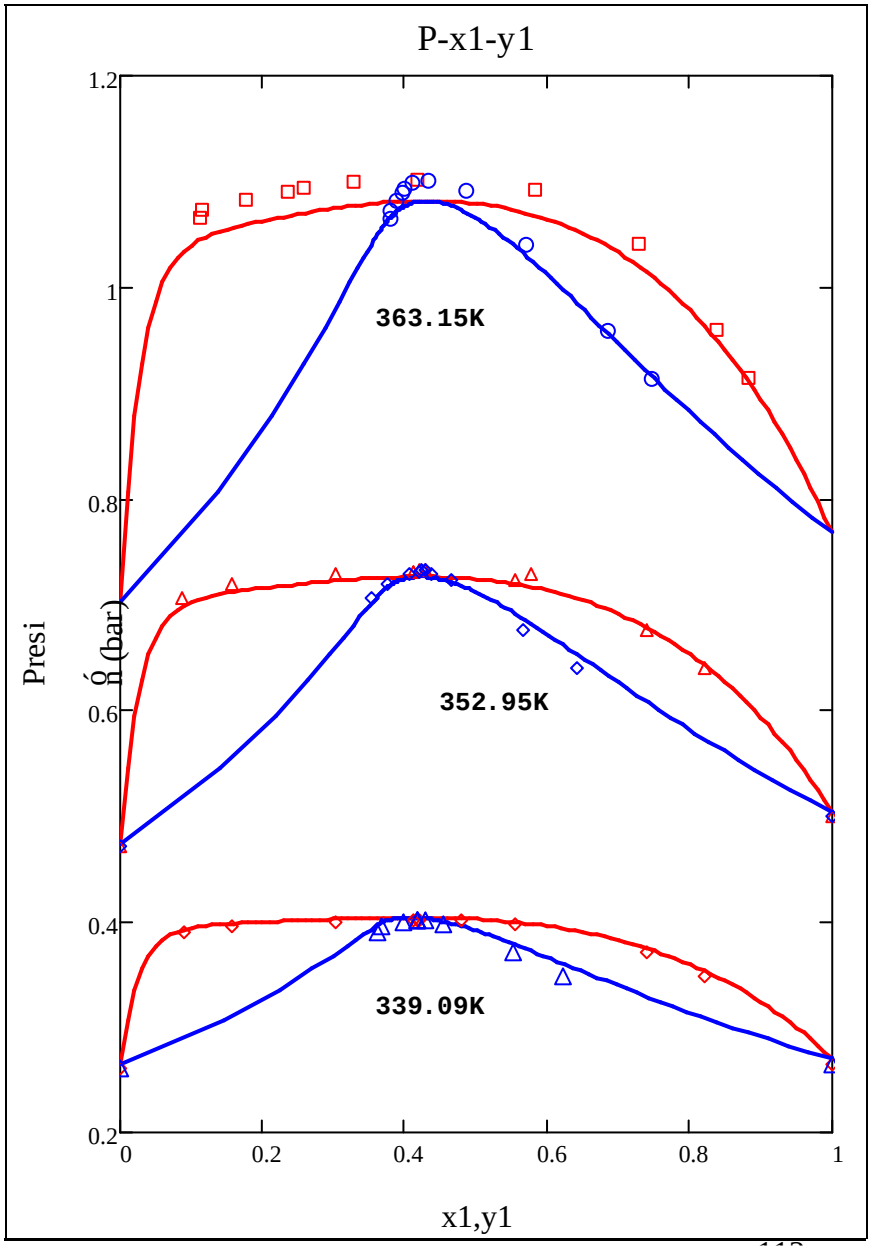




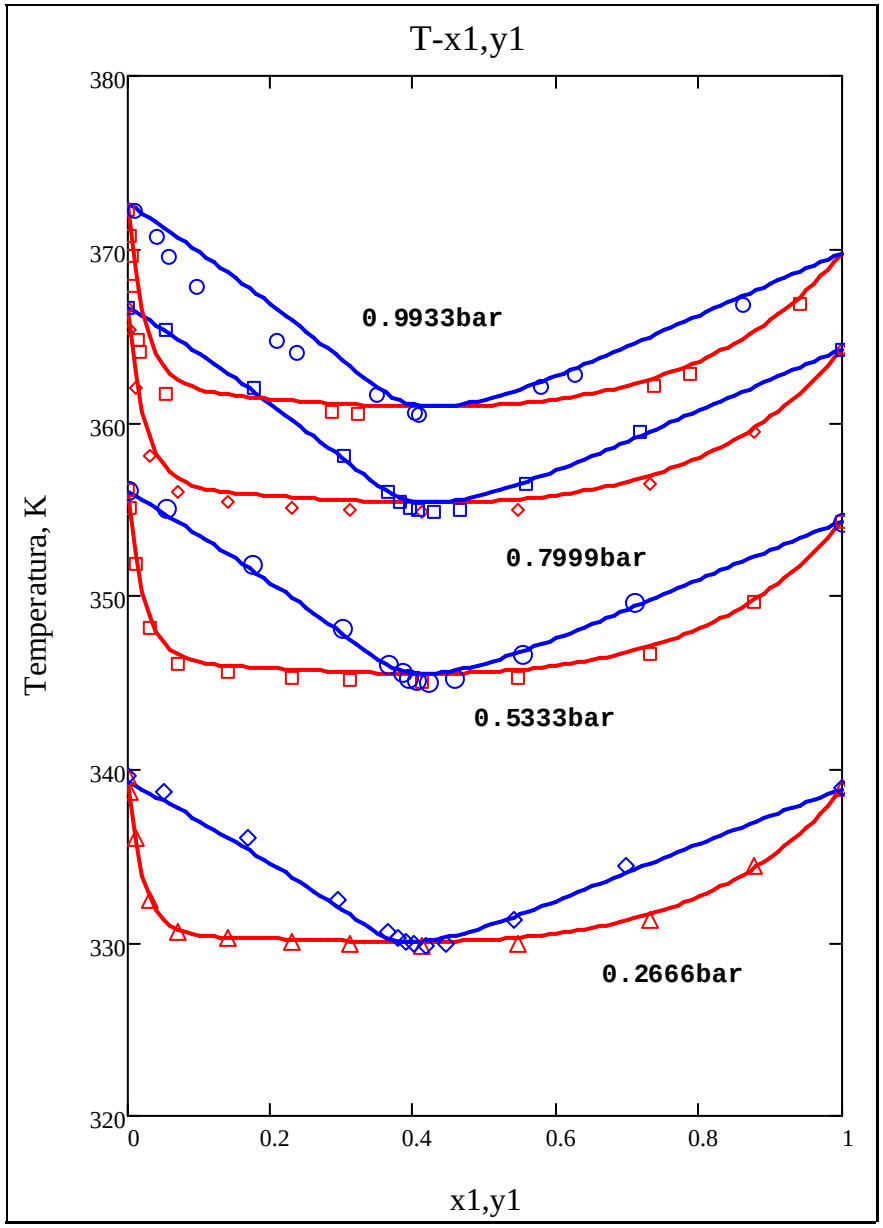


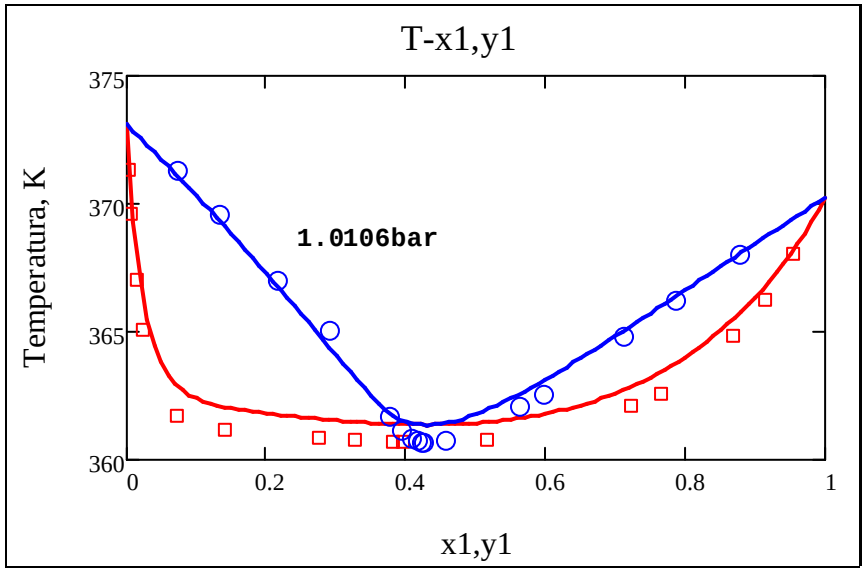
Sistemas (1)1-Propanol – (2)Agua

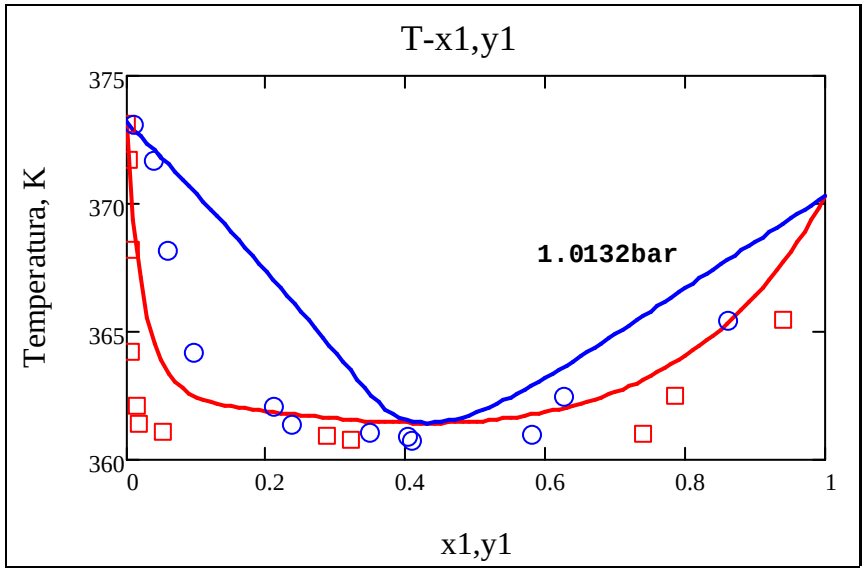




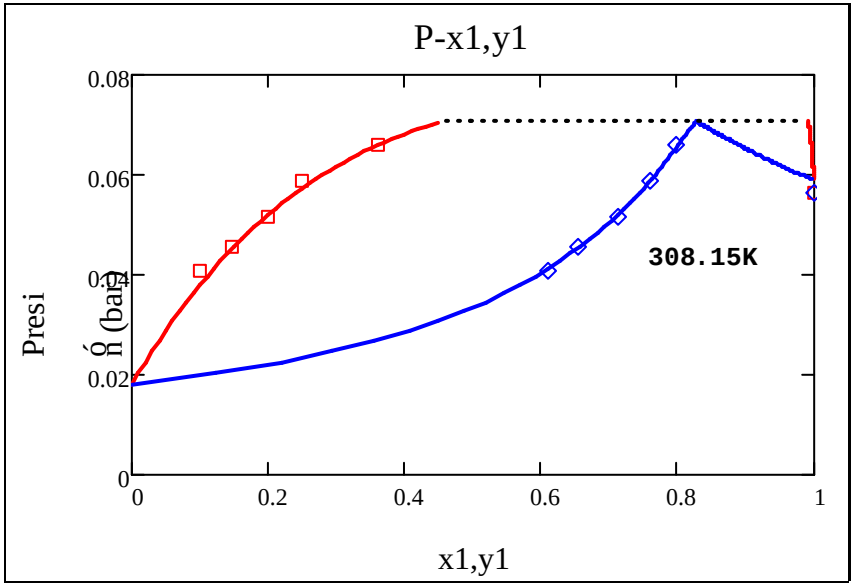
Sistemas (1)1-Propanol – (2)Agua. Continuación

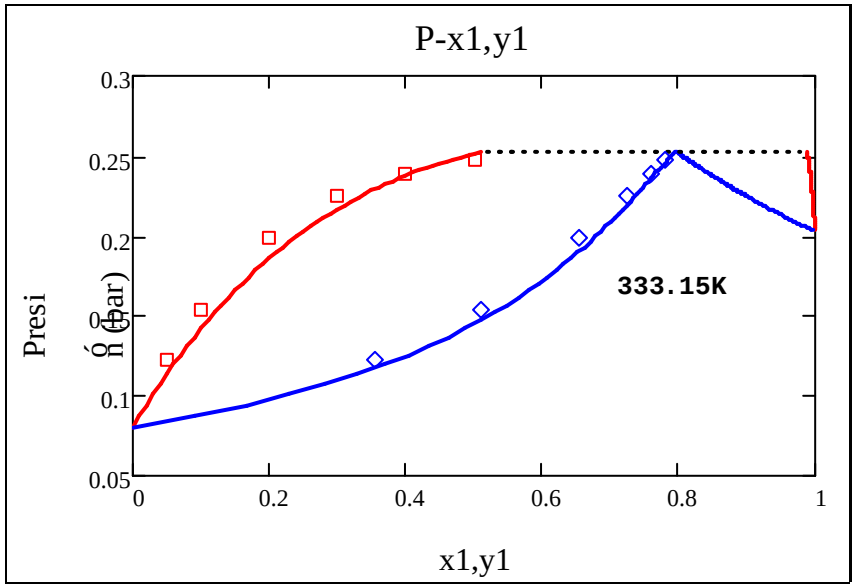


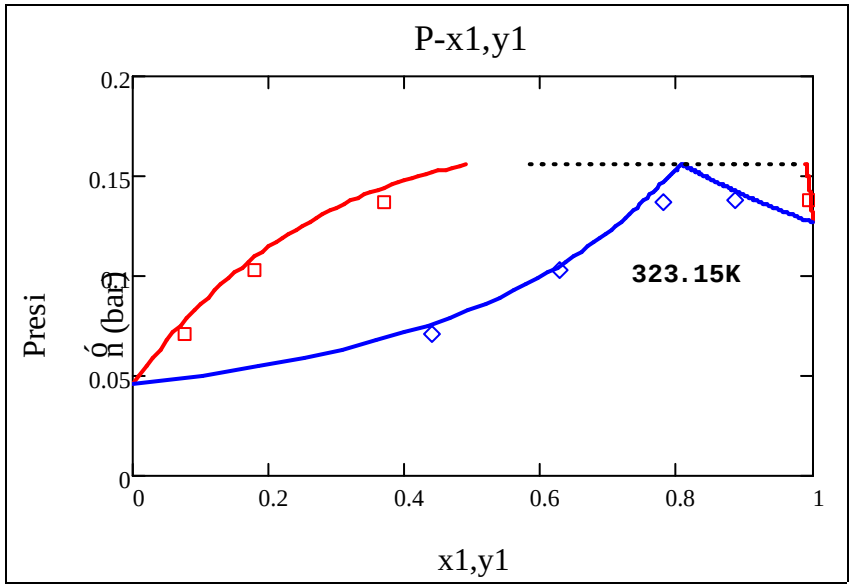


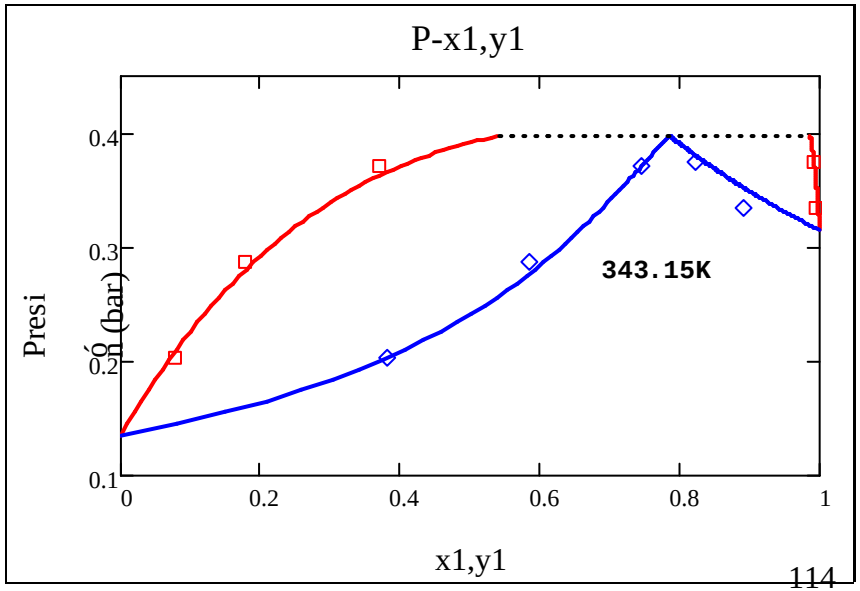


Sistemas (1)Agua – (2)1-Butanol.

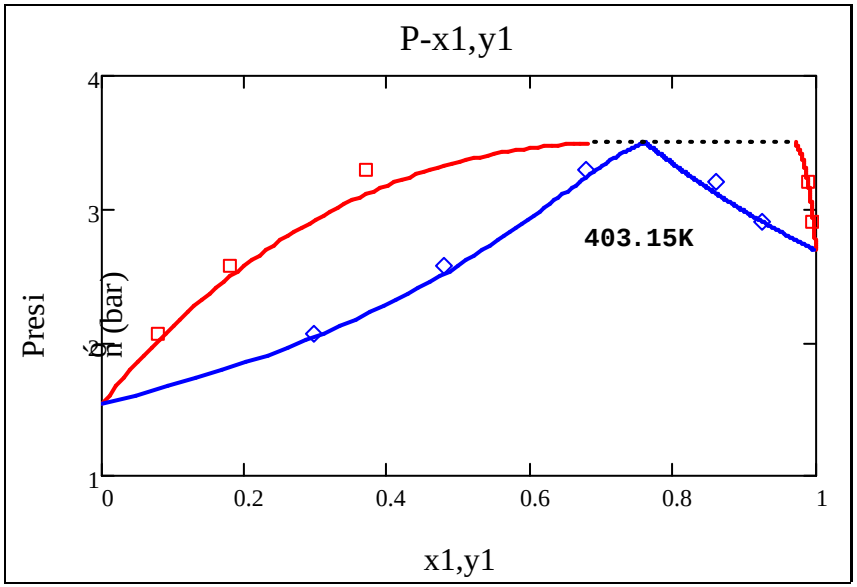


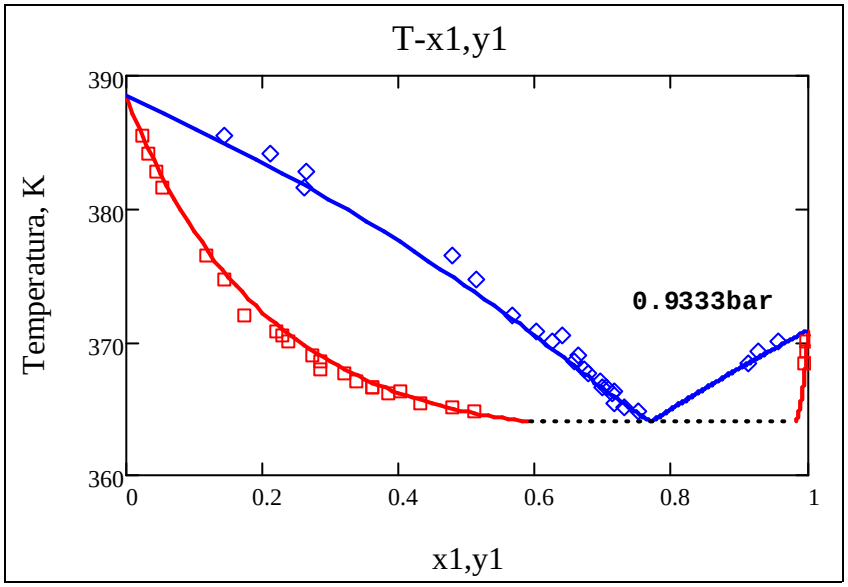


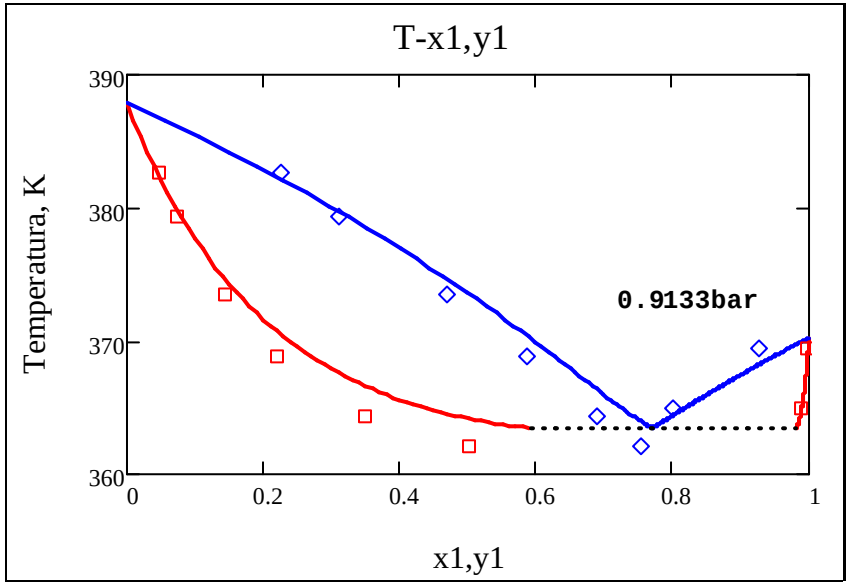


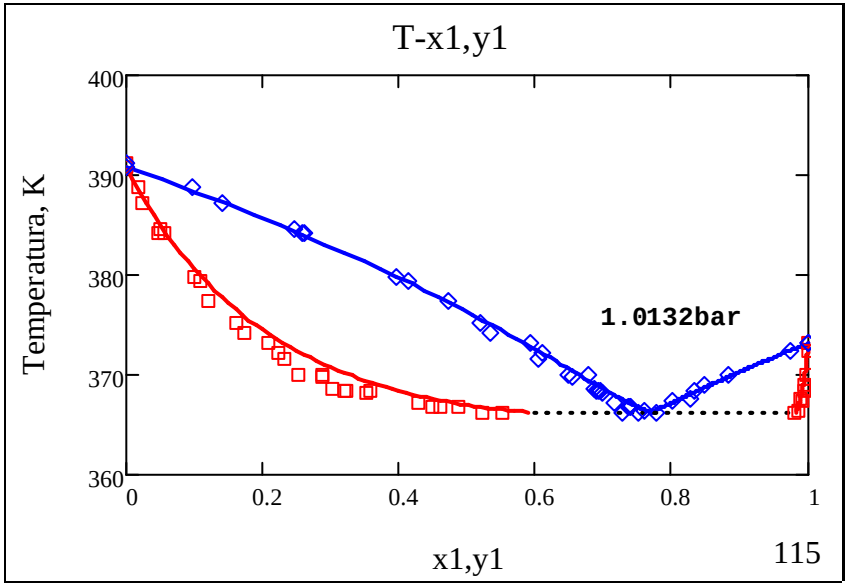


Sistemas (1)Agua – (2)1-Butanol. Continuación

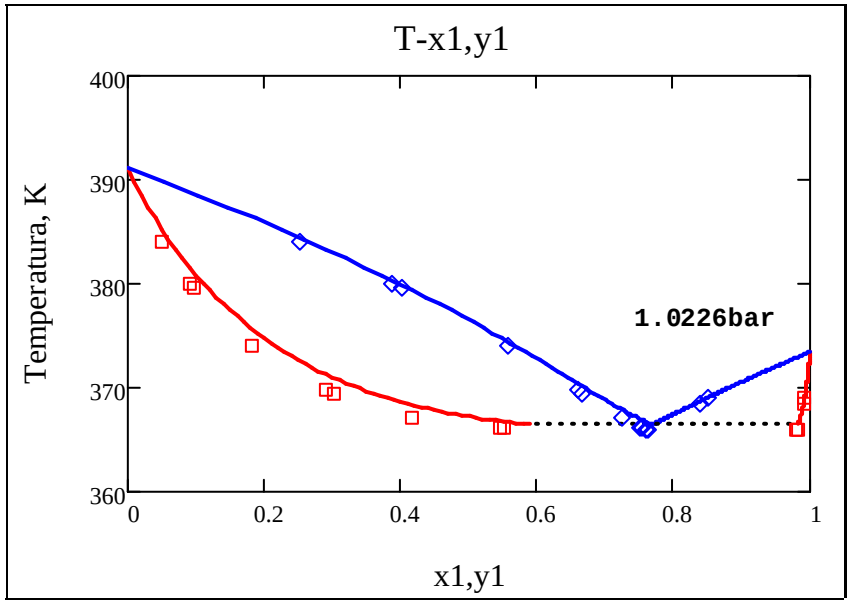


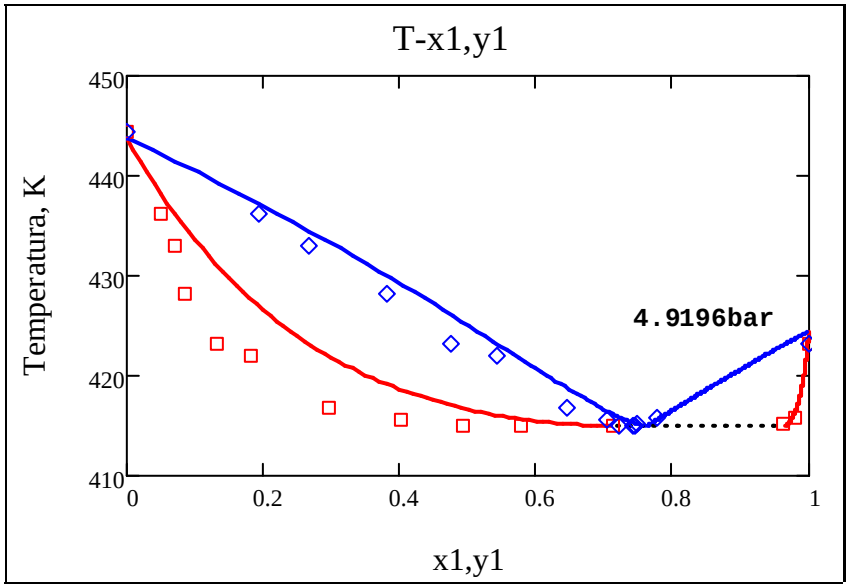




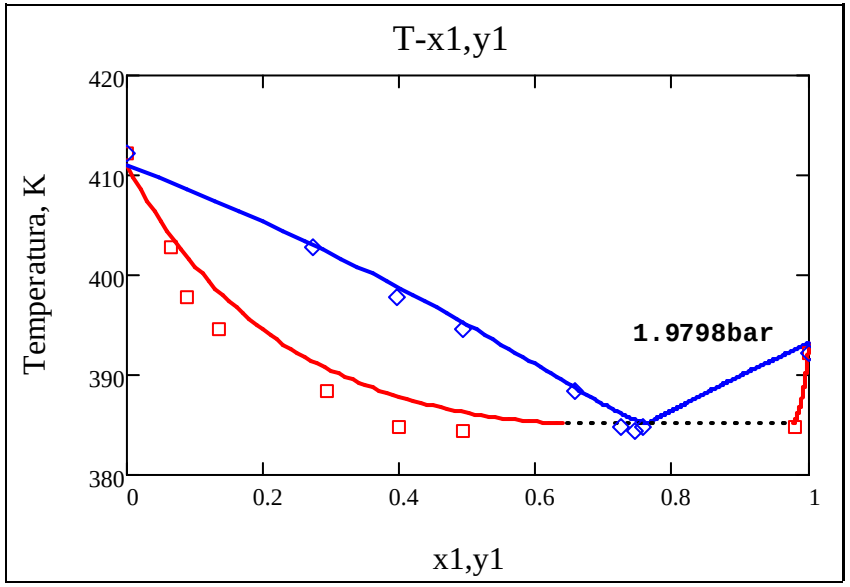


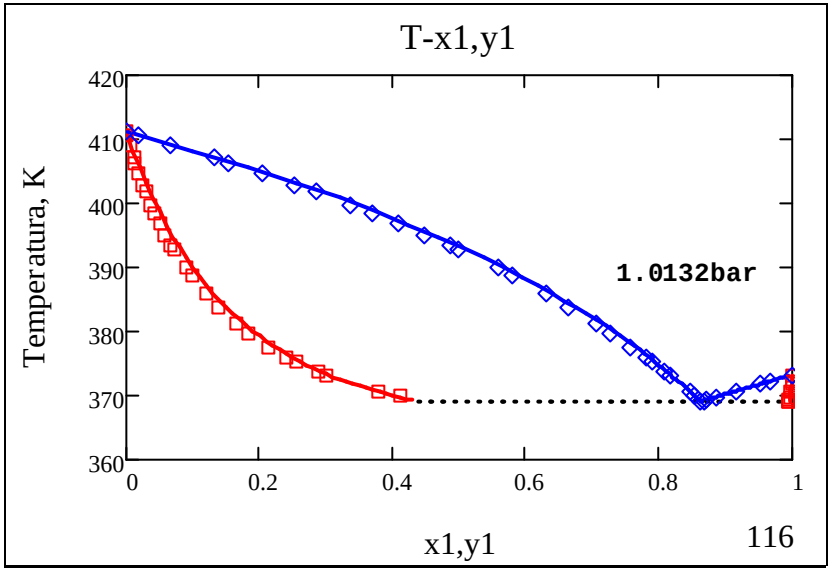
Sistemas (1)Agua – (2)1-Butanol. Continuación



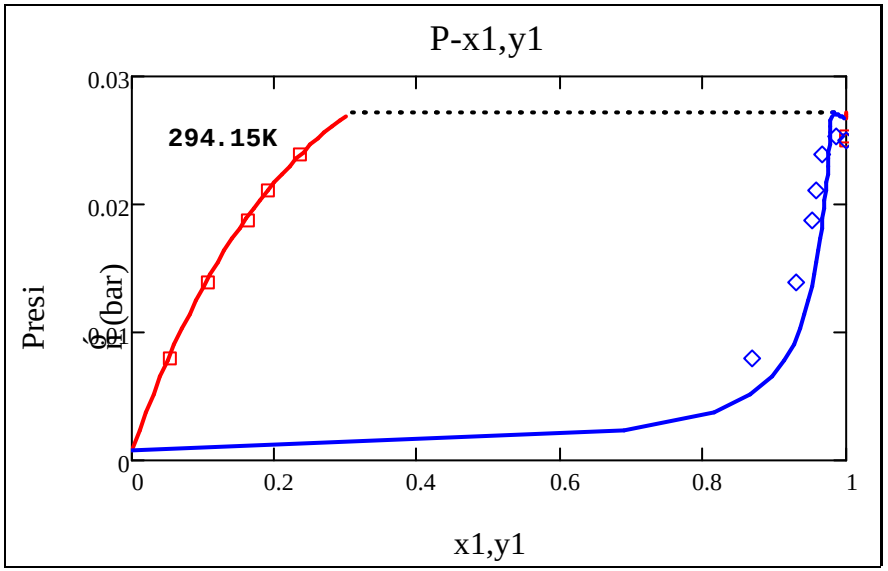


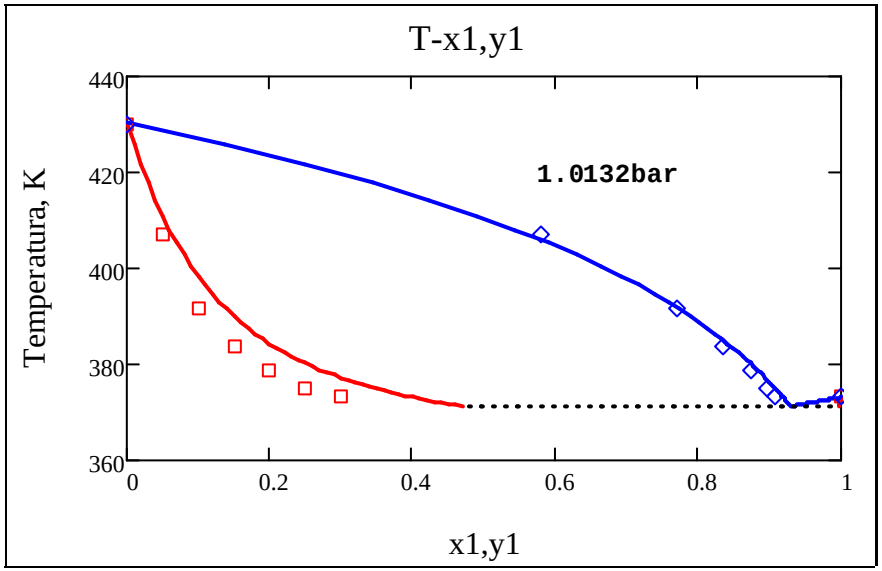
Sistemas (1)Agua – (2)1-Pentanol.

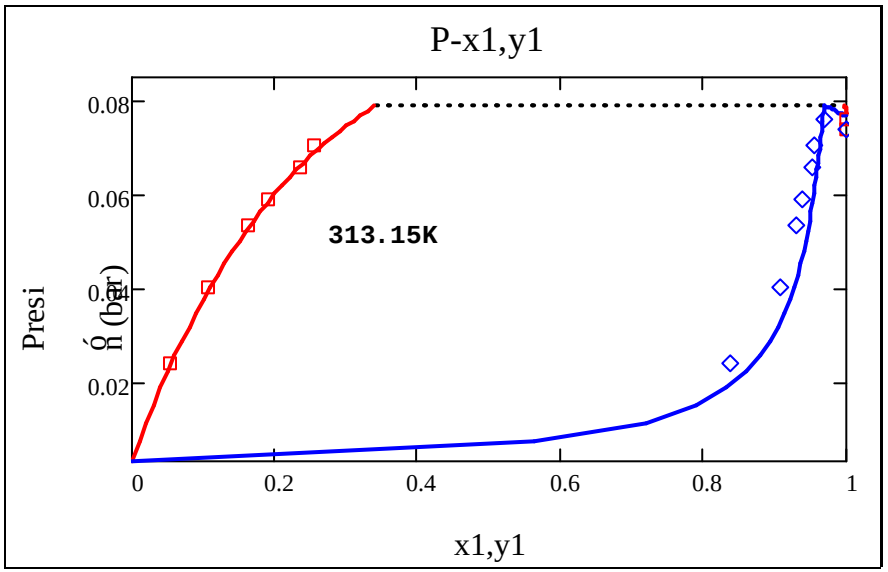




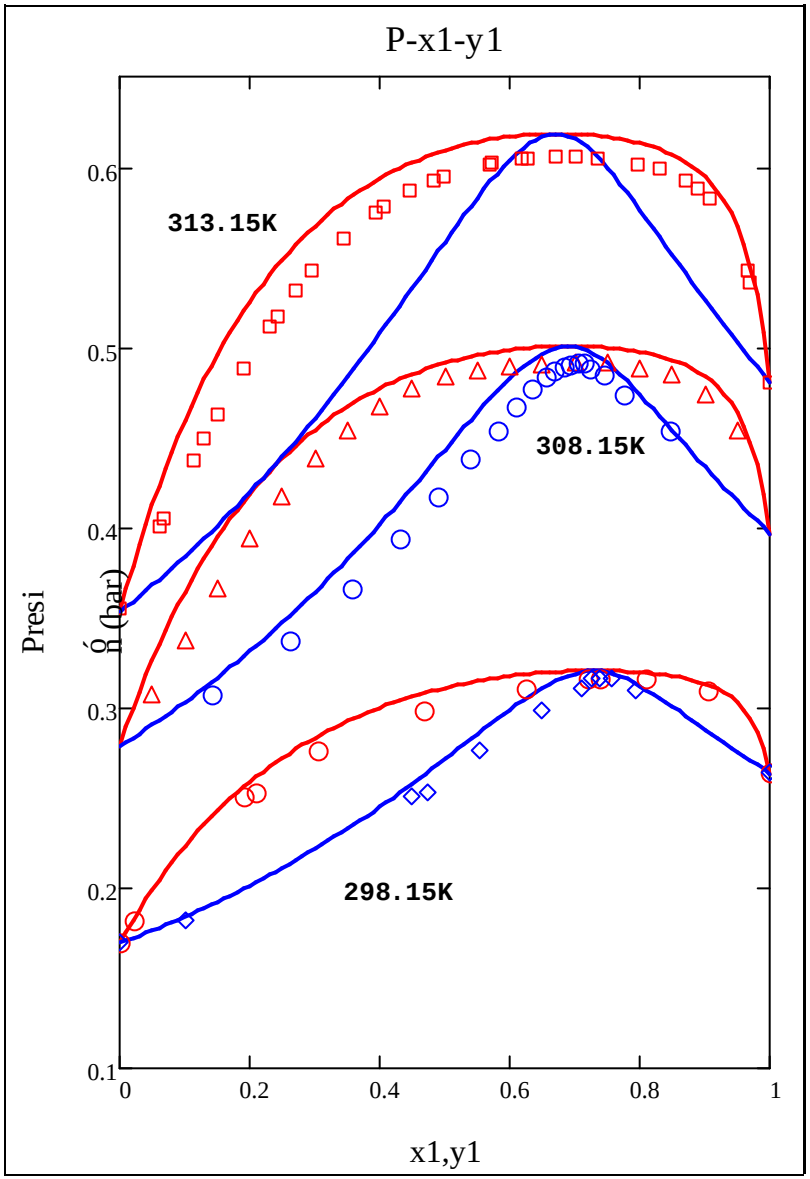
Sistemas (1)Agua – (2)1-Hexanol.

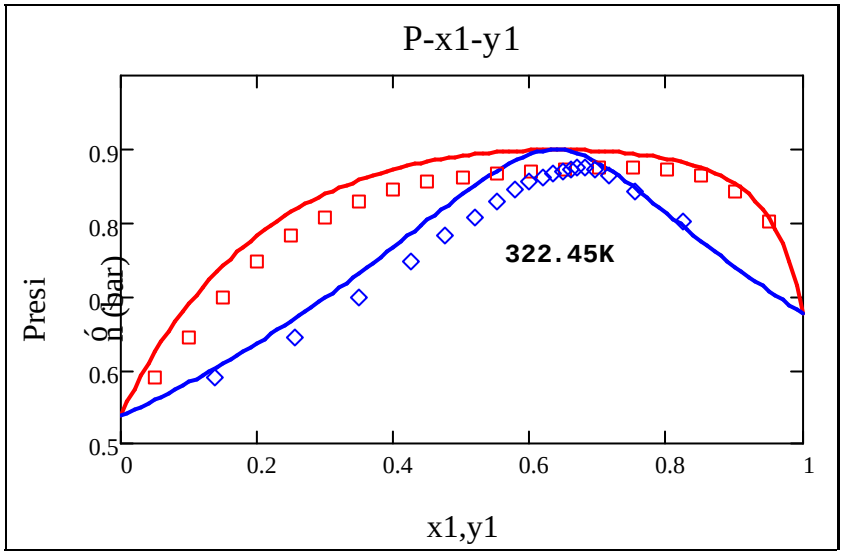


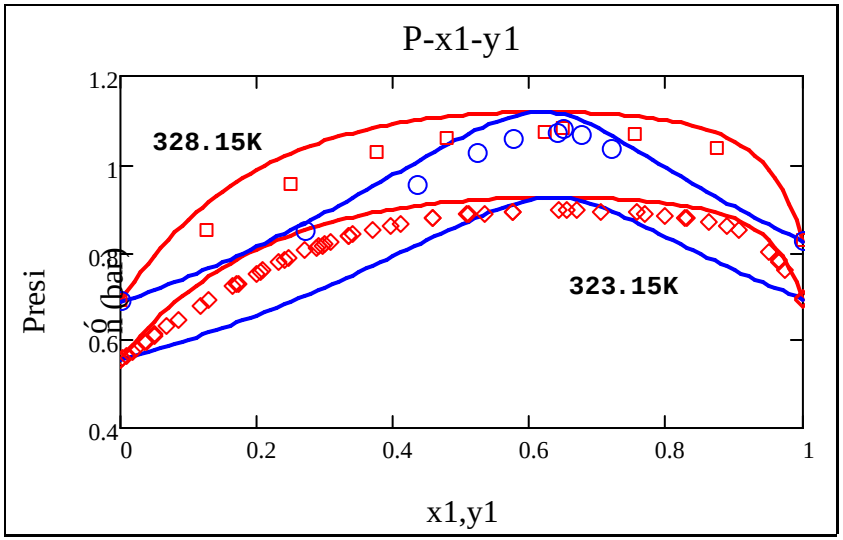




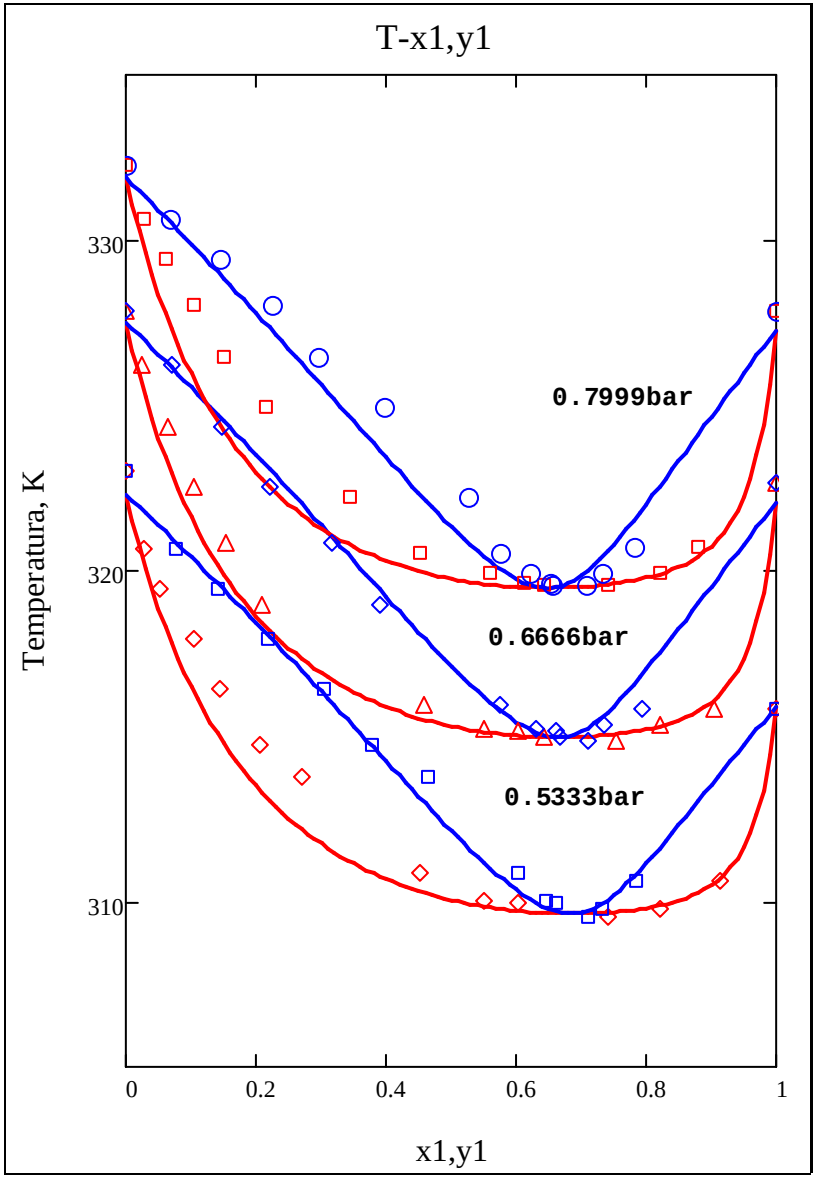
Sistemas (1)Cloroformo-(2)Metanol

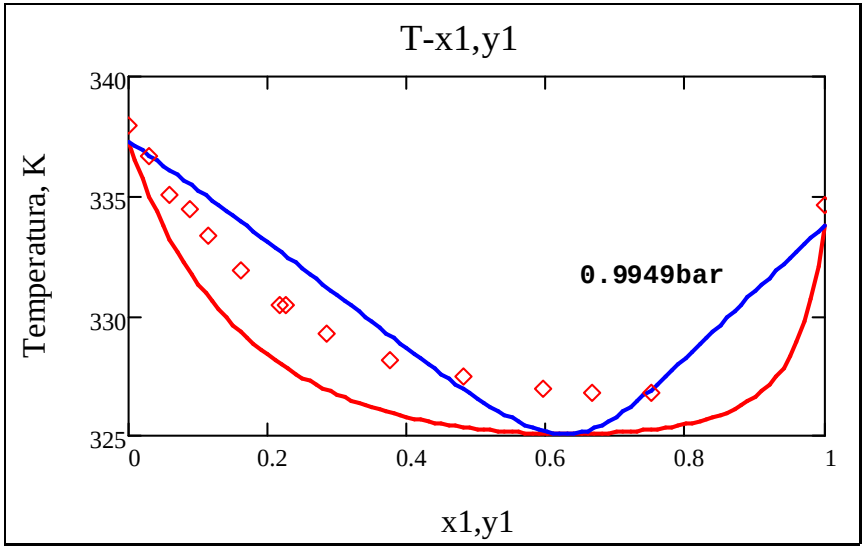


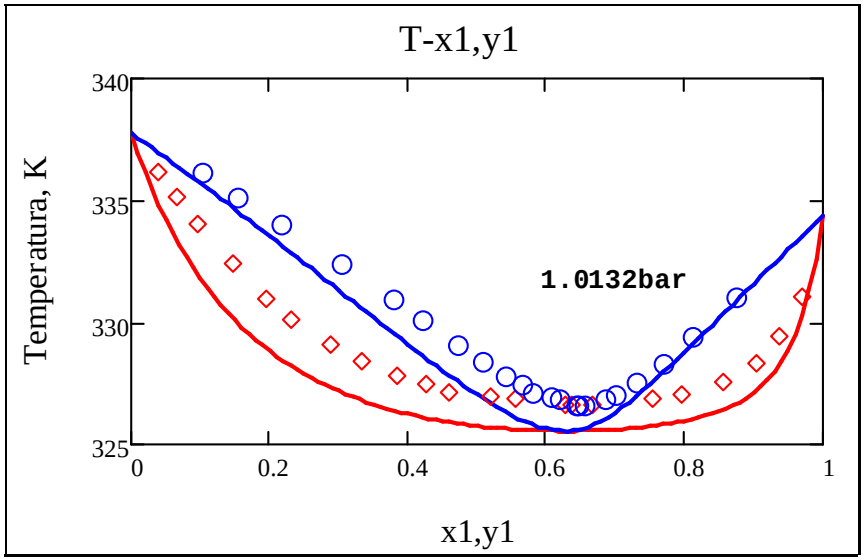




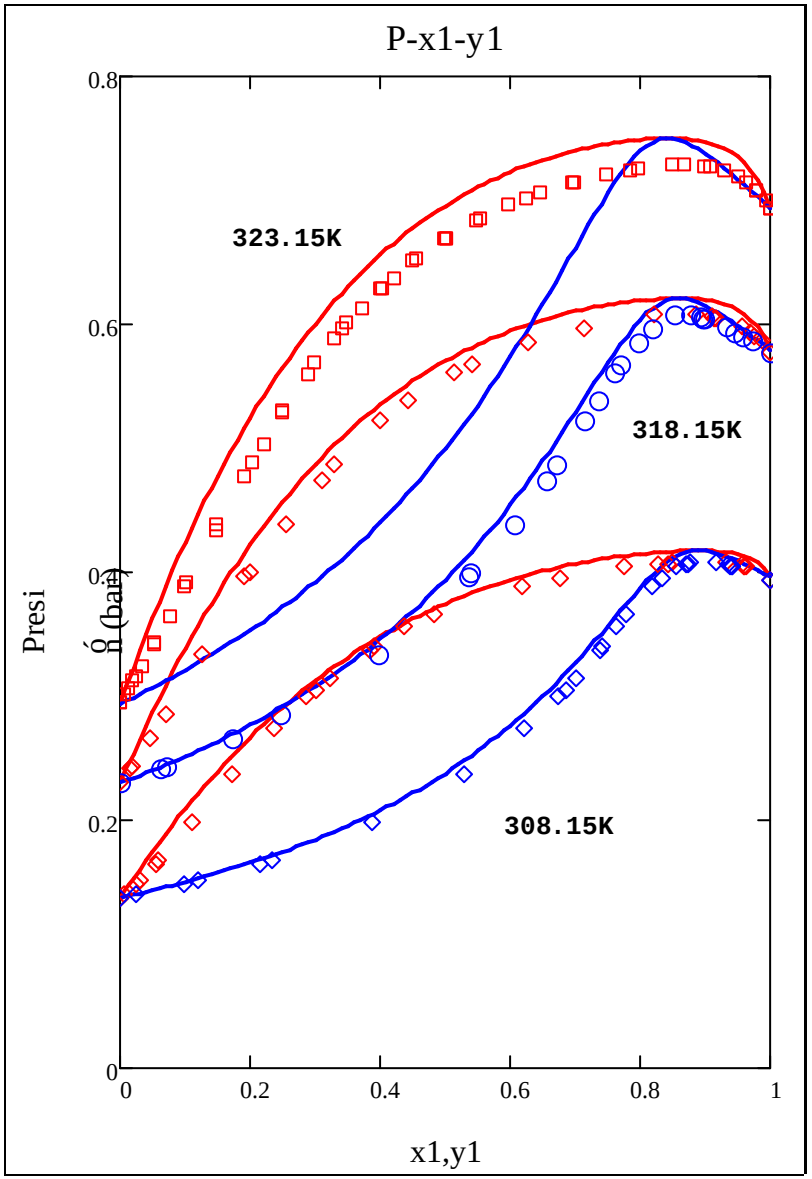
Sistemas (1)Cloroformo-(2)Metanol. Continuación

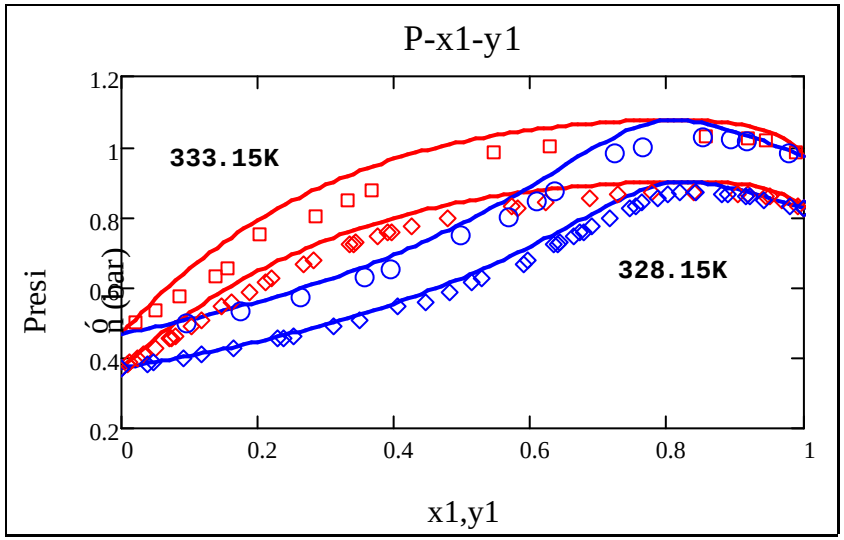


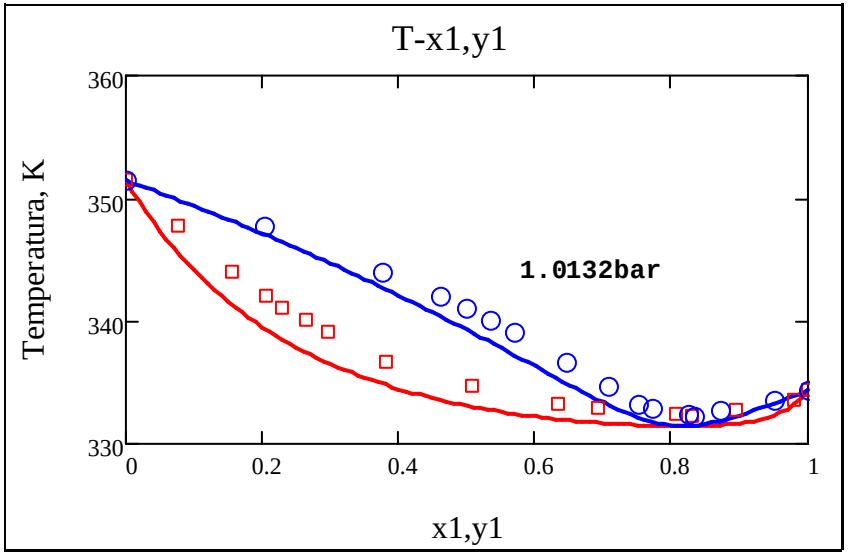




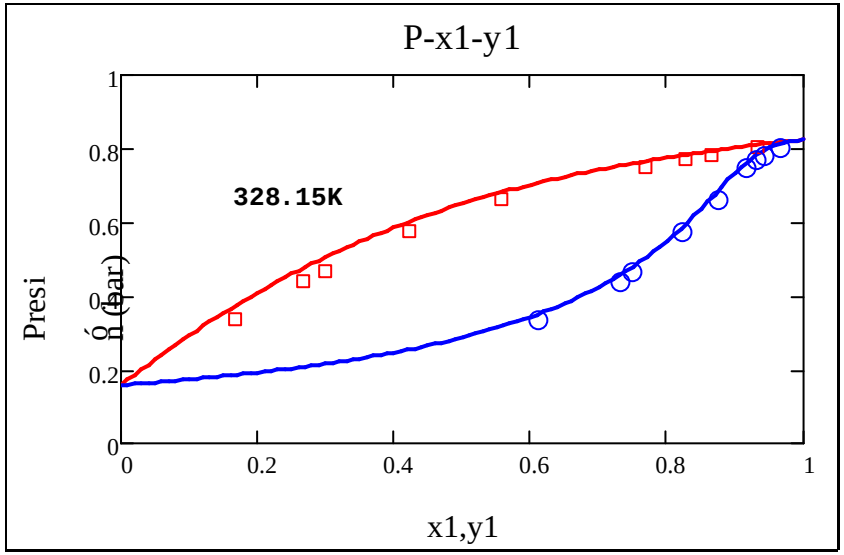
Sistemas (1)Cloroformo-(2)Etanol



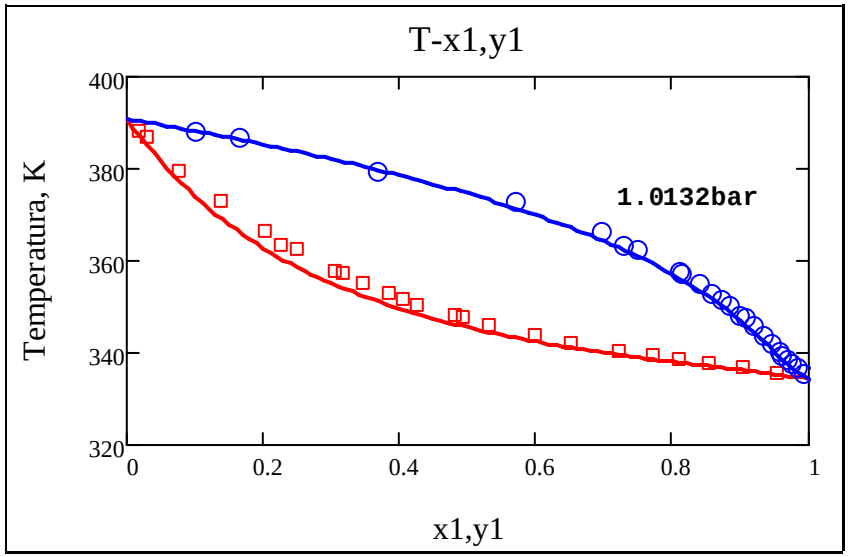




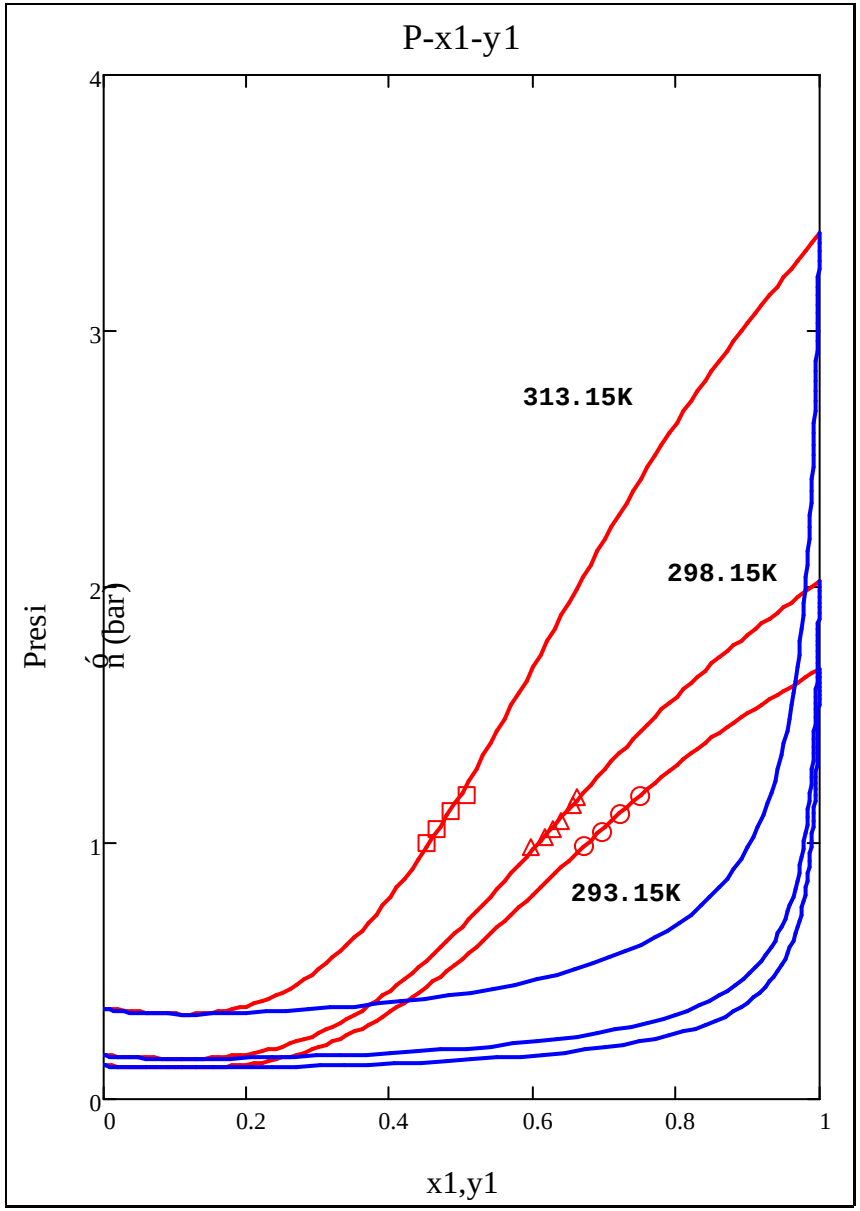
Sistemas (1) Cloroformo - (2) Propanol



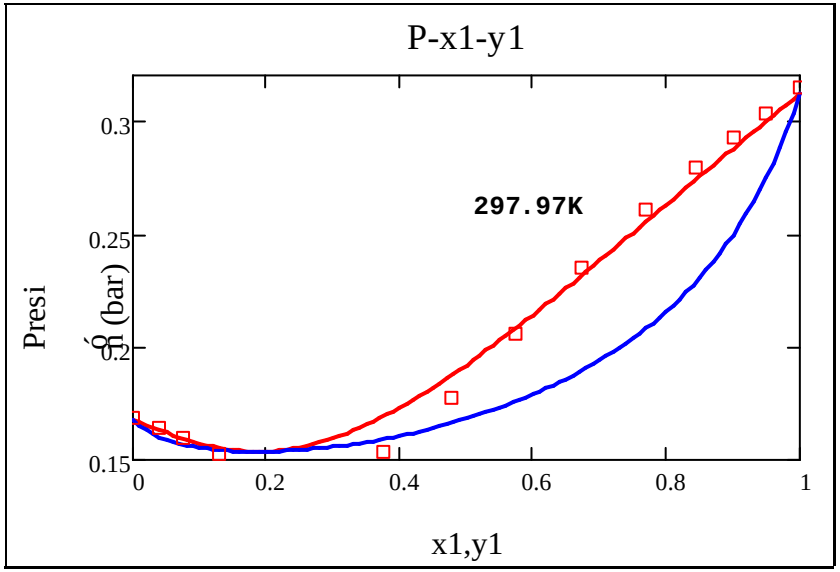
Sistemas (1) Cloroformo - (2) Butanol

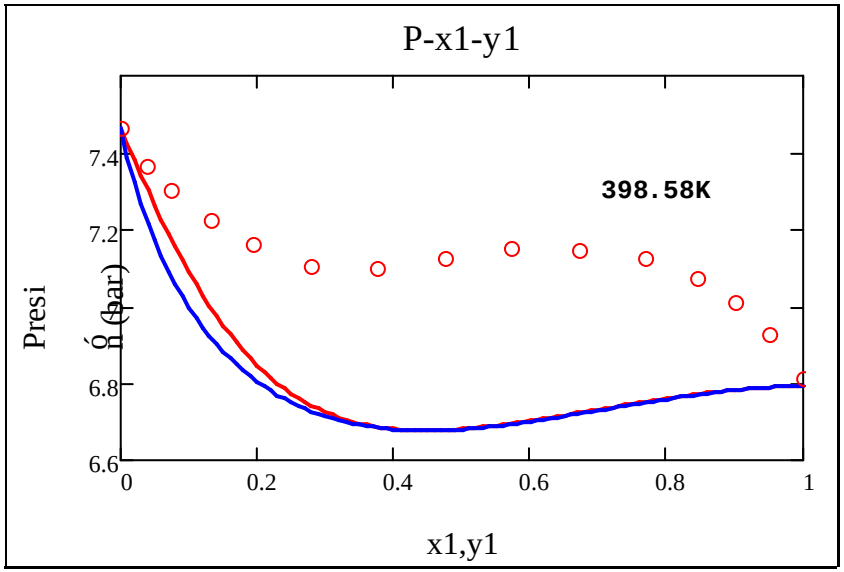


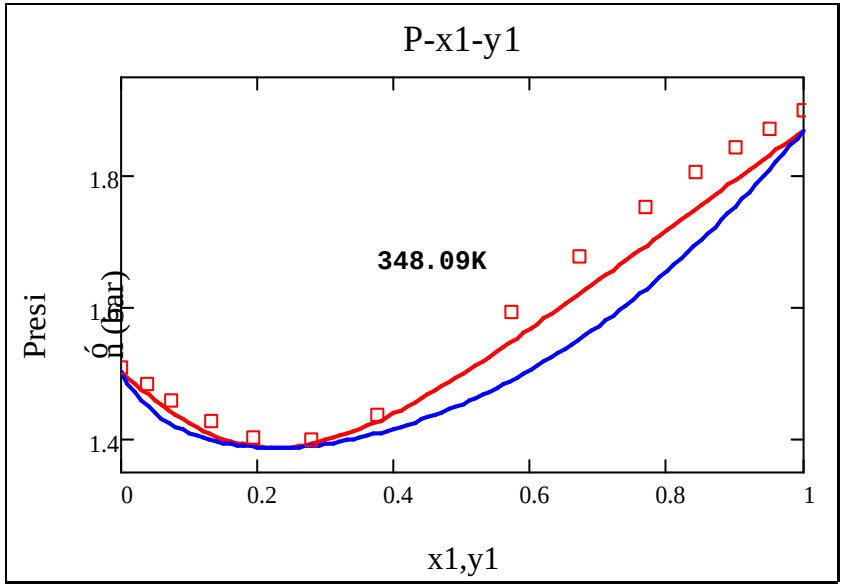
Sistemas (1) Dimetilamina - (2) Metanol

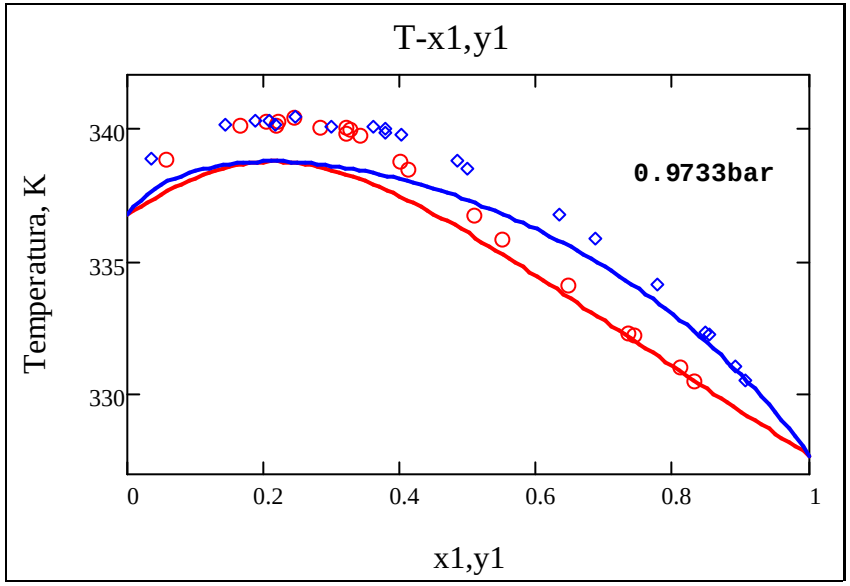


Sistemas (1) Dietilamina - (2) Metanol

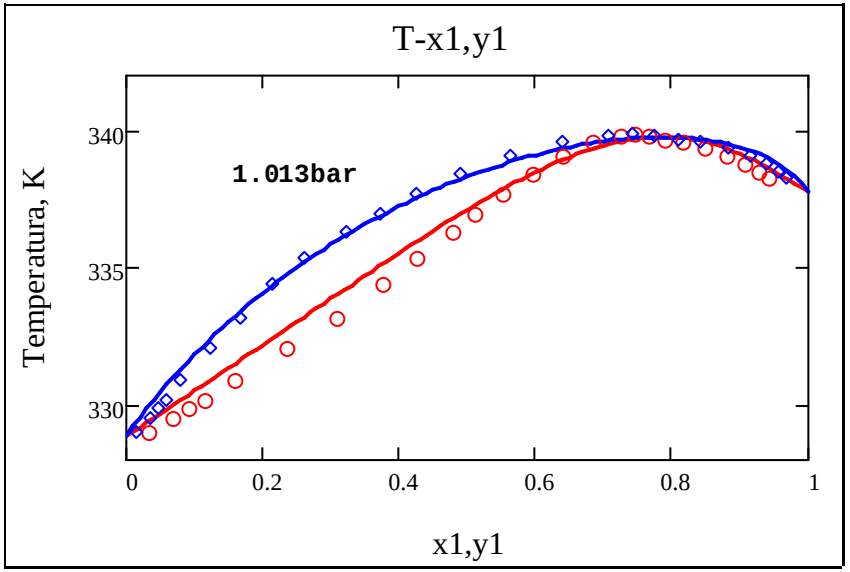




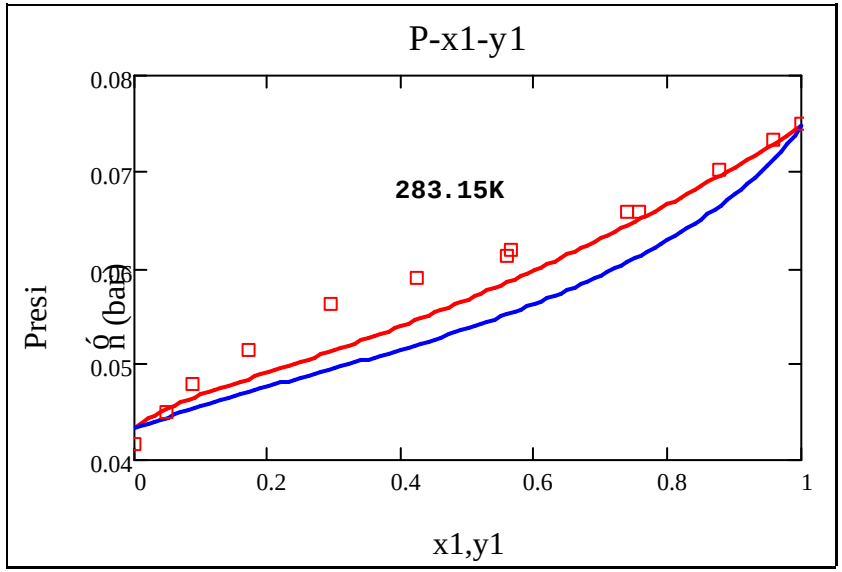


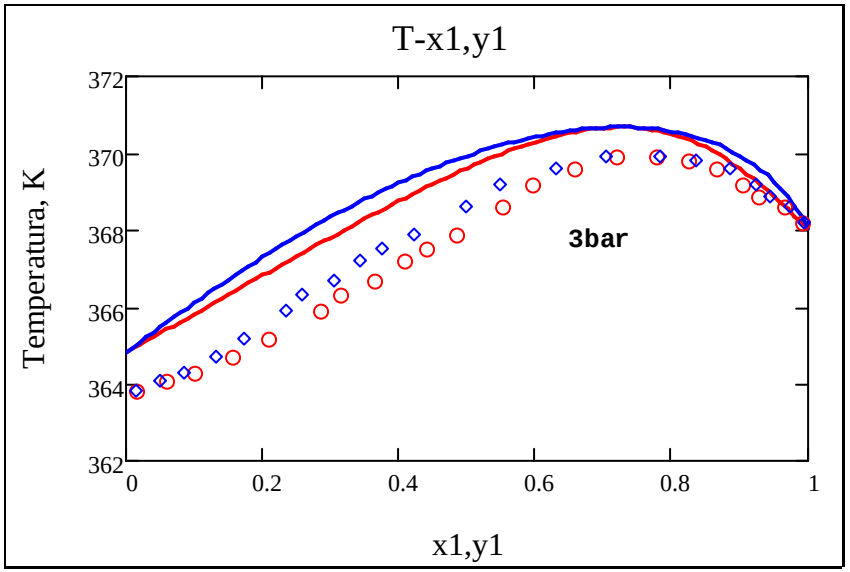


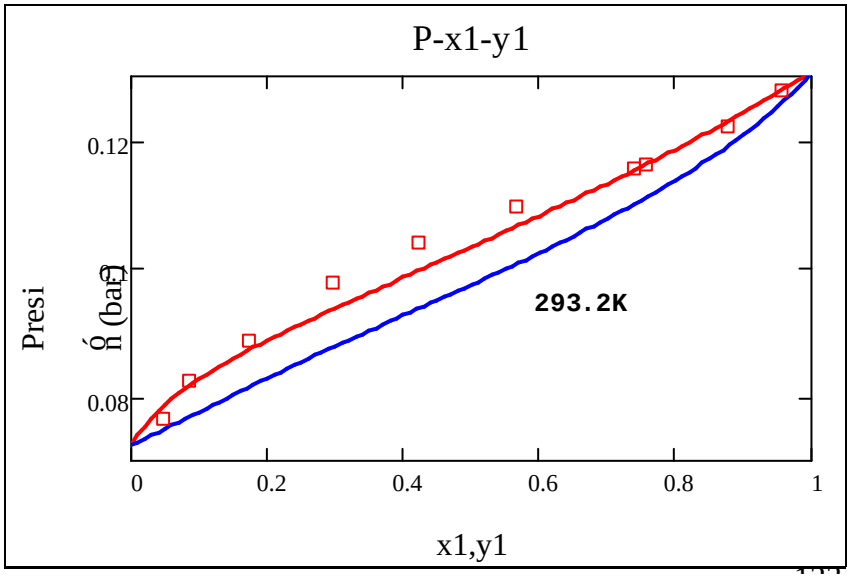
Sistemas (1) Metanol - (2) Dietilamina



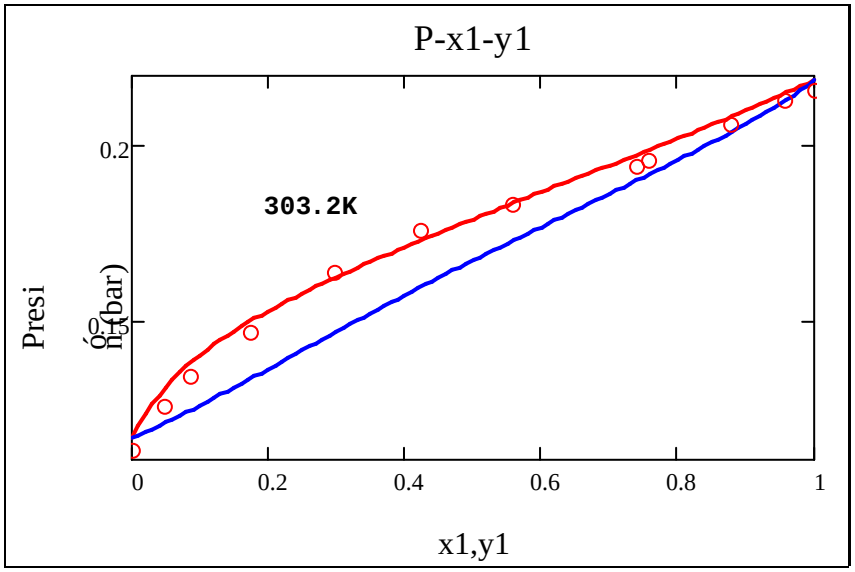
Sistemas (1) Metanol - (2) Trietilamina

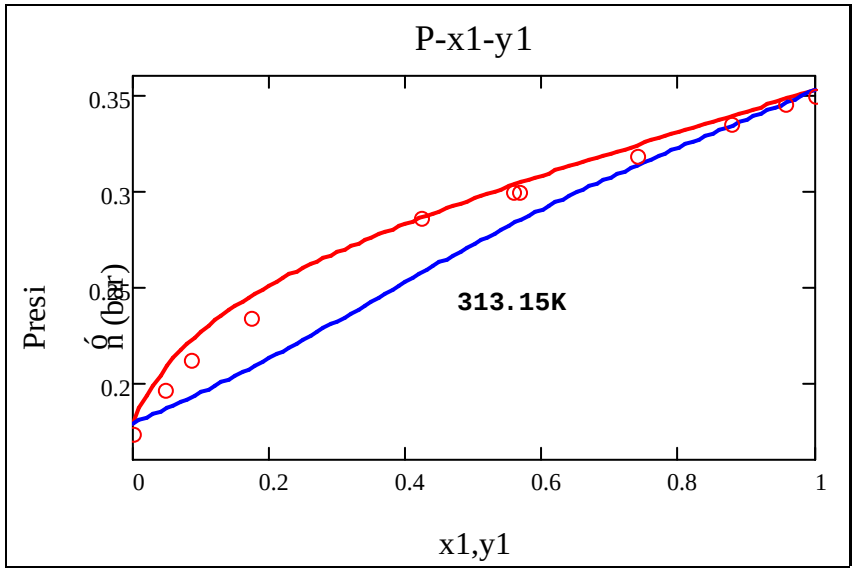


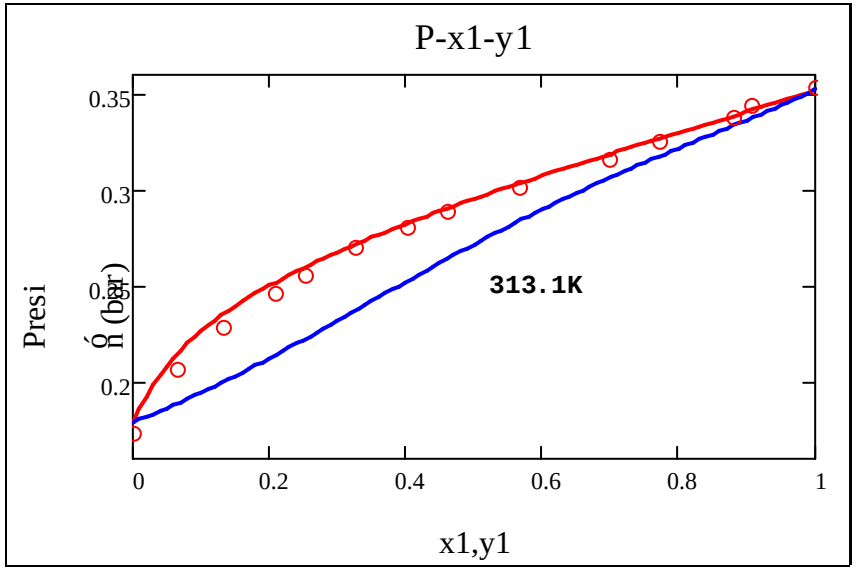


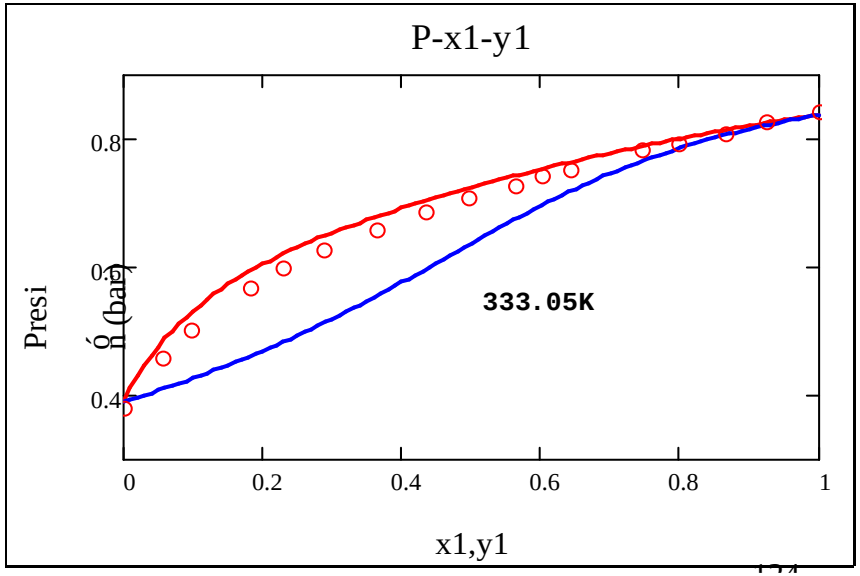


Sistemas (1) Metanol - (2) Trietilamina. Continuación

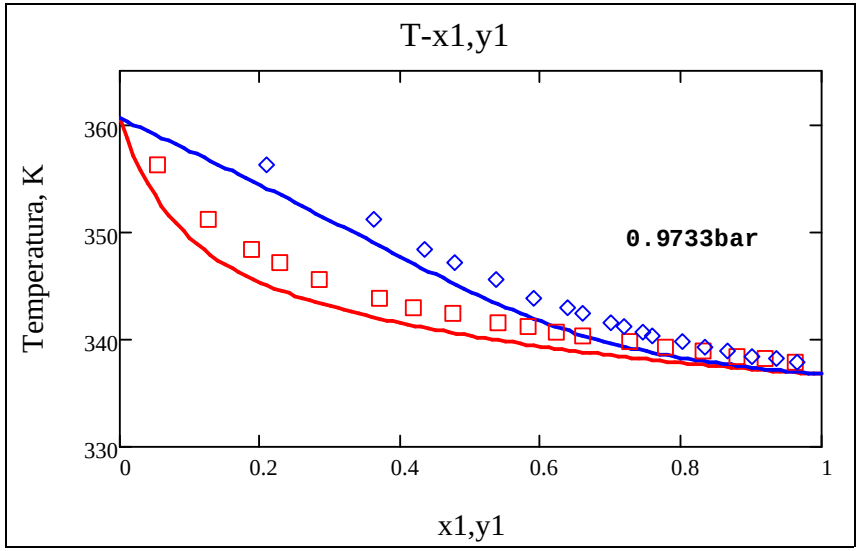




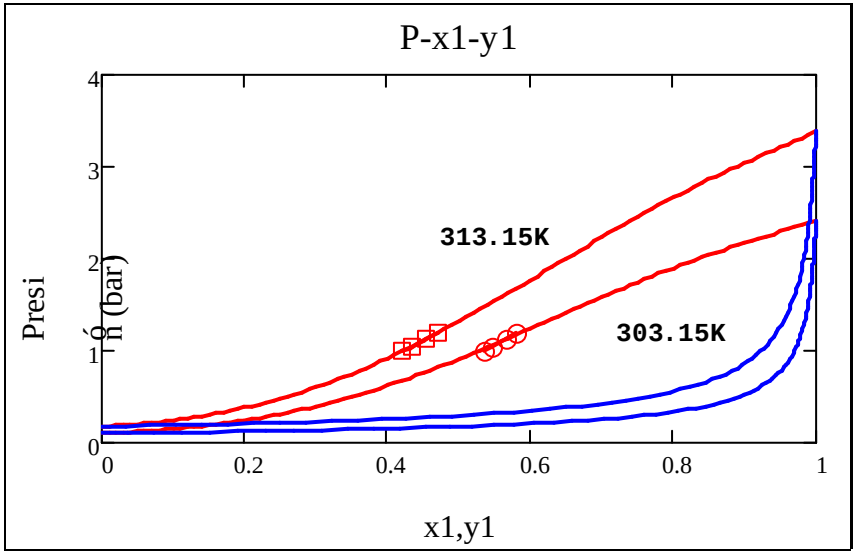




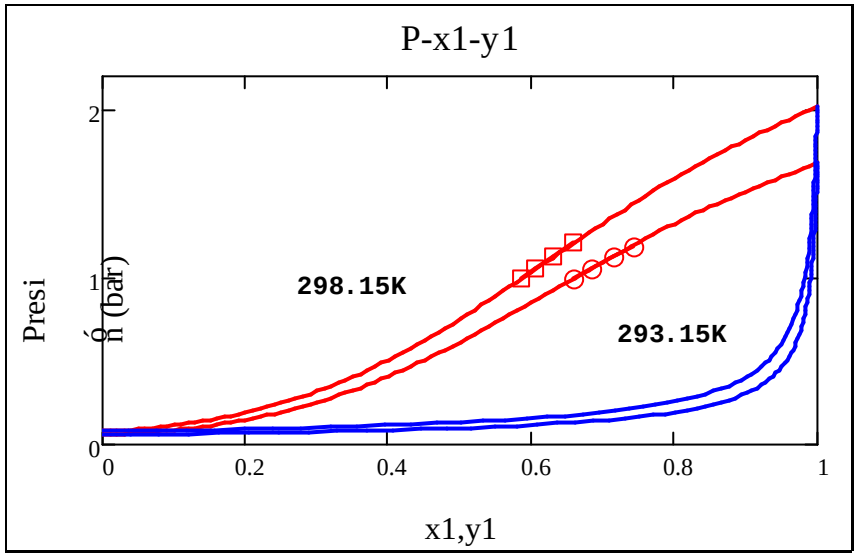
Sistemas (1) Metanol - (2) Trietilamina. Continuación



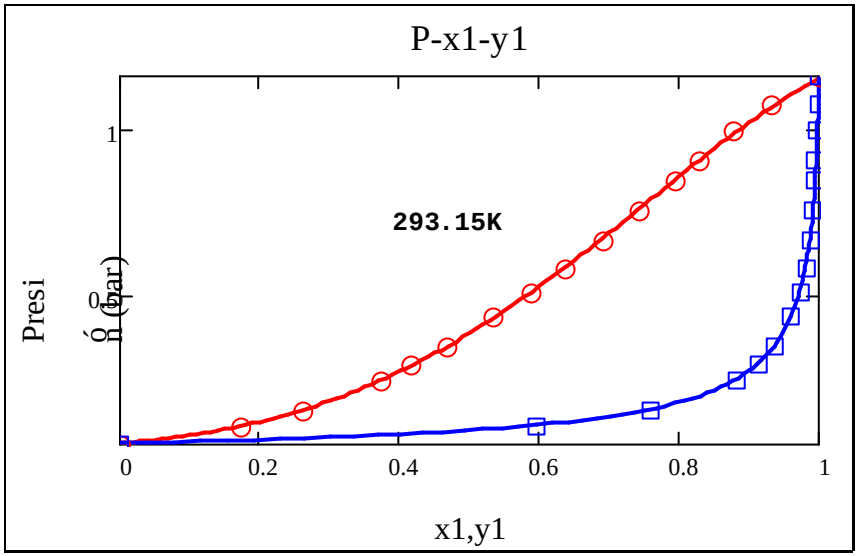
Sistemas (1) Dimetilamina - (2) Etanol



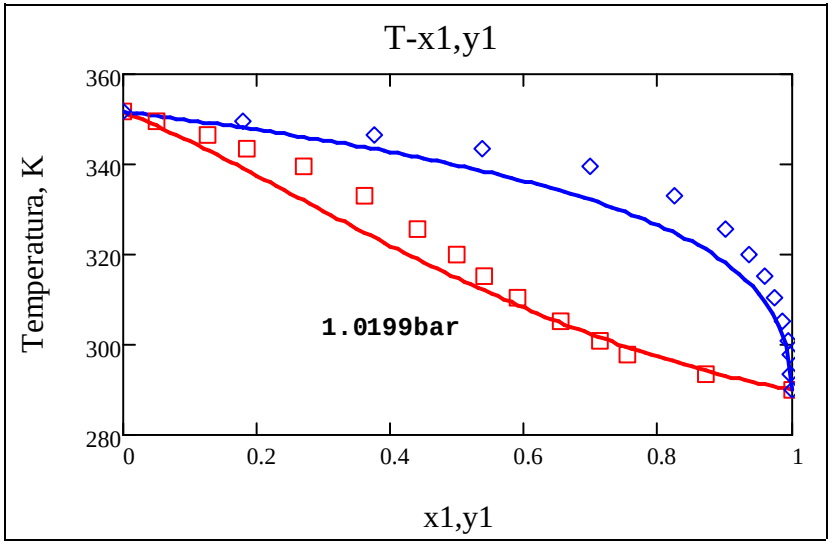
Sistemas (1) Dimetilamina - (2) Etanol



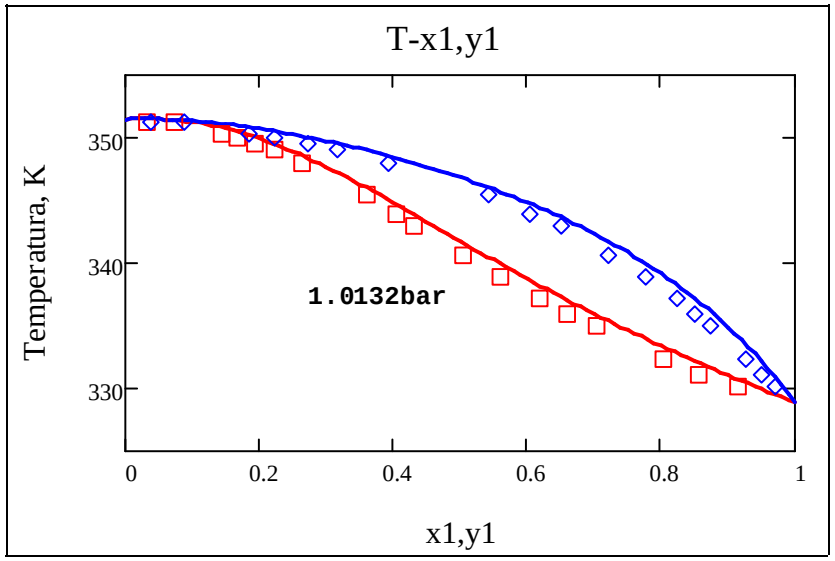
Sistemas (1) Etilamina - (2) Etanol



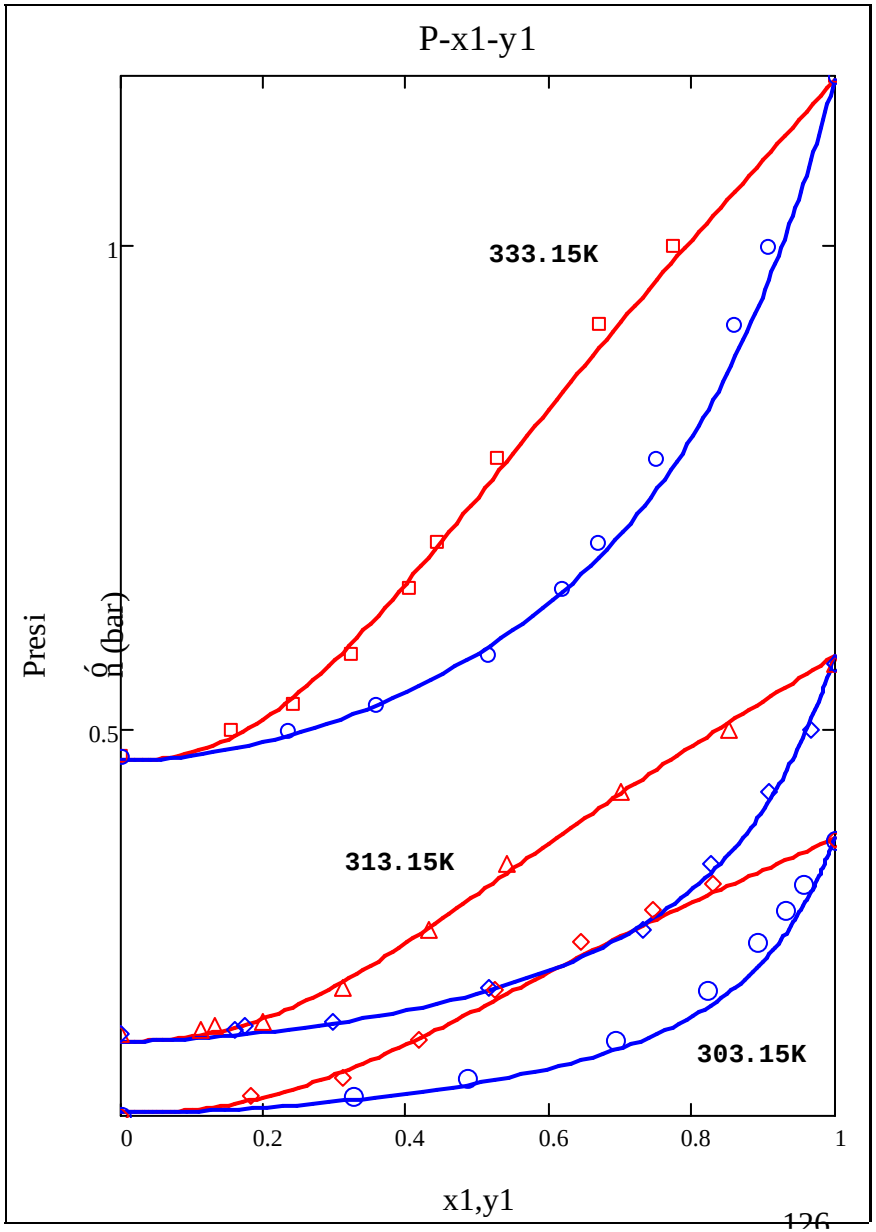
Sistemas (1) Etilamina - (2) Etanol



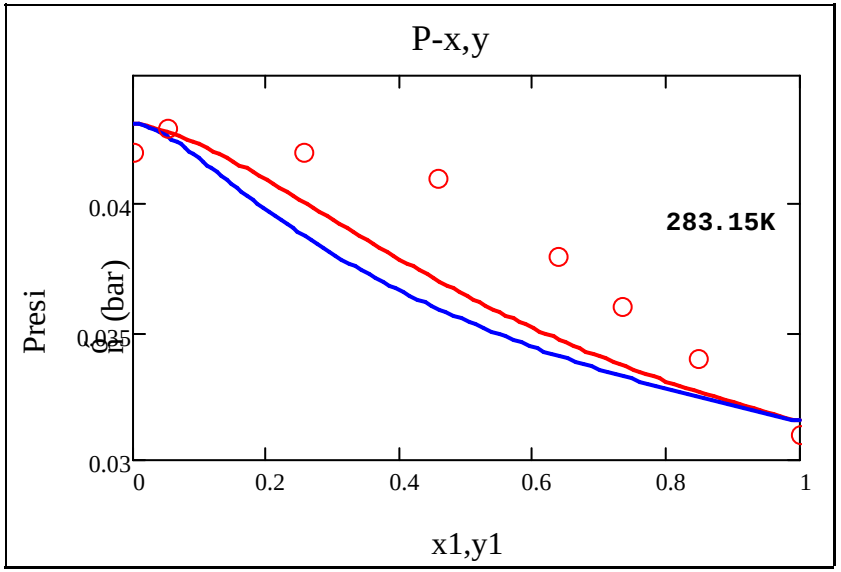
Sistemas (1) Dietilamina - (2) Etanol

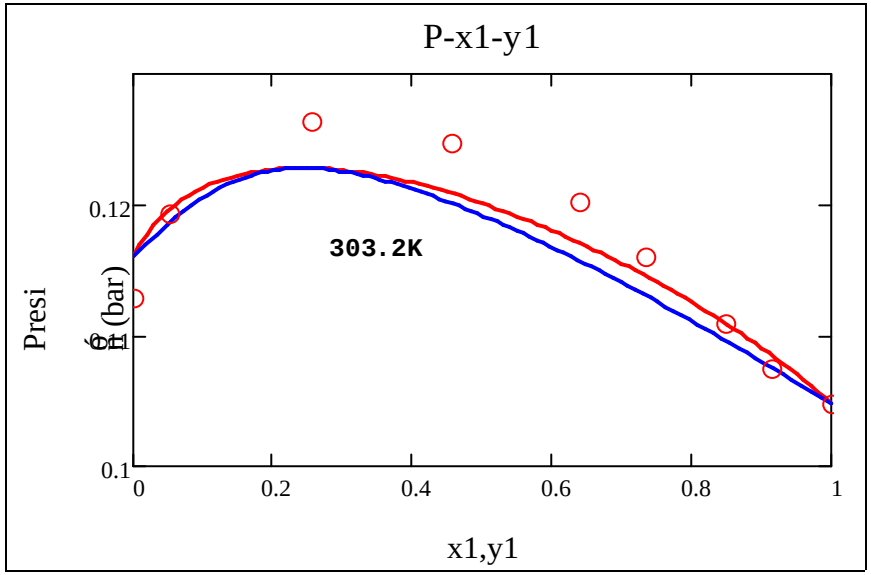


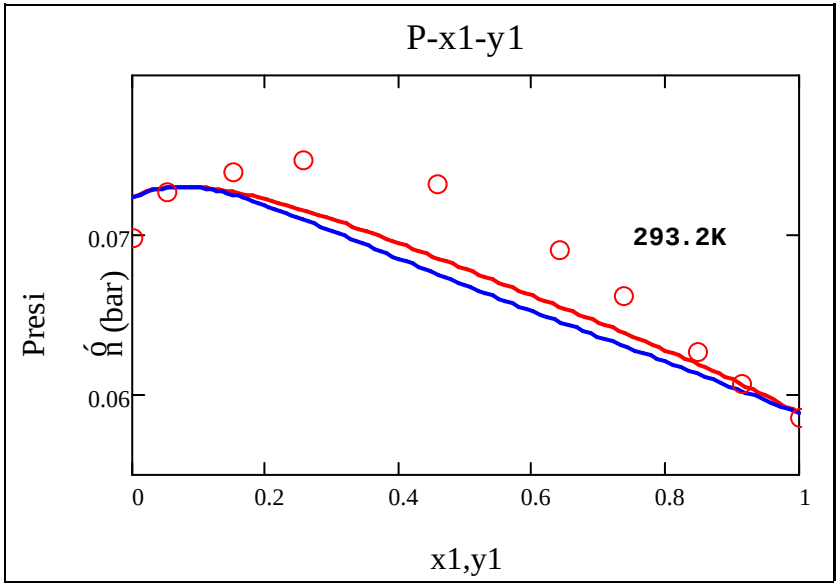
Sistemas (1) Dietilamina - (2) Etanol

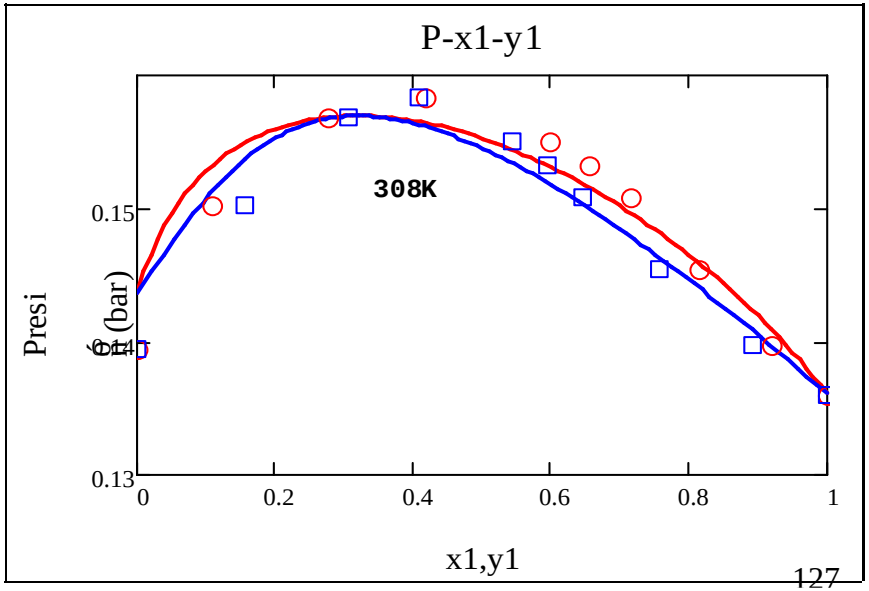


Sistemas (1) Etanol - (2) Trietilamina

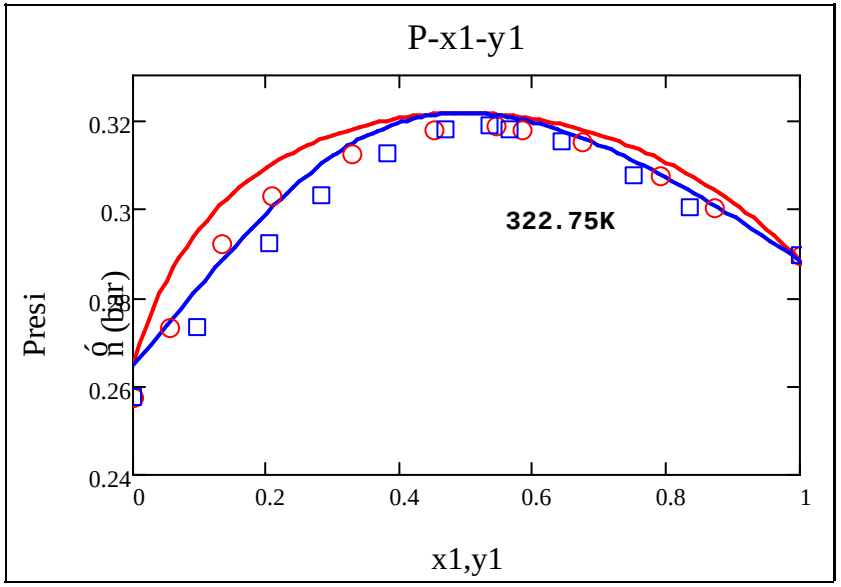


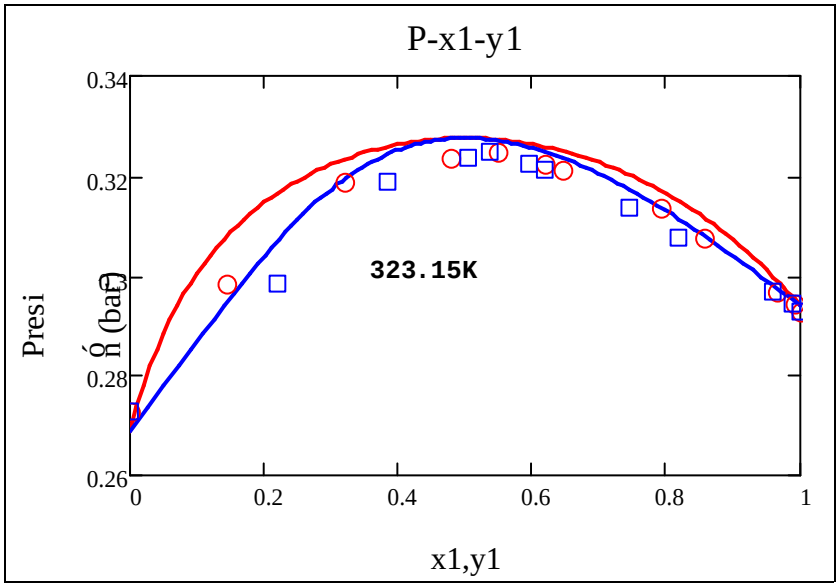


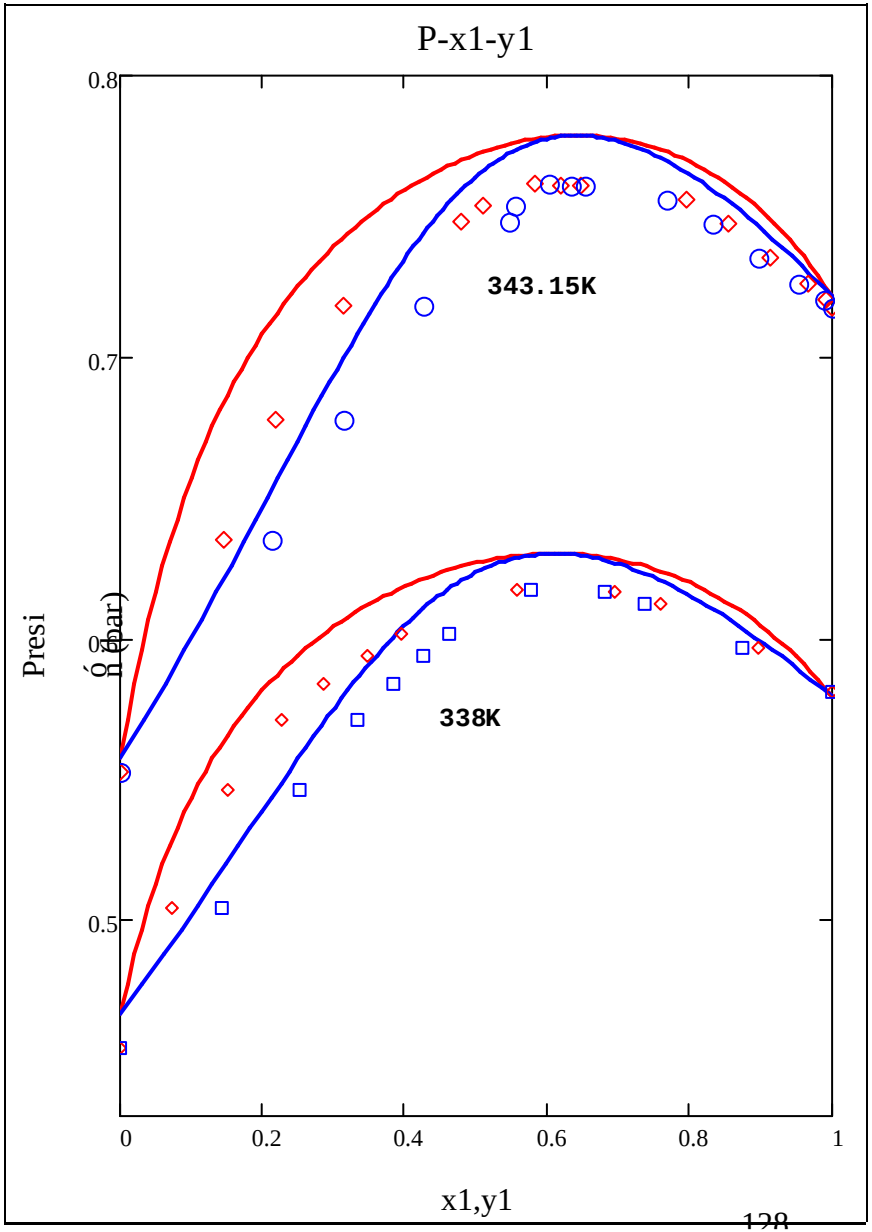




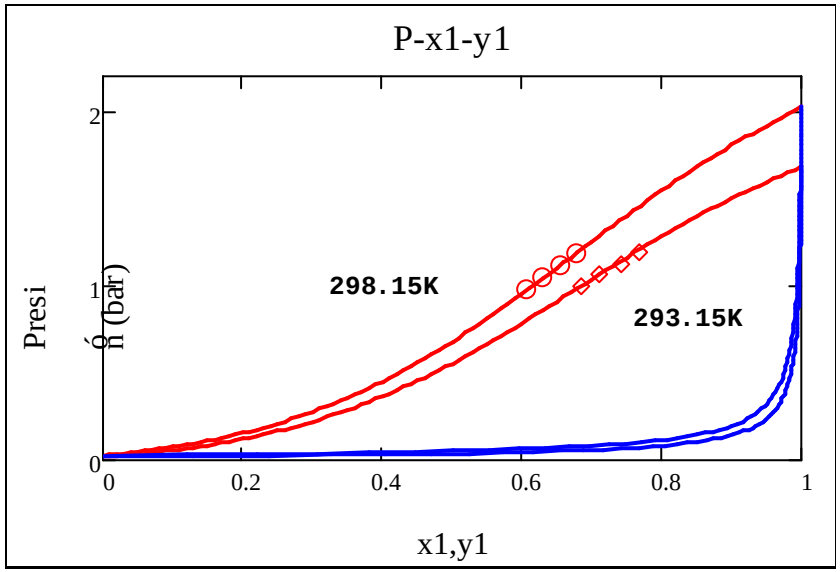
Sistemas (1) Etanol - (2) Trietilamina. Continuación

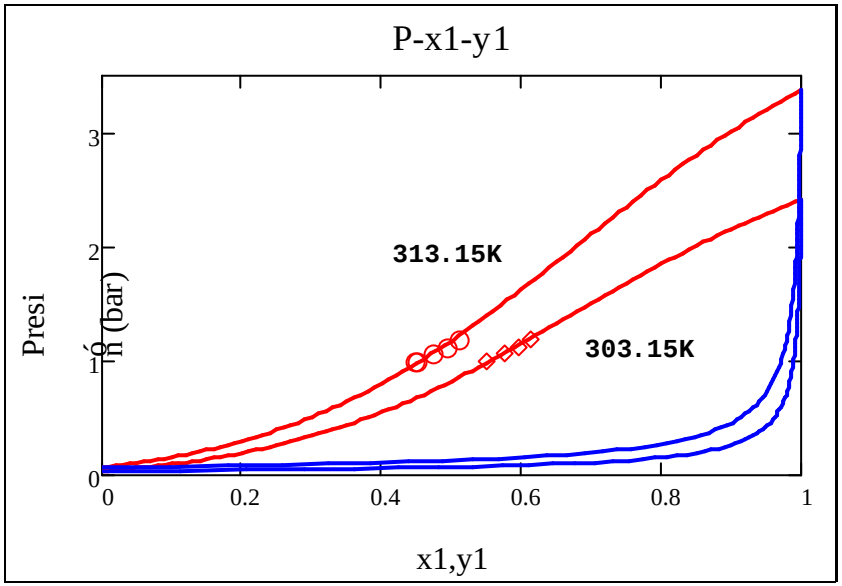




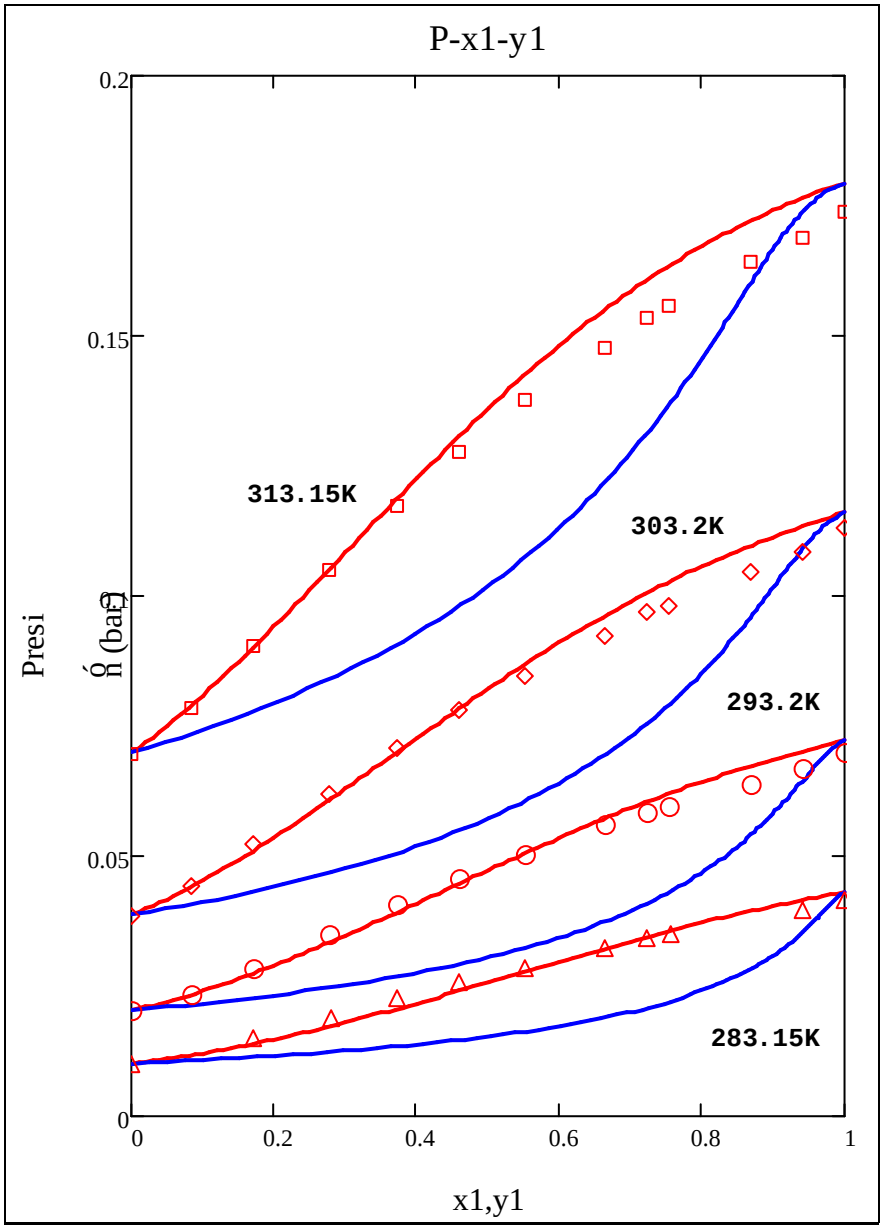


Sistemas (1) Dimetilamina - (2) 1-Propanol

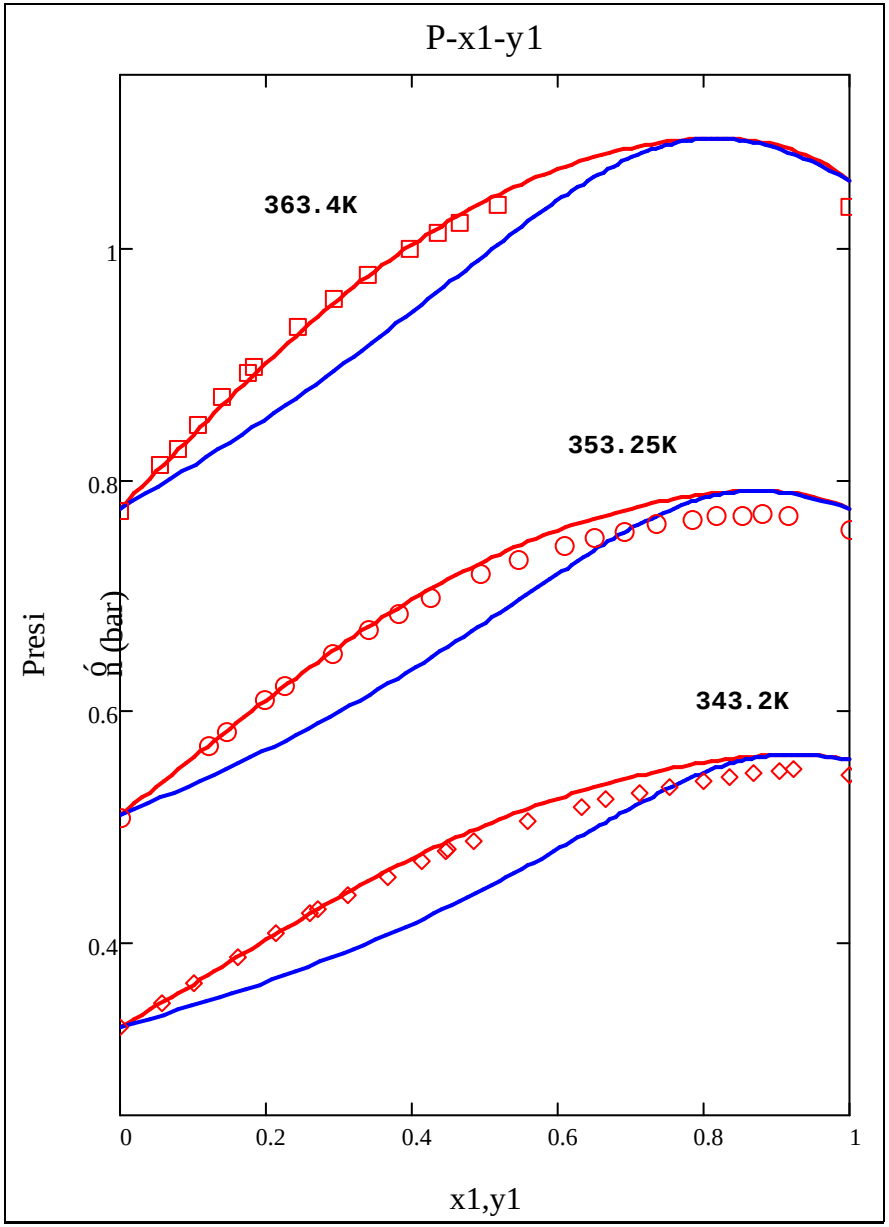




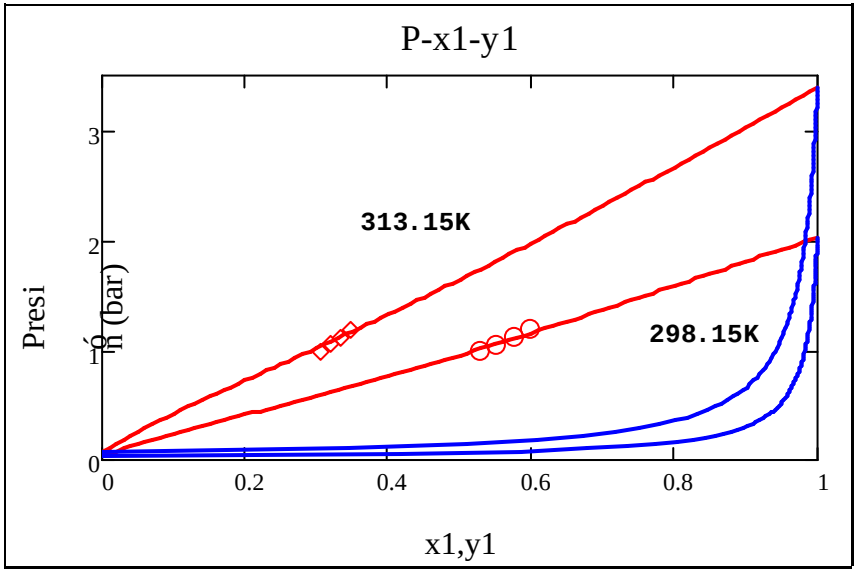
Sistemas (1) Trietilamina - (2) 1-Propanol

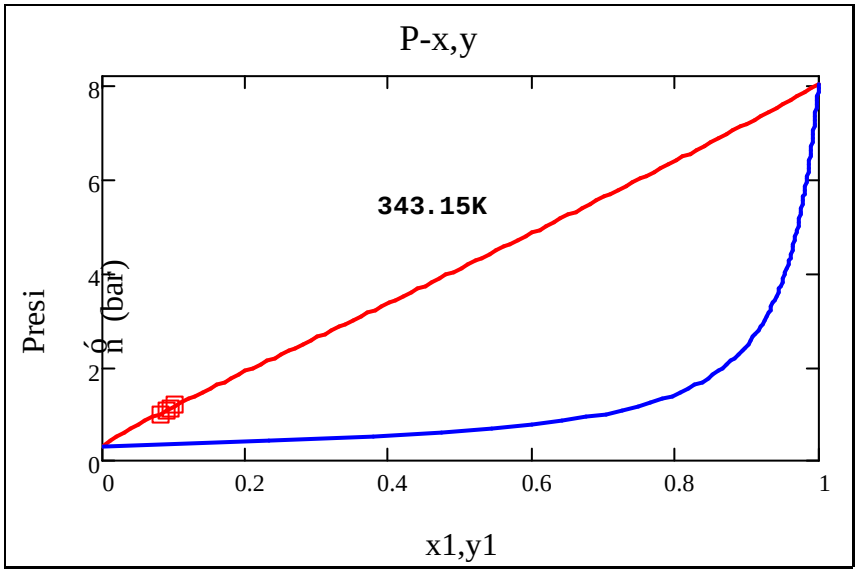


Sistemas (1) Trietilamina - (2) 1-Propanol. Continuación

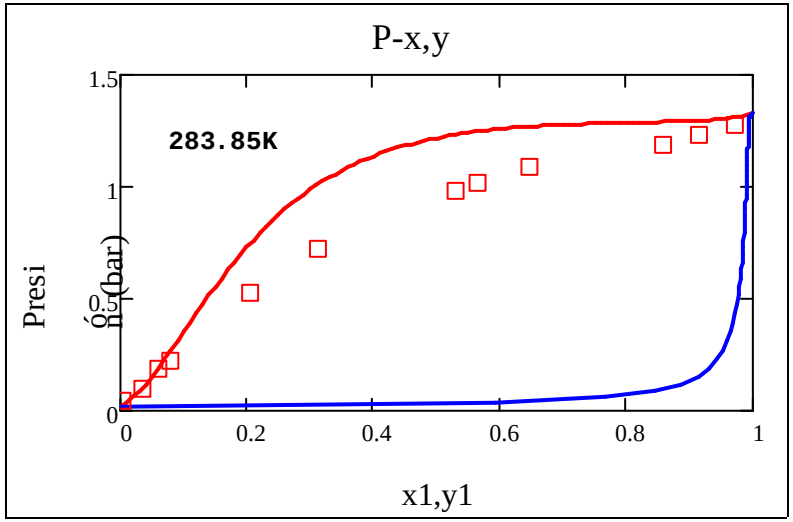


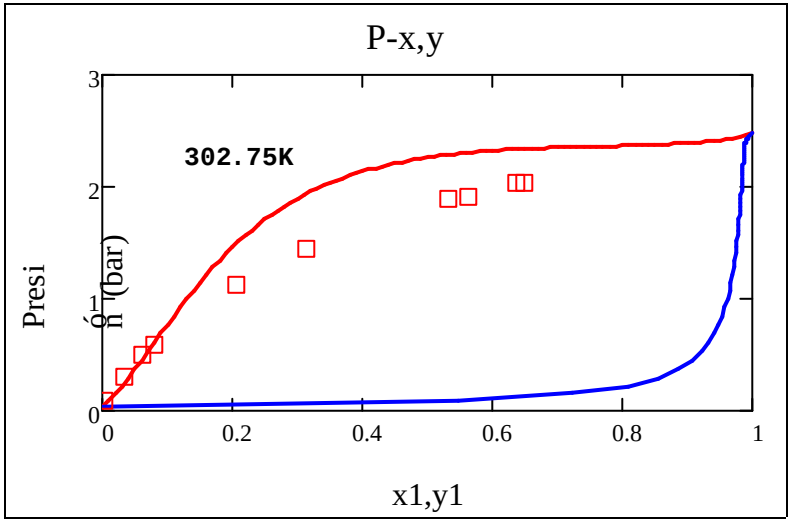
Sistemas (1) Dimetilamina - (2) Agua

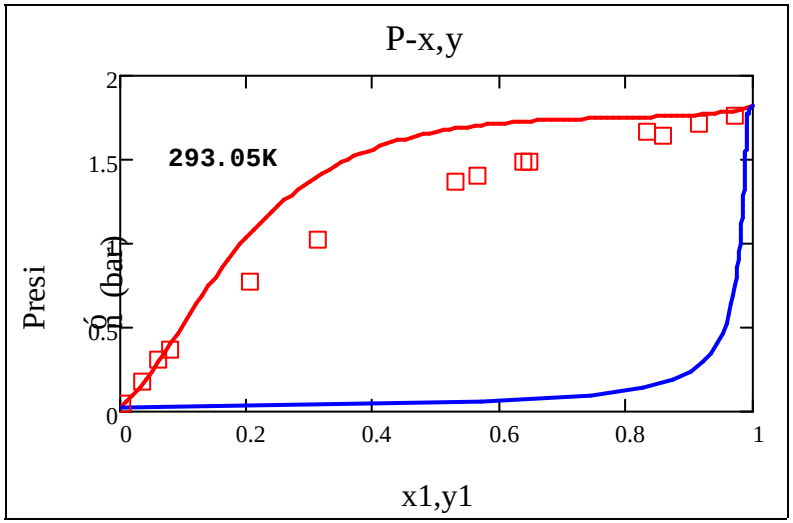


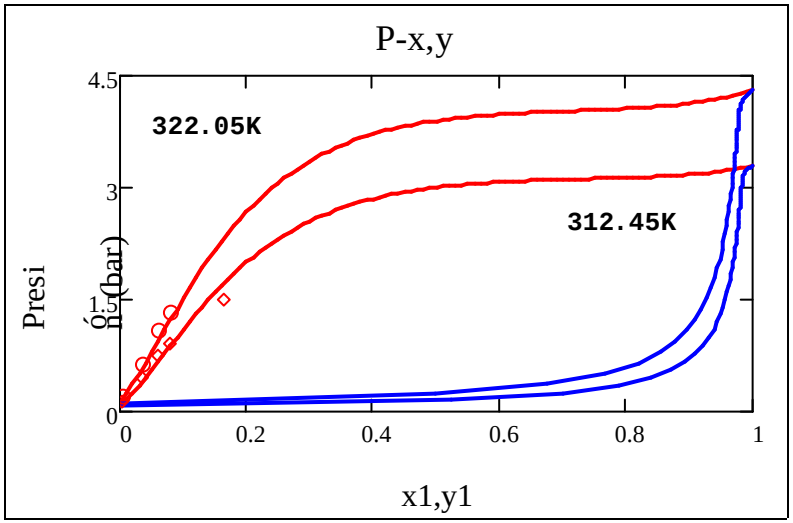


Sistemas (1) Trimetilamina - (2) Agua

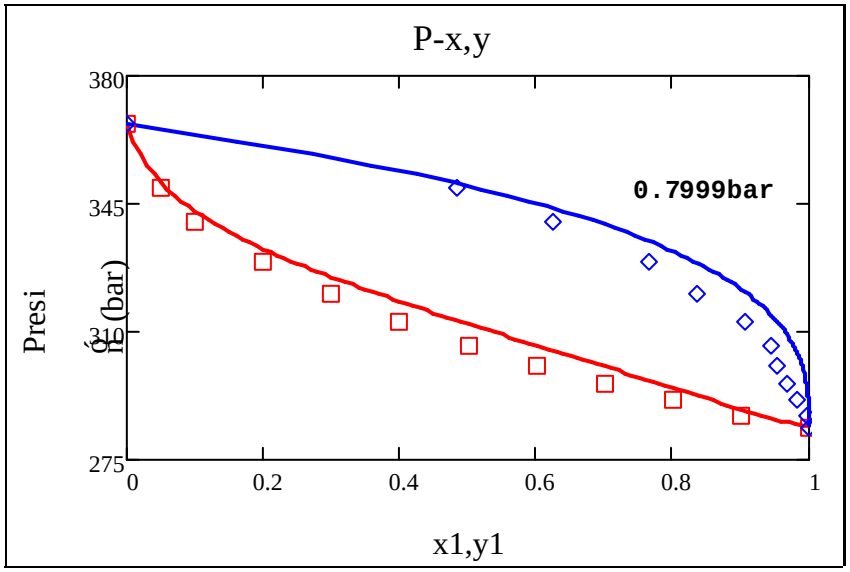




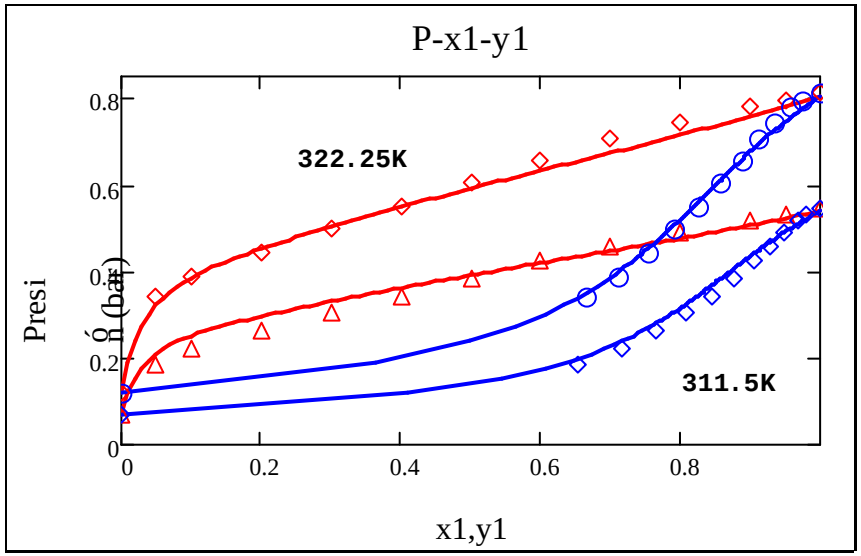


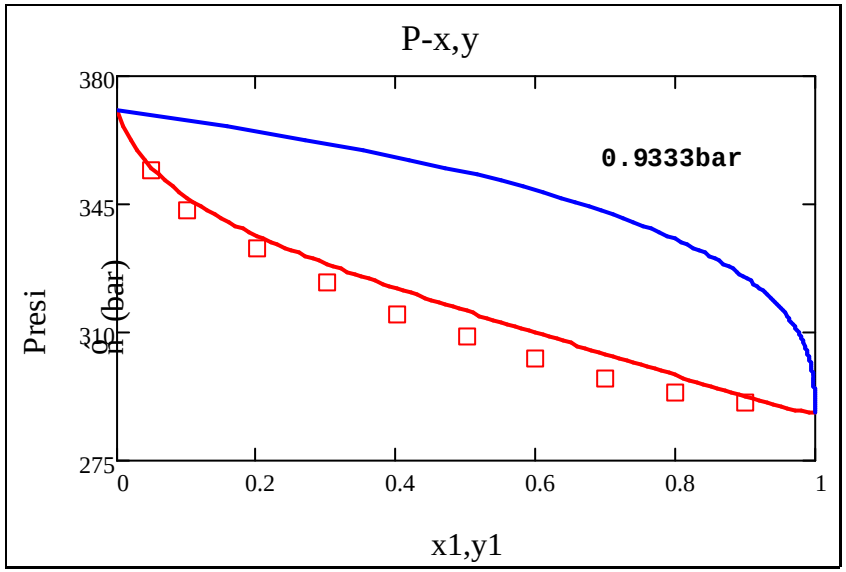


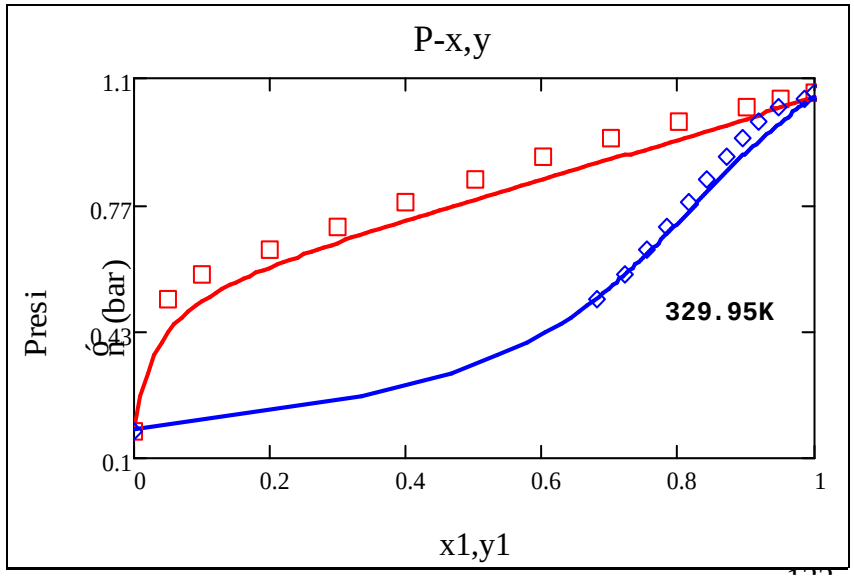
Sistemas (1) Etilamina - (2) Agua



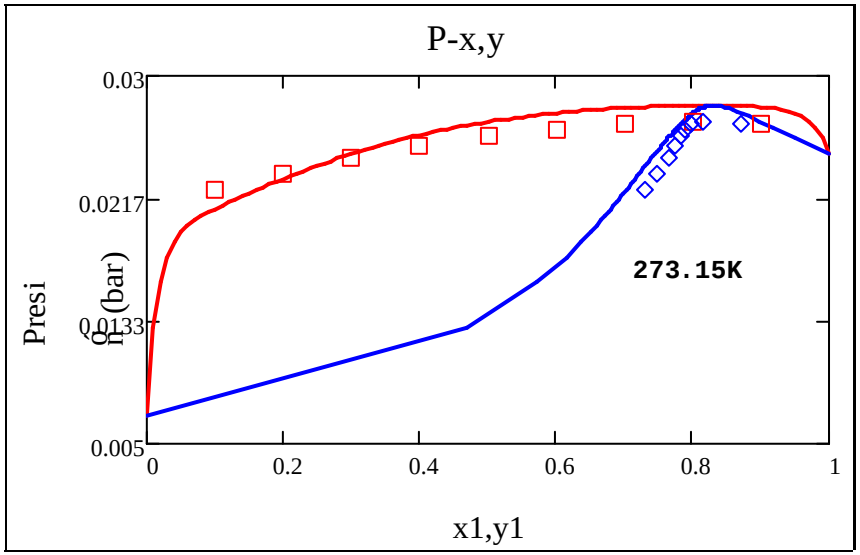
Sistemas (1) Dietilamina - (2) Agua

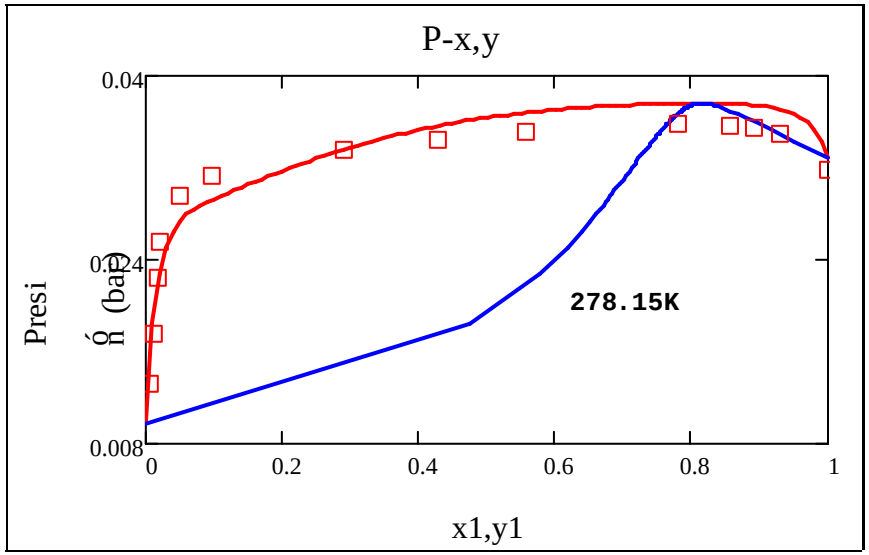


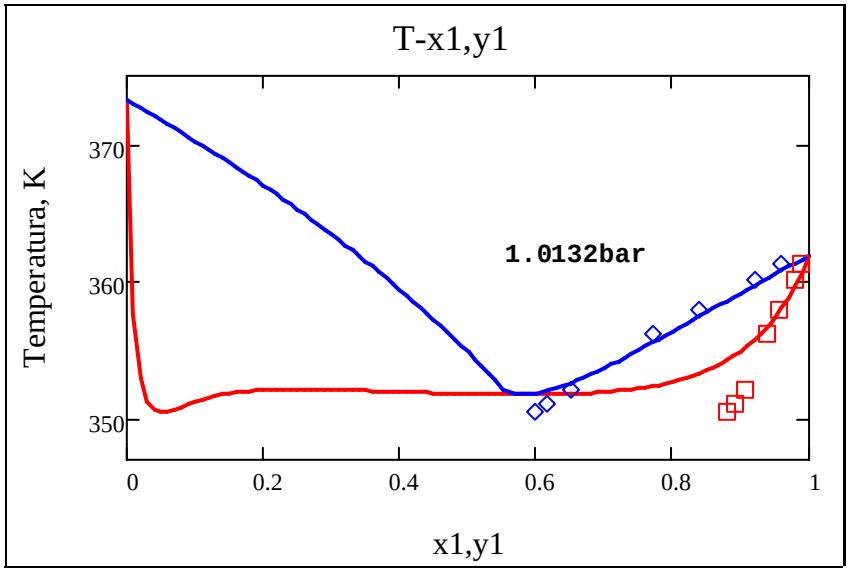




Sistemas (1) Trietilamina - (2) Agua







REFERENCIAS

[1] Medeiros, M.; Téllez-Arredondo, P. Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008,** *47*, 5723–5733.

[2] Tellez-Arredondo, P. Equilibrio de Fases en Sistemas con Asociaciones Cruzadas a través de la ecuación de estado CTS. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM. México D.F., **2008**.

[3] Tester, J.W.; Modell, M. Thermodynamics and its applications. 3rd. edition. Prentice Hall. USA, **1997**.

[4] Rowlinson, J. S., J. D. van der Waals: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Elsevier, Amsterdam, **1988**.

[5] Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 1197.

[6] Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem.*, Fundam. **1976**, *15 (1)*, 59-64.

[7] Huron, M.J.; Vidal, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. **1979**, *3*, 255-271.

[8] Wong, D.S.H.; Sandler, S.I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE J*. **1992**, *38*, 671-680.

[9] Orbey, H.; Sandler S.I. Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules. Cambridge University Press. USA, **1998**.

[10] Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res*. **1990**, *29*, 1709-1721.

[11] Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 2284.

[12] Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4310.

[13] Folas, G. K.; Gabrielsen, J.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M. Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Cross-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3823.

[14] Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Folas, G. K.; Derawi, S. O.; von Solms, N.; Stenby, E. H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4855.

[15] Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Folas, G. K.; Derawi, S. O.; von Solms, N.; Stenby, E. H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4869.

[16] Kaarsholm, M.; Derawi, S. O.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Extension of the Cubic-plus-Association (CPA) Equation of State to Amines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4406.

[17] Cerdeiriña, C. A.; González-Salgado, D.; Romaní, L.; Delgado, M. C.; Torres, L. A.; Costas, M. Towards an Understanding of the Heat Capacity of Liquids. A Simple Two-State Model for Molecular Association. *J. Chem. Phys*. **2004**, *120*, 6648.

[18] Reynoso-Lopez, R.; Téllez-Arredondo, P.; Medeiros, M. The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes. Fluid Phase Equilibria, **2010**, 297, 98-106.

[19] Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. Physical Chemistry. John Wiley & Sons, 1982.

[20] Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler R. N.; Gomes de Azevedo, E. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3rd. edition. Prentice Hall. USA, **1999**.

[21] Khaliullin, R.Z.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M. Electron Donation in the Water–Water Hydrogen Bond. Chem. Eur. J. **2009**, *15*, 851 – 855.

[22] Müller, E. A.; Gubbins, K. E. Molecular-Based Equations of state for Associating Fluids: A review of SAFT and Related Approaches. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2001**,40, 2193-2211.

[23] Smith, J.M. ; Van Ness H.C ; Abbot M. M. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. Mc Graw Hill. 7° Edición. Mexico, 2007.

[24] McQuarrie, D. A. Statistical Mechanics. University Science books. USA, **2000**.

[25] Redlich, Otto ; Kwong, J. On the thermodynamics of solutions. An equation of state. Fugacities and Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* **1949**, 44, 233.

[26] Wei, Y. S.; Sadus, R. J. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. Journal Review. *AIChE J.* **2000**, *46 (1)*, 169-196.

[27] Beret, S.; Prausnitz, J. M. Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules, *AIChE J.* **1975**, *26*, 1123.

[28] Kim, C. H.; Vimalchand, P.; Donohue, M. D.; Sandler, S. I. Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory. *AIChE J.* **1986**, *32*, 1726.

[29] Heidemann, R. A.; Prausnitz, J. M. A van der Waals type equation of state for fluids of associating molecules. *Proc. Natl.Acad. Sci. U.S.A.* **1976**, *73*, 1773.

[30] Ikonomou, G. D.; Donohue, M. D. Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory. *AIChE J.* **1986,** *32*, 1716-1725.

[31] Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135.

[32] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. New expression for excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **1975**, *21*, 16.

[33] Fredenslund, Aa.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC. Elsevier. Amsterdam, **1977**.

[34] Kojima, K.; Tochigi, K. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method. Elsevier, Amsterdam, **1979**.

[35] Panayiotou, C. G.; Sanchez, I. C. Hydrogen bonding in fluids: Equation of state approach. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10090.

[36] Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.* **1984**, *35*, 19.

[37] Medeiros, M.; Armas-Alemán, C. O.; Costas, M.; Cerdeiriña, C. A. Temperature Dependence of the Heat Capacity and Vapor Pressure of Pure Self-Associated Liquids. A New Correlation Based on a Two-State Association Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2150.

[38] Cerdeiriña, C. A.; Troncoso, J.; González-Salgado, D.; García-Miaja, G.; Hernández-Segura, G. O.; Bessières, D.; Medeiros, M.; Romaní, L.; Costas, M. Heat Capacity of Associated Systems. Experimental Data and Application of a Two-State Model to Pure Liquids and Mixtures. *J.Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1119.

[39] Haslam, A. J.; Galindo, A.; Jackson, G. Prediction of binary intermolecular potential parameters for use in modelling fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria.* **2008**, *266*, 105-128.

[40] Solórzano-Zavala, M.; Barragán-Aroche, F.; Bazúa, E.R. Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*. **1996**, *122*, 99-116.

[41] Wilson, G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*,127.

[42] Michelsen, M. L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equation of State. *Fluid Phase Equilib*. **1990**, *60*, 213.

[43] Dahl, S.; Michelsen, M. L. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *AIChE J.* **1990,** *36*, 1829.

[44] CDATA: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering. Department of Physical Chemistry. Institute for Chemical Technology (distributed by FIZ Chemie GmbH, Berlin). Prague, **1991**.

[45] Danner R. P.; Daubert, T. E. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation. Design Institute for Physical Property Data (DIPPR) AIChE. Edited by Hemisphere Publishing Corp. Vol. I-IV, **1989**.

[46] Press W. H.; Flannery B. P.; Teukolsky, S. A.; W. T. Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing. Cambridge University, Cambridge Massachusetts, **1992**.

[47] Gmehling, J; Onken, U.; Arlt, W.; Rarey-Nies, J. R.; Kolbe, B.; Weidlich U. Vapor-liquid equilibrium data collection. Edited by DECHEMA . Chemistry Data Series. Vol I, Part 1,1a,1b,2a-2f, **1997**.

[48] Prausnitz J.; Anderson, T.; Grens, E.; Ecket, C.; Hsieh, R.; O'Conell, J. Computer Calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice Hall, 1980.

[49] Srivastava, R.; Smith, B. D. Total-Pressure Vapor-Liquid EqrtHlbrium Data for Binary Systems of Diethylamlne with Acetone, Acetonitrile, and Methanol. *J. Chem. Eng. Date.* **1985**, *30*, 308-313.

[50] Aucejo, A.; Loras, S.; Muñoz, R. Phase Equilibria and Multiple Azeotropy in the Associating System Methanol + Diethylamine. *J. Chem. Eng. Data.* **1997,** *42*, 1201-1207.

[51] White, S. D.; O'Neill, B. K. Phase Equilibria for Dimethylethylamine + Water and Trimethylamine + Water Mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* **1993**, *38*, 234-237.

[52] Nath, A.; Bender, E. On the thermodynamics of associated solutions. I. An analytical method for determining the enthalpy and entropy of association and equilibrium constant for pure liquid substances. *Fluid Phase Equilib.* **1981**, *7*, 275-287.

[53] Kemp, D. D.; Gordon, M.S. An Interpretation of the Enhancement of the Water Dipole Moment Due to the Presence of Other Water Molecules. *J. Phys. Chem. A.* **2008,** *112*, 4885–4894.

[54] Campbell, A.N.; Kartzmark, E. M. The energy of hydrogen bonding in the system: acetone-chloroform. *Can. J. Chem*. **1960**, *38*, 652.

[55] Tkadlecová, M.; Dohnal, V.; Costas, M. ^{1}HNMR and thermodynamic study of self-association and complex formation equilibria by hydrogen bonding. Methanol with chloroform or halothane. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **1999**, *1*, 1479-1486.

[56] Joesten, M.D; Schaad, L.J. Hydrogen Bonding. Marcel Dekker, Inc., N.Y., **1974**, USA.