



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

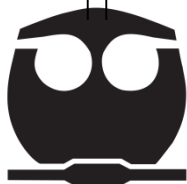
**CÁLCULO DE SOLUBILIDADES MUTUAS AGUA-ALCANO
EMPLEANDO LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

Wendy Nallely Martínez López



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS

VOCAL: Profesor: FERNANDO MORALES MORALES

SECRETARIO: Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

1er.SUPLENTE: Profesor: EMMA GONZALES CHIMEO

2° SUPLENTE: Profesor: HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA _____

SUSTENTANTE:

WENDY NALLELY MARTÍNEZ LÓPEZ _____

Contenido

Resumen	1
Objetivos	2
Hipótesis	2
Simbología.....	3
Abreviaturas	4
1 Introducción	6
1.1 Problemas para modelar solubilidades de Hidrocarburos en agua.....	7
1.1.1 Estructura del agua líquida	7
1.1.2 Efecto hidrofóbico	7
1.2 Procesos Industriales	9
2 Fundamentos teóricos	12
2.1 Termodinámica del equilibrio de fases	12
2.1.1 Fugacidades a partir de ecuaciones de estado	14
2.1.2 Fugacidades a partir de modelos de solución	16
2.1.3 Equilibrio Líquido-Líquido (ELL).....	18
2.2 Ecuaciones de estado	19
2.3 La Ecuación de Estado CTS.....	22
2.3.1 Orígenes.....	24
2.3.2 Fugacidades de sustancias puras a partir de la ecuación CTS	26
2.3.3 Cálculo de la presión de saturación de una sustancia pura.....	28
2.3.4 Mezclas binarias – un solo componente se asocia.....	30
2.3.4.1 Reglas de van der Waals.....	31
2.3.4.2 Regla de Mezclado MHP	33

2.3.5	Fugacidades en mezclas a partir de la ecuación CTS.....	35
3	Resultados y Discusión	36
3.1	CTS con regla de mezclado vdW	38
3.2	CTS con regla de mezclado MHP.....	39
3.3	Solubilidades mutuas con NRTL.....	42
3.3.1	Comparación de las desviaciones absolutas promedio de los modelos 44	
4	Conclusiones y Recomendaciones.....	46
	Referencias	48
	Apéndice I – Diagramas de Solubilidades Mutuas	50
	Apéndice II – Programa MathCad para cálculos con la Ecuación CTS	56
	Apéndice III – Programa MathCad para cálculos con la Ecuación NRTL	70
	Apéndice IV – Fugacidades con la ecuación CTS	75

Resumen

Los sistemas acuosos con hidrocarburos se producen con frecuencia en operaciones industriales, especialmente en las de refinación de petróleo, gasificación de carbón, y procesos similares de combustibles fósiles. Para el diseño de los pasos del proceso, es importante estimar las composiciones de las fases coexistentes en equilibrio. Por lo tanto, es deseable poseer un modelo termodinámico molecular para la predicción de estas solubilidades con parámetros que se puedan calcular a partir de un mínimo de datos experimentales.

Si bien algunos autores han presentado propuestas para el cálculo de las solubilidades mutuas a partir de ecuaciones de estado, normalmente encuentran problemas para la determinación de la solubilidad del hidrocarburo en agua. La hidratación hidrofóbica, especialmente a bajas temperaturas, hace que los modelos normalmente no representen bien los datos experimentales.

En este trabajo, mediante el uso de la ecuación de estado CTS [1], se calculó la solubilidad mutua de sistemas alcanos-agua utilizando las típicas reglas de mezclado de van der Waals (vdW) y la desarrollada por Michel et. al [2] (MHP). Esta última fue necesaria para la correlación de la solubilidad del alcano en agua ya que la regla vdW no fue capaz de reproducir los datos experimentalmente obtenidos. La propuesta de este trabajo es justamente probar la regla de mezclado MHP en conjunto con la ecuación CTS.

Los resultados obtenidos fueron comparados con el modelo de solución NRTL [3] para contrastar ventajas y desventajas de emplear un enfoque con ecuaciones de estado y con modelos de solución. Los resultados demuestran que, con un mismo número de parámetros ajustables (3 parámetros), la ecuación CTS con la regla MHP, correlaciona los datos experimentales de una mejor manera, lo que la convierte en una alternativa interesante para la simulación de procesos en sistemas que contengan agua-hidrocarburos.

Objetivos

- Correlacionar datos experimentales del equilibrio líquido-líquido (ELL) para solubilidades mutuas alcano-agua usando la ecuación Cubic-Two-State (CTS).
- Probar una regla de mezclado que permita que la ecuación CTS correlacione los datos experimentales de la solubilidad de dichos hidrocarburos en el agua.
- Obtener los parámetros de interacción binaria de las mezclas mediante la regresión de los datos experimentales.

Hipótesis

La ecuación de estado CTS, por sus fundamentos físicos, es capaz de representar las no idealidades presentes en los sistemas compuestos por hidrocarburos-agua con desviaciones que pueden ser corregidas a partir de reglas de combinación y mezclado adecuadas.

Simbología

a	parámetro dispersivo de la ecuación CTS
b	co-volumen de van der Waals
T	temperatura absoluta
Δg°	energía de Gibbs molar estándar
Δh°	entalpía molar estándar
Δs°	entropía molar estándar
F	grados de libertad de un sistema en equilibrio
m	número de componentes
π	número de fases presentes en un sistema
p	presión absoluta
R	constante universal de los gases
x_i	fracción molar del componente i
δ^-	carga parcial negativa que posee una molécula de agua
δ^+	carga parcial positiva que posee una molécula de agua
\hat{f}_i	fugacidad de la sustancia i
\hat{f}_i^0	fugacidad en un estado de referencia con presión y composición arbitraria.
μ	potencial químico
$\hat{\Phi}_i$	coeficiente de fugacidad de la sustancia i
γ_i	coeficiente de actividad de la especie i en solución

z	factor de compresibilidad
G	energía de Gibbs
G^E	energía de Gibbs de exceso
T_c	temperatura crítica
p_c	presión crítica
V_{as}	volumen característico de asociación
E_{as}	energía de asociación
k_{12}	parámetro de interacción binario
α, g_{12}, g_{21}	parámetros binarios del modelo NRTL

Superíndices:

E	Exceso.
α, β	fases coexistentes en equilibrio
V	Vapor.
L	Líquido

Abreviaturas

CTS	Cubic-Two-State
SRK	Soave Redlich-Kwong
PR	Peng-Robinson
ELL	Equilibrio líquido-líquido
NRTL	Non-random two liquids
vdW	van der Waals

MHP

Michel-Hooper-Prausnitz

1 Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles son normalmente parcialmente solubles en agua. Debido a consideraciones medioambientales y reglamentos, estos compuestos deben ser retirados de las aguas subterráneas, aguas superficiales y las aguas residuales. Estos compuestos pueden estar presentes en agua como consecuencia de la actividad industrial, agrícola y comercial. Desde un punto de vista práctico, es necesario el conocimiento de las solubilidades de estos compuestos en agua para evaluar el impacto de los derrames de petróleo, por ejemplo, ya que los hidrocarburos son los principales constituyentes del petróleo crudo y sus derivados. Asimismo, datos de las solubilidades de agua en hidrocarburos son útiles en dicha evaluación de la cantidad de agua disuelta en petróleo y en los hidrocarburos en general.

Así, poseer un modelo fiable para el cálculo de la solubilidad de hidrocarburos en agua es de fundamental importancia para la simulación y diseño de los procesos de tratamientos de aguas como es el caso del proceso de desorción, bien como de los procesos de remoción de agua de corrientes de hidrocarburos.

Las solubilidades mutuas de hidrocarburos líquidos y agua son muy bajas, generalmente en el orden de los partes por millón en peso. Sin embargo, los hidrocarburos no son completamente insolubles y estas pequeñas cantidades disueltas son de gran importancia y de interés en procesos químicos.

El cálculo de dichas solubilidades a diferentes temperaturas será útil para la comprensión teórica de dichos sistemas. La solubilidad de los hidrocarburos en agua se ha modelado a través de las constantes de Henry [4], mientras que la solubilidad del agua en los hidrocarburos se ha correlacionado con modelos de solución [5]. Este último modelo es normalmente empleado en los programas comerciales de simulación de procesos.

1.1 Problemas para modelar solubilidades de Hidrocarburos en agua

1.1.1 Estructura del agua líquida

El agua tiene una estructura molecular simple. El elevado momento dipolar del agua y su facilidad para formar puentes de hidrógeno hacen que el agua sea un excelente disolvente. Una molécula o ión es soluble en agua si puede interactuar con las moléculas de la misma mediante puentes de hidrógeno o interacciones del tipo ión-dipolo. El agua es una molécula "polar"; es decir, existe en ella una distribución irregular de la densidad electrónica. Por esta razón, el agua posee una carga parcial negativa (δ^-) cerca del átomo de oxígeno y una carga parcial positiva (δ^+) cerca de los átomos de hidrógeno. Una atracción electrostática entre la carga parcial positiva cercana a los átomos de hidrógeno y la carga parcial negativa cercana al oxígeno da lugar a un enlace por puente de hidrógeno.

1.1.2 Efecto hidrofóbico

Comúnmente se dice que una sustancia es hidrofóbica cuando es poco miscible con el agua o cuando sus interacciones con una molécula de agua son débiles. Desde el punto de vista químico, las moléculas de la sustancia hidrofóbica no son capaces de interactuar con las moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno o mediante interacciones ion-dipolo.

El efecto que se produce es principalmente un efecto entrópico que se presenta comúnmente en la naturaleza a consecuencia de grandes fuerzas atractivas (enlaces de hidrógeno) entre las moléculas de H_2O en fase líquida muy estructurada. Estas fuerzas atractivas desaparecen o se distorsionan al disolverse un soluto en agua. Y tras la solubilización del soluto hidrofóbico, los enlaces de hidrógeno en el agua no se rompen sino que se mantienen de una forma distorsionada en donde las moléculas de agua se reorientan y participan en la formación de enlaces de hidrógeno; entonces se alcanza un grado de ordenación mayor que la del agua líquida pura y esto produce la disminución de entropía. Es decir, la disminución de entropía, y no de entalpía es la que origina una variación en la energía de Gibbs desfavoreciendo la solubilización de solutos no polares en agua.

Uno de los ejemplos más frecuentes de sustancias hidrofóbicas son los hidrocarburos. Los hidrocarburos tienen una solubilidad muy baja porque las moléculas del agua tienden a interactuar con ellas mismas en vez de hacerlo con las moléculas de la sustancia no polar, por ello se disuelven muy poco en agua, es decir, tienen una energía de Gibbs de solubilización muy desfavorable, cuya contribución importante es la entrópica.

Al quedar excluidas, estas moléculas tienden a reunirse entre sí. El fenómeno de exclusión de las sustancias no polares por el agua se llama *efecto hidrofóbico* (*hydor* = agua y *phóbos* = temor), por lo cual se dice que las moléculas no polares son *hidrofóbicas*.

Al hidratar solutos hidrofóbicos las moléculas de agua pasan a estar unidas por enlaces de hidrógeno y sin estructura fija, formando pentágonos y hexágonos que “encierran” en una especie de “jaula” los dominios y estructuras más apolares.

Esta nueva conformación que toman las moléculas de agua se conoce como clatrato; sustancia química formada por una red de un determinado tipo de molécula, que atrapan y retiene a un segundo tipo diferente de molécula. Es por eso que cuando intentamos mezclar ciclohexano con agua, por ejemplo, el agua “expulsa” al ciclohexano de su interior. A pesar de que las moléculas del hidrocarburo se unen entre sí por fuerzas de dispersión, la contribución de estas interacciones a la energía del efecto hidrofóbico es muy baja. Por lo tanto es difícil de representarse macroscópicamente dicho fenómeno con una ecuación de estado. Uno de los objetivos de este trabajo es intentar, justamente, encontrar una forma funcional de una ecuación de estado que contemple la formación de estas estructuras del agua alrededor de un soluto hidrofóbico.

La tabla 1 muestra que la entropía estándar de solubilización es muy negativa debido a la reorientación de las moléculas de agua entorno de las de hidrocarburos. Es decir, la baja solubilidad de estos compuestos, no se debe a una entalpía de disolución grande o positiva, sino a la disminución de la entropía causada por el efecto antes mencionado; efecto hidrofóbico.

Tabla 1. Cambios de la energía Gibbs (Δg°), entalpía (Δh°) y entropía $T\Delta s^\circ$, molares estándar expresadas en KJ/mol para la transferencia de hidrocarburos de la fase líquida pura a agua a 25°C [6]

Hidrocarburo	Δg°(kJ.mol⁻¹)	Δh° (kJ.mol⁻¹)	$T\Delta s^\circ$ (kJ.mol⁻¹)
Etano	16.3	-10.5	-26.8
Propano	29.5	-7.1	-27.6
<i>n</i>-Butano	24.7	-3.3	-28.0
<i>n</i>-Hexano	32.4	0	-32.4
Benceno	19.2	+2.1	-17.1
Tolueno	22.6	+1.7	-20.9

1.2 Procesos Industriales

Los compuestos orgánicos volátiles son parcialmente solubles en agua y debido a consideraciones medioambientales y reglamentos, deben ser retirados de las aguas subterráneas, aguas superficiales, y las aguas residuales. Estos compuestos pueden estar presentes debido a la actividad industrial, agrícola y comercial.

El proceso de desorción puede ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales industriales particularmente donde el contaminante orgánico puede ser recuperado para su reutilización o concentrado para la destrucción más eficiente.

Ejemplos de ello son la recuperación del disolvente a partir de una corriente de refinado acuosa para el reciclaje a un proceso de extracción, la separación de metanol, trementina, compuestos fenólicos y compuestos orgánicos de azufre de las aguas residuales de las fábricas de papel y la eliminación de materiales de alto punto de ebullición tales como pesticidas, etc [7].

Una de las formas de remover pequeñas cantidades de un soluto de un disolvente es el proceso de desorción que se describe a continuación. Este proceso es esencialmente una destilación, como se mencionó anteriormente, puede ser utilizado para remover VOCs (alcanos, por ejemplo) del agua o corrientes de residuos acuosos. Incluso, también puede ser empleado para remover pequeñas cantidades de agua de compuestos orgánicos, como por ejemplo, la remoción de

agua de una corriente de dicloroetano que alimenta un reactor de pirólisis para la producción de cloruro de vinilo.

El proceso se lleva a cabo en una torre de destilación fraccionada sin rectificación (ver figura 1). La corriente de entrada con desechos acuosos (o disolvente contaminado por agua) es alimentada por el domo de la torre. La corriente de domo contiene una mezcla de vapores orgánicos y de vapor de agua que son mandados a un intercambiador de calor para ser condensados y colectados en un tanque separador/decantador. Las fases orgánica y acuosa son separadas por gravedad. Típicamente no hay reboiler (aunque en algunos casos sí), en su lugar es inyectado vapor directamente por el fondo de la torre.

La fase acuosa saturada con los contaminantes orgánicos puede ser combinada con la alimentación y devuelta a la parte superior del separador. La fase orgánica puede recuperarse para su reutilización como disolvente o combustible.

En el caso de un contaminante orgánico completamente miscible en agua, no habrá separación de fases.

Cualquier simulación de un proceso requiere disponer del valor de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las mezclas de compuestos que circulan, o han de circular, entre los distintos equipos de la planta, en todas las condiciones de composición, presión y temperatura que puedan llegarse a verificar en la operación de la misma. Por eso es de suma importancia contar con modelos termodinámicos que permitan el cálculo de equilibrios de fases como el equilibrio líquido-líquido o el equilibrio líquido-vapor para una caracterización adecuada de dichas soluciones.

La adecuada selección de estos modelos será crucial para un cálculo preciso de los equipos y de las corrientes de la planta que se desea simular.

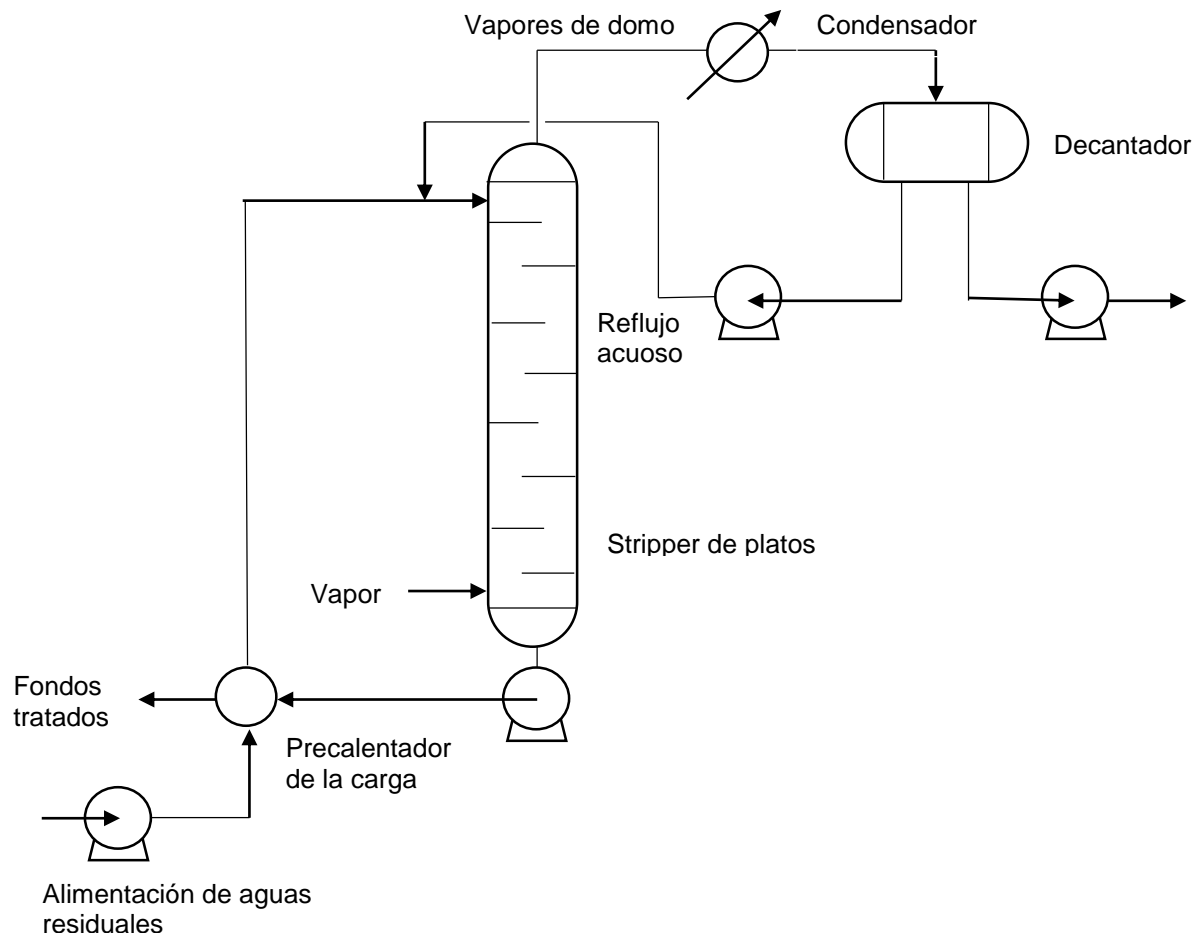


Figura 1. Configuración típica de una unidad de tratamiento de aguas residuales con desorción a vapor.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Termodinámica del equilibrio de fases

La termodinámica de equilibrio de fases trata de establecer las relaciones entre las distintas propiedades (particularmente, temperatura, presión y composición) que se cumplen cuando dos o más fases alcanzan el estado de equilibrio. El equilibrio es un estado en el cual no ocurren cambios con respecto al tiempo y a la posición de las propiedades macroscópicas en las fases homogéneas de un sistema. Por lo tanto, se trata de establecer relaciones cuantitativas entre las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que puedan intercambiar libremente materia y energía.

Se entiende por fase homogénea en equilibrio a aquella región del espacio donde las propiedades intensivas tienen el mismo valor en cualquier punto de existencia de la fase. Propiedades intensivas son aquellas que son independientes de la masa, tamaño o forma de la fase; tales como: temperatura, densidad, presión y composición.

El número de variables intensivas que se deben especificar, para fijar el estado de equilibrio, viene dado por la regla de las fases de Gibbs. A falta de reacciones químicas, la regla de las fases viene dada por la siguiente expresión:

$$F = m + 2 - \pi \quad (1)$$

donde F es el número de propiedades intensivas independientes, m el número de componentes y π el número de fases. Un sistema en equilibrio donde solo se realiza trabajo del tipo pV se caracteriza por el equilibrio interno respecto a tres procesos:

- Transferencia de calor entre dos partes cualesquiera de un sistema.
- Cambios de volumen (transferencia de trabajo).
- Transferencia de masa de cualquier componente del sistema a través de las partes que lo componen.

Los potenciales que gobiernan los dos primeros procesos son la temperatura y la presión, respectivamente. Mientras que el potencial que rige el tercer proceso fue el denominado por Gibbs potencial químico.

A partir de las relaciones fundamentales de la termodinámica es posible determinar la composición de dos o más fases en equilibrio. En el caso particular del equilibrio entre dos fases, las condiciones que deben satisfacerse son:

- Condición de equilibrio térmico

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2)$$

- Condición de equilibrio mecánico

$$p^\alpha = p^\beta \quad (3)$$

- Condición de equilibrio material

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (4)$$

donde T es la temperatura, p la presión, los superíndices representan las fases en equilibrio y i es una sustancia presente en el sistema. Nótese que la ecuación 4 está escrita en términos de fugacidades y se debe escribir una para cada componente presente en el sistema. Es decir, las sustancias presentes en un sistema en equilibrio tendrán fugacidades iguales en todas las fases que componen el sistema.

Antes de pasar a los métodos de solución de este sistema de ecuaciones, es importante relacionar el potencial químico con fugacidades. Esta relación, propuesta por Lewis, está dada por:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^0(T) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^0(T)} \quad (5)$$

donde μ es el potencial químico, f la fugacidad, el circunflejo enfatiza que son mezclas, el superíndice 0 indica una determinada referencia con presión y composición arbitrarias. Además, para cumplir con la condición exacta del potencial

químico de sustancias en gas ideal, Lewis agregó una condición límite para la fugacidad:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i p} = 1 \quad (6)$$

lo que implica que las fugacidades de sustancias en fase gas ideal son iguales a sus presiones parciales. Las ecuaciones 5 y 6 permiten la derivación de expresiones para relacionar las fugacidades a variables medibles como son temperatura, presión y composición, a partir de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica.

El punto clave para la solución de las ecuaciones 2-4 es poder escribir las fugacidades como funciones de las variables independientes T , p y \mathbf{x} . Existen dos enfoques posibles para esta representación a decir: (i) a partir de ecuaciones de estado y (ii) a partir de modelos de solución. En el primer enfoque, las ecuaciones de estado son empleadas para medir desviaciones del comportamiento de gas ideal. En el segundo, los modelos de solución producen expresiones para la desviación del comportamiento de soluciones ideales. A seguir se presentan las expresiones principales para el cálculo de fugacidades con ambos enfoques.

2.1.1 Fugacidades a partir de ecuaciones de estado

La desviación de la fugacidad del comportamiento de gas ideal es medido a través del coeficiente de fugacidad, definido como:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (7)$$

Entonces, rescribiendo la ecuación 4 en términos de coeficientes de fugacidad:

$$x_i^\alpha \hat{\Phi}_i^\alpha = x_i^\beta \hat{\Phi}_i^\beta \quad (8)$$

donde x_i representa la fracción molar del componente i y $\hat{\Phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad de la sustancia i y los superíndices hacen referencia a dos fases en equilibrio. El cálculo de los coeficientes de fugacidad se puede realizar a partir de

ecuaciones de estado de la forma $p=p(T,v,\mathbf{x})$. Para la obtención de la relación del coeficiente de fugacidad con la ecuación de estado se parte de la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (9)$$

A partir de la definición de la fugacidad (ecuación 5), del coeficiente de fugacidad (ecuación 7) y de la condición límite expresada en la ecuación 6, se puede demostrar [8] que el coeficiente de fugacidad de una especie en una mezcla está relacionado con una ecuación de estado por la expresión:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,N_{j \neq i}} \right) dV - \ln z \quad (10)$$

donde z es la compresibilidad definida por:

$$z = \frac{pv}{RT} \quad (11)$$

Para una sustancia pura, la ecuación 10 se escribe como:

$$\ln \Phi_i = \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{v} - \frac{p}{RT} \right) dv - \ln z + (z-1) \quad (12)$$

De esta manera en el cálculo del equilibrio de fases es conveniente relacionar las propiedades termodinámicas, en este caso la fugacidad, con datos volumétricos que suelen expresarse mediante ecuaciones de estado. Las ecuaciones de estado pueden utilizar la temperatura y el volumen como variables independientes y, por tanto, disponer de ecuaciones para las propiedades termodinámicas en función de T y v tiene una importancia práctica.

Si se dispone de una ecuación de estado explícita en presión, la secuencia para el cálculo de las fugacidades de especies en solución es la siguiente:

- Dados T , p y \mathbf{x} , calcular las compresibilidades (o, lo que es equivalente, los volúmenes molares) resolviendo la ecuación de estado;
- Con las compresibilidades o volúmenes molares, calcular los coeficientes de fugacidad.

En este trabajo se utilizará la ecuación de estado CTS, que se describirá posteriormente.

2.1.2 Fugacidades a partir de modelos de solución

Otra forma de calcular fugacidades en fase líquida es a través de modelos de solución de donde se obtienen energías de Gibbs de exceso. A través de este enfoque se obtiene desviaciones del comportamiento de una solución ideal por medio de las funciones de exceso.

Una disolución ideal líquida es aquella en que la fugacidad de cualquier componente, a temperatura y presión constantes, es proporcional a alguna forma medible de su concentración, por lo regular a la fracción molar. Las mezclas de fluidos reales no forman disoluciones ideales, aunque algunas mezclas de líquidos similares presentan a menudo un comportamiento próximo al ideal como por ejemplo mezclas benzeno-tolueno, hexanol-heptanol, entre otras.

En el caso de la fugacidad, los coeficientes de actividad dan una medida cuantitativa del alejamiento con respecto al comportamiento ideal. Por definición, los coeficientes de actividad están dados por:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (13)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i en solución. A una composición dada, el coeficiente de actividad depende del estado de referencia elegido y el valor numérico de γ_i no tiene significado si no se especifica este estado de referencia. Valores unitarios del coeficiente de actividad en todo intervalo de

concentraciones indican una solución ideal. Entonces, rescribiendo la ecuación 4 en términos de coeficientes de actividad:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (14)$$

De la misma forma que los coeficientes de fugacidad se pueden generar a partir de las ecuaciones de estado, se puede demostrar [8] que los coeficientes de actividad se pueden determinar a partir de la energía de Gibbs de exceso ($G^E = G - G^{sol.ideal}$):

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \frac{G^E}{RT} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} \quad (15)$$

En este trabajo utilizaremos el modelo NRTL [3] en la representación de datos de equilibrio líquido-líquido y tener una base para poder juzgar el desempeño de la ecuación de estado propuesta. Las expresiones para el cálculo de los coeficientes de actividad con este modelo, para mezclas de dos componentes, están dadas por [3]:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (16)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (17)$$

donde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21}}{RT} \quad (18)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (19)$$

Este modelo, para una mezcla binaria, tiene tres parámetros ajustables, α , g_{12} y g_{21} .

2.1.3 Equilibrio Líquido-Líquido (ELL)

El equilibrio líquido-líquido se presenta cuando dos o más componentes se distribuyen en dos fases líquidas parcialmente miscibles en contacto. La composición y la temperatura son normalmente las variables importantes, ya que el efecto de la presión en las propiedades de los líquidos es pequeño. A este fenómeno se aprovecha en un proceso de separación alternativo a la destilación o vaporización, llamado extracción. El equilibrio líquido-líquido resulta importante para operaciones industriales como por ejemplo la extracción de un solvente o la separación de mezclas homogéneas.

Cuando dos líquidos se mezclan en diferentes proporciones a ciertas condiciones de temperatura y presión y se producen dos fases líquidas de diferente concentración que están en equilibrio termodinámico entonces se tiene dicho fenómeno, el del ELL.

La descripción termodinámica de ELL, como todo equilibrio de fases, tiene como base las igualdades expresadas en las ecuaciones 2 a 4, es decir, de T , p y de la fugacidad para cada especie química en ambas fases. De esta manera, el criterio de ELL en un sistema de 2 componentes con T y p específicas, expresadas con los enfoques descritos anteriormente, se muestran a continuación:

$$\begin{cases} x_1^\alpha \hat{\Phi}_1^\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_1^\beta \hat{\Phi}_1^\beta(T, p, \mathbf{x}) \\ x_2^\alpha \hat{\Phi}_2^\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_2^\beta \hat{\Phi}_2^\beta(T, p, \mathbf{x}) \end{cases} \quad (20)$$

o:

$$\begin{cases} x_1^\alpha \gamma_1^\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_1^\beta \gamma_1^\beta(T, p, \mathbf{x}) \\ x_2^\alpha \gamma_2^\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_2^\beta \gamma_2^\beta(T, p, \mathbf{x}) \end{cases} \quad (21)$$

Los coeficientes de fugacidad y actividad se derivan de la ecuación de estado o de un modelo de solución, en este trabajo la ecuación CTS o NRTL. Nótese que ambos sistemas de ecuaciones 20 y 21 poseen 4 incógnitas, T , p , x_1^α y x_1^β (la fracción molar del componente 2 se puede determinar a partir de la del componente 1). Así el

problema tiene dos grados de libertad. En este trabajo el interés está en la determinación de la composición de ambas fases líquidas, fase acuosa y fase orgánica. Así, dados T y p , se pueden determinar estas composiciones.

2.2 Ecuaciones de estado

El estado termodinámico de un sistema queda definido cuando se fijan la temperatura, la presión y la composición. Estas tres propiedades se relacionan mediante las ecuaciones de estado. Una adecuada ecuación de estado es útil para el cálculo de diversas propiedades termodinámicas, como por ejemplo las condiciones de burbuja y rocío, densidades de sustancias puras y mezclas, etc. Además, la utilización de ecuaciones adecuadas permite determinar la solubilidad de sustancias en diferentes disolventes.

Existen un gran número de ecuaciones de estado siendo las ecuaciones cúbicas las más usadas en ingeniería debido a su simplicidad en los cálculos de propiedades. Estas ecuaciones son capaces de representar tanto el estado líquido como el vapor. La primera ecuación capaz de hacerlo fue formulada por van der Waals en 1873 basada en la suposición de moléculas esféricas con fuerzas atractivas y repulsivas dependientes de la distancia entre las moléculas:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (22)$$

donde T es la temperatura, v es el volumen molar, p es la presión y R es la constante de los gases. a y b son los dos parámetros de la ecuación, descritos a continuación.

Esta ecuación es la suma de dos términos, un término que representa las fuerzas de repulsión con un parámetro b que es el co-volumen relacionado al volumen ocupado por las moléculas; un término de atracción donde el parámetro a es una medida de las fuerzas atractivas entre las moléculas. Los parámetros a y b pueden ser obtenidos a partir de las propiedades críticas del fluido.

A partir de la ecuación de van der Waals se han formulado un gran número de ecuaciones más precisas. El desarrollo moderno de estas ecuaciones cúbicas de

estado, comenzó con la publicación del trabajo de Redlich y Kwong (RK) [9] en el año de 1949. La ecuación de estado RK se basa en el modelo propuesto por vdW, replantea las expresiones que predicen los efectos atractivos en el seno de un fluido, y propone nueva expresión que represente dicho efecto de manera más precisa. Esta ecuación añade un término dependiente de la temperatura:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (23)$$

Para sustancias puras, los parámetros a y b se expresan como:

$$a = \frac{0.42748 \cdot R^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{0.08664 \cdot RT_c}{p_c} \quad (24)$$

Estos valores provienen de la condición de inflexión en el punto crítico. T_c es la temperatura crítica y p_c es la presión crítica.

Una forma de predecir con mejor exactitud las propiedades de saturación de sustancias no polares puras, Soave [10] sugiere reemplazar el término $a/T^{0.5}$ con un término general $a(T)$ que tenga en cuenta una mejor dependencia con temperatura, ya que se observa que moléculas distintas tendrán un comportamiento diferente en función de la temperatura. La ecuación de Redlich-Kwong modificada por Soave (SRK), toma la forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (25)$$

Los valores de a y b a la temperatura crítica se evalúan también a partir de la condición de inflexión en el punto crítico. Además, Soave propone una forma para la variación del parámetro a con la temperatura:

$$a(T_c) = a_0 = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (26)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (27)$$

$$a(T) = a_0 \left[1 + c_1 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (28)$$

Originalmente, Soave correlaciona los valores de c_1 para sustancias no polares con el factor acéntrico:

$$c_1 = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (29)$$

En este trabajo, como se verá posteriormente, se empleará esta forma para la dependencia de a con respecto a la temperatura dada por la ecuación 28. En el caso de sustancias que se auto-asocian el valor de c_1 valor será una constante.

Debido a que el factor de compresibilidad de la ecuación SRK presenta un valor demasiado alto ($z_c = 0.333$), Peng y Robinson (PR) [11] proponen una dependencia del volumen dada por la siguiente ecuación:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{[v(v+b) + b(v-b)]} \quad (30)$$

La forma de la función $a(T)$ para la ecuación PR es la misma propuesta por Soave, dada por la ecuación 28. Como Soave, PR también correlacionó el parámetro c_1 a través de una ecuación cuadrática del factor acéntrico de Pitzer.

Las ecuaciones de SRK y PR son las más utilizadas en la industria, debido a que tienen buena precisión y permiten el cálculo de la composición de fases en equilibrio frente a la temperatura y la presión para sistemas tanto binarios como multicomponentes. Para ello, sólo se requiere conocer las propiedades críticas y el factor acéntrico para calcular los parámetros de estas ecuaciones de estado, lo que permite obtener buenas predicciones para el equilibrio de fases con pocos cálculos.

En resumen, las ecuaciones de estado son una herramienta muy importante para el modelado de procesos químicos donde se presentan equilibrios de fase. Permiten reproducir el comportamiento termodinámico de compuestos puros y mezclas en un amplio rango de presiones, temperaturas y composiciones. Como visto

anteriormente, las ecuaciones de estado más empleadas son la SRK y PR, derivadas de la teoría de van der Waals. Tales ecuaciones se han utilizado ampliamente en la simulación de procesos químicos. La simplicidad matemática de estas las convierten en una opción muy atractiva para el cálculo en muchas aplicaciones. Sin embargo, cuando se aplican a mezclas de líquidos polares, presentan un inconveniente principal. Este inconveniente reside en el hecho de que normalmente requieren nuevas reglas de mezclado cuando se trata de sistemas que presentan interacciones específicas altamente direccionales, como lo son los enlaces de hidrógeno (asociación).

Para superar esta limitación en sistemas que se asocian, se necesitan nuevas ecuaciones con parámetros capaces de definir la contribución de asociación. Así, para el cálculo del equilibrio de fases, particularmente el equilibrio líquido-líquido, se requiere una ecuación de estado donde los efectos de la asociación sean bien representados. La ecuación que se propone es la CTS, que se describe a continuación.

2.3 La Ecuación de Estado CTS.

Como mencionado anteriormente, una de las herramientas más importantes para el cálculo de procesos químicos en ingeniería es una ecuación de estado confiable capaz de describir el comportamiento termodinámico de un sistema específico en un amplio intervalo de condiciones de temperatura, presión y composición. A partir de la relación entre estas propiedades, es posible la determinación de las desviaciones del comportamiento ideal de las propiedades termodinámicas de una sustancia o mezcla. La simplicidad matemática de las ecuaciones de estado convencionales las convierten en una opción muy atractiva para los cálculos requeridos en muchas aplicaciones como por ejemplo la simulación en tiempo real y simulaciones de yacimientos de petróleo. Sin embargo, tienen un inconveniente ya que requieren de reglas de mezclado complejas cuando intentan reproducir el

comportamiento de sistemas que presentan interacciones específicas altamente direccionales (asociación), tales como enlaces de hidrógeno.

Los sistemas estudiados en este trabajo, mezclas de alcanos con agua, obviamente presentan este tipo de interacciones (asociación) entre las moléculas de agua. Así, para el cálculo del equilibrio de fases, particularmente el equilibrio líquido-líquido, se requiere una ecuación de estado donde los efectos de la asociación sean bien representados.

Para fines de una mejor comprensión de la ecuación que se utilizará en este trabajo, se hará una breve descripción de las fuerzas intermoleculares que se presentan en un fluido. Estas fuerzas se pueden clasificar, en forma muy general, en dos clases principales, fuerzas de atracción y de repulsión.

Las fuerzas de repulsión, son aquellas que se manifiestan cuando las moléculas en un sistema se acercan entre sí a tal grado que sus orbitales electrónicos comienzan a traslaparse. El efecto más notorio de las fuerzas de repulsión en las propiedades de un fluido es la dificultad para comprimir la materia condensada. La magnitud de dichas fuerzas aumenta muy rápido a medida que disminuye la distancia que separa las moléculas en una fase condensada.

Las fuerzas de atracción entre moléculas de una misma sustancia se conocen también como fuerzas de cohesión. Las fuerzas atractivas aparecen cuando las moléculas se alejan unas de otras. Dentro de las fuerzas atractivas destacan: fuerzas dispersivas, fuerzas electrostáticas y fuerzas específicas. Las interacciones dispersivas se generan por los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas siendo un ejemplo las fuerzas de London. Las interacciones electrostáticas se dan en presencia de momentos multipolares permanentes que ocasionan interacciones carga-carga o dipolo-dipolo inducido. Por otro lado, las fuerzas específicas se llevan a cabo en regiones particulares de algunas moléculas, lo que requiere una orientación espacial particular. El carácter de orientación y la mayor intensidad de las fuerzas específicas comparadas con el resto de las fuerzas de atracción, tiene efectos notables en las propiedades termodinámicas de las

sustancias. El ejemplo principal de fuerzas específicas son los puentes de hidrogeno, un tipo especial de interacción electrostática. Estos enlaces temporales le otorgan propiedades muy particulares a las sustancias, como son elevados puntos de ebullición y de fusión.

Una ecuación de estado con fundamentos teóricos firmes debe cuantificar de forma adecuada estos diversos tipos de fuerzas intermoleculares. Particularmente, en este trabajo, emplearemos la ecuación CTS [1] que contiene explícitamente las contribuciones a la presión de cada una de estas fuerzas intermoleculares.

2.3.1 Orígenes

La idea central de la ecuación CTS es agregar los efectos de asociación como una contribución adicional a la ecuación SRK. Se desarrolló una expresión para cuantificar el efecto de la asociación a la contribución de la energía libre de Helmholtz como una función explícita de la temperatura y densidad [1]. El resultado fue una ecuación de estado con cinco parámetros, tres de ellos relacionados a la parte no específica (repulsión y atracción dispersiva) y dos más relacionados con la asociación. Si la asociación está ausente, la CTS se reducirá a la ecuación SRK.

De acuerdo al modelo de asociación, una molécula puede residir en dos niveles de energía: asociada o monomérica. Dentro de la aproximación de campo medio, la asociación-contribución a la función de partición canónica se aisló y, por medio de relaciones termodinámicas, la contribución-asociación a la energía de Helmholtz fue determinada. La expresión para la presión fue entonces determinada a partir de la derivada de A con respecto al volumen y la expresión para el potencial químico a partir de las derivadas con respecto al número de moles de cada sustancia presente en una mezcla. El desarrollo completo del modelo puede ser visto en la referencia 1. De forma general, la ecuación tiene la siguiente forma:

$$p(T, v, \mathbf{x}) = \underbrace{\frac{RT}{v - b(\mathbf{x})}}_{\text{Repulsión}} - \underbrace{\frac{a(T, \mathbf{x})}{v[v + b(\mathbf{x})]}}_{\text{Atracción por dispersión}} - \underbrace{RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]}}_{\text{Atracción por asociación}} \quad (31)$$

donde $f_{ij} = \exp(-E_{ij}/RT) - 1$, v_{ij} es el volumen característico de la asociación $i-j$ y E_{ij} es la energía de la asociación $i-j$. Los demás parámetros tienen los mismos significados de las cúbicas convencionales.

Se puede mostrar que la CTS es una ecuación de estado de cuarto grado para compuestos puros que se auto-asocian [1]. Como se ha mencionado, esta ecuación surge de la modificación de la ecuación SRK con un término de asociación. La CTS es polinomial en volumen y es capaz de describir presiones de vapor y el volumen molar de líquidos que forman puentes de hidrógeno, tales como agua, alcoholes y fenoles, entre otros. Esta ecuación fue también capaz de describir el equilibrio líquido-vapor de mezclas de compuestos asociativos con alcanos. La ecuación CTS está constituida de un término repulsivo y de dos atractivos, tal como se ha indicado en la ecuación 31. Además, la CTS es matemáticamente simple porque se puede reducir a una forma de polinomio y se puede resolver por métodos numéricos que determinan las raíces de polinomios. Para mezclas binarias, donde solo una sustancia (subíndice 1) es capaz de asociarse (por ejemplo, mezcla alcano-agua), la ecuación toma la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{RT}{v} \frac{x_1^2 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} \quad (32)$$

donde el término repulsivo está relacionado al volumen molar que siempre será menor que el co-volumen (b). Este último está relacionado con el tamaño de la molécula. El segundo término es el atractivo por dispersión en donde a está relacionada a las fuerzas de atracción (fuerzas de dispersión o de vdW) y siempre es negativo. El término final es atractivo por asociación donde v_{as} es el volumen característico de asociación de la sustancia pura, es decir, representa cuantitativamente la facilidad de asociación entre las moléculas. R es la constante universal de los gases y el símbolo f_{as} está íntimamente ligado a la energía de asociación E_{as} que representa la intensidad de interacción de las moléculas a través de la expresión $f_{as} = \exp(-E_{as}/RT) - 1$.

Para la determinación del parámetro $a(T)$ de una sustancia pura, se emplea la misma forma funcional sugerida por Soave representada en la ecuación 28. Así, la ecuación CTS tiene, para cada sustancia pura, 5 parámetros a saber: (i) a_0 es equivalente a la $a(T_c)$ de las cúbicas; (ii) b es el co-volumen; (iii) c_1 parámetro relacionado a la forma molecular. A diferencia de las cúbicas, este parámetro es fijado a un valor constante; (iv) v_{as} es el volumen característico de asociación, parámetro este que está relacionado a la disponibilidad de los sitios para asociación y (v) E_{as} , la energía de formación de un enlace de asociación. Estos parámetros fueron obtenidos para diversos compuestos hidroxilados, entre ellos agua, a partir de la regresión de datos experimentales de presión de saturación y densidad de líquido saturado [1].

La ecuación CTS para las sustancias puras que no son capaces de asociarse, es decir, que no forman puentes de hidrógeno, se reduce a la ecuación SRK.

Si bien algunos autores han presentado propuestas para el cálculo de las solubilidades mutuas a partir de ecuaciones de estado, normalmente encuentran problemas para la determinación de la solubilidad del hidrocarburo en agua. La hidratación hidrofóbica, especialmente a bajas temperaturas, hacen con que los modelos normalmente no representen bien los datos experimentales. La propuesta de este trabajo es justamente proponer reglas de mezclado para que la ecuación CTS pueda predecir de forma razonable la solubilidad de alcanos en agua.

2.3.2 Fugacidades de sustancias puras a partir de la ecuación CTS

Los métodos para calcular compresibilidad y el coeficiente de fugacidad son similares a los utilizados para las ecuaciones cúbicas convencionales. En seguida se presentará el polinomio asociado a la ecuación CTS para una sustancia pura. Haciendo $x_1 = 1$ y multiplicando 32 por v/RT :

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT} \frac{1}{v+b} - \frac{v_{as} f_{as}}{v + v_{as} f_{as}} \quad (33)$$

De nuevo multiplicando numeradores y denominadores del lado derecho de 33 por p/RT :

$$z = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{z+B} - \frac{C}{z+C} \quad (34)$$

Donde:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad (35)$$

$$B = \frac{pb}{RT} \quad (36)$$

$$C = \frac{pv_{as} f_{as}}{RT} \quad (37)$$

Poniendo todos los términos sobre un denominador común y agrupando términos se tiene como resultado la siguiente ecuación:

$$z^4 + z^3(C-1) + z^2[A - B(B+1)] + z[AC - BC(B+1) - AB] - BC(A+B) = 0 \quad (38)$$

La ecuación 38 es un polinomio de cuarto grado y por lo tanto puede tener cuatro raíces reales (siempre tendrá una raíz negativa, tal como demostrado en [12]). Por lo tanto la ecuación 38 solo podrá tener 1 o 3 raíces reales positivas con interpretaciones similares a las ecuaciones cúbicas.

Para el cálculo del coeficiente de fugacidad utilizaremos la misma ecuación 12. En este caso se puede demostrar que para una sustancia pura que obedezca a la ecuación CTS su coeficiente de fugacidad se puede calcular con:

$$\ln \Phi_i = (z-1) - \ln z + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \ln \frac{z}{z+B} + \ln \frac{z}{z+C} \quad (39)$$

Esta ecuación es la base para el cálculo de la presión de saturación de una sustancia que se auto-asocia por puentes de hidrógeno a través de la ecuación CTS.

Como anteriormente mencionado, la ecuación 38 puede tener 1 o 3 raíces reales mayores que el co-volumen, ya que se ha demostrado que siempre tendrá una raíz negativa. En el primer caso, una raíz real, el sistema estará en una sola fase. En caso de tener 3 raíces reales, la raíz central no corresponderá a un sistema físico en equilibrio termodinámico estable. La raíz menor corresponderá a la fase líquida y la raíz mayor a la fase vapor. Para determinar cuál es la fase estable es necesario calcular Φ_i con la ecuación 39 y proceder las siguientes comparaciones:

Si $\Phi_i(z_v) < \Phi_i(z_L)$ entonces el vapor es más estable

Si $\Phi_i(z_v) > \Phi_i(z_L)$ entonces el líquido es más estable

Si $\Phi_i(z_v) = \Phi_i(z_L)$ entonces el líquido y el vapor están en equilibrio.

La fase más estable de una sustancia pura es aquella que posee la menor fugacidad o coeficiente de fugacidad.

2.3.3 Cálculo de la presión de saturación de una sustancia pura

Como ejercicio antes del cálculo de equilibrios líquido-líquido, se realizaron cálculos de presiones de saturación mediante la ecuación CTS. El objetivo fue la familiarización con dicha ecuación. A continuación se describe la forma con que se llevaron a cabo dichos cálculos.

Cuando un líquido puro está en equilibrio con su vapor la condición de equilibrio material (ecuación 8) se cumple, es decir, $\Phi^V = \Phi^L$ ya que las presiones son iguales. Como un sistema de un componente en dos fases solo tiene 1 grado de libertad, dada la temperatura solo existirá una presión, de tal forma que dicha igualdad se cumpla. Esta presión de equilibrio se conoce como presión de saturación de una sustancia pura o simplemente como presión de vapor. Para encontrar esta presión para una sustancia, se necesita resolver la relación siguiente a una dada temperatura:

$$\frac{\Phi^L}{\Phi^V} - 1 = 0 \quad \text{o} \quad K(T, p) - 1 = 0 \quad (40)$$

Numéricamente el equilibrio líquido-vapor se resuelve mediante el uso de la constante de equilibrio K , donde esta es la razón numérica de los coeficientes de fugacidad. El cálculo de la presión de saturación y la ecuación CTS se llevó a cabo de la siguiente manera.

Para el caso de una sustancia pura como por ejemplo el butanol, los valores de a_0 , b , c_1 , v_{as} y $-E_{as}/R$ se tomaron de la tabla 1 listados en el artículo original de la CTS [1]. Con estos parámetros y dada T_c (temperatura crítica) se puede calcular el parámetro a , a través de la ecuación 6. Se calculan entonces A, B y C como se definieron anteriormente en las ecuaciones 35 a 37 y así tener la ecuación 38 lista para su solución. Como se menciona anteriormente, esta ecuación presenta cuatro raíces, y se pueden presentar 3 raíces reales positivas de las cuales dos tienen significados físicos; la raíz mayor será la compresibilidad de la fase vapor y la raíz menor la compresibilidad de la fase líquida. Con estas dos raíces se puede calcular los coeficientes de fugacidad y, por lo tanto, $K(T,p)$ definido en la ecuación 40. La presión de saturación se determina a partir de un procedimiento iterativo (método de Newton, por ejemplo) buscando el valor de la presión para la cual las fugacidades de las fases líquidas y vapor se igualan, es decir, cuando $K = 1$. La figura 2 presenta el resultado obtenido para el 1-butanol. Los rombos representan los resultados arrojados por la ecuación de Antoine ajustada a datos experimentales, mientras la línea continua es la correlación obtenida con la ecuación CTS.

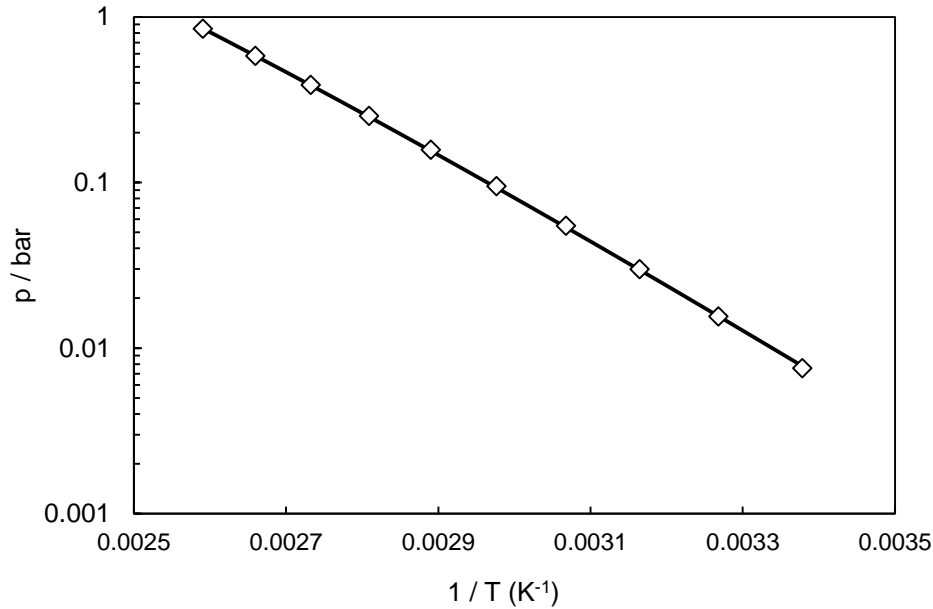


Figura 2 – Presión de saturación del 1-butanol. Línea continua: ecuación CTS. Rombos: correlación de los datos experimentales con la ecuación de Antoine.

2.3.4 Mezclas binarias – un solo componente se asocia

La ecuación CTS para una mezcla binaria donde una sola sustancia puede asociarse tiene la forma descrita por la ecuación 32. Como convención se utilizará el subíndice 1 para el compuesto que se auto-asocia (agua) y el 2 para el que no se asocia (hidrocarburos). La forma polinomial en z , entonces, está dada por:

$$z^4 + z^3(x_1C - 1) + z^2[A - x_1C(x_1 - 1) - B(B + 1)] + z[x_1AC - x_1BC(B + 1) - AB] - x_1BC(A + x_1B) = 0 \quad (41)$$

De esta ecuación, conocidas las condiciones de temperatura, presión y composición, se pueden determinar las raíces correspondientes a la fase líquida y vapor. En el actual trabajo, el interés está en la raíz que corresponde a la fase líquida.

Nótese que ahora tanto el parámetro a como el b dependen de composición. La dependencia de estos parámetros con composición fueron tomadas de las reglas

de combinación y mezclado clásicas de van der Waals (vdW) y de la regla de Michel et. al [2] (MHP) descritas a continuación.

2.3.4.1 Reglas de van der Waals

El hecho de que una misma ecuación de estado pueda ser utilizada para fluidos puros y mezclas depende de la facilidad para obtener parámetros de mezclas que produzcan resultados reales. Existe un gran número de reglas de mezclado, las cuales deben cumplir las siguientes condiciones:

- Simplicidad.
- No contener demasiados parámetros ajustables.
- Predecir el equilibrio tanto de mezclas binarias como multicomponentes.
- Capaz de prever el equilibrio de mezclas no-polares, no-ideales y asimétricas satisfactoriamente.
- Predecir otras propiedades térmicas como entalpía, entropía, etc.

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

Las reglas de mezclado más utilizadas son las de van der Waals, definidas como:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (42)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (43)$$

donde a_{ii} y b_{ii} son las constantes de la ecuación de estado para el componente puro i , y los parámetros a_{ij} y b_{ij} ($i \neq j$) son calculados a partir de una regla de combinación. Estas reglas, propuestas originalmente por van der Waals, se describen a continuación:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (44)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (45)$$

Para mezclas binarias, estas reglas asumen la forma:

$$a = x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2} + x_2^2 a_{22} \quad (46)$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (47)$$

El parámetro k_{12} es conocido como parámetro de interacción binario. El parámetro de interacción binario k_{12} inicialmente se considera simétrico ($k_{12} = k_{21}$) y dependiente tanto de la temperatura como de la composición. Es una medida de la desviación de la regla del promedio geométrico para el parámetro dispersivo a . Normalmente se ajusta para reproducción de datos experimentales de equilibrio de fases binarios.

La regla de mezclas de van der Waals aplicada a las ecuaciones de estado cúbicas, predice con bastante precisión el equilibrio líquido-vapor utilizando sólo un parámetro binario ajustable. Sin embargo, presenta problemas cuando se utiliza en sistemas complejos, tales como mezclas de sustancias polares y no-polares, mezclas con grandes diferencias de tamaño, sistemas que incluyen polímeros, etc. Como la complejidad de los sistemas empleados en este trabajo está, en principio, representada por la contribución de asociación, la expectativa era que esta regla sería suficiente para la correlación de solubilidades mutuas. Como se presentará en la sección de resultados, este no fue el caso, siendo necesario mejorar la regla de mezclado para la representación de estos datos.

2.3.4.2 Regla de Mezclado MHP

Como se mencionó anteriormente, las reglas convencionales de combinación de mezclado de van der Waals no producen una buena correlación de la solubilidad de los hidrocarburos en agua calculada con la CTS. Para poder usar la ecuación CTS en el cálculo de mezclas multicomponentes, es necesario emplear nuevas reglas de mezclado. Michel et. al [2] y Economou y Tsonopoulos [13] han mostrado que con las reglas de mezclado convencionales no es posible la correlación de la solubilidad de hidrocarburos en agua simultáneamente con la del agua en el hidrocarburo. En sus trabajos mencionan diversas ecuaciones de estado, entre las cuales las cúbicas convencionales y otras más sofisticadas que consideran efectos de asociación (la ecuación SAFT, por ejemplo). Entonces, no es una sorpresa el resultado obtenido con las reglas de van der Waals.

Datos experimentales indicaron que la presencia de una molécula de hidrocarburo en un exceso de agua cambia las fuerzas intermoleculares entre moléculas de agua y que este hecho se refleja en el parámetro a_1 agua-agua.

Para poder representar los datos de solubilidad para ambos extremos de la escala de composición de hidrocarburos del agua, fue necesario asignar una dependencia de la composición para a_1 , en lugar de a_{12} , con la condición de frontera que, cuando x_1 (fracción molar del agua) tendiera a 1, a para la mezcla fuera a_1 .

Por lo tanto para una mezcla binaria, una regla de mezclado físicamente razonable para el cálculo de un equilibrio líquido-líquido estará dado por la siguiente ecuación:

$$a = x_1^2 a_1 f(x_2) + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2} \quad (48)$$

donde la función $f(x_2)$ es 1 para x_2 igual a 0.

En efecto, autores como Kabadi y Danner [14] usaron una regla de mezclado de la forma de la ecuación 46, pero la función $f(x_2)$ no fue adecuada debido a que era monótonica en x_2 . Ellos propusieron:

$$f(x_2) = 1 + 2 \frac{a_{12}}{a_1} x_2 \quad (49)$$

Sin embargo esta ecuación tampoco fue la acertada ya que era incompatible con los datos experimentales que muestran que $f(x_2)$ tiene que pasar por un extremo por los valores pequeños evaluados en $f(x_2)$ para las mezclas agua-hidrocarburos. Un nuevo reordenamiento para la función $f(x_2)$ fue propuesta por Michel et.al [2]. La ecuación 49 es inconsistente para los datos experimentales por lo tanto, la propuesta fue:

$$f(x_2) = 1 + \beta_{12} x_2 \exp(-\alpha x_2) \quad (50)$$

donde β_{12} es un parámetro binario dependiente de la temperatura y α es una constante universal positiva.

Se evaluó $f(x_2)$ para algunos valores típicos de β_{12} con una $\alpha=10$ donde la posición máxima de f dependió solamente de α . Valores experimentales de solubilidad de los hidrocarburos presentaron una solubilidad mínima del 10% de concentración del soluto. Por lo tanto, como una aproximación razonable, se establece $\alpha = 10$, que fija la posición máxima de $f(x_2)$ para una $x_2 = 0.1$

Para β_{12} , Michel et. al [2] propusieron la siguiente función de la temperatura:

$$\beta_{12} = \tau T^n \quad (51)$$

Esta dependencia de la temperatura para β_{12} es empírica, y simple suficiente para reproducir el mínimo observado experimentalmente en la solubilidad de hidrocarburos a baja temperatura. Además, por encima de este mínimo de solubilidad, se obtiene un buen acuerdo para datos experimentales de las solubilidades mutuas de agua-hidrocarburos como se verá a continuación. Cabe recordar que Michel empleó para sus cálculos de solubilidad la ecuación Boublik [15] y Mansoori et al. [16]

2.3.5 Fugacidades en mezclas a partir de la ecuación CTS

Definidas las reglas de combinación y mezclado, el cálculo de las derivadas presentes en la ecuación 10 es inmediato y, como consecuencia se pueden evaluar los coeficientes de fugacidad a partir de la ecuación CTS. Se puede mostrar (ver apéndice IV), para el caso de la ecuación CTS, los coeficientes de fugacidad en una mezcla agua-hidrocarburo están dados por:

$$\ln \hat{\Phi}_1(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B_1^i}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A_1^i}{A} - \frac{B_1^i}{B} \right) \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) - \frac{AB_1^i}{B(z+B)} + \ln \frac{z}{z+x_1C} - \frac{x_1C}{z+x_1C} - \ln z \quad (52)$$

$$\ln \hat{\Phi}_2(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B_2^i}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A_2^i}{A} - \frac{B_2^i}{B} \right) \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) - \frac{AB_2^i}{B(z+B)} - \ln z \quad (53)$$

donde:

$$A_1^i = \frac{p}{(RT)^2} \{ x_1 a_1 [2f(x_2) - x_1 x_2 f'(x_2)] + 2x_2 a_{12} \} \quad (54)$$

$$A_2^i = \frac{p}{(RT)^2} \{ 2[x_2 a_2 + x_1 a_{12}] + x_1^3 a_1 f'(x_2) \} \quad (55)$$

$$\begin{cases} f(x_2) = 1 & \text{(vdW)} \\ f(x_2) = 1 + \beta_{12} x_2 \exp(-\alpha x_2) & \text{(MHP)} \end{cases} \quad (56)$$

$$\begin{cases} f'(x_2) = 0 & \text{(vdW)} \\ f'(x_2) = \tau T^n \exp(-\alpha x_2) (1 - \alpha x_2) & \text{(MHP)} \end{cases} \quad (57)$$

$$B_i = \frac{pb_i}{RT} \quad (58)$$

Con las expresiones presentadas para la fugacidad, es posible el cálculo de composiciones de dos fases líquidas en equilibrios dados temperatura y presión. En el capítulo siguiente, se describirán los cálculos efectuados con los fundamentos y ecuaciones aquí presentados.

3 Resultados y Discusión

La ecuación CTS anteriormente descrita fue empleada para correlacionar los datos experimentales de solubilidades mutuas de alcanos-agua de acuerdo a las ecuaciones descritas en el capítulo anterior. Los cálculos fueron divididos en tres etapas:

- Determinación de parámetros de interacción binaria k_{12} empleando la regla de mezclado de vdW para cada mezcla alcano-agua con la ecuación CTS;
- Determinación de parámetros de interacción binaria k_{12} , τ y n empleando la regla de mezclado MHP con la ecuación CTS;
- Determinación de los parámetros NRTL α , g_{12} y g_{21} . La utilización de este modelo de solución tuvo por objetivo verificar si el empleo de una ecuación de estado es ventajosa sobre los modelos de solución en el caso de la correlación de solubilidades mutuas de hidrocarburos en agua.

La función objetivo empleada en estos cálculos fue:

$$F(\Omega) = \sum_{i=1}^{\# \text{datos } \alpha} \left(\frac{x_i^{\alpha, \text{exp}} - x_i^{\alpha, \text{CTS}}(\Omega)}{x_i^{\alpha, \text{exp}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{\# \text{datos } \beta} \left(\frac{x_i^{\beta, \text{exp}} - x_i^{\beta, \text{CTS}}(\Omega)}{x_i^{\beta, \text{exp}}} \right)^2 \quad (59)$$

donde los índices corren sobre todos los datos experimentales disponibles, α y β indican las fases líquidas en equilibrio (orgánica y acuosa). Ω es el vector que contiene los parámetros ajustables:

- $\Omega = k_{12}$ CTS-vdW
- $\Omega = (k_{12}, \tau, n)$ CTS-MHP
- $\Omega = (\alpha, g_{12}, g_{21})$ NRTL

Todos los datos experimentales fueron tomados de la referencia [17], donde se compilan valores experimentales recomendados para el ELL en mezclas agua-alcanos. Solo se tomaron los sistemas que presentan datos experimentales de solubilidades en ambas fases.

Para el agua pura, los parámetros CTS fueron tomados directamente de la referencia 1 y se presentan en la tabla 2. Para los alcanos, los parámetros a_0 , b y c_1 fueron determinados por el principio de estados correspondientes descritos por las ecuaciones 26, 27 y 29 utilizando las propiedades críticas presentadas en la tabla 3.

Tabla 2 – Parámetros CTS empleados para el Agua [1]

a_0 Pa.m ⁶ .mol ⁻²	$b \times 10^6$ m ³ .mol ⁻¹	c_1	$v_{as} \times 10^6$ m ³ .mol ⁻¹	$-E_{as}/R$ K	T_c K
0.3027	14.70	0.5628	1.422	2062	647.25

Tabla 3 – Propiedades Críticas y factor acéntrico de los alcanos [8]

	T_c / K	p_c / bar	ω
Pentano	470.0	33.25	0.252
2-Metilbutano	460.3	33.95	0.229
Hexano	507.6	30.25	0.299
2,3-Dimetilbutano	499.9	31.31	0.249
Heptano	540.2	27.40	0.350
2-Metilhexano	530.0	27.40	0.329
Octano	568.7	24.90	0.400
2,2,4-Trimetilpentano	543.8	25.67	0.306
Decano	617.7	21.10	0.492
Ciclohexano	553.5	40.70	0.209
Etilciclohexano	602.4	31.70	0.311

Los sistemas de ecuaciones 20 y 21 fueron resueltos con el empleo del programa MathCad 14. Las correspondientes hojas de cálculo se presentan en el apéndice II. Para una mejor convergencia, se hizo un cambio de variable de la fracción molar del hidrocarburo - x_2 - al logaritmo de la fracción molar del hidrocarburo - $\ln(x_2)$. Los resultados se describen y se discuten a continuación. Las desviaciones de los modelos con los datos experimentales fueron calculadas de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta x^\alpha = \frac{100}{\# \text{ datos } \alpha} \sum_{i=1}^{\# \text{ datos } \alpha} \frac{|x_i^{\alpha, \text{exp}} - x_i^{\alpha, \text{CTS}}(\Omega)|}{x_i^{\alpha, \text{exp}}} \quad (60)$$

3.1 CTS con regla de mezclado vdW

Los valores obtenidos para k_{12} para diversos sistemas binarios agua-alcano son presentados en la tabla 4 con las respectivas desviaciones del modelo con los datos experimentales de la solubilidad del agua en el alcano.

Tabla 4. Parámetros de interacción binarios CTS-vdW ajustados para datos experimentales [17] de solubilidades de agua en alcanos

Componente	k_{12}	Δx_1 %
Pentano	0.326	-
2-Metilbutano	0.313	3.4
Hexano	0.282	11.4
2,3-Dimetilbutano	0.279	14.5
Heptano	0.290	15.3
2-Metilhexano	0.291	8.3
Octano	0.305	10.4
2,2,4-Trimetilpentano	0.281	16.1
Decano	0.327	11.7
Ciclohexano	0.371	10.8
Etilciclohexano	0.374	10.7

Δx_1 : desviación absoluta promedio CTS - datos experimentales en concentración de agua en la fase orgánica, calculado con la ecuación 60.

Es interesante notar que la corrección es siempre positiva alrededor de 0.3, indicando que la regla del promedio geométrico siempre sobre estima el parámetro a_{12} . Los diagramas solubilidad-temperatura para todas las mezclas son presentadas en el apéndice I. Como ejemplo, se muestran los resultados para el hexano en la figura 3. Estos resultados son típicos y se observaron comportamientos similares para todas las mezclas. Se puede notar que la ecuación CTS puede correlacionar adecuadamente las solubilidades de agua en los hidrocarburos pero no la de los hidrocarburos en agua. Este último hecho ya era esperado, ya que el agua, debido al efecto hidrofóbico descrito en la introducción, cambia significativamente su estructura alrededor del hidrocarburo. Para lograr una mejor descripción, en la segunda parte de este trabajo se empleará la regla MHP descrita en el capítulo 2 de tal forma a intentar correlacionar ambas solubilidades simultáneamente.

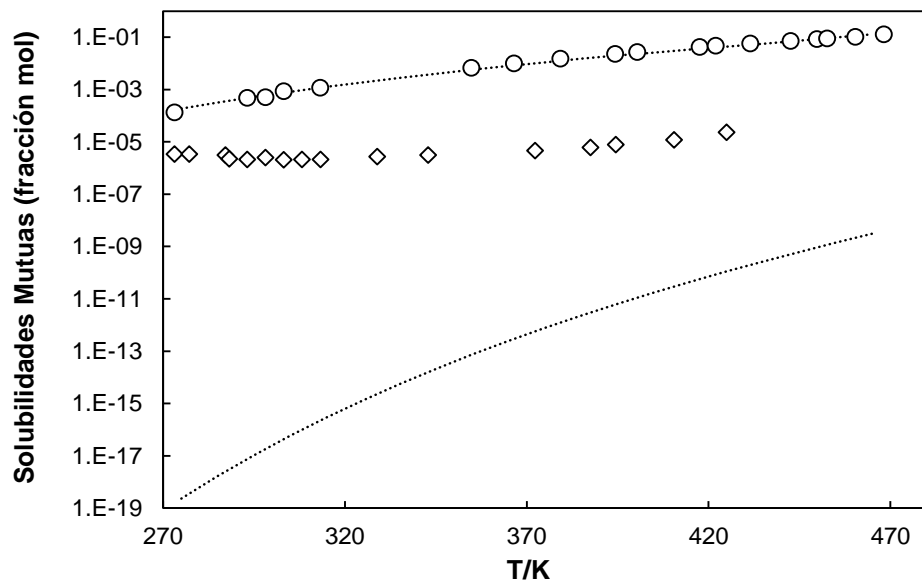


Figura 3 – Solubilidades mutuas Hexano-Agua. Líneas punteadas: CTS-vdW. Círculos: solubilidades experimentales de agua en hexano. Rombos: solubilidades experimentales hexano en agua. Datos experimentales de [17]

3.2 CTS con regla de mezclado MHP

Los valores obtenidos para k_{12} , τ y n para diversos sistemas binarios alcanos-agua son mostrados en la tabla 5.

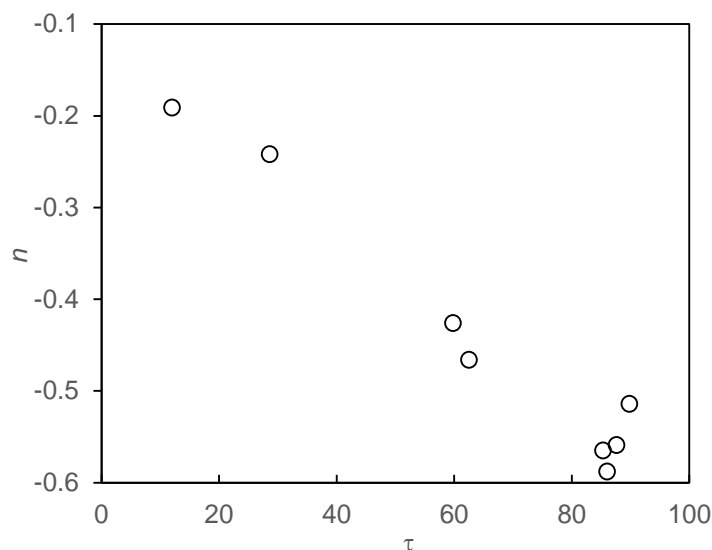
La figura 4 a continuación presenta la concordancia correlación CTS y datos experimentales al emplearse la regla MHP para el sistema heptano-agua. Los demás diagramas se encuentran en el apéndice I. Se puede notar que la correlación de la solubilidad del agua en el hidrocarburo se mantiene bastante buena mientras que hay una mejora significativa de la representación de la solubilidad del hidrocarburo en agua. Cabe destacar que los valores de k_{12} son prácticamente los mismos obtenidos a partir de la solubilidad del agua en el hidrocarburo. En cuanto a los demás parámetros, τ y n , estos tienen la misma magnitud para todos los alcanos.

Tabla 5. Parámetros Binarios obtenidos con la regla de mezclado CTS-MHP

Componente	k_{12}	τ	n	Δx_2 %	Δx_1 %
Pentano	0.324	85.7	-0.580	11.7	1.4
2-Metilbutano	0.313	86.0	-0.588	12.1	3.4
Hexano	0.282	87.6	-0.559	11.4	11.4
2,3-Dimetilbutano	0.279	72.9	-0.536	14.5	8.6
Heptano	0.290	76.1	-0.501	15.3	14.0
2-Metilhexano	0.291	85.1	-0.535	8.3	0.08
Octano	0.305	59.3	-0.424	10.4	12.3
2,2,4-Trimetilpentano	0.280	86.7	-0.507	16.2	4.2
Decano	0.326	46.7	-0.328	11.7	12.1
Ciclohexano	0.371	41.8	-0.454	10.7	11.9
Etilciclohexano	0.373	24.6	-0.278	10.7	9.4

Δx_2 : desviación absoluta promedio CTS - datos experimentales en concentración de alcano en la fase acuosa; Δx_1 : desviación absoluta promedio CTS - datos experimentales en concentración de agua en la fase orgánica, calculados con la ecuación 60

Sin embargo, también se puede notar en la tabla 5 que el parámetro τ sigue una tendencia inversa del parámetro n , especialmente para los alcanos no cíclicos. Eso indica que puede estar habiendo una correlación de parámetros (ver figura 4). Se nota también que 4 de los compuestos tienen sus parámetros agrupados en la región de $\tau = 86$.

**Figura 4** – Correlación de los parámetros τ y n de la regla de mezclado MHP para los alcanos no cíclicos

Así, se rehicieron los ajustes con valores fijos para τ . Los resultados se presentan en la tabla 6. Nótese que no hubo gran pérdida de precisión del modelo, ya que los resultados para las desviaciones se mantienen en valores aceptables. La figura 5 presenta los dos ajustes para el heptano donde se puede notar que no hubo cambios significativos con los ajustes de τ libre y τ fijo. Nótese también que los valores de n , ahora, se concentran en valores alrededor de -0.5 (entre -0.44 y -0.59).

Tabla 6. Parámetros Binarios obtenidos con la regla de mezclado CTS-MHP. Valor de τ fijado en 86.

Componente	k_{12}	τ	n	Δx_2 %	Δx_1 %
Pentano	0.324	86	-0.581	11.7	1.1
2-Metilbutano	0.313	86	-0.588	12.1	3.6
Hexano	0.282	86	-0.556	11.4	11.4
2,3-Dimetilbutano	0.277	86	-0.565	14.6	9.9
Heptano	0.289	86	-0.522	15.2	14.6
2-Metilhexano	0.250	86	-0.537	8.2	0
Octano	0.301	86	-0.490	10.2	15.8
2,2,4-Trimetilpentano	0.280	86	-0.506	16.2	4.1
Decano	0.327	86	-0.436	11.7	7.6
Ciclohexano	0.366	86	-0.582	11.5	22.3
Etilciclohexano	0.368	86	-0.500	11.4	38.9

Δx_2 : desviación absoluta promedio CTS – datos experimentales en concentración de alcano en la fase acuosa; Δx_1 : desviación absoluta promedio CTS – datos experimentales en concentración de agua en la fase orgánica, calculados con la ecuación 60

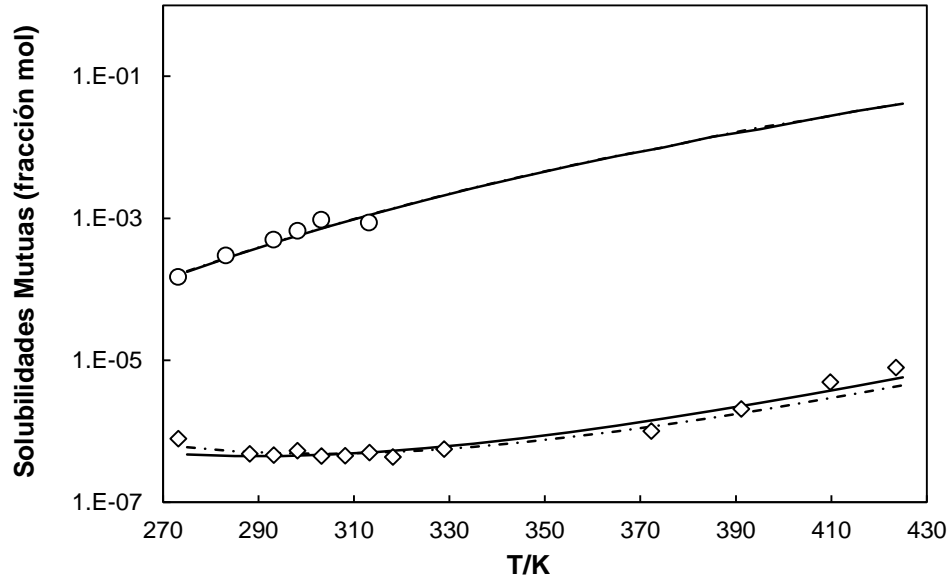


Figura 5 – Solubilidades mutuas Heptano-Agua. Líneas continuas: CTS-MHP. Líneas punteadas: CTS-MHP con $\tau = 86$. Círculos: solubilidades experimentales de agua en heptano. Rombos: solubilidades experimentales heptano en agua. Datos experimentales de [17].

3.3 Solubilidades mutuas con NRTL

Los valores obtenidos para α , g_{12} , g_{21} para diversos sistemas binarios alcanos-agua son mostrados en la tabla 7. En la figura 6 se compara los resultados obtenidos con el modelo NRTL con el obtenido por la combinación CTS-MHP en el caso del octano. Claramente se nota que dicho modelo no predice bien las solubilidades mutuas en todo el intervalo de temperatura.

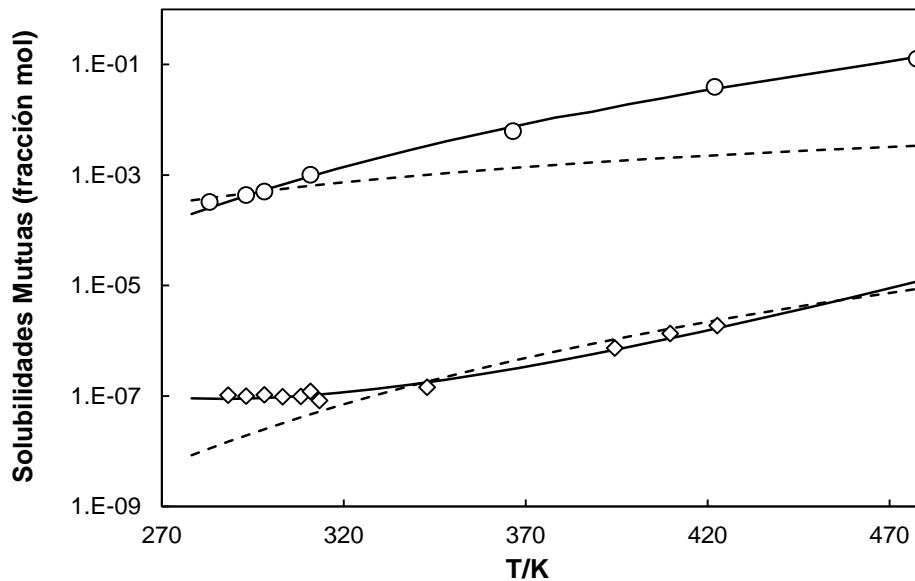


Figura 5 – Solubilidades mutuas Octano-Agua. Líneas continuas: CTS-MHP. Líneas punteadas: NRTL. Círculos: solubilidades experimentales de agua en octano. Rombos: solubilidades experimentales de octano en agua. Datos experimentales de [17].

Tabla 7. Parámetros Binarios para el modelo NRTL

Componente	α	$g_{12} / \text{kJ.mol}^{-1}$	$g_{21} / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta x_1 \%$	$\Delta x_2 \%$
Pentano	0.21	27.1	16.1	0.7	57.0
2-Metilbutano	0.34	27.0	18.5	28.5	32.5
Hexano	0.36	35.2	19.1	43.9	60.4
2,3-Dimetilbutano	0.33	33.3	19.1	37.6	37.6
Heptano	0.30	37.9	18.9	30.6	57.5
2-Metilhexano	0.20	31.3	16.1	22.7	0.03
Octano	0.19	38.8	16.9	47.8	53.5
2,2,4-Trimetilpentano	0.29	34.6	18.6	13.3	29.8
Decano	0.24	44.9	17.8	70.0	21.1
Ciclohexano	0.20	24.6	16.8	36.2	37.2
Etilciclohexano	0.20	24.6	16.8	36.2	37.2

Δx_2 : desviación absoluta promedio CTS – datos experimentales en concentración de alcano en la fase acuosa; Δx_1 : desviación absoluta promedio CTS – datos experimentales en concentración de agua en la fase orgánica.

3.3.1 Comparación de las desviaciones absolutas promedio de los modelos

En las tablas 8 y 9 se puede observar que el mejor modelo para correlacionar las solubilidades es el CTS-MHP, que proporciona desviaciones promedio menores, es decir, este modelo correlaciona mejor los datos de las solubilidades mutuas.

El modelo NRTL produce un error promedio del orden tres veces mayor que el MHP y que el MHP con τ fijo. Por lo tanto es el modelo con mayor desviación de los datos experimentales.

Entre los modelos MHP y MHP con τ fijo, la diferencia del promedio de las desviaciones es mínima. Ambos enfoques proporcionan buena predicción de las solubilidades de agua en los hidrocarburos.

Tabla 8. Desviaciones absolutas promedio agua en el hidrocarburo para cada modelo utilizado

Componente	$\Delta x_1\%$		
	MHP	MHP τ fijo	NRTL
Pentano	1.35	1.14	0.7
2-Metilbutano	3.39	3.63	28.5
Hexano	11.41	11.40	43.9
2,3-Dimetilbutano	14.55	14.56	37.6
Heptano	15.32	15.23	30.6
2-Metilhexano	8.36	8.29	22.7
Octano	10.40	10.20	47.9
2,2,4-Trimetilpentano	16.20	16.21	13.4
Decano	11.72	11.73	70.0
Ciclohexano	10.79	11.55	36.2
Etilciclohexano	10.73	11.48	36.2
Promedio	10.4	10.5	33.4

Δx_1 : desviación absoluta promedio modelo – datos experimentales en concentración del hidrocarburo en la fase acuosa.

La Tabla 9 muestra que igualmente el mejor modelo para la predicción de la solubilidad de alcano en la fase acuosa es el MHP que también produce una desviación promedio mucho menor que el modelado con NRTL. De igual manera el modelo NRTL sigue teniendo la mayor desviación promedio, es decir, no correlaciona bien la solubilidad de un hidrocarburo en la fase orgánica.

Tabla 9. Desviaciones absolutas promedio de los hidrocarburos en agua para cada modelo utilizado.

Componente	$\Delta x_2\%$		
	<i>MHP</i>	MHP τ fijo	NRTL
Pentano	11.7	11.7	57.0
2-Metilbutano	12.1	12.1	32.5
Hexano	11.4	11.4	60.5
2,3-Dimetilbutano	8.6	9.9	37.6
Heptano	14.0	14.6	57.5
2-Metilhexano	0.08	0.001	0.03
Octano	15.8	12.3	53.5
2,2,4-Trimetilpentano	4.2	4.1	29.8
Decano	12.2	7.7	21.1
Ciclohexano	12.0	22.4	37.2
Etilciclohexano	9.4	38.96	37.2
Promedio	10.1	13.2	38.5

Δx_2 : desviación absoluta promedio modelo – datos experimentales en concentración del hidrocarburo en la fase acuosa.

4 Conclusiones y Recomendaciones

La primera parte del trabajo muestra que la ecuación CTS con las reglas de combinación y mezclado de van der Waals convencionales solo pueden describir la solubilidad del agua en la fase hidrocarburo. Posteriormente al introducir la regla de mezclado MHP para la descripción de la solubilidad del hidrocarburo en agua, se obtuvo una mucha mejor aproximación de dicha solubilidad.

Se observó una relación clara entre los parámetros binarios ajustables entre todas las sustancias. Los valores típicos para cada parámetro son $k_{12}=0.3$, $\tau=86$ y $n=-0.5$. En ausencia de datos experimentales, estos valores pueden ser utilizados para estimar las solubilidades mutuas de forma razonable.

Con los parámetros aquí determinados, es posible utilizar la ecuación CTS para los cálculos de equilibrio de fases para sistemas binarios en el diseño de equipos de proceso químicos que involucren alcanos y agua.

Con pocos datos experimentales la ecuación CTS mostró una buena capacidad para modelar sistemas de alcanos en agua de una manera matemáticamente simple, con el empleo de una regla de mezclado especial –MHP.

También se compararon los modelos MHP y MHP con τ fijo con el modelo NRTL. Los resultados obtenidos mostraron que tanto el modelo MHP como el MHP τ fijo correlacionan de buena manera los datos experimentales. El modelo NRTL mostró una desviación absoluta promedio mucho mayor que los otros modelos mencionados.

Se sugiere ampliar el estudio a mezclas multicomponentes que presentan asociación empleando la CTS, ya que en la industria existen mezclas más complejas. Este trabajo se limitó a sistemas binarios. Así también se sugiere aplicarla a procesos donde exista transferencia térmica así como en el equilibrio líquido-vapor.

La ecuación CTS mostró una buena capacidad para modelar sistemas de agua-alcanos con una solución numérica sencilla, lo que la hace una buena opción para el modelado termodinámico de sustancias con interacciones específicas.

Referencias

- [1] Medeiros M, Téllez-Arredondo P, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, **47**, 5723-5733
- [2] Michel S, Hooper HH, Prausnitz JM, *Fluid Phase Equilib.* 1989, **45**, 173–189
- [3] Renon H, Prausnitz JM, *AIChE Journal* 1968, **14**, 135-144
- [4] Bahadori A, Vuthaluru HB, Tadé MO, Mokhatab S , *Chem. Eng. Technol.* 2008, **31**(12), 1743–1747
- [5] Engineering Suite Aspen HYSYS.
- [6] Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, Gomes de Azevedo E, *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de fases*. Tercera edición. Prentice Hall. España 2000.
- [7] Harry M. Freeman, *Standard Handbook of Hazardous Waste treatment and disposal*, McGraw-Hill, 1989, **6.114-6.117**
- [8] Smith, Van-Ness, Abbott “*Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*”. 7ª Ed. Mc Graw-Hill, 2007
- [9] Michael J. Morán, Howard N. Shapiro, *Fundamentos de termodinámica técnica*, Ed Reverté, Septiembre 2005, **11.1** 555-556
- [10] Soave G., *Chem. Eng. Sci.* 1972, **27**, 1197-1203
- [11] Peng DY, Robinson DB, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1976, **15**, 59
- [12] Reynoso-López R, Téllez-Arredondo P, Medeiros M., *Fluid Phase Equilib.* 2010 **297**, 98-106.
- [13] Economou IG, Tsonopoulos C, *Chem. Eng. Sci.* 1997, **52**, 511-525
- [14] Kabadi VN, Danner RP, *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.* 1985, **24**, 537-541.
- [15] Boublik, T, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 471-472

[16] Mansoori GA, Carnahan NF, Starling KE and Leland TW, *J. Chem. Phys.* 1971 **54**, 1523-1525.

[17] Maczynski A, Wisniewska-Gołowska B, Goral M, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2004, **33**, 549-577

Apéndice I – Diagramas de Solubilidades Mutuas

La siguiente convención se aplica para todos los diagramas:

Círculos: Datos experimentales de la solubilidad de agua en los alcanos

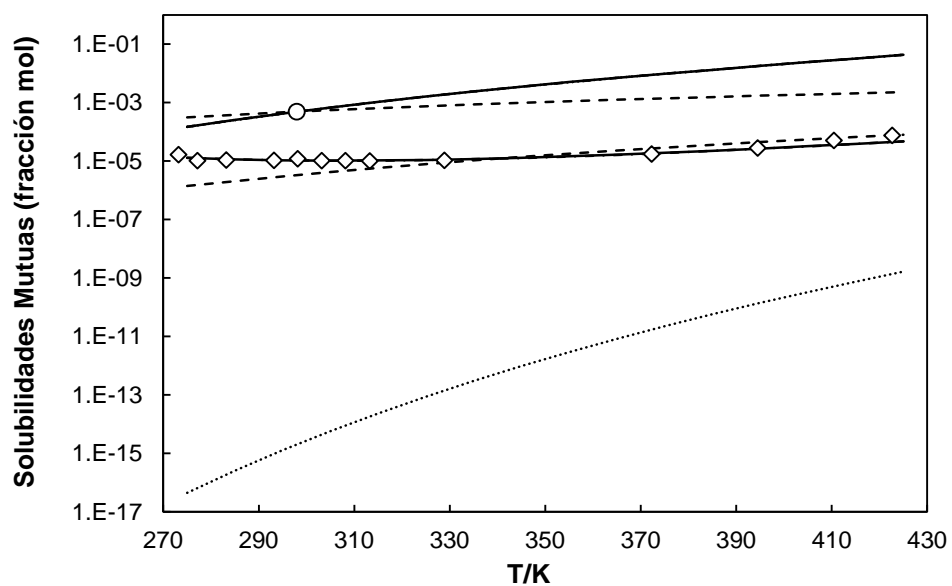
Rombos: Datos experimentales de la solubilidad de los alcanos en agua

Líneas: CTS-vdW

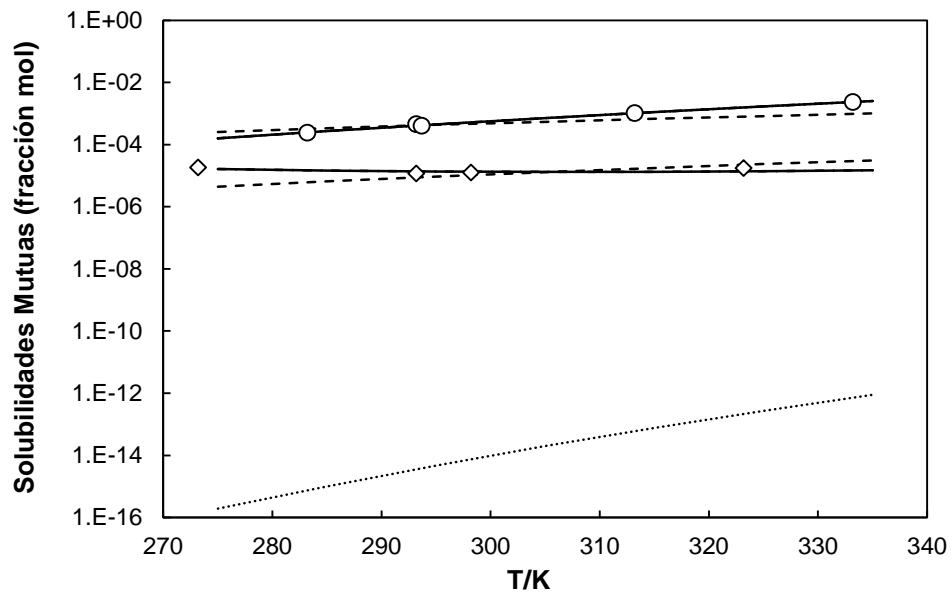
— CTS-MHP

- · - · - CTS-MHP con $\tau = 86$

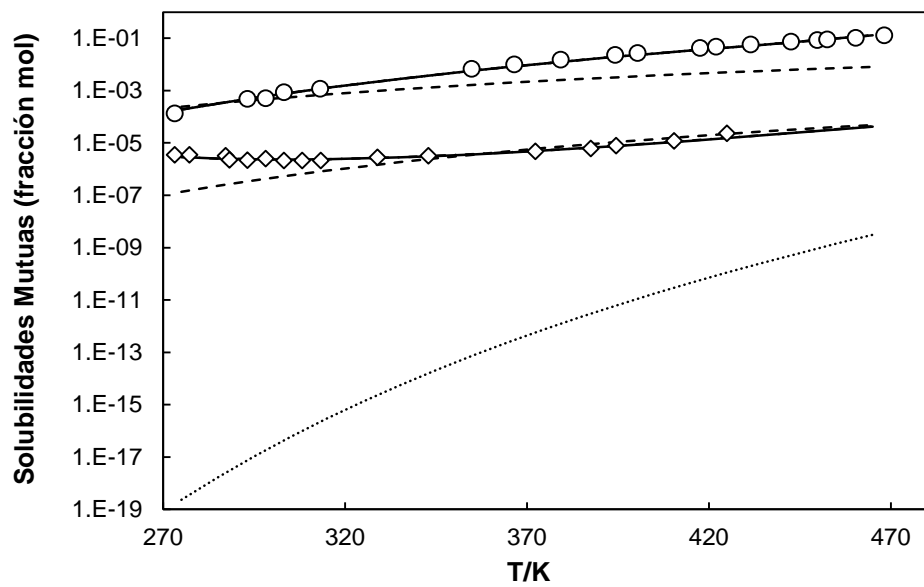
- - - - NRTL



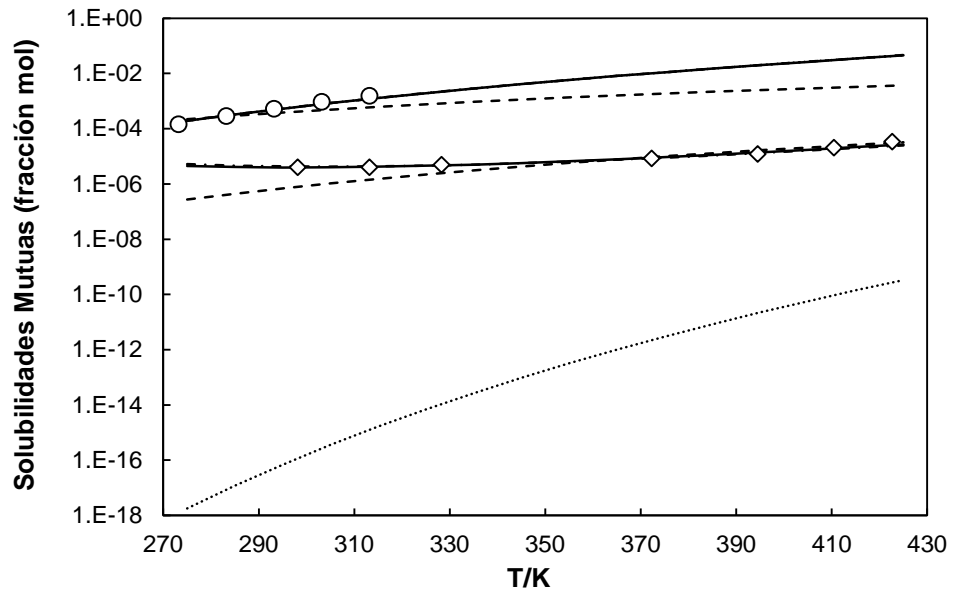
Pentano



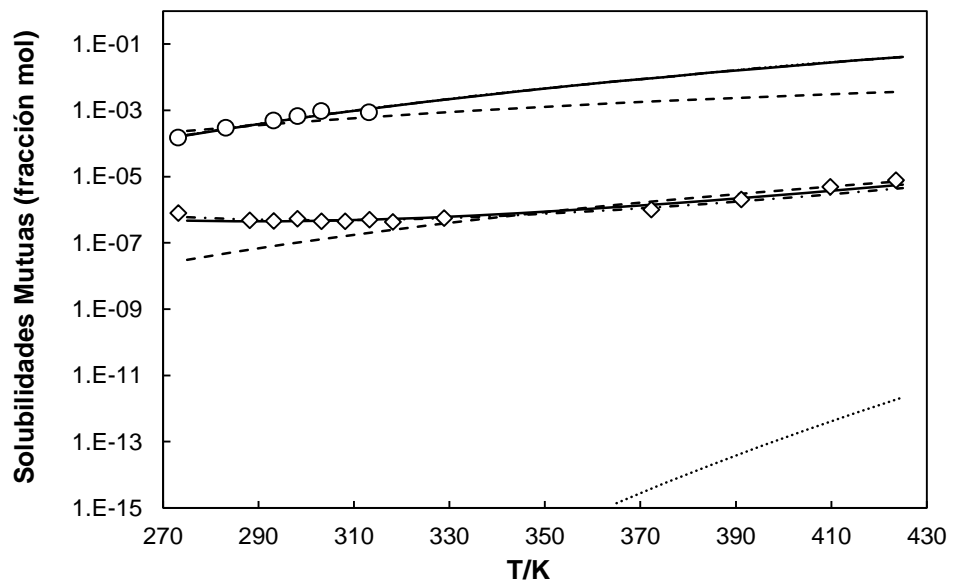
2-Metilbutano



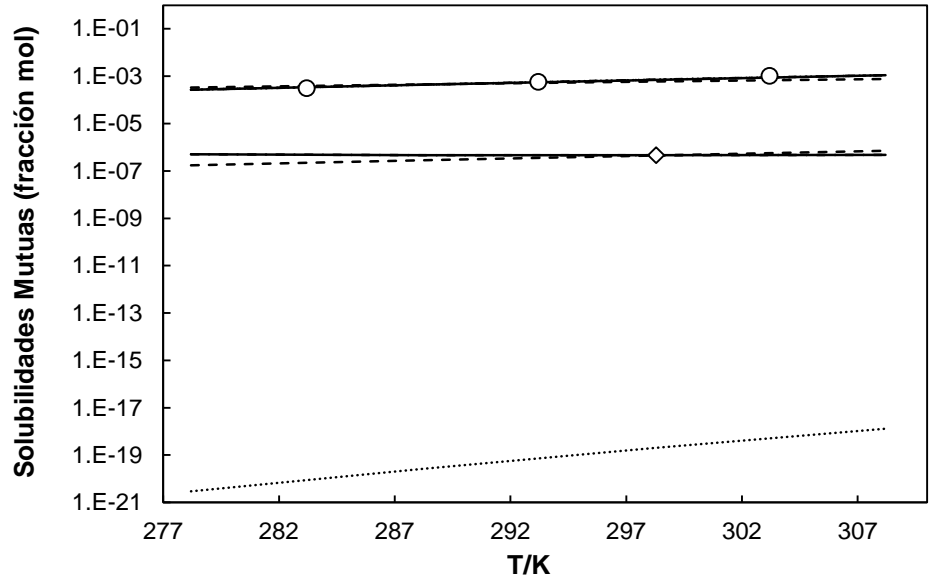
Hexano



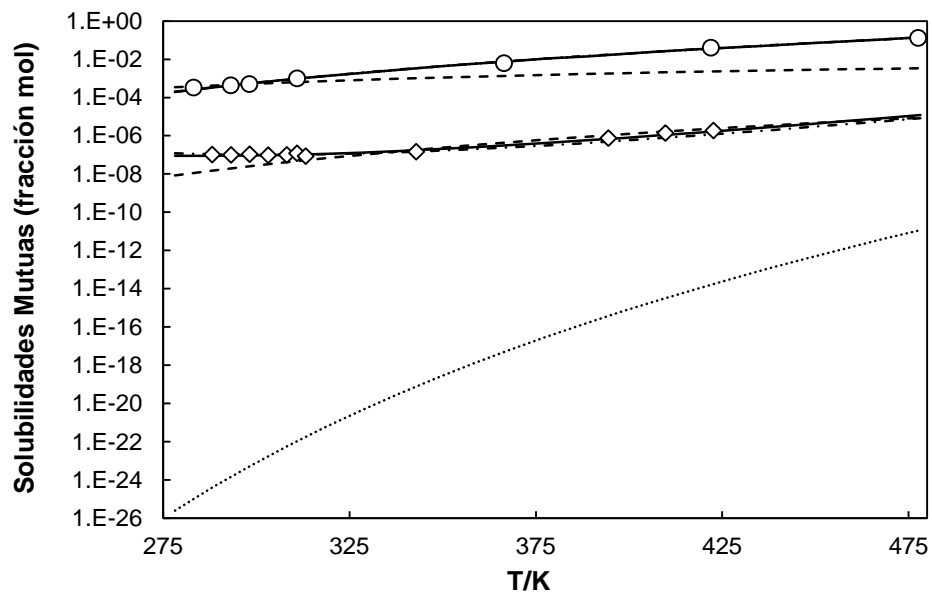
2,3-Dimetilbutano



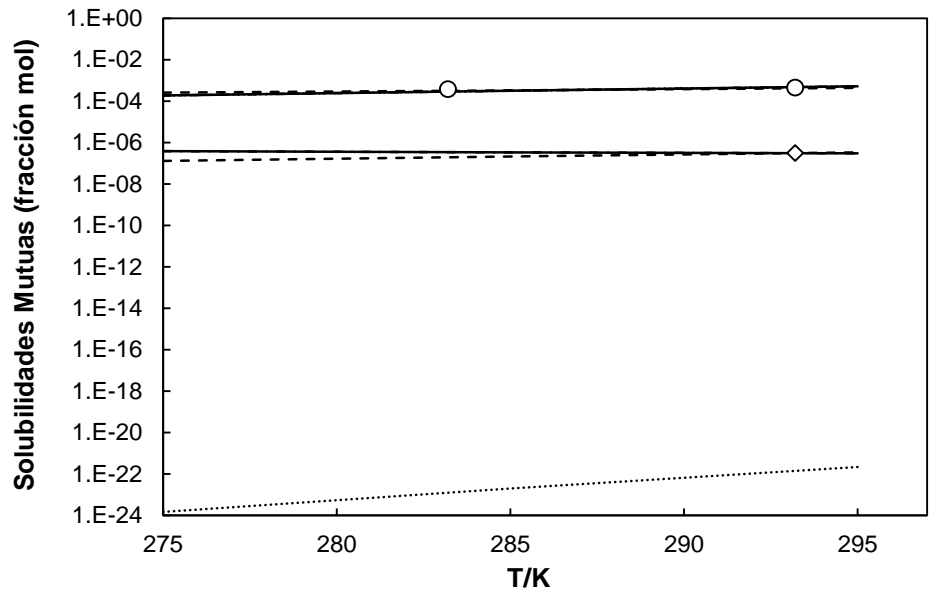
Heptano



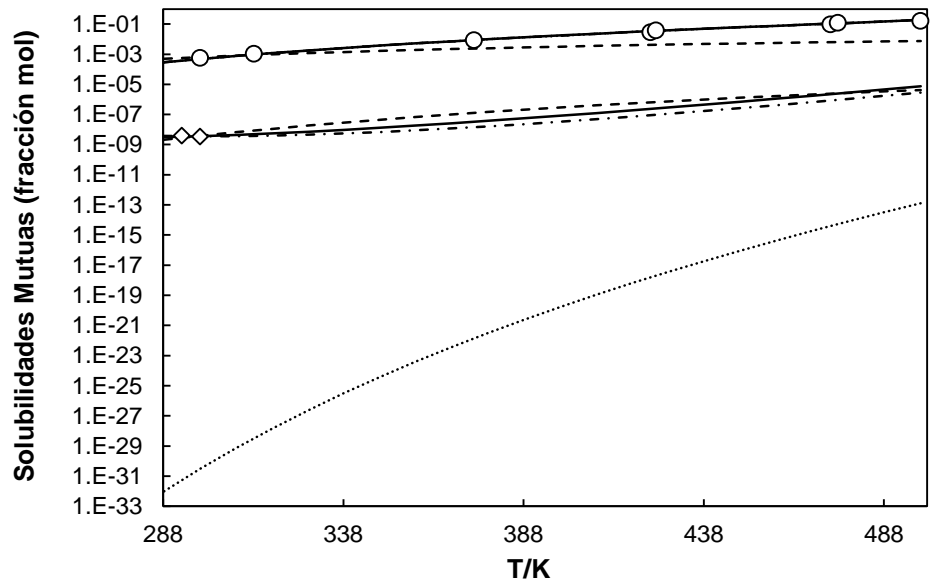
2-Metilhexano



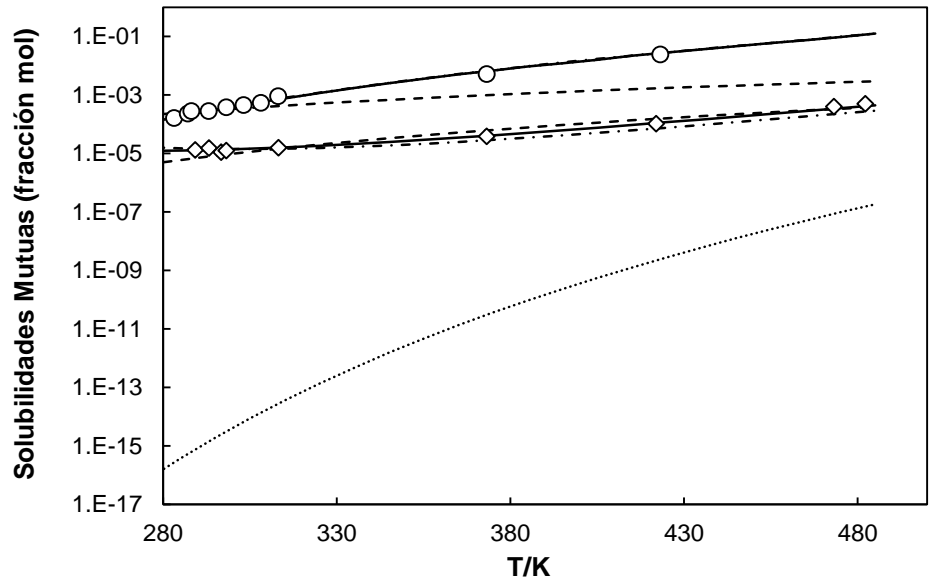
Octano



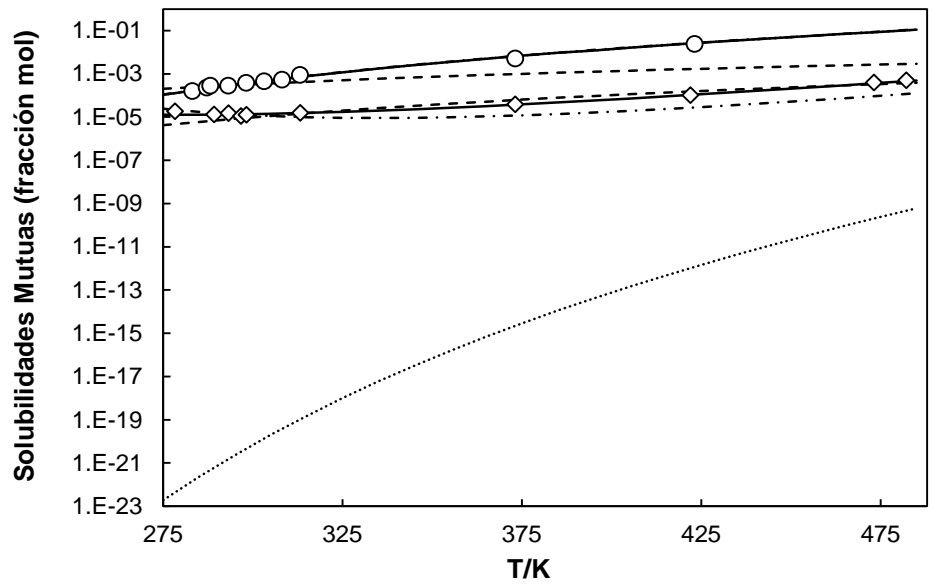
2,2,4-Trimetilpentano



Decano



Ciclohexano



Etilciclohexano

Apéndice II – Programa MathCad para cálculos con la Ecuación CTS

Hoja de cálculo para fugacidades en mezclas (Agua-Hexano)

0. Unidades y Constantes

$$\text{bar} \equiv 100000\text{Pa}$$

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

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

1. Parámetros del Agua

$$a_{01} \equiv 0.3027\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$$

$$c_{11} \equiv 0.5628$$

$$b_1 \equiv 14.70\cdot 10^{-6} \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$\varepsilon \equiv 2062\text{K}$$

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

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

$$a_1(T) \equiv a_{01} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$f_{11}(T) \equiv e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1$$

2. Parámetros del Hidrocarburo

Hexano

$$T_{c2} \equiv 507.6\text{K}$$

$$P_{c2} \equiv 30.25\text{bar}$$

$$\omega \equiv 0.299$$

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

$$b_2 \equiv 0.08664 \cdot R \cdot \frac{T_{c2}}{P_{c2}}$$

$$a_{02} \equiv 0.42748 \cdot R^2 \frac{T_{c2}^2}{P_{c2}}$$

$$c_{12} \equiv 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{02} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

3 Reglas de combinación y mezclado

$$\alpha \equiv 10$$

$$f(T, x_1, \tau, n) \equiv 1 + \tau \left(\frac{T}{1K} \right)^n \cdot (1 - x_1) \cdot \exp[-\alpha(1 - x_1)]$$

$$fp(T, x_1, \tau, n) \equiv \tau \left(\frac{T}{1K} \right)^n \cdot \exp[-\alpha(1 - x_1)] \cdot [1 - \alpha(1 - x_1)]$$

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

$$a(T, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv x_1^2 a_1(T) \cdot f(T, x_1, \tau, n) + (1 - x_1)^2 a_2(T) + 2 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot a_{12}(T, k_{12})$$

$$b(x_1) \equiv x_1 \cdot b_1 + (1 - x_1) \cdot b_2$$

$$ap_1(T, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv x_1 \cdot a_1(T) \cdot [2 \cdot f(T, x_1, \tau, n) - x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot fp(T, x_1, \tau, n)] + 2(1 - x_1) \cdot a_{12}(T, k_{12})$$

$$ap_2(T, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv 2 \cdot [(1 - x_1) \cdot a_2(T) + x_1 \cdot a_{12}(T, k_{12})] + x_1^3 \cdot a_1(T) \cdot fp(T, x_1, \tau, n)$$

$$bp_1 \equiv b_1$$

$$bp_2 \equiv b_2$$

Parámetros A, B, C y sus derivadas

$$A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{p \cdot a(T, x_1, \tau, n, k_{12})}{R^2 \cdot T^2}$$

$$B(T, p, x_1) \equiv \frac{p \cdot b(x_1)}{R \cdot T}$$

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

$$Ap_1(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{p \cdot ap_1(T, x_1, \tau, n, k_{12})}{R^2 \cdot T^2}$$

$$Ap_2(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{p \cdot ap_2(T, x_1, \tau, n, k_{12})}{R^2 \cdot T^2}$$

$$Bp_1(T, p) \equiv \frac{p \cdot bp_1}{R \cdot T}$$

$$Bp_2(T, p) \equiv \frac{p \cdot bp_2}{R \cdot T}$$

4. Cálculo de Compresibilidades @ T, p y composición

$$z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \begin{bmatrix} -x_1 \cdot B(T, p, x_1) \cdot C(T, p) \cdot (A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) + x_1 \cdot B(T, p, x_1)) \\ A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \cdot (-B(T, p, x_1) + x_1 \cdot C(T, p)) - x_1 \cdot B(T, p, x_1) \cdot C(T, p) \cdot (B(T, p, x_1) + 1) \\ x_1 \cdot C(T, p) \cdot (x_1 - 1) + A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) - B(T, p, x_1) \cdot (B(T, p, x_1) + 1) \\ x_1 \cdot C(T, p) - 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$z_L(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}))_1$$

$$z_L(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}))))_1 = 0, \text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})))_1, \text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})))_1$$

$$z_V(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}))))_3 = 0, \text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})))_3, \text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})))_1$$

$$z_V(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \text{polyroots}(z(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})))_3$$

5. Cálculo de Coeficientes de Fugacidad

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \begin{cases} AA \leftarrow A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BB \leftarrow B(T, p, x_1) \\ CC \leftarrow C(T, p) \\ AP1 \leftarrow Ap_1(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BP1 \leftarrow Bp_1(T, p) \\ z \leftarrow z_L(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ \exp\left[\frac{BP1}{z-BB} + \ln\left(\frac{z}{z-BB}\right) + \frac{AA}{BB} \cdot \left(\frac{AP1}{AA} - \frac{BP1}{BB}\right) \cdot \ln\left(\frac{z}{z+BB}\right) - \frac{AA \cdot BP1}{BB \cdot (z+BB)} + \ln\left(\frac{z}{z+x_1 \cdot CC}\right) - \frac{x_1 \cdot CC}{z+x_1 \cdot CC} - \ln(z)\right] \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \begin{cases} AA \leftarrow A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BB \leftarrow B(T, p, x_1) \\ CC \leftarrow C(T, p) \\ AP1 \leftarrow Ap_1(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BP1 \leftarrow Bp_1(T, p) \\ z \leftarrow z_V(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ \exp\left[\frac{BP1}{z-BB} + \ln\left(\frac{z}{z-BB}\right) + \frac{AA}{BB} \cdot \left(\frac{AP1}{AA} - \frac{BP1}{BB}\right) \cdot \ln\left(\frac{z}{z+BB}\right) - \frac{AA \cdot BP1}{BB \cdot (z+BB)} + \ln\left(\frac{z}{z+x_1 \cdot CC}\right) - \frac{x_1 \cdot CC}{z+x_1 \cdot CC} - \ln(z)\right] \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \begin{cases} AA \leftarrow A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BB \leftarrow B(T, p, x_1) \\ AP2 \leftarrow Ap_2(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BP2 \leftarrow Bp_2(T, p) \\ z \leftarrow z_L(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ \exp\left[\frac{BP2}{z-BB} + \ln\left(\frac{z}{z-BB}\right) + \frac{AA}{BB} \cdot \left(\frac{AP2}{AA} - \frac{BP2}{BB}\right) \cdot \ln\left(\frac{z}{z+BB}\right) - \frac{AA \cdot BP2}{BB \cdot (z+BB)} - \ln(z)\right] \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \begin{cases} AA \leftarrow A(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BB \leftarrow B(T, p, x_1) \\ AP2 \leftarrow Ap_2(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ BP2 \leftarrow Bp_2(T, p) \\ z \leftarrow z_V(T, p, x_1, \tau, n, k_{12}) \\ \exp\left[\frac{BP2}{z-BB} + \ln\left(\frac{z}{z-BB}\right) + \frac{AA}{BB} \cdot \left(\frac{AP2}{AA} - \frac{BP2}{BB}\right) \cdot \ln\left(\frac{z}{z+BB}\right) - \frac{AA \cdot BP2}{BB \cdot (z+BB)} - \ln(z)\right] \end{cases}$$

6. Cálculo de Presiones de Saturación

$$K_1(T, p, x_1, y_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})}{\Phi_{1V}(T, p, y_1, \tau, n, k_{12})}$$

$$K_2(T, p, x_1, y_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})}{\Phi_{2V}(T, p, y_1, \tau, n, k_{12})}$$

$$FPs_1(T, p) \equiv K_1(T, p, 1, 1, 0, 0, 0) - 1$$

$$FPs_2(T, p) \equiv K_2(T, p, 0, 0, 0, 0) - 1$$

$$p0 \equiv 0.1 \text{ bar}$$

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(FPs_1(T, p0), p0)$$

$$p_{s2}(T) \equiv \text{root}(FPs_2(T, p0), p0)$$

$$p_{s1}(373.15\text{K}) = 1.012 \cdot \text{bar}$$

$$p_{s2}(373.15\text{K}) = 2.475 \cdot \text{bar}$$

7. Cálculo de Equilibrio Líquido-Líquido

$$K_{1LL}(T, p, x_1, y_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})}{\Phi_{1L}(T, p, y_1, \tau, n, k_{12})}$$

$$K_{2LL}(T, p, x_1, y_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})}{\Phi_{2L}(T, p, y_1, \tau, n, k_{12})}$$

$$K_{1LV}(T, p, x_1, y_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})}{\Phi_{1V}(T, p, y_1, \tau, n, k_{12})}$$

$$K_{2LV}(T, p, x_1, y_1, \tau, n, k_{12}) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, \tau, n, k_{12})}{\Phi_{2V}(T, p, y_1, \tau, n, k_{12})}$$

Given

$$(1 - \exp(\ln x_2)) \cdot K_{1LL}[T, p, (1 - \exp(\ln x_2)), y_1, \tau, n, k_{12}] + \exp(\ln x_2) \cdot K_{2LL}[T, p, (1 - \exp(\ln x_2)), y_1, \tau, n, k_{12}] = 1$$

$$(1 - \exp(\ln x_2)) \cdot K_{1LL}[T, p, (1 - \exp(\ln x_2)), y_1, \tau, n, k_{12}] = y_1$$

$$\text{ff}(T, p, \ln x_2, y_1, \tau, n, k_{12}) := \text{Find}(\ln x_2, y_1)$$

$$xp_2(T, p, \ln x_2, y_1, \tau, n, k_{12}) := \exp(\text{ff}(T, p, \ln x_2, y_1, \tau, n, k_{12}))$$

$$yp_1(T, p, \ln x_2, y_1, \tau, n, k_{12}) := \text{ff}(T, p, \ln x_2, y_1, \tau, n, k_{12})$$

8. Datos Experimentales

Solubilidad del Hidrocarburo en Agua

Te2 :=	K	xe2 :=	273.2	3.44E-06
			277.2	3.42E-06
			287.2	3.17E-06
			288.2	2.24E-06
			293.2	2.15E-06
			298.2	2.50E-06
			303.2	2.09E-06
			308.2	2.11E-06
			313.3	2.11E-06
			328.9	2.76E-06
			342.9	3.18E-06
			372.3	4.68E-06
			387.6	6.10E-06
			394.5	7.86E-06
			410.5	1.19E-05
			425	2.32E-05

Solubilidad del Agua en el Hidrocarburo

Te1 :=	K	ye1 :=	273.2	1.34E-04
			293.2	4.83E-04
			298.2	5.10E-04
			303.2	8.56E-04
			313.2	1.17E-03
			354.8	6.70E-03
			366.5	1.00E-02
			379.3	1.51E-02
			394.3	2.30E-02
			400.4	2.72E-02
			417.6	4.21E-02
			422	4.74E-02
			431.5	5.75E-02
			442.6	7.30E-02
			449.8	8.44E-02
			452.6	9.02E-02
			460.4	1.03E-01
			468.2	1.29E-01

9. Funciones error y Determinación de Parámetros Binarios - Regla vdW

$\tau := 0$

$n := 0$

$$\text{err1}(k) := \frac{1}{\text{rows}(\text{Te1})} \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te1})-1} \left(\frac{y_{e1_i} - y_{p1}(\text{Te1}_i, 1.5 \cdot p_{s2}(\text{Te1}_i), -12, 0.01, \tau, n, k)}{y_{e1_i}} \right)^2 \right]$$

$\text{err}(k) := \text{err1}(k)$

Estimados Iniciales y errores cuadráticos

$k_{12} := 0.28184$

$kk := k_{12}$

$\text{err}(kk) = 0.019$

Minimización de errores

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

$\text{err}(kk) = 0.019$

Parámetro óptimo

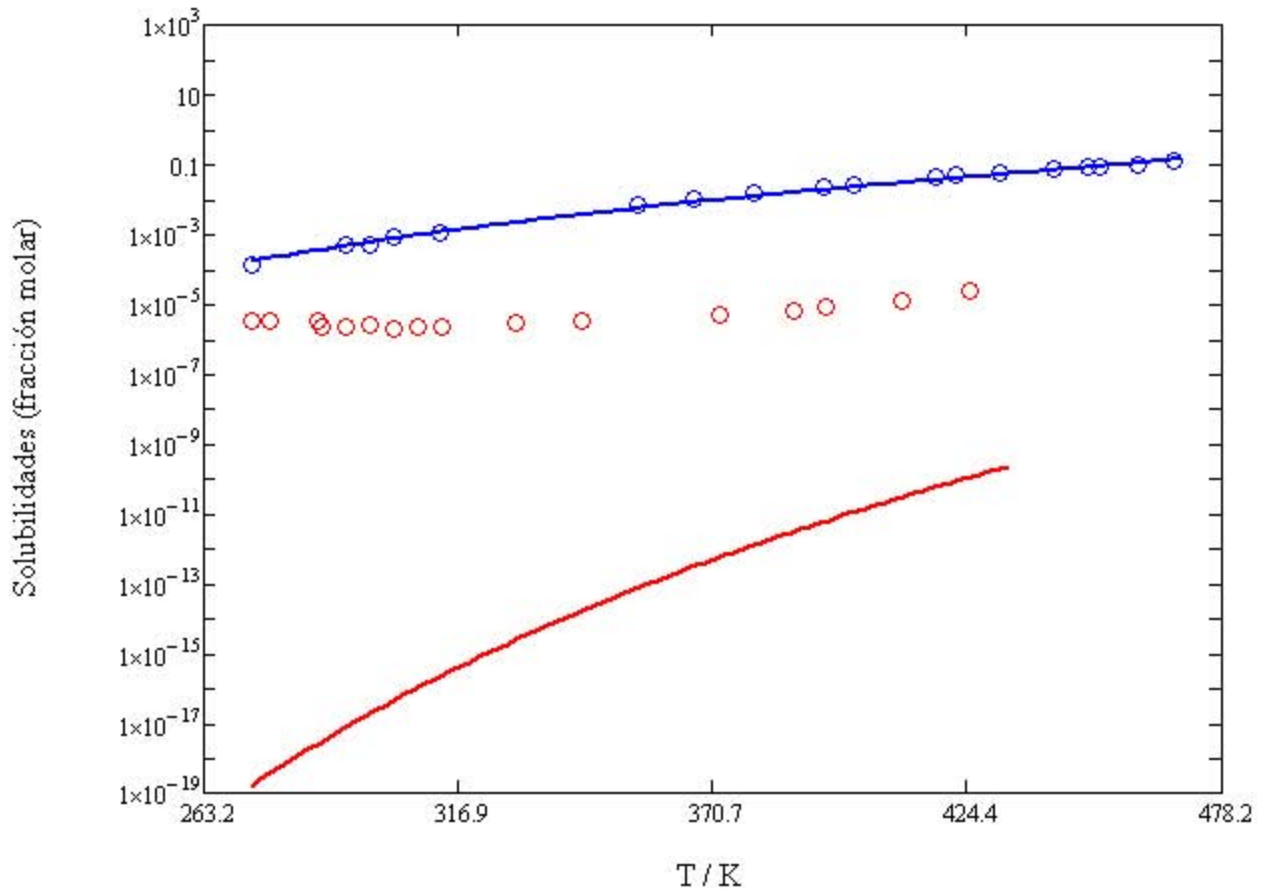
$kk = 0.28206$

$k_{12} := kk$

9.1 Comparación del Modelo con los datos Experimentales

$\text{TT1} := \text{Te1}_0, \text{Te1}_0 + 2K \dots \text{Te1}_{\text{rows}(\text{Te1})-1} + 5K$

$\text{TT2} := \text{Te2}_0, \text{Te2}_0 + 2K \dots \text{Te2}_{\text{rows}(\text{Te2})-1} + 10K$



- Agua en HC exp.
- Agua en HC calc.
- HC en Agua exp.
- HC en Agua calc.
- - Agua en HC NRTL
- - HC en Agua NRTL

$$T_{\min} := \max(\min(T_{e1_0}, T_{e2_0}) - 5K, 275K)$$

$$TT := T_{\min}, T_{\min} + 10K .. \max(T_{e1_{\text{rows}(Te1)-1}}, T_{e2_{\text{rows}(Te2)-1}}) + 5K$$

TT =	$x_{p2}(TT, 1.5 \cdot p_{s2}(TT), -10, 0.01, \tau, n, k_{12})$	$y_{p1}(TT, 1.5 \cdot p_{s2}(TT), -10, 0.01, \tau, n, k_{12})$
275 K	$2.289 \cdot 10^{-19}$	$1.888 \cdot 10^{-4}$
285	$1.66 \cdot 10^{-18}$	$3.191 \cdot 10^{-4}$
295	$1.048 \cdot 10^{-17}$	$5.21 \cdot 10^{-4}$
305	$5.848 \cdot 10^{-17}$	$8.25 \cdot 10^{-4}$
315	$2.922 \cdot 10^{-16}$	$1.271 \cdot 10^{-3}$
325	$1.322 \cdot 10^{-15}$	$1.909 \cdot 10^{-3}$
335	$5.471 \cdot 10^{-15}$	$2.804 \cdot 10^{-3}$
345	$2.089 \cdot 10^{-14}$	$4.037 \cdot 10^{-3}$
355	$7.414 \cdot 10^{-14}$	$5.706 \cdot 10^{-3}$
365	$2.464 \cdot 10^{-13}$	$7.934 \cdot 10^{-3}$
375	$7.712 \cdot 10^{-13}$	0.011
385	$2.286 \cdot 10^{-12}$	0.015
395	$6.449 \cdot 10^{-12}$	0.02
405	$1.738 \cdot 10^{-11}$	0.026
415	$4.493 \cdot 10^{-11}$	0.034
...

9.2 Desviaciones Absolutas Promedio

Agua en Hidrocarburo:

$$AAD1 := \frac{100}{\text{rows}(Te1)} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te1)-1} \frac{|y_{e1_i} - y_{p1}(Te1_i, 1.5 \cdot p_{s2}(Te1_i), -12, 0.01, \tau, n, k_{12})|}{y_{e1_i}} \right)$$

$$AAD1 = 11.413$$

Hidrocarburo en Agua:

$$AAD2 := \frac{100}{\text{rows}(Te2)} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te2)-1} \frac{|x_{e2_i} - x_{p2}(Te2_i, 1.5 \cdot p_{s2}(Te2_i), -12, 0.01, \tau, n, k_{12})|}{x_{e2_i}} \right)$$

$$AAD2 = 100$$

10. Funciones error y Determinación de Parámetros Binarios - Regla MHP

$$err1(k) := \frac{1}{\text{rows}(Te1)} \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te1)-1} \left(\frac{y_{e1_i} - y_{p1}(Te1_i, 1.5 \cdot p_{s2}(Te1_i), -12, 0.01, k_0, k_1, k_2)}{y_{e1_i}} \right)^2 \right]$$

$$err2(k) := \frac{1}{\text{rows}(Te2)} \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te2)-1} \left(\frac{x_{e2_i} - x_{p2}(Te2_i, 1.5 \cdot p_{s2}(Te2_i), -12, 0.01, k_0, k_1, k_2)}{x_{e2_i}} \right)^2 \right]$$

$$err(k) := err2(k) + err1(k)$$

Estimados Iniciales y errores cuadráticos

$$\underline{kk} := \begin{pmatrix} 87.6 \\ -0.559 \\ k_{12} \end{pmatrix}$$

$$\text{err}(\underline{kk}) = 0.038$$

Minimización de errores

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

$$\text{err}(\underline{kk}) = 0.037$$

Parámetros óptimos

$$\underline{kk} = \begin{pmatrix} 87.59113 \\ -0.55918 \\ 0.28207 \end{pmatrix}$$

$$\tau := \underline{kk}_0$$

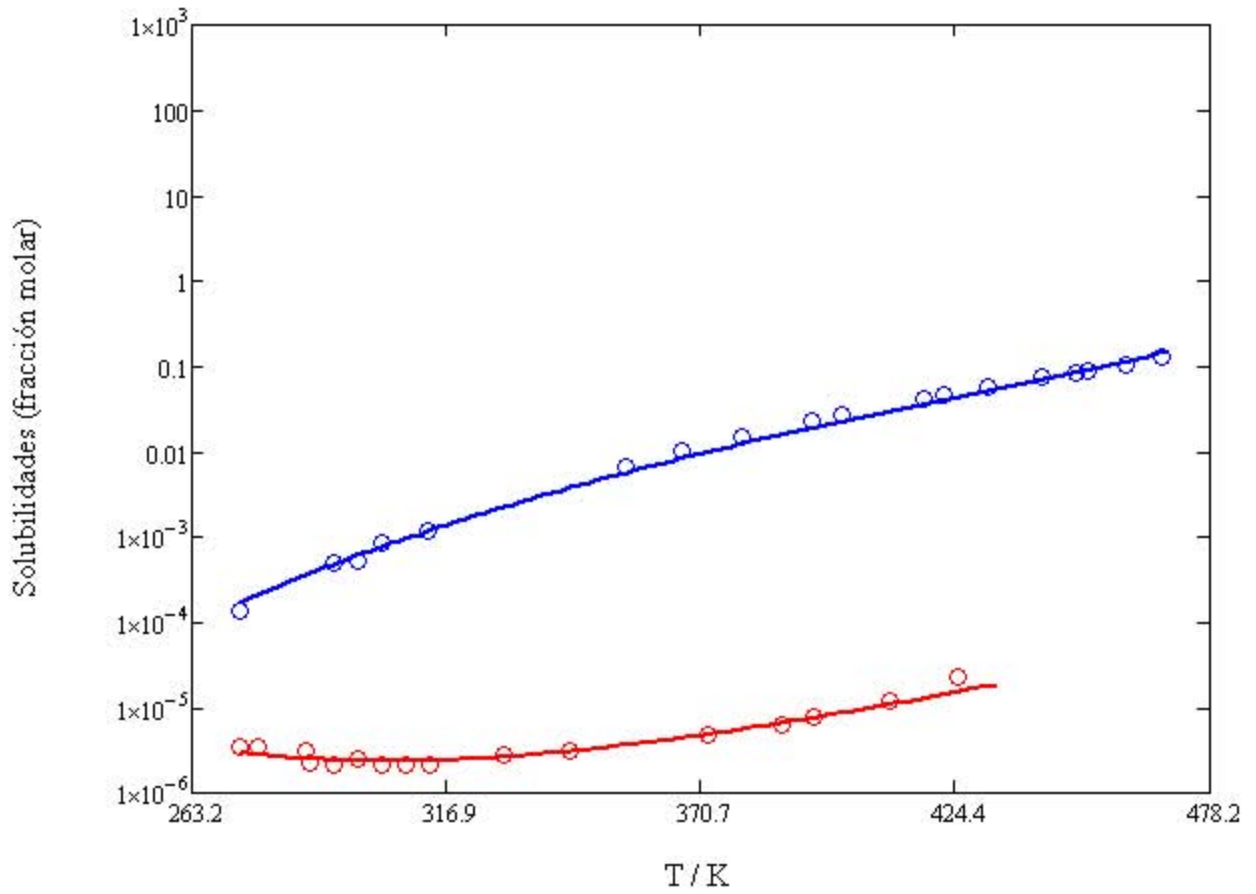
$$n := \underline{kk}_1$$

$$k_{12} := \underline{kk}_2$$

10.1 Comparación del Modelo con los datos Experimentales

$$TT1 := Te1_0, Te1_0 + 2K \dots Te1_{\text{rows}(Te1)-1} + 5K$$

$$TT2 := Te2_0, Te2_0 + 2K \dots Te2_{\text{rows}(Te2)-1} + 10K$$



- ○ Agua en HC exp.
- Agua en HC calc.
- ○ HC en Agua exp.
- HC en Agua calc.
- - Agua en HC NRTL
- - HC en Agua NRTL

$$T_{min} := \max(\min(Te1_0, Te2_0) - 5K, 275K)$$

$$TT := T_{min}, T_{min} + 10K .. \max(Te1_{rows(Te1)-1}, Te2_{rows(Te2)-1}) + 5K$$

TT =	$x_{p2}(TT, 1.5 \cdot p_{s2}(TT), -10, 0.01, \tau, n, k_{12})$	$y_{p1}(TT, 1.5 \cdot p_{s2}(TT), -10, 0.01, \tau, n, k_{12})$
275 K	$2.901 \cdot 10^{-6}$	$1.888 \cdot 10^{-4}$
285	$2.556 \cdot 10^{-6}$	$3.191 \cdot 10^{-4}$
295	$2.39 \cdot 10^{-6}$	$5.21 \cdot 10^{-4}$
305	$2.349 \cdot 10^{-6}$	$8.249 \cdot 10^{-4}$
315	$2.41 \cdot 10^{-6}$	$1.271 \cdot 10^{-3}$
325	$2.563 \cdot 10^{-6}$	$1.909 \cdot 10^{-3}$
335	$2.812 \cdot 10^{-6}$	$2.804 \cdot 10^{-3}$
345	$3.168 \cdot 10^{-6}$	$4.037 \cdot 10^{-3}$
355	$3.654 \cdot 10^{-6}$	$5.706 \cdot 10^{-3}$
365	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$7.933 \cdot 10^{-3}$
375	$5.15 \cdot 10^{-6}$	0.011
385	$6.262 \cdot 10^{-6}$	0.015
395	$7.717 \cdot 10^{-6}$	0.02
405	$9.62 \cdot 10^{-6}$	0.026
415	$1.211 \cdot 10^{-5}$	0.034
...

10.2 Desviaciones Absolutas Promedio

Agua en Hidrocarburo:

$$\text{AAD1} := \frac{100}{\text{rows}(\text{Te1})} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te1})-1} \frac{|y_{e1_i} - y_{p1}(\text{Te1}_i, 1.5 \cdot p_{s2}(\text{Te1}_i), -12, 0.01, \tau, n, k_{12})|}{y_{e1_i}} \right)$$

$$\text{AAD1} = 11.414$$

Hidrocarburo en Agua:

$$\text{AAD2} := \frac{100}{\text{rows}(\text{Te2})} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te2})-1} \frac{|x_{e2_i} - x_{p2}(\text{Te2}_i, 1.5 \cdot p_{s2}(\text{Te2}_i), -12, 0.01, \tau, n, k_{12})|}{x_{e2_i}} \right)$$

$$\text{AAD2} = 11.436$$

11. Funciones error y Determinación de Parámetros Binarios - Regla MHP con tau fijo = 86

$$\tau := 86$$

$$\text{err1}(k) := \frac{1}{\text{rows}(\text{Te1})} \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te1})-1} \left(\frac{y_{e1_i} - y_{p1}(\text{Te1}_i, 1.5 \cdot p_{s2}(\text{Te1}_i), -12, 0.01, \tau, k_0, k_1)}{y_{e1_i}} \right)^2 \right]$$

$$\text{err2}(k) := \frac{1}{\text{rows}(\text{Te2})} \left[\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Te2})-1} \left(\frac{x_{e2_i} - x_{p2}(\text{Te2}_i, 1.5 \cdot p_{s2}(\text{Te2}_i), -12, 0.01, \tau, k_0, k_1)}{x_{e2_i}} \right)^2 \right]$$

$$\text{err}(k) := \text{err2}(k) + \text{err1}(k)$$

Estimados Iniciales y errores cuadráticos

$$kk := \begin{pmatrix} n \\ k_{12} \end{pmatrix}$$

$err(kk) = 0.145$

Minimización de errores

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

$err(kk) = 0.038$

Parámetros óptimos

$$kk = \begin{pmatrix} -0.556 \\ 0.282 \end{pmatrix}$$

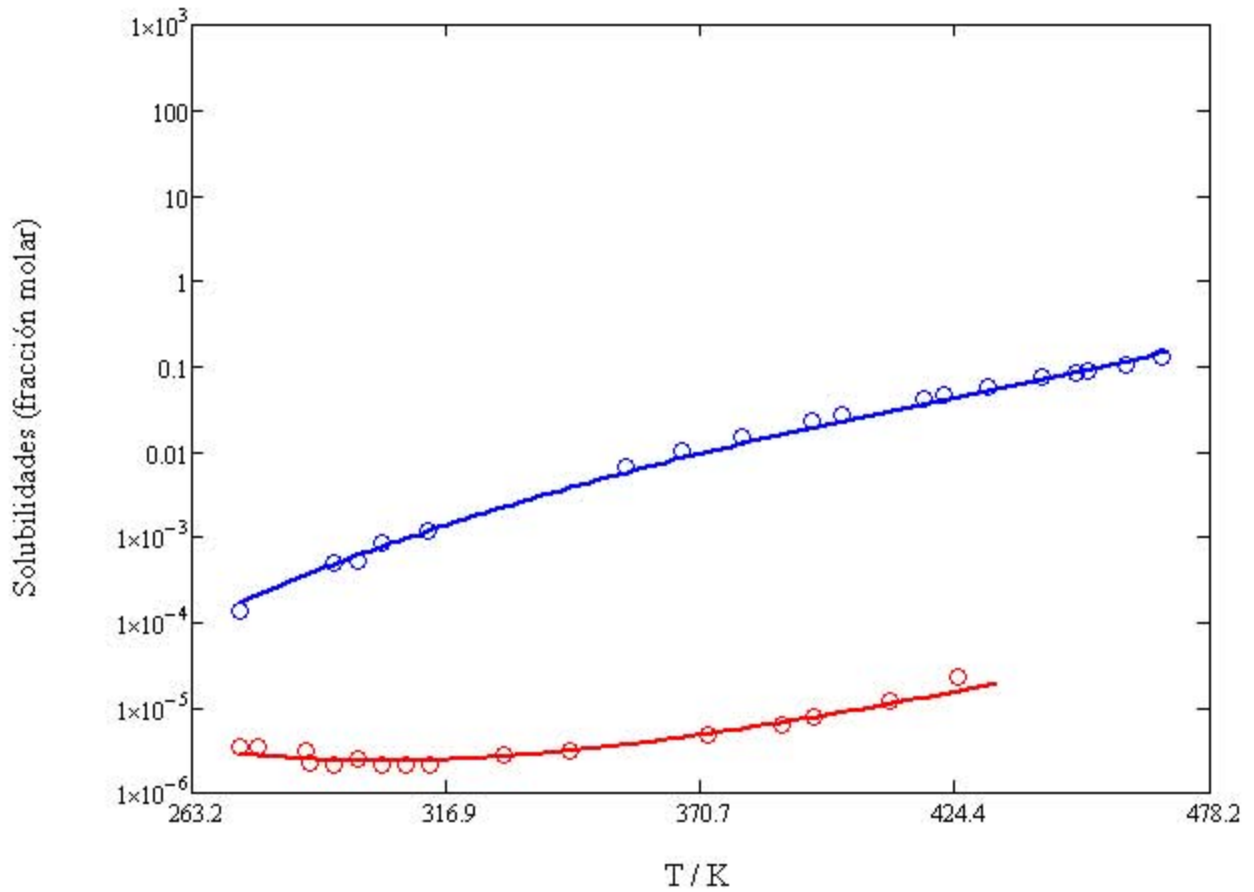
$n := kk_0$

$k_{12} := kk_1$

11.1 Comparación del Modelo con los datos Experimentales

$$TT1 := Te1_0, Te1_0 + 2K.. Te1_{rows(Te1)-1} + 5K$$

$$TT2 := Te2_0, Te2_0 + 2K.. Te2_{rows(Te2)-1} + 10K$$



- ○ Agua en HC exp.
- Agua en HC calc.
- ○ HC en Agua exp.
- HC en Agua calc.
- - Agua en HC NRTL
- - HC en Agua NRTL

$$T_{min} := \max(\min(Te1_0, Te2_0) - 5K, 275K)$$

$$TT := T_{min}, T_{min} + 10K .. \max(Te1_{rows(Te1)-1}, Te2_{rows(Te2)-1}) + 5K$$

TT =	$x_{p2}(TT, 1.5 \cdot p_{s2}(TT), -10, 0.01, \tau, n, k_{12})$	$y_{p1}(TT, 1.5 \cdot p_{s2}(TT), -10, 0.01, \tau, n, k_{12})$
275 K	$2.87 \cdot 10^{-6}$	$1.891 \cdot 10^{-4}$
285	$2.539 \cdot 10^{-6}$	$3.195 \cdot 10^{-4}$
295	$2.382 \cdot 10^{-6}$	$5.216 \cdot 10^{-4}$
305	$2.348 \cdot 10^{-6}$	$8.259 \cdot 10^{-4}$
315	$2.414 \cdot 10^{-6}$	$1.272 \cdot 10^{-3}$
325	$2.573 \cdot 10^{-6}$	$1.911 \cdot 10^{-3}$
335	$2.828 \cdot 10^{-6}$	$2.807 \cdot 10^{-3}$
345	$3.191 \cdot 10^{-6}$	$4.041 \cdot 10^{-3}$
355	$3.685 \cdot 10^{-6}$	$5.711 \cdot 10^{-3}$
365	$4.341 \cdot 10^{-6}$	$7.94 \cdot 10^{-3}$
375	$5.203 \cdot 10^{-6}$	0.011
385	$6.332 \cdot 10^{-6}$	0.015
395	$7.807 \cdot 10^{-6}$	0.02
405	$9.736 \cdot 10^{-6}$	0.026
415	$1.226 \cdot 10^{-5}$	0.034
...

11.2 Desviaciones Absolutas Promedio

Agua en Hidrocarburo:

$$AAD1 := \frac{100}{\text{rows}(Te1)} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te1)-1} \frac{|y_{e1_i} - y_{p1}(Te1_i, 1.5 \cdot p_{s2}(Te1_i), -12, 0.01, \tau, n, k_{12})|}{y_{e1_i}} \right)$$

$$AAD1 = 11.401$$

Hidrocarburo en Agua:

$$AAD2 := \frac{100}{\text{rows}(Te2)} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te2)-1} \frac{|x_{e2_i} - x_{p2}(Te2_i, 1.5 \cdot p_{s2}(Te2_i), -12, 0.01, \tau, n, k_{12})|}{x_{e2_i}} \right)$$

$$AAD2 = 11.411$$

Apéndice III – Programa MathCad para cálculos con la Ecuación NRTL

Hoja de cálculo para fugacidades en mezclas (Agua-octano)

0. Unidades y Constantes

$$\text{bar} \equiv 100000\text{Pa}$$

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

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

1. Cálculo de Coeficientes de Actividad NRTL

$$\tau_{12}(T, \xi_{12}) \equiv \frac{\xi_{12}}{R \cdot T}$$

$$\tau_{21}(T, \xi_{21}) \equiv \frac{\xi_{21}}{R \cdot T}$$

$$G_{12}(T, \alpha, \xi_{12}) \equiv \exp(-\alpha \cdot \tau_{12}(T, \xi_{12}))$$

$$G_{21}(T, \alpha, \xi_{21}) \equiv \exp(-\alpha \cdot \tau_{21}(T, \xi_{21}))$$

$$\gamma_1(T, x_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) \equiv \exp \left[(1-x_1)^2 \left[\tau_{21}(T, \xi_{21}) \cdot \left[\frac{G_{21}(T, \alpha, \xi_{21})}{x_1 + (1-x_1) \cdot G_{21}(T, \alpha, \xi_{21})} \right]^2 + \tau_{12}(T, \xi_{12}) \cdot \frac{G_{12}(T, \alpha, \xi_{12})}{[(1-x_1) + x_1 \cdot G_{12}(T, \alpha, \xi_{12})]^2} \right] \right]$$

$$\gamma_2(T, x_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) \equiv \exp \left[x_1^2 \left[\tau_{12}(T, \xi_{12}) \cdot \left[\frac{G_{12}(T, \alpha, \xi_{12})}{(1-x_1) + x_1 \cdot G_{12}(T, \alpha, \xi_{12})} \right]^2 + \tau_{21}(T, \xi_{21}) \cdot \frac{G_{21}(T, \alpha, \xi_{21})}{[x_1 + (1-x_1) \cdot G_{21}(T, \alpha, \xi_{21})]^2} \right] \right]$$

2. Cálculo de Equilibrio Líquido-Líquido

$$K_{2LL}(T, x_1, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) \equiv \frac{\gamma_2(T, x_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})}{\gamma_2(T, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})}$$

$$K_{1LL}(T, x_1, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) \equiv \frac{\gamma_1(T, x_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})}{\gamma_1(T, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})}$$

Given

$$(1 - \exp(bx_2)) \cdot K_{1LL}[T, (1 - \exp(bx_2)), y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}] + \exp(bx_2) \cdot K_{2LL}[T, (1 - \exp(bx_2)), y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}] = 1$$

$$(1 - \exp(bx_2)) \cdot K_{1LL}[T, (1 - \exp(bx_2)), y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}] = y_1$$

$$\text{ff}(T, bx_2, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) := \text{Find}(bx_2, y_1)$$

$$xp_2(T, bx_2, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) := \exp(\text{ff}(T, bx_2, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})) \cdot 0$$

$$yp_1(T, bx_2, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) := \text{ff}(T, bx_2, y_1, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21}) \cdot 1$$

3. Datos Experimentales

Solubilidad del Agua en el Hidrocarburo

$$Te1 := \begin{pmatrix} 283.15 \\ 293.15 \\ 298.15 \\ 310.9 \\ 366.5 \\ 422 \\ 477.6 \end{pmatrix} \cdot K \quad ye_1 := \begin{pmatrix} 3.24 \times 10^{-4} \\ 4.3 \times 10^{-4} \\ 5.01 \times 10^{-4} \\ 1 \times 10^{-3} \\ 6.2 \times 10^{-3} \\ 0.039 \\ 0.126 \end{pmatrix}$$

Solubilidad del Hidrocarburo en Agua

$$Te2 := \begin{pmatrix} 288.2 \\ 293.2 \\ 298.2 \\ 303.2 \\ 308.2 \\ 310.9 \\ 313.3 \\ 342.9 \\ 394.5 \\ 409.8 \\ 422.7 \end{pmatrix} \cdot K \quad xe_2 := \begin{pmatrix} 1.03 \times 10^{-7} \\ 9.9 \times 10^{-8} \\ 1.04 \times 10^{-7} \\ 9.6 \times 10^{-8} \\ 9.8 \times 10^{-8} \\ 1.2 \times 10^{-7} \\ 8.26 \times 10^{-8} \\ 1.43 \times 10^{-7} \\ 7.29 \times 10^{-7} \\ 1.34 \times 10^{-6} \\ 1.86 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

4. Funciones error y Determinación de Parámetros Binarios

$$err1(k) := \frac{1}{rows(Te1)} \left[\sum_{i=0}^{rows(Te1)-1} \left(\frac{ye_{1_i} - yp_1 \left(Te1_i, -12, 0.01, k_0, k_1 \frac{J}{mol}, k_2 \frac{J}{mol} \right)}{ye_{1_i}} \right)^2 \right]$$

$$err2(k) := \frac{1}{rows(Te2)} \left[\sum_{i=0}^{rows(Te2)-1} \left(\frac{xe_{2_i} - xp_2 \left(Te2_i, -12, 0.01, k_0, k_1 \frac{J}{mol}, k_2 \frac{J}{mol} \right)}{xe_{2_i}} \right)^2 \right]$$

$$err(k) := err2(k) + err1(k)$$

Estimados Iniciales y errores cuadráticos

$$\alpha := 0.2$$

$$g_{12} := 31380$$

$$g_{21} := 16100$$

$$kk := \begin{pmatrix} \alpha \\ g_{12} \\ g_{21} \end{pmatrix}$$

$$g_{21} = 1.61 \times 10^4$$

$$\text{err1}(kk) = 0.384$$

$$\text{err2}(kk) = 92.754$$

$$\text{err}(kk) = 93.138$$

Minimización de errores

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

$$\text{err1}(kk) = 0.374$$

$$\text{err2}(kk) = 0.332$$

$$\text{err}(kk) = 0.707$$

Parámetros óptimos

$$kk = \begin{pmatrix} 0.193 \\ 38843.382 \\ 16957.347 \end{pmatrix}$$

$$\alpha := kk_0$$

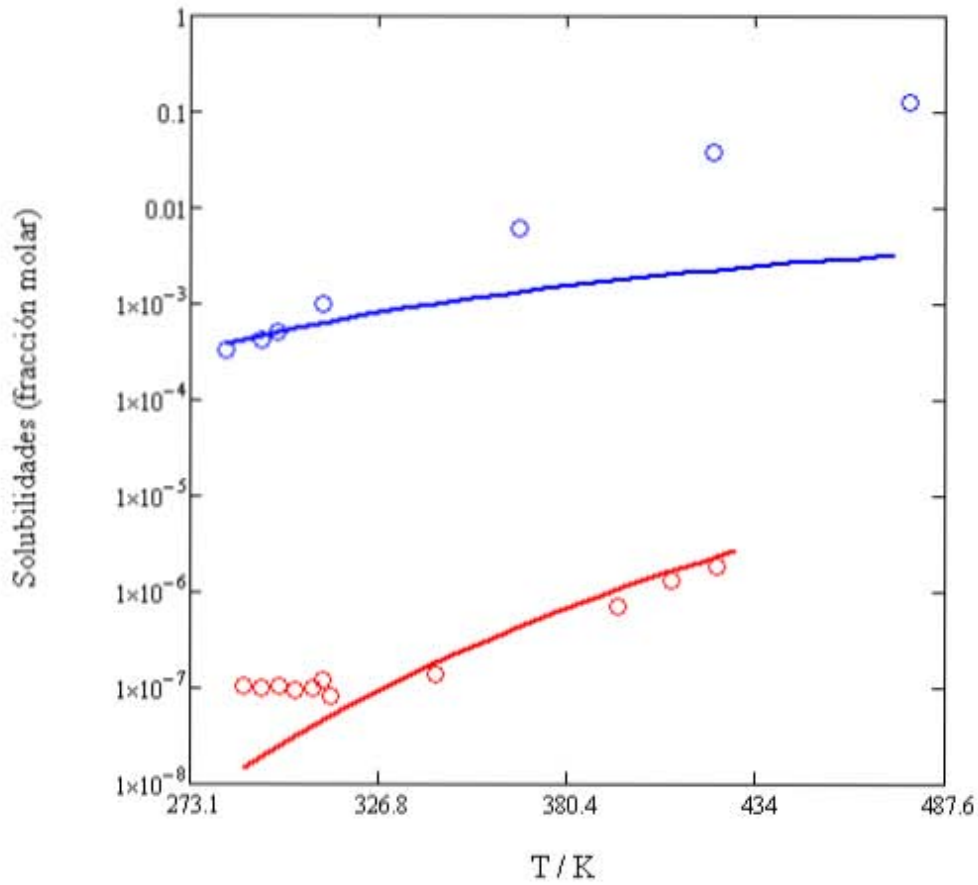
$$g_{12} := kk_1 \frac{J}{\text{mol}}$$

$$g_{21} := kk_2 \frac{J}{\text{mol}}$$

5. Comparación del Modelo con los datos Experimentales

$$TT1 := Te1_0, Te1_0 + 10K \dots Te1_{\text{rows}(Te1)-1} + 5K$$

$$TT2 := Te2_0, Te2_0 + 10K \dots Te2_{\text{rows}(Te2)-1} + 10K$$



- ○ Agua en HC exp.
- Agua en HC calc.
- ○ HC en Agua exp.
- HC en Agua calc.
- · Agua en HC NRTL
- · HC en Agua NRTL

$$T_{\min} := \max(\min(T_{e1_0}, T_{e2_0}) - 5K, 275K)$$

$$TT := T_{\min}, T_{\min} + 10K \dots \max(T_{e1_{\text{rows}(Te1)-1}}, T_{e2_{\text{rows}(Te2)-1}}) + 5K$$

TT =	$x_{p2}(TT, -10, 0.01, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})$	$y_{p1}(TT, -10, 0.01, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})$
278.15 K	$8.527 \cdot 10^{-9}$	$3.456 \cdot 10^{-4}$
288.15	$1.49 \cdot 10^{-8}$	$4.24 \cdot 10^{-4}$
298.15	$2.513 \cdot 10^{-8}$	$5.116 \cdot 10^{-4}$
308.15	$4.103 \cdot 10^{-8}$	$6.085 \cdot 10^{-4}$
318.15	$6.508 \cdot 10^{-8}$	$7.143 \cdot 10^{-4}$
328.15	$1.005 \cdot 10^{-7}$	$8.289 \cdot 10^{-4}$
338.15	$1.516 \cdot 10^{-7}$	$9.52 \cdot 10^{-4}$
348.15	$2.236 \cdot 10^{-7}$	$1.083 \cdot 10^{-3}$
358.15	$3.232 \cdot 10^{-7}$	$1.222 \cdot 10^{-3}$
368.15	$4.585 \cdot 10^{-7}$	$1.369 \cdot 10^{-3}$
378.15	$6.395 \cdot 10^{-7}$	$1.522 \cdot 10^{-3}$
388.15	$8.78 \cdot 10^{-7}$	$1.683 \cdot 10^{-3}$
398.15	$1.188 \cdot 10^{-6}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$
408.15	$1.585 \cdot 10^{-6}$	$2.024 \cdot 10^{-3}$
418.15	$2.088 \cdot 10^{-6}$	$2.204 \cdot 10^{-3}$
...

5.1 Desviaciones Absolutas Promedio

Agua en Hidrocarburo:

$$AAD1 := \frac{100}{\text{rows}(Te1)} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te1)-1} \frac{|y_{e1_i} - y_{p1}(Te1_i, -12, 0.01, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})|}{y_{e1_i}} \right)$$

$$AAD1 = 47.882$$

Hidrocarburo en Agua:

$$AAD2 := \frac{100}{\text{rows}(Te2)} \left(\sum_{i=0}^{\text{rows}(Te2)-1} \frac{|x_{e2_i} - x_{p2}(Te2_i, -12, 0.01, \alpha, \xi_{12}, \xi_{21})|}{x_{e2_i}} \right)$$

$$AAD2 = 53.497$$

Apéndice IV – Fugacidades con la ecuación CTS

La ecuación CTS está dada por:

$$p = p_{SRK} + p_{as}$$

(61)

$$p_{SRK} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} = \frac{NRT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2 + NbV} \quad (62)$$

$$p_{as} = -\frac{RT}{v} \left(x_1 \frac{x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}}{v + x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12}} + x_2 \frac{x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}}{v + x_1 v_{21} f_{21} + x_2 v_{22} f_{22}} \right) \quad (63)$$

En el caso en que solo una substancia se asocia (substancia 1):

$$p_{as} = -\frac{RT}{v} \frac{x_1^2 v_{as} f_{as}}{v + x_1 v_{as} f_{as}} \quad (64)$$

$$f_{as} = e^{-E_{as}/RT} - 1 \quad (65)$$

Transformando para z:

$$z^4 + (x_1 C - 1)z^3 + [x_1 C(x_1 - 1) + A - B(B + 1)]z^2 + [A(-B + x_1 C) - x_1 B C(B + 1)]z - x_1 B C(A + x_1 B) = 0 \quad (66)$$

donde:

$$A = \frac{pa}{(RT)^2} \quad B = \frac{pb}{RT} \quad C = \frac{p}{RT} v_{as} f_{as} \quad (67)$$

El potencial químico y el coeficiente de fugacidad están relacionados por la siguiente ecuación:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, p, \mathbf{x}) + RT \ln \hat{\Phi}_i(T, p, \mathbf{x}) \quad (68)$$

donde el subíndice # hace referencia al gas ideal.

Pero $\hat{\mu}_i^\#(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z$, donde p y v son la presión y volumen molar del sistema. Entonces:

$$\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) + RT \ln z + RT \ln \hat{\Phi}_i(T, v, \mathbf{x}) \quad (69)$$

Despejando el coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\Phi}_i(T, v, \mathbf{x}) = \frac{\hat{\mu}_i(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x})}{RT} - \ln z \quad (70)$$

Para la contribución no específica, es decir, la contribución SRK, el coeficiente de fugacidad puede ser calculado por:

$$RT \ln \hat{\Phi}_i^{SRK} = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_j} \right] .dv - RT \ln z \quad (71)$$

Entonces:

$$\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^\# = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial p_{SRK}}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_j} \right] .dv \quad (72)$$

Para la ecuación SRK:

$$\left(\frac{\partial p_{SRK}}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_j} = \frac{RT}{V - Nb} + \frac{NRTb_i'}{(V - Nb)^2} - \frac{Na_i'}{V(V + Nb)} + \frac{N^2 ab_i'}{V(V + Nb)^2} \quad (73)$$

Donde: $b_i' = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} Nb \right)_{N_j}$ $a_i' = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} N^2 a \right)_{T, N_j}$

$$N \left(\frac{\partial p_{SRK}}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_j} = \frac{RT}{v - b} + \frac{RTb_i'}{(v - b)^2} - \frac{a_i'}{v(v + b)} + \frac{ab_i'}{v(v + b)^2} \quad (74)$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^\# &= RT \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v-b} \right) dv - RT b_i' \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v-b)^2} + a_i' \int_{\infty}^v \frac{dv}{v(v+b)} - ab_i' \int_{\infty}^v \frac{1}{v(v+b)^2} dv \\
&= RT \ln \frac{v}{v-b} + RT \frac{b_i'}{v-b} + \frac{a_i'}{b} \ln \frac{v}{v+b} + \frac{a_i'}{b} \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) - \frac{ab_i'}{b(v+b)} - \frac{ab_i'}{b^2} \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) \quad (75) \\
&= RT \frac{b_i'}{v-b} + RT \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a_i'}{b} \left(\frac{a_i'}{a} - \frac{b_i'}{b} \right) \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) - \frac{ab_i'}{b(v+b)}
\end{aligned}$$

El coeficiente de fugacidad para la ecuación CTS, entonces, estará dado por:

$$\begin{aligned}
\ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, v, \mathbf{x}) &= \frac{\hat{\mu}_i^{CTS}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x})}{RT} - \ln z \\
&= \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) + \hat{\mu}_i^{as}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x})}{RT} - \ln z \quad (76) \\
&= \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x})}{RT} + \frac{\hat{\mu}_i^{as}(T, v, \mathbf{x})}{RT} - \ln z
\end{aligned}$$

La contribución de asociación al potencial químico está presentada en la referencia

1. Entonces para el caso donde solo la sustancia 1 es capaz de asociarse:

$$\begin{aligned}
\ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, v, \mathbf{x}) &= \frac{b_i'}{v-b} + \ln \frac{v}{v-b} + \frac{1}{RT} \frac{a_i'}{b} \left(\frac{a_i'}{a} - \frac{b_i'}{b} \right) \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) \\
&\quad - \frac{1}{RT} \frac{ab_i'}{b(v+b)} + \ln \frac{v}{v + x_1 v_{i1} f_{i1}} - \frac{x_1 v_{i1} f_{i1}}{v + x_1 v_{i1} f_{i1}} - \ln z \quad (77)
\end{aligned}$$

Transformando para z.

$$\begin{aligned}
\ln \hat{\Phi}_i^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) &= \frac{B_i'}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A_i'}{B} \left(\frac{A_i'}{A} - \frac{B_i'}{B} \right) \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) \\
&\quad - \frac{AB_i'}{B(z+B)} + \ln \frac{z}{z + x_1 C_{i1}} - \frac{x_1 C_{i1}}{z + x_1 C_{i1}} - \ln z \quad (78)
\end{aligned}$$

$$\text{donde: } A_i' = \frac{pa_i'}{(RT)^2} \quad B_i' = \frac{pb_i'}{RT} \quad C_{i1} = \begin{cases} C & \text{si } i = 1 \\ 0 & \text{si } i = 2 \end{cases}$$

Entonces:

$$\ln \hat{\Phi}_1^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B_1'}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A_1'}{A} - \frac{B_1'}{B} \right) \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) - \frac{AB_1'}{B(z+B)} + \ln \frac{z}{z+x_1C} - \frac{x_1C}{z+x_1C} - \ln z \quad (79)$$

$$\ln \hat{\Phi}_2^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) = \frac{B_2'}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A_2'}{A} - \frac{B_2'}{B} \right) \ln \left(\frac{z}{z+B} \right) - \frac{AB_2'}{B(z+B)} - \ln z \quad (80)$$

Estas expresiones fueran empleadas en los cálculos de ELL de este trabajo.