



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE MAGISTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTRATEGIA DE PARAMETRIZACIÓN DEL MODELO A-UNIFAC

MARISA BETTINA GARRIGA

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2011

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado de Magister en Ingeniería Química, en la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. El trabajo fue desarrollado en el Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur y en el Departamento de Industrias de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de la Patagonia “San Juan Bosco”, bajo la dirección de la Dra. Susana Bottini, Profesora Asociada del Departamento de Química e Ingeniería Química (UNS) e Investigadora Independiente del CONICET y la codirección de la Dra. Alicia Marchiaro, Profesora Asociada de la Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de la Patagonia “San Juan Bosco”.

Junio de 2011

Marisa Bettina Garriga

AGRADECIMIENTOS

A mi Directora de Tesis, Dra. Susana Bottini, por su capacidad de guía, que ha sido un aporte invaluable, no solo en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigadora; por su generosidad al brindarme su experiencia científica en un marco de afecto y amistad, fundamentales para la concreción de este trabajo.

A mi co-Directora Dra. Alicia Marchiaro, por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo, pero por sobre todo por su apoyo incondicional, contención y amistad.

A mis hijos Gabriela y Juan Pablo quienes padecieron mis ausencias y mis malos momentos, pero que sin duda son la razón de mi vida.

A Flora, quien cuidó de mis hijos en mis viajes, por su amor de madre y amiga.

A mi mamá Anita, y mis hermanos Grisel y José Luis, que a pesar de la distancia, siempre estuvieron presentes.

A mis compañeras de trabajo y amigas: Marita, Graciela y Marisa por su acompañamiento.

A Selva y Gloria, por hacer más placentera mi estadía en Bahía Blanca.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

RESUMEN

La transformación de la biomasa en biocombustibles y compuestos químicos diversos implica el procesamiento de mezclas multicomponentes no-ideales, conteniendo derivados orgánicos oxigenados con capacidad de formar complejos de asociación y solvatación.

En este trabajo de tesis se utiliza el modelo A-UNIFAC para correlacionar y predecir las condiciones de equilibrio entre fases en mezclas conteniendo agua y tres familias de compuestos orgánicos típicos del procesamiento de la biomasa: alcanos, alcoholes y ácidos carboxílicos.

El Capítulo 1 de la tesis describe someramente la familia de productos derivados de la biomasa y resume los objetivos y alcances del trabajo desarrollado.

El Capítulo 2 analiza las teorías aplicadas en la descripción de los fenómenos de asociación y solvatación molecular.

En el Capítulo 3 se discuten las distintas contribuciones a la no-idealidad cuantificadas en el modelo A-UNIFAC.

El proceso de parametrización se presenta en el Capítulo 4 donde se obtienen los distintos parámetros para mezclas de compuestos de alcanos, alcoholes, ácidos carboxílicos y agua.

A partir de estos parámetros se predijeron las condiciones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido en sistemas binarios y ternarios y sólido-líquido en sistemas binarios. Los resultados se muestran en el Capítulo 5.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presenta las conclusiones más importantes y una propuesta de continuación del trabajo.

ABSTRACT

The transformation of biomass in biofuels and a variety of chemical compounds, implies processing multicomponent non-ideal mixtures containing oxygenated organic derivatives which can self-associate and/or solvate with other compounds.

In this Thesis the A-UNIFAC model is used to correlate and predict phase equilibrium conditions of mixtures containing water and three families of organic compounds, typical of biomass processing: alkanes, alcohols and carboxylic acids.

Chapter 1 describes briefly the family of biomass derived products and summarizes the objectives and scope of this Thesis.

Chapter 2 analyses the theories applied in the description of association and solvation effects.

Chapter 3 discusses the different contributions to non-ideality quantified by the A-UNIFAC model.

The parameterization process is presented in Chapter 4, where the different parameters for mixtures of alkanes, alcohols, carboxylic acids and water are obtained.

From these parameters, vapor-liquid, liquid-liquid in binary and ternary systems and solid-liquid in binary systems equilibrium conditions are predicted. The results are shown in Chapter 5.

Finally, Chapter 6 contains the most important conclusions and proposes future work.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

PREFACIO.....	i
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN.....	v
ABSTRACT	vii
INDICE	ix

Capítulo 1: MOTIVACIONES DE LA TESIS

1.1 La biomasa como materia prima	3
1.2 Productos derivados de la biomasa	4
1.3 Compuestos de base para la síntesis química.....	7
1.4 Alcances y objetivos de este trabajo de tesis.....	8

Capítulo 2: TEORIAS DE ASOCIACION

2.1 Introducción	13
2.2 Teoría Química.....	13
2.3 Teoría Quasi-Química	19
2.4 Teorías de Perturbación.....	21

Capítulo 3: MODELO A-UNIFAC

3.1 Introducción	31
3.2 Término Combinatorio.....	32
3.3 Término Residual	36
3.4 Término Asociativo.....	39
3.5 Coeficientes de actividad a dilución infinita	42
3.5.1 Coeficiente de actividad combinatorio a dilución infinita	42
3.5.2 Coeficiente de actividad residual a dilución infinita.....	44
3.5.2.a Para el compuesto orgánico mono-funcional infinitamente diluido en un alcano.....	45
3.5.2.b Para el alcano infinitamente diluido en el compuesto orgánico mono-funcional	46
3.5.3 Coeficiente de actividad asociativo a dilución infinita	47
3.6 Conclusiones	49

Capítulo 4: PARAMETRIZACION

4.1	Introducción	53
4.2	Parametrización del sistema Alcanos – Alcoholes.....	55
4.2.1	Alcanos – Metanol	55
4.2.2	Alcanos – Alcoholes.....	68
4.3	Parametrización del sistema Alcanos – agua	74
4.4	Parametrización del sistema Alcanos – Ácidos Carboxílicos	82
4.5	Parametrización del sistema Alcoholes – Agua	93
4.6	Parametrización del sistema Alcoholes – Ácidos Carboxílicos	98
4.7	Parametrización del sistema Agua – Ácidos Carboxílicos.....	100

Capítulo 5: PREDICCIONES

5.1	Sistema Alcanos – Alcoholes.....	109
5.2	Sistema Alcanos – Agua	115
5.3	Sistema Alcanos – Ácidos Carboxílicos	118
5.4	Sistema Alcoholes – Agua	120
5.5	Sistema Alcoholes – Ácidos Carboxílicos	124
5.6	Sistema Agua – Ácidos Carboxílicos.....	126
5.7	Equilibrio Líquido – Líquido en Sistemas Ternarios	128
5.8	Equilibrio Sólido – Líquido.....	130

Capítulo 6: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

6.1	Potencialidades y limitaciones del modelo A-UNIFAC.....	135
6.2	Trabajo Futuro	141

BIBLIOGRAFÍA.....	145
-------------------	-----

ANEXOS

Anexo I.....	155
Anexo II.....	159

MMOTIVACIÓN DE LA TESIS

CAPITULO 1

MOTIVACION DE LA TESIS

1.1 La biomasa como materia prima

El crecimiento de una economía sustentable requiere recursos adecuados de materia prima para la producción industrial.

Ya hace más de una década que la Conferencia de las Naciones Unidas sobre desarrollo y medio ambiente realizada en Río de Janeiro, estableció como agenda para el siglo 21 una economía en la que la producción industrial esté basada en la utilización de recursos y procesos sustentables y seguros. En tal sentido la llamada *química verde* establece entre sus postulados el uso de materias primas renovables y de solventes y productos químicos más seguros, la aplicación de síntesis químicas menos riesgosas, economía atómica y eficiencia energética.

La materia prima actualmente más usada en la producción industrial, el petróleo, no cumple con los requisitos de sustentabilidad dado que es un recurso limitado y no amigable desde el punto de vista ambiental por la generación de gases de efecto invernadero. Esto ha impulsado a investigadores y tecnólogos a la búsqueda de procesos basados en el uso de recursos naturales renovables, fundamentalmente de origen vegetal, como medio alternativo para satisfacer las necesidades crecientes de la población mundial.

Mientras que la demanda energética puede llegar a satisfacerse a través de diversas fuentes (viento, sol, agua, biomasa, fisión y fusión nuclear), la producción de bienes materiales pasaría a depender fundamentalmente de la biomasa.

En tal sentido se define la biomasa como el material vegetal de origen reciente (no geológico) que puede ser usado para producir combustibles y productos químicos diversos (Lynd et al., 2002).

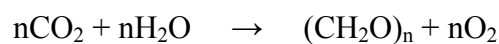
La utilización de la biomasa como materia prima industrial, ha originado el concepto de *biorefinería* como el conjunto de equipos y procesos que producen combustibles y productos químicos diversos a partir de la biomasa (National Renewable Energy Laboratory, 2005). En tal sentido una biorefinería sería el equivalente a una refinería de petróleo en la que la materia prima no son los combustibles fósiles sino la biomasa.

La biomasa contiene hidratos de carbono, proteínas, grasas, lignina y, en cantidades menores, productos químicos diversos tales como vitaminas, pigmentos, sabores, etc. El objetivo de una biorefinería es transformar estos materiales, a través de procesos químicos y biológicos, en dos tipos de productos: productos de alto valor agregado en volúmenes escasos y productos de bajo valor agregado pero en grandes volúmenes (Sandun et al., 2006). Los primeros incrementan las utilidades, mientras que los segundos (entre ellos etanol y biodiesel) ayudan a alcanzar las demandas globales de energía.

1.2 Productos derivados de la biomasa

La biomasa tiene, a diferencia del petróleo, una composición compleja y variada, por lo que es conveniente su separación primaria en grupos principales de sustancias. El tratamiento posterior de estas sustancias conduce a una amplia gama de productos.

La reacción básica de formación de la biomasa es la fotosíntesis:



La biomasa se modifica en el proceso de génesis, de tal manera que los productos formados determinan el tratamiento que debe seguirse para llegar a sus derivados. A tales productos se los denomina *precursores*. La Figura 1.1 muestra un esquema de los precursores contenidos en la biomasa y los productos que pueden derivarse de su procesamiento.

Asumiendo que, sobre una producción anual estimada de biomasa por fotosíntesis de 170 billones de toneladas por año, el 75% son carbohidratos, principalmente en forma de celulosa, almidón y sacarosa, el 20% es lignina y solamente un 5% son los otros compuestos naturales tales como aceites, proteínas y otras sustancias (Röper, 2001), la atención debería enfocarse primordialmente en un eficiente acceso a los carbohidratos, su conversión siguiente a productos químicos a granel y sus correspondientes productos finales.

La glucosa, accesible por métodos químicos o microbiológicos a partir del almidón, azúcar o celulosa, se ubica en una posición clave como base química, dada la amplia gama de productos químicos que puede obtenerse desde la misma.

En el caso del almidón, se reconoce la ventaja de la hidrólisis enzimática comparada con la hidrólisis química. En el caso de la celulosa, la hidrólisis enzimática sólo puede actuar efectivamente después de un pretratamiento para romper los compuestos muy estables de

lignina-celulosa-hemicelulosa. Estos tratamientos son principalmente térmicos, termo-mecánicos o termo-químicos y requieren una considerable cantidad de energía.

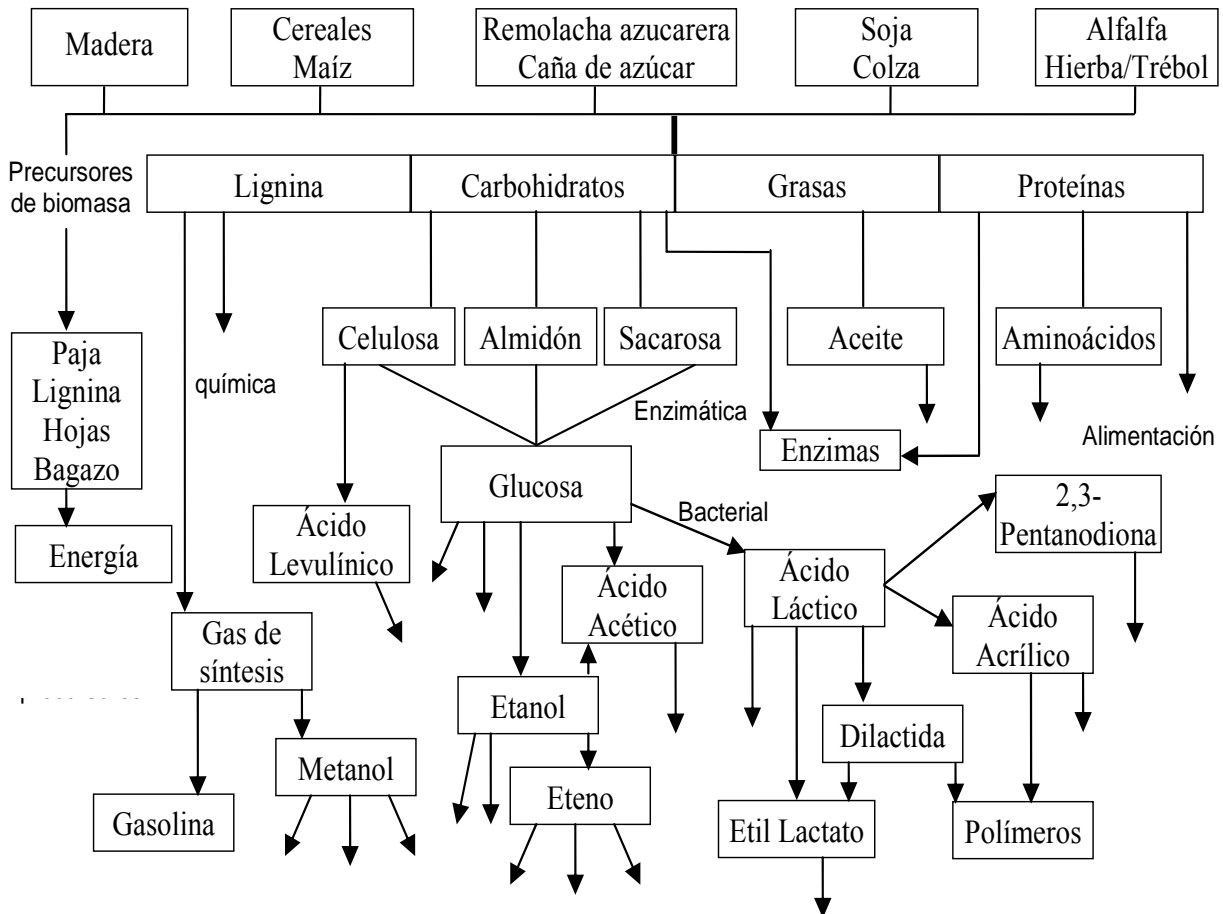


Figura 1.1: Precursores contenidos en la biomasa y principales derivados. Donde las flechas indican productos derivados y las líneas precursores contenidos en la biomasa.

El potencial de la conversión microbiana de sustancias a partir de la glucosa es enorme, siendo las reacciones energéticamente provechosas. Entre la variedad de posibles productos de origen microbiano y químico que pueden obtenerse a partir de la glucosa, el etanol y los ácidos láctico, acético y levulínico son intermediarios particularmente favorables para la generación de familias de productos de interés industrial. Estos productos pueden clasificarse en las siguientes familias, según la cantidad de átomos de carbono contenidos en sus moléculas (ver Figura 1.2).

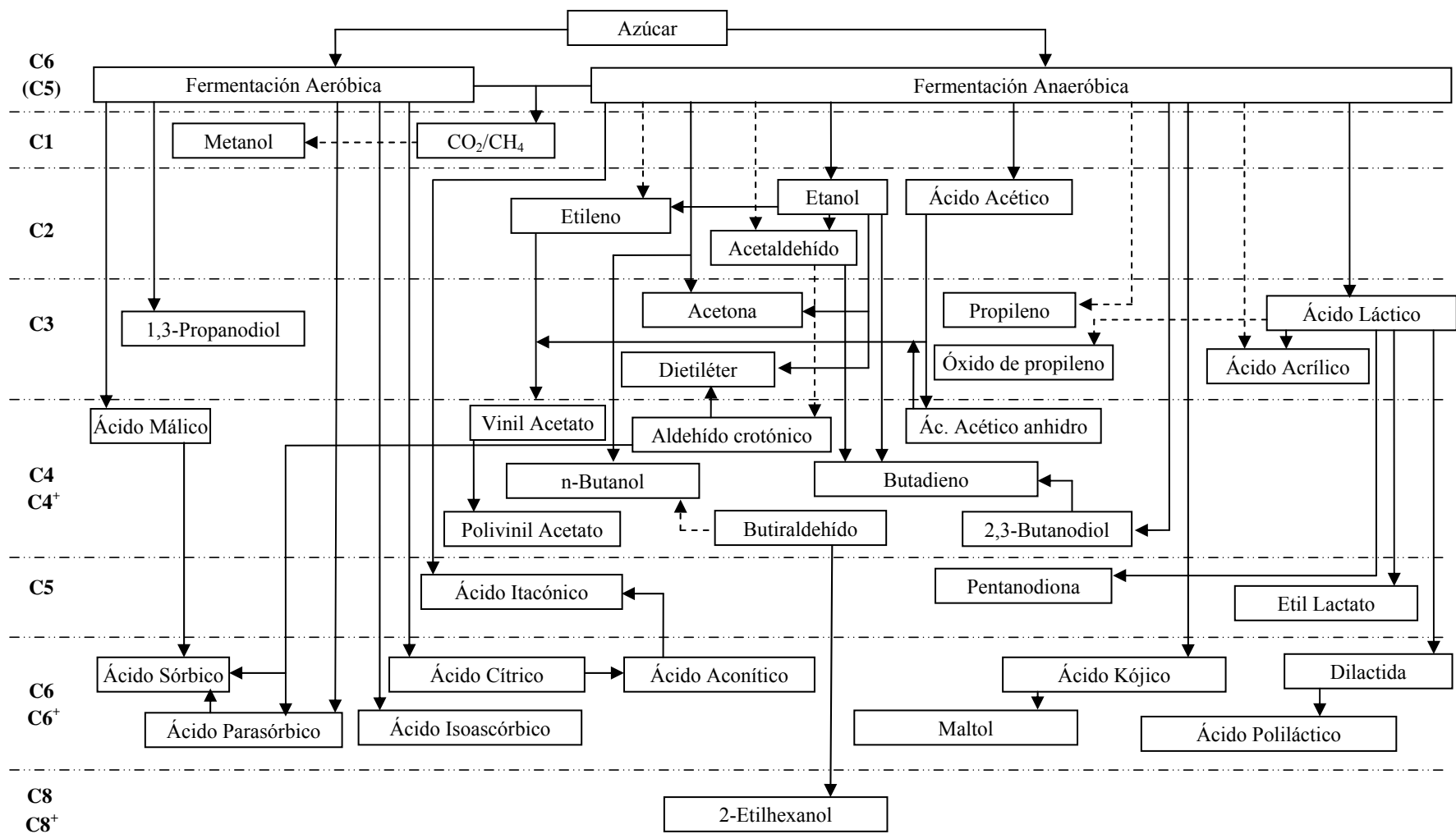


Figura1.2: Familia de productos derivados del procesamiento de los azúcares

C1: metano, dióxido de carbono y metanol.

C2: etanol, ácido acético, acetaldehído, etileno.

C3: ácido láctico, propanodiol, propileno, óxido de propileno, acetona, ácido acrílico.

C4: dietiléter, ácido acético anhidro, ácido málico, vinil acetato, n-butanol, aldehído crotonico, butadieno, 2,3-butanodiol.

C5 ácido itacónico, 2,3-pentadiona, etil lactato.

C6 ácido ascórbico, ácido parasórbico, ácido cítrico, ácido aconítico, ácido isoascorbínico, ácido kójico, maltol, dilactida.

C8 2-ethyl hexanol.

1.3 Compuestos de base para la síntesis química

Un estudio conjunto llevado a cabo por investigadores del National Renewable Energy Laboratory (NREL) y del Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) de los Estados Unidos de Norteamérica, permitió identificar un total de 300 productos químicos y materiales derivados del azúcar, que podrían constituirse en el motor económico de las biorefinerías, como plataforma para la síntesis de productos de alto valor agregado (Aden et al., 2004). Esta lista fue luego reducida a 30 y finalmente a 12 compuestos, a través de un proceso iterativo basado en el modelo petroquímico, y usando datos químicos, de mercado, propiedades y performance de los candidatos como “ladrillos de construcción” de otros productos. Los 12 compuestos identificados en el estudio del NREL y el PNNL son: ácidos succínico, fumárico y málico, ácido 2,5 furan dicarboxílico, ácido 3- hidroxipropiónico, ácidos aspártico, glucárico, glutámico, itacónico y levulínico, 3-hidroxi-butirrolactona, glicerol, sorbitol y arabinol. En el camino de síntesis se distinguen dos etapas: la transformación de los azúcares en los compuestos de base o “ladrillos de construcción” y la conversión de éstos en familias de compuestos químicos derivados. La primera etapa involucra mayoritariamente transformaciones biológicas (fermentaciones) mientras que en la segunda predominan las transformaciones químicas (reacciones de síntesis).

La producción biológica por fermentación origina como producto un caldo de cultivo en el que el/los compuestos de interés están presentes en concentraciones diluidas. Los costos de purificación de la corriente de salida de un fermentador suelen representar un 60/70% de los

costos totales del proceso (Hong y Hong, 2005). Siendo las operaciones de separación las principales consumidoras de energía en la industria de procesos, resulta entonces prioritaria la búsqueda de tecnologías de separación eficientes, esencial para la sustentabilidad de las biorefinerías. Asimismo el diseño y optimización de dichas operaciones están fuertemente condicionados por el impacto ambiental de la metodología seleccionada.

El equilibrio entre fases y la transferencia de masa establecen la factibilidad de un dado proceso de separación y por lo tanto constituyen disciplinas esenciales en la selección y diseño de las tecnologías de separación y purificación a aplicar en las biorefinerías. Por dicha razón, resulta fundamental el conocimiento de los estados de equilibrio entre fases de las distintas mezclas encontradas en el procesamiento de la biomasa, los cuales pueden ser establecidos mediante mediciones experimentales o bien a través de modelos matemáticos que permitan una predicción confiable de los comportamientos de equilibrio en regiones donde no existen datos experimentales.

1.4 Alcances y objetivos de este trabajo de tesis.

De todo lo expuesto surge claramente la necesidad de disponer de información sobre el equilibrio entre fases de mezclas multicomponentes. Dada la infinita variedad de condiciones de procesamiento, es imprescindible contar con modelos matemáticos que puedan predecir el equilibrio en un amplio rango de temperaturas, presiones y composiciones. Si bien los datos experimentales son esenciales para verificar la capacidad predictiva de los modelos, es imposible abarcar experimentalmente todas las posibles condiciones operativas.

Del análisis de la composición química de la biomasa y sus derivados, resulta evidente que en su procesamiento participan mezclas multicomponentes de compuestos polares, muchos de ellos polifuncionales y con capacidad de autoasociar y/o solvatar con otras especies.

Como se discute en el próximo capítulo, la presencia de fenómenos de asociación tiene un efecto dominante en el comportamiento de las soluciones y por lo tanto requieren un tratamiento independiente al de las clásicas contribuciones energéticas a la no-idealidad de las mezclas.

Mengarelli y col. (1999) y Ferreira y col. (2005) derivaron el modelo A-UNIFAC y proponen su aplicación al cálculo del equilibrio entre fases de mezclas conteniendo compuestos asociativos, calculando coeficientes de actividad en mezclas líquidas a través de la suma de los clásicos términos combinatorio y residual del modelo UNIFAC (Fredenslund

et al., 1975), más un término asociativo basado en la teoría de Wertheim (1984 a y b, 1986 a y b). La asociación (auto-asociación) y la solvatación (asociación cruzada) son cuantificadas computando la fracción no-asociada de grupos funcionales asociativos, sin necesidad de establecer a-priori el tipo de asociación existente en la mezcla (Andreatta, 2008).

El objetivo central de este trabajo de tesis es proponer un proceso sistemático de parametrización del modelo A-UNIFAC que permita predecir, con un único conjunto de parámetros, las condiciones de equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor en un amplio rango de composiciones, incluyendo la región de dilución infinita.

Para ello es necesario:

- i) Construir una base de datos de equilibrio entre fases de mezclas conteniendo compuestos típicos del procesamiento de la biomasa, en mezclas binarias y multicomponentes.
- ii) Identificar los grupos funcionales con átomos dadores y/o aceptores de electrones presentes en estos compuestos, caracterizándolos en función de la cantidad de sitios de asociación.
- iii) Definir una estrategia para determinar los valores de la energía y volumen de asociación de los sitios, utilizando información sobre la fracción de moléculas no asociadas en solución, obtenida del ajuste de propiedades físicas de los compuestos puros y/o de datos espectroscópicos.
- iv) Re-parametrizar el término residual de UNIFAC, sobre la base de datos de equilibrio entre fases de mezclas binarias que contengan los grupos funcionales de interés.
- v) Elaborar un programa de cómputo que permita calcular la solubilidad de sólidos en líquidos a distintas temperaturas.

Una vez ajustado el modelo termodinámico se estará en condiciones de encarar la simulación de procesos de separación, utilizando algoritmos de cálculo de unidades de proceso y aplicando herramientas de la ingeniería del equilibrio entre fases (Pereda, 2003).

T EORÍAS DE ASOCIACIÓN

CAPITULO 2

TEORIAS DE ASOCIACION

2.1 Introducción

Como se esquematiza en la Figura 2.1, las energías de asociación tienen valores intermedios entre las fuerzas de van der Waals y los enlaces químicos. Son entre uno y dos órdenes de magnitud superiores a las fuerzas de van der Waals, por lo que resulta poco probable que los términos dispersivos de los modelos termodinámicos sean capaces de dar una buena representación de los fenómenos de asociación y solvatación.

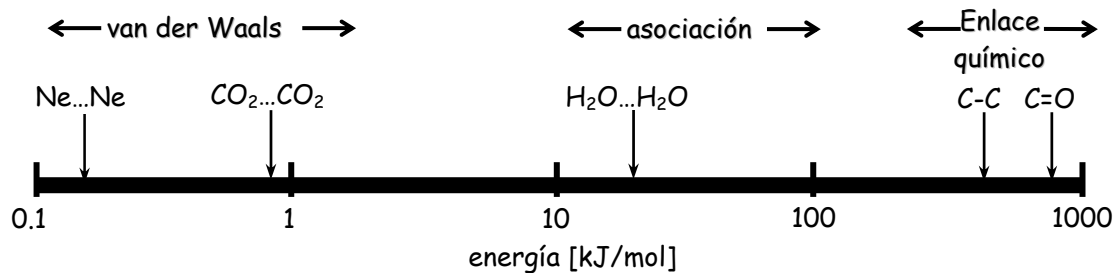


Figura 2.1: Ubicación de la asociación en la escala de energías

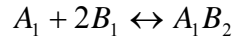
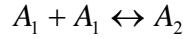
Los efectos de asociación pueden ser descriptos a través tres enfoques o teorías, cuya diferencia se encuentra en la interpretación teórica de la asociación. Estas teorías han sido incorporadas en los modelos de coeficientes de actividad y en ecuaciones de estado a fin de representar las propiedades de sistemas que presentan estos fenómenos:

- Teoría química
- Teoría quasi-química
- Teoría física de perturbación

2.2 Teoría Química

Esta teoría fue inicialmente desarrollada por Dolezalek (1908) y se basa en la premisa de que la asociación y la solvatación pueden ser tratadas como una reacción química.

Sea por ejemplo una sustancia A que puede autoasociar y solvatar con otra especie B, dando lugar a la formación de las siguientes especies: A_1 , A_2 , B_1 , A_1B_2 donde A_1 y B_1 representan monómeros, A_2 es un dímero y A_1B_2 una especie solvatada:



Aplicando un balance de masa a una solución formada por n_A moles de la especie A y n_B moles de la especie B, podemos determinar las fracciones molares de cada especie:

$$n_A = 1 \times n_{A_1} + 2 \times n_{A_2} + 0 \times n_{B_1} + 1 \times n_{A_1B_2}$$

$$n_B = 0 \times n_{A_1} + 0 \times n_{A_2} + 1 \times n_{B_1} + 2 \times n_{A_1B_2}$$

$$x_{A_1} = \frac{n_{A_1}}{n_{A_1} + n_{A_2} + n_{B_1} + n_{A_1B_2}}$$

$$x_{A_2} = \frac{n_{A_2}}{n_{A_1} + n_{A_2} + n_{B_1} + n_{A_1B_2}}$$

$$x_{B_1} = \frac{n_{B_1}}{n_{A_1} + n_{A_2} + n_{B_1} + n_{A_1B_2}}$$

$$x_{A_1B_2} = \frac{n_{A_1B_2}}{n_{A_1} + n_{A_2} + n_{B_1} + n_{A_1B_2}}$$

Estas expresiones pueden generalizarse para cualquier número y tipo de complejos de asociación y solvatación:

$$n_A = \sum_i a_i n_{A_i B_{b_i}} \quad (2.1)$$

$$n_B = \sum_i b_i n_{A_i B_{b_i}} \quad (2.2)$$

Las fracciones molares medidas experimentalmente deben satisfacer:

$$x_A = \frac{\sum_i a_i n_i}{\sum_i (a_i + b_i) n_i}$$

\longleftarrow Moles de A en todas las especies
 \longleftarrow Moles de A y B en todas las especies

Dividiendo por el número total de moles:

$$x_A = \frac{\sum_i a_i x_i}{\sum_i (a_i + b_i) x_i} \quad (2.3)$$

Por lo tanto:

$$\sum_i (a_i + b_i)x_i x_A - \sum_i a_i x_i = \sum_i (a_i x_A + b_i x_A - a_i)x_i = 0$$

Y, para una mezcla binaria de A + B:

$$\sum_i (b_i x_A - a_i x_B)x_i = 0 \quad (2.4)$$

Si planteamos ahora la condición de equilibrio químico a cada una de las reacciones de asociación y solvatación de las mezclas de A + B:



Por otra parte, en la condición de equilibrio a temperatura y presión constantes, la energía de Gibbs del sistema es un mínimo:

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_{A_i B_i} dn_{A_i B_i} = 0$$

$$\mu_{A_1} dn_{A_1} + \mu_{A_2} dn_{A_2} + \mu_{B_1} dn_{B_1} + \mu_{A_1 B_2} dn_{A_1 B_2} = 0$$

$$\mu_{A_1} dn_{A_1} + 2 \times \mu_{A_1} dn_{A_2} + \mu_{B_1} dn_{B_1} + (\mu_{A_1} + 2 \times \mu_{B_1}) dn_{A_1 B_2} = 0$$

$$\mu_{A_1} (dn_{A_1} + 2 \times dn_{A_2} + dn_{A_1 B_2}) + \mu_{B_1} (dn_{B_1} + 2 \times dn_{A_1 B_2}) = 0$$

$$\mu_{A_1} dn_A + \mu_{B_1} dn_B = 0 \quad (2.5)$$

La condición de mínimo de energía de Gibbs para las especies “aparentes” A y B establece que:

$$dG_{T,P} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0 \quad (2.6)$$

Comparando las ecuaciones (2.5) y (2.6) resulta que:

$$\mu_A = \mu_{A_1} \quad \text{y} \quad \mu_B = \mu_{B_1} \quad (2.7)$$

Por lo tanto, el potencial químico “aparente” puede cuantificarse a través del potencial químico de las especies monoméricas. Esta conclusión es válida para cualquier número y tipo de complejos de asociación y solvatación presentes en la solución.

El potencial químico puede expresarse en términos de coeficientes de actividad γ_i , utilizando el estado de referencia de Lewis-Randall.

Para la especie “aparente” A: $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(\gamma_A x_A)$

Para el monómero de A: $\mu_{A_1} = \mu_{A_1}^0 + RT \ln(\gamma_{A_1} x_{A_1})$

Igualando $\mu_A = \mu_{A_1}$:

$$\gamma_A x_A = \gamma_{A_1} x_{A_1} \exp\left(\frac{\mu_{A_1}^0 - \mu_A^0}{RT}\right) \quad (2.8)$$

El superíndice 0 indica el estado de referencia de Lewis y Randall, es decir, el compuesto puro. Para una especie asociativa este estado de referencia corresponde a una mezcla, porque aunque el compuesto esté puro el monómero está acompañado por los complejos de asociación.

En el límite de A puro: $\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A x_A = 1$ para la especie aparente, pero $\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_{A_1}^0 x_{A_1}^0 \neq 1$ para el monómero.

En dicho límite: $1 = \gamma_{A_1}^0 x_{A_1}^0 \exp\left(\frac{\mu_{A_1}^0 - \mu_A^0}{RT}\right)$

Por lo tanto: $\gamma_A x_A = \left(\frac{\gamma_{A_1} x_{A_1}}{\gamma_{A_1}^0 x_{A_1}^0}\right)$ (2.9)

← Actividad del monómero en solución
← Actividad del monómero en A puro

La igualdad $\mu_A = \mu_{A_1}$ puede también expresarse en términos de fugacidades f_i .

Para la especie aparente A: $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_A}{f_A^0}$

Para el monómero: $\mu_{A_1} = \mu_{A_1}^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_{A_1}}{f_{A_1}^0}$

De aquí resulta que: $\mu_A^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_A}{f_A^0} = \mu_{A_1}^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_{A_1}}{f_{A_1}^0} \quad (2.10)$

Definimos un estado de referencia de monómero puro y reconocemos que este estado es equivalente al de la especie aparente, que no reconoce la existencia de especies asociadas. Integrando entre esos dos estados:

$$\int_{A_1, \text{puro}}^{A_1, \text{puro}} d\mu_A = RT \int_{A_1, \text{puro}}^{A_1, \text{puro}} d \ln \hat{f}_{A_1} \longrightarrow \mu_{A_1}^0 - \mu_A^0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_{A_1}^0}{f_A^0} \right) \quad (2.11)$$

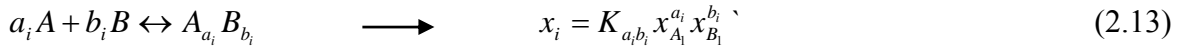
Reemplazando el valor de $\mu_{A_1}^0$ de la ecuación (2.11) en la ecuación (2.10) resulta:

$$RT \ln \left(\frac{\hat{f}_{A_1}}{f_A^0} \right) = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_A}{f_A^0} \right) \longrightarrow \hat{f}_A = \hat{f}_{A_1} \quad (2.12)$$

Se puede obtener una ecuación equivalente para cualquier otra especie asociativa en solución. Como vemos, nuevamente la propiedad aparente resulta igual a la del monómero.

En la **teoría química ideal** se considera que las especies químicas que forman la mezcla asociativa constituyen una **solución ideal**.

Para una solución líquida binaria de los compuestos A y B expresamos las fracciones molares de las distintas especies, en términos de las fracciones molares de los respectivos monómeros, según la estequiometría de la reacción de formación de la respectiva especie:



Las fracciones molares de las distintas especies deben sumar uno:

$$\sum_i K_{a_i b_i} x_{A_1}^{a_i} x_{B_1}^{b_i} - 1 = 0 \quad (2.14)$$

Por otra parte vimos, a través de la ecuación (2.4), la relación que existe entre las fracciones molares de las especies reales y aparentes:

$$\sum_i (b_i x_A - a_i x_B) K_{a_i b_i} x_{A_1}^{a_i} x_{B_1}^{b_i} = 0 \quad (2.15)$$

Resolviendo las ecuaciones (2.14) y (2.15) para valores conocidos de $K_{a_i b_i}$, se pueden calcular los valores de las fracciones molares de monómeros x_{A_1} y x_{B_1} . Para los monómeros $K_{a_i b_i} = 1$.

La hipótesis de solución ideal implica valores unitarios de los coeficientes de actividad de las especies reales. La ecuación (2.9) queda entonces reducida a:

$$\gamma_A x_A = \frac{x_{A_1}}{x_{A_1}^0} \quad \text{y} \quad \gamma_B x_B = \frac{x_{B_1}}{x_{B_1}^0} \quad (2.16)$$

Las constantes $K_{a_i b_i}$ pueden calcularse ajustando datos experimentales de γ_A y γ_B y proponiendo una estequiometría para la formación de los respectivos complejos.

Aplicando la teoría química ideal a una mezcla gaseosa en la que se forman complejos de asociación obtenemos:



Despejando la composición de la especie asociada:

$$y_i = K_{a_i b_i} y_{A_i}^{a_i} y_{B_i}^{b_i} P^{(a_i + b_i - 1)} \quad (2.17)$$

Nuevamente debe satisfacerse la ecuación (2.4) y la suma de las fracciones molares de las especies reales deben sumar 1:

$$\sum_i y_i = 1 \quad \sum_i (b_i y_{A_i} - a_i y_{B_i}) y_i = 0$$

Por lo tanto, las ecuaciones a resolver para obtener las fracciones molares de los monómeros son:

$$\sum_i K_{a_i b_i} y_{A_i}^{a_i} y_{B_i}^{b_i} P^{(a_i + b_i - 1)} - 1 = 0 \quad (2.18)$$

$$\sum_i (b_i y_{A_i} - a_i y_{B_i}) K_{a_i b_i} y_{A_i}^{a_i} y_{B_i}^{b_i} P^{(a_i + b_i - 1)} = 0 \quad (2.19)$$

La hipótesis de comportamiento ideal de las especies asociadas en solución, constituye en muchos casos una sobre simplificación. Para corregirla se incluyen interacciones físicas, a través de un modelo de coeficiente de actividad (para el caso de las soluciones líquidas) o de coeficientes de fugacidad (para las mezclas gaseosas).

Para el caso de mezclas binarias no-ideales de las especies asociativas A y B, las ecuaciones (2.13) a (2.15) resultan:

$$\gamma_i x_i = K_{a_i b_i} (\gamma_{A_i} x_{A_i})^{a_i} (\gamma_{B_i} x_{B_i})^{b_i} \quad (2.20)$$

$$\sum_i \frac{K_{a_i b_i} (\gamma_{A_i} x_{A_i})^{a_i} (\gamma_{B_i} x_{B_i})^{b_i}}{\gamma_i} - 1 = 0 \quad (2.21)$$

$$\sum_i (b_i x_A - a_i x_B) \frac{K_{a_i b_i} (\gamma_{A_i} x_{A_i})^{a_i} (\gamma_{B_i} x_{B_i})^{b_i}}{\gamma_i} = 0 \quad (2.22)$$

El cálculo se complica porque se incrementa notablemente la cantidad de parámetros a ajustar:

- Los modelos de G^E requieren mayoritariamente dos parámetros por cada par de interacciones. Estos parámetros se suman a las constantes K_{a,b_i} de las reacciones de formación de complejos.
- Los parámetros de las especies asociadas deben ajustarse a datos experimentales, porque los complejos no pueden aislarse.

2.3 Teoría Quasi-Química

La teoría original cuasi-química propuesta por Guggenheim (1932) postula que las no idealidades en mezclas fluidas podrían ser asignadas a distribuciones no aleatorias a nivel molecular.

En oposición a la teoría química, en el enfoque quasi-químico no existe distinción entre los fenómenos de asociación y las interacciones de tipo van der Waals. Es decir que no se distingue entre las especies asociativas y las no-asociativas, no considerándose la formación de distintos compuestos de asociación.

Esta teoría ha servido de base a diversos modelos ampliamente usados en el cálculo de coeficientes de actividad en mezclas líquidas, tales como el modelo Non-Random Two-Liquids NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) y el enfoque quasi-químico universal UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975). En estos modelos la no-aleatoriedad molecular se cuantifica a través de los conceptos de composición local (Wilson, 1964) y la teoría de dos fluidos de Scott (1956).

Cuando los modelos anteriores se aplican al cálculo de coeficientes de actividad en mezclas multicomponentes, se hace necesario disponer de un número elevado de parámetros de interacción, ya que se requiere especificar el valor de dos o tres parámetros por cada interacción binaria.

Aplicando el principio de acción independiente, Derr y Deal (1969) consideran que la no-idealidad de las mezclas resulta de la interacción entre los grupos funcionales que forman las moléculas presentes en la solución. En este enfoque a contribución grupal, se definen los grupos funcionales característicos de las distintas familias de compuestos químicos y se determinan los parámetros de interacción entre dichos grupos. Los parámetros grupales son

aplicables a cualquier mezcla en la que están presentes los respectivos grupos funcionales. Esto permite reducir el proceso de parametrización de los modelos y les confiere a los mismos un carácter predictivo.

Los modelos a contribución grupal más difundidos son el modelo ASOG de solución analítica de grupos (Kojima y Tochigi, 1979) y el modelo UNIFAC de teoría quasi-química universal (Fredenslund et al., 1975).

Aún cuando su uso está ampliamente difundido y resulta muy satisfactorio para correlacionar y predecir las propiedades de soluciones regulares, polares y aún asociativas, estos modelos suelen presentar algún grado de inconsistencia. Por ejemplo, los parámetros correlacionados sobre la base de datos de equilibrio líquido-vapor, no resultan en general adecuados para predecir condiciones de equilibrio líquido-líquido o coeficientes de actividad a dilución infinita.

Aún así, los métodos a contribución grupal tienen un uso estándar en el cálculo de propiedades de soluciones líquidas no ideales a bajas presiones, debido a la disponibilidad de una extensa base de datos de parámetros para mezclas de interés industrial.

El uso de coeficientes de actividad para calcular fugacidades en fase líquida no resulta conveniente para la predicción del equilibrio líquido-vapor a altas presiones, ya que deben aplicarse conjuntamente con una ecuación de estado para determinar la no-idealidad de la fase gas. La aplicación de un modelo independiente para cada fase puede generar inconsistencias en la vecindad del punto crítico del sistema, no prediciendo la continuidad en dicho punto.

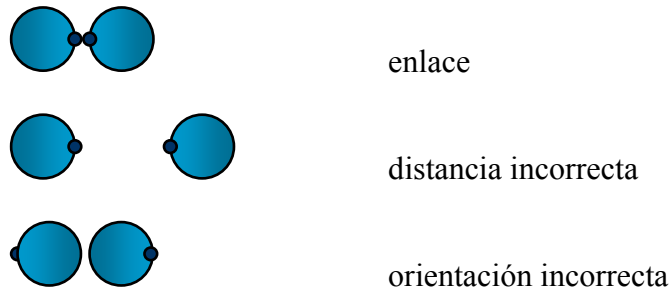
A partir de los trabajos de Huron y Vidal (1979), se comenzó a aplicar la capacidad predictiva de los modelos de coeficientes de actividad en las ecuaciones de estado, manteniendo el amplio rango de aplicación de estas últimas. Diversos modelos utilizan los coeficientes de actividad en las reglas de mezclado de ecuaciones de estado cúbicas: MHV1 (Michelsen, 1990), MHV2 (Dahl y Michelsen, 1990), PSRK (Holderbaum y Gmehling, 1991), LCVM (Boukouvalas et al., 1994), HVOS (Orbey y Sandler, 1995).

2.4 Teorías de Perturbación

Si bien las teorías químicas no son intrínsecamente incorrectas, el hecho de que la constante de equilibrio deba ser obtenida empíricamente a distintas temperaturas, limita el uso de estas teorías como herramientas predictivas. Una ruta más promisoría para entender las propiedades de fluidos asociativos es provista por teorías más recientes, firmemente basadas en la mecánica estadística.

Teoría de Wertheim

Wertheim (1984a y b, 1986a y b) describe la energía potencial intermolecular como la suma de un potencial de referencia repulsivo Φ_R (por ejemplo un potencial de esferas duras) más un potencial de atracción de corto alcance Φ_A ejercido entre todos los sitios asociativos de las moléculas. El potencial Φ_A es un potencial de pozo cuadrado descentrado, correspondiente a un pequeño sitio de atracción cuyo centro no coincide con el centro molecular y está típicamente ubicado en alguna parte de su periferia. La asociación se producirá cuando la distancia y orientación de los sitios asociativos sea la correcta.



El potencial de interacción total Φ entre moléculas las 1 y 2 de componentes i y j puede expresarse como:

$$\Phi^{ij}(12) = \Phi_R^{ij}(12) + \sum_{a \in \Gamma^{(i)}} \sum_{b \in \Gamma^{(j)}} \Phi_{ab}^{ij}(12) \quad (2.23)$$

donde $\Gamma^{(i)}$ corresponde al conjunto de todos los sitios de atracción (a, b, c,...) sobre una molécula del componente i y la notación 12 en la ecuación denota la posición y orientación de las moléculas 1 y 2.

Moléculas con un solo sitio de asociación:

En este caso, $\Gamma^{(i)}$ incluye solamente un término, y de allí $\Phi(12) = \Phi_R(12) + \Phi_A(12)$.

La base de la teoría de Wertheim es la consideración de densidades distintivas en el fluido para cada uno de los posibles estados de enlaces de una molécula. Para moléculas con un solo sitio de asociación, solamente son relevantes dos densidades independientes:

- la densidad $\rho(1)$ correspondiente al número total de moléculas cuando no hay asociación (densidad aparente)
- la densidad $\rho_0(1)$ de las moléculas no asociadas, en el fluido asociado en equilibrio

La densidad total del sistema se expresa como:

$$\rho(1) = \rho_0(1) + \rho_0(1) \int g_\infty(12) f_{HB}(12) \rho_0(2) d(2) \quad (2.24)$$

donde $g_\infty(12)$ es la función de correlación entre dos moléculas no enlazadas en el fluido y $f_{HB} = \exp(-\beta\Phi_A(12)) - 1$ es la función de Mayer del potencial de asociación.

La nomenclatura (1) se refiere a la posición y orientación de la molécula 1, mientras $\int d(1)$ denota la integración no ponderada sobre todas las distancias y orientaciones de la molécula 1.

La solución de la teoría termodinámica de perturbación (TPT) se obtiene reemplazando $g_\infty(12)$ en la ecuación (2.24) por la función de distribución del potencial de referencia $g_R(12)$.

En términos de las densidades relevantes, la diferencia entre la energía de Helmholtz del fluido de asociación A y la del fluido de referencia que no asocia A_R es:

$$\frac{A - A_R}{NkT} = \int \left[\rho(1) \ln \left(\frac{\rho_0(1)}{\rho(1)} \right) - \rho_0(1) + \rho(1) \right] d(1) - \Delta c^{(0)} \quad (2.25)$$

donde k es la constante de Boltzman y:

$$\Delta c^{(0)} = \frac{1}{2} \int \rho_0(1) g_R(12) f_{HB}(12) \rho_0(2) d(1) d(2) \quad (2.26)$$

Para un modelo general de n-sitios, la teoría truncada en este término es referida como la teoría termodinámica de perturbación de primer orden (TPT1).

La ecuación (2.26) no es exacta, dado que aproxima g_{∞} por g_R . Para un fluido isotrópico las densidades no serán función de la posición y por tanto pueden ser expresadas como escalares ρ y ρ_0 .

Usando las ecuaciones (2.24) y (2.26), la ecuación (2.25) se simplifica a :

$$\frac{A - A_R}{NkT} = \ln X - \frac{X}{2} + \frac{1}{2} \quad (2.27)$$

Los resultados aquí son expresados en términos de la fracción de moléculas no-asociadas X que representa la relación entre las densidades ρ_0/ρ . En forma equivalente X caracteriza la relación entre el número de moléculas no-asociadas (n_1) y el número aparente de moléculas (n_A) del compuesto sin asociar:

$$X = \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{n_1}{n_A} \quad (2.28)$$

Definiendo la **fuerza de asociación** Δ como:

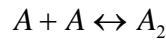
$$\Delta = \int g_R(12) f_{HB}(12) d(2) \quad (2.29)$$

la fracción X de moléculas no-asociadas se obtiene resolviendo la siguiente ecuación cuadrática:

$$\rho \Delta X^2 + X - 1 = 0 \quad (2.30)$$

donde ρ es la densidad del fluido (correspondiente a un sistema no asociado)

Resulta interesante aquí establecer un paralelismo entre la teoría de Wertheim y la teoría química ideal, para un compuesto puro que dimeriza según:



$$\text{En fase líquida: } K = \frac{x_2}{x_1^2} \quad x_2 = Kx_1^2 \quad Kx_1^2 + x_1 - 1 = 0 \quad (2.31)$$

$$\text{En fase gas: } K = \frac{y_2 P}{(y_1 P)^2} \quad y_2 = KPy_1^2 \quad KPy_1^2 + y_1 - 1 = 0 \quad (2.32)$$

Resulta claro el paralelismo entre las ecuaciones (2.30) a (2.32). En todos los casos la fracción de moléculas no-asociadas (en este caso idéntica a la fracción de monómeros) se obtiene resolviendo una ecuación cuadrática. En el caso de la teoría química, esta fracción es

función de la constante de equilibrio K , que es sólo función de la temperatura. En el caso de la teoría de Wertheim la fracción X es función de la temperatura y la densidad del sistema.

Es importante destacar, sin embargo, que esto no implica que el enfoque de Wertheim sea un enfoque químico. De hecho, ninguna suposición fue hecha acerca del número y tipo de especies asociadas, y en su derivación no se postuló ninguna reacción química. Esta distinción es más clara para moléculas con múltiples sitios donde, por ejemplo, se forman cadenas. En este caso TPT1 continúa siendo escrita en términos de la densidad y fracción de moléculas no asociadas, mientras la teoría química considera, implícita o explícitamente, un número infinito de reacciones de asociación, y consecuentemente deben establecerse suposiciones respecto de las constantes de equilibrio para cada caso posible.

Mezclas de moléculas con múltiples sitios de asociación:

El enfoque TPT1 puede ser extendido a especies que tienen múltiples sitios de asociación.

Sea por ejemplo la formación de cadenas de asociación entre sitios dadores de electrones (D) y sitios aceptores de electrones (A):



Cada molécula y cada cadena tienen un sitio A y un sitio D sin asociar.

El número de sitios A sin asociar es igual al número real de moléculas en solución; es decir: $n^A = n_T$

El número total de aceptores es igual al número aparente de moléculas: $n_0^A = n_A$

La fracción de sitios A no-asociados resulta entonces:

$$X^A = \frac{n^A}{n_0^A} = \frac{n_T}{n_A} \quad (2.33)$$

Un análisis similar para los sitios dadores de electrones conduce a un resultado similar.

$$X^D = X^A \quad (2.34)$$

La fracción de sitios asociados X^{AD} y la fracción de sitios sin asociar deben sumar uno. A su vez, el valor de X^{AD} depende del valor de la fuerza de asociación Δ^{AD} entre los sitios A y D.

Haciendo un paralelismo con la formación de dímeros en la cual: $1 - X = \Delta X^2$, para la formación de cadenas tendríamos:

$$X^{AD} = 1 - X^A = \rho \Delta^{AD} X^A X^D = \rho \Delta^{AD} (X^A)^2 \quad \rho \Delta^{AD} (X^A)^2 + X^A - 1 = 0 \quad (2.35)$$

Nuevamente debe resolverse una ecuación cuadrática para obtener la fracción de sitios no asociados.

La extensión de la ecuación (2.27) para dos sitios de asociación conduce a:

$$\frac{A - A_R}{NkT} = \ln X^A - \frac{X^A}{2} + \frac{1}{2} + \ln X^D - \frac{X^D}{2} + \frac{1}{2} = 2 \times \ln X^A - X^A + 1 \quad (2.36)$$

La extensión de las ecuaciones anteriores a mezclas con múltiples sitios es directa.

Todo sitio dador podrá estar unido a un aceptor, sea éste de una molécula de la misma especie o de otra distinta. Por lo tanto:

$$1 - X_i^A = X_i^A \sum_j \rho x_j X_j^D \Delta_{ij}^{AD} \quad (2.37)$$

En esta ecuación x_j representa la fracción molar aparente de la especie j; ρ es la densidad de la mezcla y Δ_{ij}^{AD} es la fuerza de asociación entre el sitio A de la especie i y el sitio D de la especie j. La sumatoria se extiende sobre todas las especies, incluyendo la i. En forma más general la ecuación (2.37) puede expresarse como:

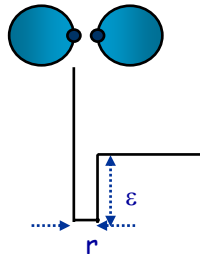
$$X_i^A = \left[1 + \rho \sum_j \sum_B^{S_j} x_j X_j^B \Delta_{ij}^{AB} \right]^{-1} \quad (2.38)$$

donde la sumatoria sobre B comprende todos los sitios contenidos en la molécula j. Si los sitios A y B son ambos dadores o aceptores de electrones, la fuerza de asociación $\Delta^{AB} = 0$

La fuerza de asociación entre los sitios A y B de las moléculas i y j es:

$$\Delta_{ij}^{AB} = \int g_r^{ij}(12) f_{HB,AB}^{ij}(12) d(2) \quad (2.39)$$

Representando la energía de asociación a través de un potencial de pozo cuadrado de energía ε y distancia r, la fuerza de asociación se calcula a través de la siguiente ecuación:



$$\Delta^{AB} = g^{hs}(\sigma)\kappa^{AB} \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon^{AB}}{kT} - 1\right) \right] \quad (2.40)$$

En la ecuación (2.40) g^{hs} representa la función de distribución radial, ε^{AB} la energía de asociación entre los sitios A y B (en unidades de temperatura), κ^{AB} el correspondiente volumen y k es la constante de Boltzman.

Por su parte, la extensión de la ecuación (2.36) a una mezcla con múltiples sitios de asociación es:

$$\frac{A - A_R}{NkT} = \sum_i x_i \left[\sum_{k=1}^{M_i} \left(\ln X_i^k - \frac{X_i^k}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (2.41)$$

donde M_i representa el número de sitios de asociación de la molécula i

La ecuación (2.38) es una ecuación implícita en X_i^A y su forma depende del número y tipo de sitios de asociación asignados a cada componente i .

A continuación se presentan expresiones analíticas de X_i^A para el caso de auto-asociación, para un componente puro (Tabla 2.1) y para mezclas binarias (Tabla 2.2):

Tabla 2.1: Tipos de auto-asociación para componentes puros: simplificaciones en Δ y X_i^A y expresiones para X_i^A

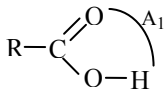
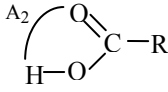
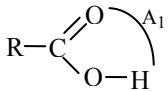
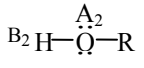
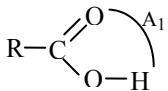
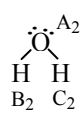
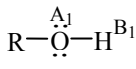
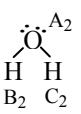


Componente	Simplificaciones en Δ y X_i^A	X_i^A
Ácido	$\Delta_{AA} = \Delta \neq 0$	$X^{A_i} = X^{\text{mon}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta}}{2\rho\Delta}$
Alcoholes	$\Delta_{AB} = \Delta_{BA} = \Delta \neq 0$	
Aminas	$\Delta_{AA} = \Delta_{BB} = 0$	$X^{A_i} = \sqrt{X^{\text{mon}}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta}}{2\rho\Delta}$
Secundarias	$X^A = X^B$	
H ₂ O	$\Delta_{AA} = \Delta_{AB} = \Delta_{BB} = \Delta_{CC} = 0$	
Aminas	$\Delta_{AC} = \Delta_{BC} = \Delta \neq 0$	
Primarias	$X^{A_i} = X^{B_i}$	$X^{A_i} = \frac{-1 + \rho\Delta + \sqrt{(1 + \rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta}}{4\rho\Delta}$
	$X^{C_i} = 2X^{A_i} - 1$	

Tabla 2.2: Modelos de auto-asociación para mezclas binarias: simplificaciones en Δ y X_i^A y expresiones resultantes para X_i^A .

Mezcla binaria	Simplificaciones en Δ y X_i^A	X_i^A
Ácido (M) + Inerte (N)	$\Delta_{AA} \neq 0$	$X^{A_i} = X^{\text{mon}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta x_M}}{2\rho\Delta x_M}$
Alcohol (M) + Inerte (N)	$\Delta_{AB} = \Delta_{BA} \neq 0$ $\Delta_{AA} = \Delta_{BB} = 0$ $X^A = X^B$	$X^{A_i} = \sqrt{X^{\text{mon}}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta x_M}}{2\rho\Delta x_M}$

La Tabla 2.3 muestra algunos casos prácticos de mezclas binarias con componentes que auto-asocian y/o sufren solvatación.

Tabla 2.3: Valores de fuerzas de asociación para especies que asocian

Mezcla	Especies 1	Especies 2	Aproximaciones para Δ
1A+1A			$\Delta_{A1A1} \neq \Delta_{A2A2} \neq 0; \Delta_{A1A2} \neq 0$
1A+2B			$\Delta_{A1A1} \neq \Delta_{A2A2} \neq 0; \Delta_{A1A2} \neq \Delta_{A1B2} \neq 0;$ otros = 0
1A+3B			$\Delta_{A1A1} \neq 0; \Delta_{A2B2} = \Delta_{A2C2} \neq 0$
2B+3B			$\Delta_{A1A1} \neq 0; \Delta_{A2C2} = \Delta_{B2C2} \neq 0$ $\Delta_{A1C2} = \Delta_{A2B1} = \Delta_{B1B2} = 0$ otros = 0
1A+1B			$\Delta_{A1A1} = \Delta_{B2B2} = 0; \Delta_{A1B2} \neq 0$

3

MODELO A-UNIFAC

Capítulo 3

MODELO A-UNIFAC

3.1 Introducción

Los efectos de asociación y solvatación molecular presentes en numerosas mezclas líquidas, tienen un efecto preponderante en el comportamiento de dichas mezclas.

Las energías involucradas en estos fenómenos resultan varios órdenes de magnitud mayores que las fuerzas dispersivas. Así por ejemplo, la energía de los enlaces hidrógeno es del orden de 10 veces superior a las fuerzas de van der Waals.

Los modelos de composición local no resultan en general adecuados para describir el comportamiento de estas soluciones, particularmente cuando los componentes que asocian están mezclados con especies no-polares, dando lugar a sistemas de elevada no-idealidad. Modelos termodinámicos tradicionales, tales como el modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1975) tienen dificultades en describir adecuadamente los coeficientes de actividad en todo el rango de composiciones, desde alta dilución hasta altas concentraciones de los componentes asociativos. Esta dificultad trae aparejada la necesidad de utilizar distintas tablas de parámetros para poder representar condiciones de equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y coeficientes de actividad a dilución infinita.

El modelo UNIFAC tradicional calcula la no-idealidad de las soluciones líquidas a través de dos términos: un término combinatorio y un término residual, que cuantifican, respectivamente, efectos entrópicos y entálpicos en el comportamiento de las soluciones:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (3.1)$$

El carácter dominante de los efectos asociativos pareciera indicar la necesidad de modelar dichos efectos en forma independiente, reservando al término residual la cuantificación de interacciones de tipo dispersivas.

Fu et al. (1996) y Mengarelli et al. (1999) modificaron el modelo UNIFAC, incluyendo un nuevo término para cuantificar los efectos asociativos:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{asoc} \quad (3.2)$$

En la primera de las publicaciones antes mencionadas la contribución asociativa se modela mediante un enfoque molecular, mientras que en la segunda el nuevo término mantiene el carácter grupal del modelo UNIFAC original.

A continuación se describen cada uno de los términos del modelo A-UNIFAC propuesto por Mengarelli et al. (1999) y se discuten modificaciones introducidas por distintos autores en las contribuciones combinatorial y residual del modelo UNIFAC original y en la contribución asociativa de A-UNIFAC.

3.2 Término Combinatorio

El término combinatorio en los modelos UNIFAC y A-UNIFAC está basado en la teoría de redes o latices, que adopta para los líquidos una estructura de mallas en la que las moléculas se ubican en N_0 sitios, pudiendo moverse libremente de un sitio a otro y siendo indistinguibles respecto de su posición en la red. Normalmente se considera que todos los líquidos tienen la misma estructura de red, lo que implica un número de coordinación (z) universal. Esta hipótesis es equivalente a suponer que todos los líquidos tienen una misma función de distribución radial.

Al aplicar la teoría de redes a una mezcla de sustancias constituidas por moléculas esféricas del mismo tamaño, la ubicación de cada molécula en un sitio de la red resulta en una entropía de mezclado ideal:

$$\frac{\Delta S_M^{id}}{R} = \sum_i x_i \ln x_i \quad (3.3)$$

donde x_i representa la fracción molar del componente i en la solución.

Si las moléculas son de distinto tamaño resulta arbitrario suponer que cada molécula ocupa un sitio. Las mezclas de polímeros con monómeros o con solventes resultan un ejemplo típico de sistemas formados por moléculas de distinto tamaño. Flory (1942) y Huggins (1942) aplicaron la teoría de redes a este tipo de mezclas, considerando que el solvente o el monómero ocupan un sitio de la red, mientras que las moléculas de polímeros son cadenas flexibles de r segmentos que ocupan r sitios adyacentes de la red. Tras calcular el número posible de configuraciones de la red

que resultan de ubicar N_S moléculas de solvente y N_P moléculas de polímero, Flory y Huggins obtuvieron la siguiente expresión para la entropía de mezclado:

$$\frac{\Delta S_M}{R} = \frac{N_S}{N_0} \ln \phi_S - \frac{N_P}{N_0} \ln \phi_P \quad (3.4)$$

donde:

$$\phi_S = \frac{N_S}{N_S + rN_P} \quad \text{y} \quad \phi_P = \frac{rN_P}{N_S + rN_P}$$

y donde los N_0 sitios de la red están ocupados por las N_S moléculas de monómero o solvente y las N_P moléculas de polímero.

Restando la ecuación (3.3) de la (3.4) se obtiene la entropía de exceso de la solución de polímero más monómero o solvente:

$$\frac{S^E}{R} = -x_S \ln \frac{\phi_S}{x_S} - x_P \ln \frac{\phi_P}{x_P} \quad (3.5)$$

Si la mezcla puede considerarse atérmica, resulta $G^E = TS^E$ y la ecuación anterior permite derivar directamente la expresión del coeficiente de actividad del solvente o el monómero en sus mezclas con el polímero:

$$\ln \gamma_S = \ln \frac{\phi_S}{x_S} + 1 - \frac{\phi_S}{x_S} \quad (3.6)$$

Guggenheim (1952) retoma el modelo de Flory y Huggins y modifica la evaluación de la fracción de sitios vacantes en el cálculo del número de configuraciones de la red. Por su parte Staverman (1950) propone introducir el área molecular como variable del modelo, al analizar el tipo de contactos intra o intermoleculares entre segmentos vecinos. Como resultado de los trabajos de Staverman y Guggenheim, se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente de actividad del monómero o solvente en sus mezclas con el polímero:

$$\ln \gamma_S = \ln \frac{\phi_S}{x_S} + 1 - \frac{\phi_S}{x_S} - \frac{1}{2} zq_S \left(\ln \frac{\phi_S}{\theta_S} + 1 - \frac{\phi_S}{\theta_S} \right) \quad (3.7)$$

donde $\phi_S = \frac{N_S}{N_S + rN_P}$ y $\theta_S = \frac{N_S}{N_S + qN_P}$

Las ecuaciones que resultan de los modelos de Flory-Huggins y Staverman-Guggenheim pueden extenderse a mezclas multicomponentes en las que las distintas especies están formadas por moléculas poli-segmentadas. Las expresiones resultantes para el coeficiente de actividad del componente i en una mezcla multicomponente son:

$$\text{Modelo de Flory-Huggins:} \quad \ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (3.8)$$

$$\text{Modelo de Staverman-Guggenheim:} \quad \ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{1}{2} z q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (3.9)$$

donde z es el número de coordinación ($z = 10$ en el modelo UNIFAC) y donde

$$\phi_i = r_i x_i / \sum_{i=1}^{NC} r_i x_i \quad (3.10)$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_{i=1}^{NC} q_i x_i \quad (3.11)$$

Los parámetros característicos de estos modelos son r_i y q_i que representan, respectivamente, el volumen y área superficial de la molécula i . Siguiendo la propuesta del modelo UNIFAC (Abrams y Prausnitz, 1975), dichos parámetros se cuantifican como cociente entre el volumen y área de la molécula respectiva (en general determinado a partir de la metodología de Bondi, 1968) y el volumen y área de un elemento patrón o de referencia. En el modelo UNIFAC el elemento de referencia es el grupo metileno de una molécula lineal de polimetileno:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{ref}} = \frac{V_i (cm^3 / mol)}{15.2} \quad (3.12)$$

$$q_i = \frac{A_i}{A_{ref}} = \frac{A_i (cm^2 / mol)}{2.5 \times 10^9} \quad (3.13)$$

Dada la característica a contribución grupal de UNIFAC, los valores de r_i y q_i de un dado compuesto se obtienen como suma de los volúmenes R_k y áreas Q_k de los grupos funcionales en que se divide la molécula:

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i R_k \quad (3.14)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i Q_k \quad (3.15)$$

donde v_k^i indica el número de veces que el grupo k está presente en la molécula i

Como discuten Hildebrand (1947) y Tompa (1952), el modelo de solución ideal (ecuación (3.3)) constituye un límite inferior para la entropía de mezclado de las soluciones reales, mientras que el modelo de Flory-Huggins (ecuación (3.8)) constituye un límite superior. En términos de los coeficientes de actividad, estos límites corresponden a un valor unitario del coeficiente de actividad (solución ideal) y a un número inferior a la unidad (modelo de Flory-Huggins).

Ambas ecuaciones pueden representarse mediante una única expresión, introduciendo un exponente p (Donohue y Prausnitz, 1975) en la definición de la fracción de volumen ϕ_i :

$$\phi_i = r_i^{p_i} x_i / \sum_{i=1}^{NC} r_i^p x_i \quad (3.16)$$

El modelo de solución ideal corresponde a $p = 0$, mientras que p es igual a la unidad en el modelo de Flory-Huggins. Por ende, para cualquier mezcla $0 \leq p \leq 1$

Donohue y Prausnitz (1975) postulan que p depende de los valores de r_i y de la relación q_i/r_i y ajustan el valor de p de manera de reproducir el modelo combinatorio de Lichtenthaler-Abrams-Prausnitz (1973).

Por su parte Kikic y colaboradores (1980) encuentran que, tomando un valor único del exponente $p = 2/3$, logran reproducir los valores de los coeficientes de actividad en mezclas atómicas de alcanos de distinto tamaño molecular. Weidlich y Gmehling (1987) utilizan un valor de $p = 3/4$

Más recientemente, Kontogeorgis y colaboradores (1994) y Voutsas y colaboradores (1995) retoman los postulados de Donohue y Prausnitz (1975), permitiendo que el exponente p sea variable. En este caso el valor de p resulta de evaluar el grado de asimetría molecular de los componentes de la mezcla.

Para una mezcla binaria:

$$p = 1 - r_{pequeña} / r_{grande} \quad (3.17)$$

donde $r_{\text{pequeña}}$ y r_{grande} representan los parámetros de volumen de la molécula más pequeña y más grande, respectivamente. Según el grado de asimetría, el valor de p oscilará entre 0 (moléculas iguales) y un valor tendiente a uno (grandes asimetrías).

En mezclas multicomponentes p se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$p = 1 - \sum_{i=1}^{NC-1} \hat{x}_i \omega_i \quad (3.18)$$

donde

$$\omega_i = r_i / r_n \quad \text{con } r_i < r_n \quad (3.19)$$

$$\hat{x}_i = \frac{x_i}{1 - x_n} \quad (3.20)$$

En los trabajos antes mencionados las modificaciones propuestas al modelo de Flory-Huggins han sido estudiadas en mezclas alcano/alcano y alcano/polímero. Teniendo en cuenta que el término combinatorio en los modelos UNIFAC y A-UNIFAC cuantifica la contribución atérmica a la no-idealidad, las consideraciones anteriores también aplican a mezclas conteniendo moléculas polares y asociativas.

3.3 Término Residual

El término residual de los modelos UNIFAC y A-UNIFAC está basado en las siguientes hipótesis:

1. Las soluciones están formadas por especies *conformes*, es decir sustancias cuyas moléculas interactúan con el mismo potencial intermolecular, difiriendo sólo en el valor de los parámetros que cuantifican la magnitud de las fuerzas intermoleculares.
2. Es aplicable el principio de *aditividad de a pares*; esto es, el potencial intermolecular de la mezcla multicomponente puede cuantificarse sumando las interacciones entre todos los pares binarios que forman la mezcla.
3. Las fuerzas intermoleculares de corto alcance originan una *composición local* (Wilson, 1964) a nivel microscópico, que difiere de la composición global. La composición local es función

de las áreas superficiales moleculares a través de las cuales se producen las interacciones energéticas.

4. La energía interna configuracional de las soluciones resulta de aplicar la *teoría de dos fluidos* de Scott (1956), evaluando la energía de celdas hipotéticas con una dada composición local.
5. La no-idealidad de las soluciones puede cuantificarse evaluando las interacciones energéticas entre los distintos grupos funcionales que constituyen las moléculas. Este enfoque a *contribución grupal* es consecuencia del principio de acción independiente enunciado de Langmuir: “el campo de fuerzas alrededor de un grupo funcional es característico de dicho grupo e independiente del resto de la molécula”

La contribución residual al coeficiente de actividad del componente i de una mezcla se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (3.21)$$

donde Γ_k representa el coeficiente de actividad residual del grupo k en la solución y Γ_k^i el coeficiente de actividad residual del grupo k en el componente i puro. La sumatoria se extiende sobre todos los grupos funcionales presentes en la estructura molecular del compuesto i, cuantificando, a través de v_k^i , la cantidad de veces que el grupo k aparece en dicho compuesto. La diferencia de lambdas en la ecuación (3.21) normaliza el valor de γ_i de manera de satisfacer el valor límite $\gamma_i = 1$ para el compuesto puro ($x_i = 1$).

Para cada grupo funcional k los coeficientes de actividad Γ_k y Γ_k^i se calculan como:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n \theta_n \tau_{nm}} \right) \right] \quad (3.22)$$

donde Q_k representa al área superficial normalizada del grupo k. Las sumatorias se extienden sobre todos los grupos funcionales presentes en la solución (o en el compuesto puro i para el caso de Γ_k^i).

La fracción de área superficial θ_m del grupo funcional m se obtiene como cociente del producto $Q_m X_m$ del grupo m y la sumatoria de estos productos sobre todos los grupos funcionales de la mezcla (o del compuesto puro i en el caso de Γ_k^i):

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3.23)$$

La variable X_m representa la fracción molar del grupo m en la mezcla (o en el compuesto puro en el caso de Γ_k^i) y es calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{NC} v_m^i x_i}{\sum_{j=1}^{NC} \sum_{n=1}^{NG} v_n^j x_j} \quad (3.24)$$

en la que x_i es la fracción molar del compuesto i en la solución. Para el caso del compuesto puro ($x_i = 1$), la ecuación anterior se reduce a:

$$X_m = \frac{v_m^i}{\sum_{n=1}^{NG} v_n^i} \quad (3.25)$$

La variable τ_{mn} en la ecuación (3.22) representa la interacción entre los grupos funcionales m y n , y se calcula a partir de los parámetros residuales A_{nm} del modelo:

$$\tau_{nm} = \exp\left(-\frac{A_{nm}}{T}\right) = \exp\left[-\left(\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right)\right] \quad (3.26)$$

Los parámetros residuales entre los grupos m y n no son simétricos ($A_{mn} \neq A_{nm}$) ya que cuantifican la diferencia entre la energía de interacción U_{mn} entre grupos distintos y entre grupos iguales (U_{nn} o U_{mm}). En el modelo UNIFAC original los parámetros A_{nm} son constantes con la temperatura. Modificaciones posteriores del modelo (Weidlich y Gmhelng, 1987) utilizan parámetros dependientes de la temperatura T . En todos los casos los parámetros A_{mn} y A_{nm} deben ser evaluados ajustando datos experimentales de equilibrio entre fases de mezclas en las que los grupos funcionales m y n están presentes.

3.4 Término Asociativo

Utilizando herramientas de la termodinámica estadística y sobre la base de la teoría de la perturbación, Wertheim (1984, 1986) propuso un modelo potencial para describir las fuertes interacciones de corto alcance y altamente orientadas que se originan por la presencia de centros dadores y aceptores de electrones en las moléculas asociativas. Chapman et al. (1990) y Huang y Radosz (1990) simplificaron esta teoría originando un modelo de perturbación de primer orden que aplicaron en la ecuación de estado SAFT.

En este modelo la contribución asociativa a la energía residual de Helmholtz es función de la fracción X^{Ai} de moléculas de la especie i no-asociadas a través del sitio A. La cuantificación de los efectos asociativos a través de esta variable es una de las grandes ventajas de la teoría de Wertheim, ya que evita la necesidad de establecer a priori el número y tipo de especies asociadas (dímeros, trímeros, etc.) como sucede con los modelos derivados de la clásica teoría química. La fracción X^{Ai} es función de la fuerza de asociación Δ^{AB} entre los sitios asociativos A y B, sean estos pertenecientes a moléculas de la misma (autoasociación) o de distinta especie (solvatación o asociación cruzada). Las fuerzas de asociación se suponen originadas en un potencial de pozo cuadrado, de distancia r_{AB} (volumen κ_{AB}) y energía ϵ_{AB} (ver Figura 3.1)

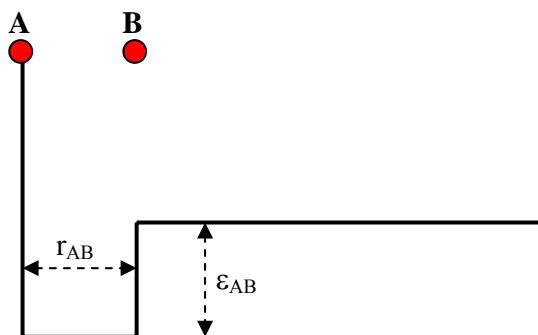


Figura 3.1: Potencial de asociación

Utilizando la teoría de Wertheim a través de un enfoque a contribución grupal, Mengarelli et al. (1999) proponen incluir una contribución asociativa en el modelo UNIFAC original, dando lugar a A-UNIFAC. En este modelo se reconoce la presencia de sitios electronegativos y electropositivos en grupos funcionales que tienen carácter asociativo.

En su versión grupal, la contribución asociativa a la función de Helmholtz residual está dada por la siguiente expresión (Gros et al., 1996):

$$\frac{A^{asoc}}{RT} = \sum_{i=1}^{NGA} n_i^* \left\{ \sum_{k=1}^{M_i} \left(\ln X^{k,i} - \frac{X^{k,i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right\} \quad (3.27)$$

En esta ecuación NGA es el número total de grupos funcionales asociativos; n_i^* el número de moles del grupo asociativo i ; $X^{k,i}$ la fracción del grupo i no-asociada a través del sitio k ; M_i el número de sitios de asociación en el grupo funcional i .

El número de moles del grupo asociativo i en la solución se calcula teniendo en cuenta la fracción molar x_m de cada componente en la mezcla, y la cantidad de veces que el grupo funcional i está presente en la especie m :

$$n_i^* = \sum_{m=1}^{NC} \nu_i^m x_m \quad (3.28)$$

Por su parte, la fracción del grupo i no-asociada a través del sitio k es una función implícita:

$$X^{k,i} = \left[1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \rho_j^* X^{l,j} \Delta^{k,i,l,j} \right]^{-1} \quad (3.29)$$

en la que ρ_j^* es la densidad molar del grupo asociativo j y donde la fuerza de asociación $\Delta^{k,i,l,j}$ entre el sitio k del grupo i y el sitio l del grupo j es función del volumen $\kappa^{k,i,l,j}$ y de la energía $\varepsilon^{k,i,l,j}$ correspondiente al potencial asociativo entre los sitios k y l de los grupos funcionales i y j :

$$\Delta^{k,i,l,j} = \kappa^{k,i,l,j} \left[\exp(\varepsilon^{k,i,l,j} / kT) - 1 \right] \quad (3.30)$$

siendo k la constante de Boltzmann. En general la energía de asociación se reporta en unidades de temperatura, como cociente ε/k .

Mengarelli et al. (1999) proponen calcular la densidad ρ_j^* del grupo asociativo j , evaluando el volumen molar de la mezcla líquida a través de los parámetros de volumen r_i de cada uno de los componentes de la mezcla:

$$\rho_j^* = \frac{\sum_{i=1}^{NC} v_j^i x_i}{\sum_{i=1}^{NC} r_i x_i} \quad (3.31)$$

La fuerza de asociación $\Delta^{k,i,l,j}$ entre dos sitios electropositivos o dos sitios electronegativos es nula. Si los sitios k y l son de distinto signo (uno electropositivo y otro electronegativo) y pertenecen al mismo grupo funcional ($i=j$), estamos frente a una autoasociación. Si pertenecen a distintos grupos ($i \neq j$) tenemos asociación cruzada o solvatación. A los grupos funcionales no-asociativos les corresponden parámetros de asociación nulos, que dan como consecuencia un $\Delta^{k,i,l,j} = 0$.

Al aplicar la ecuación (3.27) al cálculo de coeficientes de actividad de soluciones asociativas, y luego de adoptar la hipótesis de volumen de exceso nulo, surge la siguiente expresión para la contribución asociativa al coeficiente de actividad de cada especie i de una mezcla multicomponente (Ferreira, 2003):

$$\ln \gamma_i^{asoc} = \sum_{k=1}^{NGA} \left\{ v_k^i \sum_{l=1}^{M_k} \left[\ln \left(\frac{X^{l,k}}{X_i^{l,k}} \right) - \frac{X^{l,k} - X_i^{l,k}}{2} \right] + \sum_{l=1}^{M_k} \left(\frac{1}{X^{l,k}} - \frac{1}{2} \right) n_k^* \left(\frac{\partial X^{l,k}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \right\} \quad (3.32)$$

donde $X_i^{k,l}$ representa la fracción de sitios k no-asociados en el componente i puro. La ecuación (3.32) cumple con la ecuación de Gibbs-Duhem y con el valor límite $\gamma_i^{asoc} = 1$ cuando $x_i = 1$.

Aplicando el formalismo de minimización propuesto por Michelsen y Hendriks (2001), Andreatta (2008) simplificó el cálculo de la derivada parcial indicada en el último término de la ecuación (3.32), obteniendo la siguiente ecuación para el cálculo de la contribución asociativa al coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i^{asoc} = \sum_{k=1}^{NGA} \left\{ v_k^i \sum_{l=1}^{M_k} \left[\ln \left(\frac{X^{l,k}}{X_i^{l,k}} \right) - \frac{1 - X_i^{l,k}}{2} \right] + r_i \rho_k \sum_{l=1}^{M_k} \left(\frac{1 - X_i^{l,k}}{2} \right) \right\} \quad (3.33)$$

Los parámetros del término asociativo son el volumen κ y la energía ε/k para cada una de las posibles interacciones entre los centros electropositivos y electronegativos de los grupos funcionales con capacidad de asociar y/o solvatar.

3.5 Coeficientes de actividad a dilución infinita

Los coeficientes de actividad a dilución infinita γ^∞ representan una interesante fuente de información experimental para la parametrización de los modelos termodinámicos. El componente diluido se encuentra en una situación de alta no-idealidad por estar rodeado de moléculas de distinta especie, y en tal sentido γ^∞ representa un valor límite para dicho compuesto.

Por este motivo, la disponibilidad de datos experimentales de γ^∞ constituye un aporte importante en el proceso de parametrización. Por otra parte, la expresión matemática de γ^∞ permite evaluar la sensibilidad paramétrica del modelo en cuestión.

A fin de analizar estos aspectos, se desarrollan a continuación las expresiones de γ^∞ para cada uno de los términos del modelo A-UNIFAC (combinatorio, residual y asociativo) en una mezcla binaria entre un alcano (representado por los grupos parafínicos CH₃, CH₂, CH y/o C según se trate de un alcano normal o ramificado) y un compuesto orgánico mono-funcional (constituido por grupos parafínicos + un grupo funcional característico G), en el que el grupo G presenta sitios electropositivos y electronegativos y puede, por lo tanto, asociar.

3.5.1 Coeficiente de actividad combinatorio a dilución infinita

Para una mezcla binaria (1 + 2) la expresión de Staverman-Guggenheim (ecuación 3.9) toma la siguiente forma en los extremos de composición $x_1 = 0$ (γ_1^∞) y $x_2 = 0$ (γ_2^∞):

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) + 1 - \frac{r_1}{r_2} - 5q_1 \left[\ln \left(\frac{r_1/r_2}{q_1/q_2} \right) + 1 - \frac{r_1/r_2}{q_1/q_2} \right] \quad (3.34)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + 1 - \frac{r_2}{r_1} - 5q_2 \left[\ln \left(\frac{r_2/r_1}{q_2/q_1} \right) + 1 - \frac{r_2/r_1}{q_2/q_1} \right] \quad (3.35)$$

El último término de las ecuaciones (3.34) y (3.35) representa la corrección de Staverman-Guggenheim al modelo de Flory-Huggins. En mezclas binarias entre hidrocarburos de distinta longitud de cadena, este término representa una corrección menor al modelo de Flory-Huggins, incrementando los valores de γ^∞ entre un 5% y un 10% (Fornari, 1995).

Por el contrario, cuando el modelo de Staverman-Guggenheim se aplica al cálculo de la contribución combinatoria al coeficiente de actividad de mezclas tales como alcanos + alcoholes y alcanos + agua, el último término de las ecuaciones (3.34) y (3.35) llega a superar en valor absoluto a la contribución de Flory-Huggins, dando como resultado valores de coeficientes de actividad combinatorios superiores a la unidad, excediendo así el límite superior fijado por el concepto de solución ideal.

A modo de ejemplo, la siguiente tabla muestra los valores de la contribución combinatoria a los coeficientes de actividad a dilución infinita de agua en alcanos (pentano a octano) y de alcanos en agua, predichos por el modelo de Staverman-Guggenheim. Como se observa, todos los valores de coeficientes de actividad combinatorios exceden la unidad, y toman un valor absurdamente alto para los hidrocarburos.

Tabla 3.1: γ^∞ combinatorios predichos por el modelo de Staverman-Guggenheim

NC en Hidrocarburo	$\gamma^\infty \text{ H}_2\text{O}$	$\gamma^\infty \text{ HC}$
5	1,2985	4,3180
6	1,1851	4,8660
7	1,0867	5,3706
8	1,0019	5,8343

Tales magnitudes tienen su origen en el último término de la ecuación (3.9), en el que la función entre paréntesis, que toma valores negativos para cualquier relación ϕ_i/θ_i (ver Figura 3.2), está multiplicada por 5 y por el área superficial q_i de la molécula. Para valores de ϕ_i/θ_i que se alejan de la unidad, este término llega a sumar una contribución al γ combinatorio que supera en valor absoluto al término de Flory-Huggins, originando γ mayores que la unidad.

Para evitar estas predicciones erróneas, que exceden los valores límites discutidos por Hildebrand (1947) y Tompa (1952), se procedió a eliminar la modificación de Staverman-Guggenheim en la expresión del término combinatorio aplicado en el modelo A-UNIFAC, utilizando en consecuencia el modelo de Flory-Huggins modificado con la inclusión de un exponente p en la definición de las fracciones de volumen ϕ_i

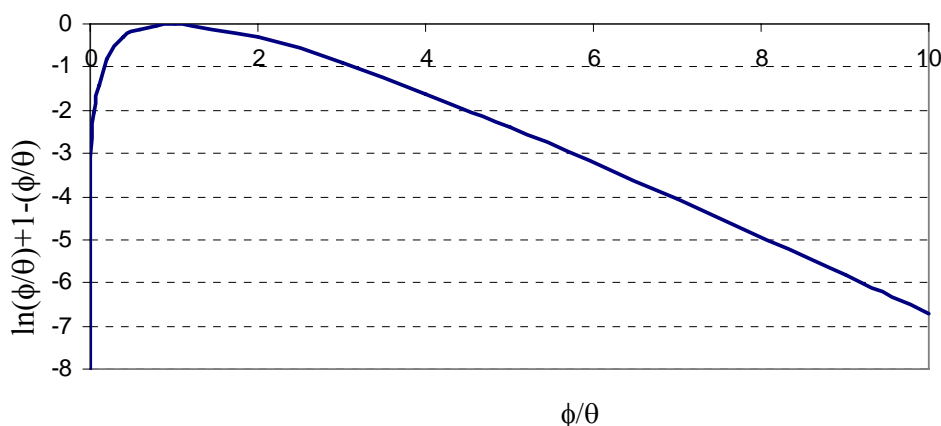


Figura 3.2: Término de Staverman-Guggenheim en función del cociente ϕ_i/θ_i

3.5.2 Coeficiente de actividad residual a dilución infinita

Analizamos una mezcla binaria entre un alcano (1) y un compuesto orgánico mono-funcional (2). Dependiendo de su grado de ramificación, el alcano estará formado por grupos parafínicos CH_3 , CH_2 , CH y/o C . Por su parte, el compuesto orgánico mono-funcional lo suponemos formado por grupos parafínicos más su grupo funcional característico (OH , COOH , etc), al que identificamos con la letra G.

Sabemos que los grupos parafínicos difieren entre sí en el valor del volumen y área superficial, pero desde el punto de vista energético pertenecen todos a un mismo grupo funcional; esto es, CH_3 , CH_2 , CH y C son subgrupos del mismo grupo principal CH_2 . Por lo tanto, en las mezclas binarias 1 + 2, el valor de la contribución residual al coeficiente de actividad dependerá del valor de la interacción entre los grupos CH_2 y G, cuantificada por los parámetros de interacción $A_{\text{CH}_2/\text{G}}$ y A_{G/CH_2} .

Para obtener las expresiones de los coeficientes de actividad a dilución infinita debemos calcular las expresiones de los coeficientes de actividad de cada grupo funcional k en la solución (Γ_k) y en los componentes puros (Γ_k^1 y Γ_k^2). Estos coeficientes son función de la fracción de área superficial θ de cada grupo funcional en la solución (θ_k) y en los compuestos puros (θ_k^1 y θ_k^2) y de la energía de interacción entre los grupos funcionales CH_2 y G. Los superíndices 1 y 2 en las

ecuaciones anteriores identifican, respectivamente, al alcano y al compuesto orgánico mono-funcional puros.

Cuando el componente 1 está infinitamente diluido en el componente 2, las fracciones θ_k en la solución resultarán iguales a las del componente 2 puro ($\theta_k = \theta_k^2$) y, viceversa, cuando el componente 2 está infinitamente diluido en el componente 1, $\theta_k = \theta_k^1$

La energía de interacción entre los grupos funcionales CH₂ y G varía en forma exponencial con la temperatura, según lo indica la ecuación (3.26). Identificamos dichas energías como τ_A y τ_B :

$$\tau_A = \exp\left(-\frac{A_{CH_2/G}}{T}\right) \quad (3.36)$$

$$\tau_B = \exp\left(-\frac{A_{G/CH_2}}{T}\right) \quad (3.37)$$

Teniendo en cuenta estas nomenclaturas, las expresiones de los coeficientes de actividad Γ_k para las condiciones límites de composición de las mezclas binarias 1 + 2 resultan:

3.5.2.a Para el compuesto orgánico mono-funcional infinitamente diluido en un alcano ($x_2 = 0$)

$$\ln \Gamma_{CH_3} = \ln \Gamma_{CH_2} = \ln \Gamma_{CH} = \ln \Gamma_C = 0 \quad (3.38)$$

$$\ln \Gamma_G = Q_G [1 - \ln \tau_A - \tau_B] \quad (3.39)$$

$$\ln \Gamma_{CH_3}^2 = Q_{CH_3} \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.40)$$

$$\ln \Gamma_{CH_2}^2 = Q_{CH_2} \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.41)$$

$$\ln \Gamma_{CH}^2 = Q_{CH} \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.42)$$

$$\ln \Gamma_C^2 = Q_C \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.43)$$

$$\ln \Gamma_G^2 = Q_G \left[1 - \ln(\theta_G^2 + (1 - \theta_G^2) \tau_A) - \frac{(1 - \theta_G^2) \tau_B}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.44)$$

El coeficiente de actividad del compuesto orgánico mono-funcional (2) infinitamente diluido en un alcano se obtiene como suma algebraica de las diferencias ($\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^2$) para todos los grupos funcionales presentes en dicho compuesto.

Así por ejemplo, si el compuesto contiene un grupo CH_3 , 2 grupos CH_2 y un grupo G , la expresión sería:

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Gamma_{\text{CH}_3}^2 - 2 \ln \Gamma_{\text{CH}_2}^2 + (\ln \Gamma_G - \ln \Gamma_G^2) \quad (3.45)$$

Un aspecto a destacar en las ecuaciones anteriores (ecuaciones (3.38) a (3.44)) es que la contribución residual al coeficiente γ_2^∞ resulta independiente de la estructura y longitud de cadena del alcano. En efecto, las expresiones no son función de θ_k^1 . Por ende, la contribución residual al coeficiente de actividad del compuesto orgánico mono-funcional toma el mismo valor para cualquier alcano en el que se encuentre infinitamente diluido.

Si el compuesto orgánico mono-funcional es un compuesto molecular (agua, metanol, ácido fórmico, etc.), no contendrá grupos parafínicos diferenciados y θ_G^2 será igual a la unidad, con lo que:

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \Gamma_G = Q_G [1 - \ln \tau_A - \tau_B] \quad (3.46)$$

3.5.2.b Para el alcano infinitamente diluido en el compuesto orgánico mono-funcional ($x_1 = 0$)

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3} = Q_{\text{CH}_3} \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.47)$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2} = Q_{\text{CH}_2} \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.48)$$

$$\ln \Gamma_{CH} = Q_{CH} \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.49)$$

$$\ln \Gamma_C = Q_C \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.50)$$

$$\ln \Gamma_{CH_3}^1 = \ln \Gamma_{CH_2}^1 = \ln \Gamma_{CH}^1 = \ln \Gamma_C^1 = 0 \quad (3.51)$$

El coeficiente de actividad del alcano (1) infinitamente diluido en el compuesto orgánico mono-funcional se obtiene entonces como suma algebraica de los $\ln(\Gamma_k)$ de todos los grupos parafínicos presentes en su molécula. Por lo tanto:

$$\ln \gamma_1^\infty = q_1 \left[1 - \ln(1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B) - \frac{1 - \theta_G^2}{1 - \theta_G^2 + \theta_G^2 \tau_B} - \frac{\theta_G^2 \tau_A}{(1 - \theta_G^2) \tau_A + \theta_G^2} \right] \quad (3.52)$$

donde q_1 representa el área superficial total del alcano.

De esta ecuación resulta evidente que la contribución residual al coeficiente de actividad del alcano infinitamente diluido en el compuesto orgánico mono-funcional es directamente proporcional a la longitud de cadena del alcano.

Nuevamente, si el compuesto orgánico mono-funcional es un compuesto molecular (agua, metanol, ácido fórmico), $\theta_G^2 = 1$ y por lo tanto:

$$\ln \gamma_1^\infty = q_1 [1 - \ln(\tau_B) - \tau_A] \quad (3.53)$$

3.5.3 Coeficiente de actividad asociativo a dilución infinita

En las mezclas binarias entre un alcano (1) y un compuesto orgánico mono-funcional (2) en el que su grupo característico G puede auto-asociar, habrá un único grupo asociativo en la solución (NGA = 1) y éste tendrá un número M_G de sitios de asociación.

El grupo asociativo G no está presente en la molécula del alcano ($v_G^1 = 0$) por lo que, para una solución infinitamente diluida del alcano en el compuesto orgánico mono-funcional, la ecuación (3.33) se reduce a:

$$\ln \gamma_1^\infty = r_1 \rho_G \sum_{l=1}^{M_G} \left(\frac{1 - X_2^{l,G}}{2} \right) \quad (3.54)$$

donde $X_2^{l,G}$ representa la fracción de grupos G no asociados a través del sitio l en el compuesto orgánico 2 puro. Como la cantidad de grupos asociados a través de los sitios electropositivos y electronegativos es la misma, indicamos como X_2^G la fracción no-asociada del grupo G en el compuesto 2 puro.

La densidad ρ_G del grupo G en una solución infinitamente diluida en el alcano, es igual a la densidad ρ_G en el compuesto 2 puro:

$$\rho_G = \frac{1}{r_2} \quad (3.55)$$

En base a estas consideraciones, la contribución asociativa al coeficiente de actividad a dilución infinita del alcano en el compuesto orgánico mono-funcional resulta proporcional a la relación r_1/r_2 entre los volúmenes del alcano y el compuesto orgánico:

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{r_1}{r_2} M_G \left(\frac{1 - X_2^G}{2} \right) \quad (3.56)$$

Por su parte, en una solución en la que el compuesto orgánico 2 está infinitamente diluido en el alcano, podemos considerar que el grupo G no tiene posibilidad de auto-asociar, por lo que la fracción no-asociada X_2^G de sitios electropositivos y electronegativos será igual a la unidad. En esta solución la densidad $\rho_G = 0$.

La contribución asociativa al coeficiente de actividad a dilución infinita del compuesto orgánico 2 queda expresada a través de la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_2^\infty = v_G^2 M_G \left[\ln \left(\frac{1}{X_2^G} \right) - \frac{1 - X_2^G}{2} \right] \quad (3.57)$$

Como muestra esta ecuación, el coeficiente de actividad del compuesto orgánico infinitamente diluido en el alcano toma el mismo valor para cualquier alcano, siendo sólo función del grado de asociación del compuesto 2 puro.

3.6 Conclusiones

Las expresiones de los coeficientes de actividad a dilución infinita de soluciones binarias entre un alcano y un compuesto orgánico mono-funcional permiten observar que:

- a) El término de Stavermann-Guggenheim puede tomar valores negativos muy altos que conducen a una contribución combinatoria al coeficiente de actividad a dilución infinita mayor a la unidad, superando el valor límite de solución ideal. Por este motivo, en este trabajo de tesis se ha adoptado el modelo de Flory-Huggins, modificado con la inclusión de un parámetro p en la definición de fracción volumétrica.
- b) Las contribuciones residual y asociativa al coeficiente de actividad del compuesto orgánico infinitamente diluido en un alcano resultan independientes de la longitud y grado de ramificación del alcano. Por ende, para un dado compuesto orgánico mono-funcional y a una dada temperatura, toman un mismo valor para cualquier mezcla binaria entre el compuesto orgánico y un alcano. La variación de γ_2^∞ en los distintos alcanos sólo es cuantificada, en el modelo A-UNIFAC, por el término combinatorio. Esto permite ajustar el valor del exponente p del modelo de Flory, de manera de reproducir la variación de γ_2^∞ experimental para distintos alcanos, tal como se indica en el Capítulo 4 de esta Tesis.
- c) Las contribuciones residual y asociativa al coeficiente de actividad de un alcano infinitamente diluido en el compuesto orgánico mono-funcional, son directamente proporcionales a la longitud de cadena del alcano.
- d) La contribución asociativa al coeficiente de actividad del alcano infinitamente diluido en el compuesto orgánico mono-funcional es directamente proporcional a la cantidad de sitios de asociación del grupo asociativo G y a la cantidad de veces que dicho grupo aparece en la molécula del compuesto orgánico. Los parámetros asociativos tienen muy poco efecto sobre el γ^∞ del alcano.
- e) La contribución asociativa al coeficiente de actividad del compuesto orgánico en el alcano a una dada temperatura T es altamente dependiente del grado de asociación del compuesto orgánico puro a dicha temperatura.

Estas conclusiones son de relevancia al momento de llevar a cabo el proceso de parametrización del modelo A-UNIFAC, como se discute en el próximo capítulo.

PARAMETRIZACIÓN

Capítulo 4

PARAMETRIZACIÓN

4.1 Introducción

La parametrización de un modelo a contribución grupal involucra un proceso sistemático en el que se van determinando los parámetros de interacción grupal en forma progresiva, incluyendo un nuevo conjunto de parámetros cada vez.

Para las distintas familias de sustancias orgánicas (alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, cetonas, etc.), el proceso de parametrización comenzará siempre con la determinación de los parámetros de interacción entre el grupo parafínico CH_2 de la cadena hidrocarbonada y el grupo funcional característico de la familia en cuestión (por ejemplo, OH en los alcoholes, COOH en los ácidos carboxílicos, CO en las cetonas, etc.)

Así por ejemplo, al aplicar un modelo a contribución grupal a una solución acuosa de alcoholes en la que hay presentes 3 grupos funcionales característicos: parafínico (CH_2), hidroxilo (OH) y agua (H_2O), deben conocerse los parámetros correspondientes a las interacciones $\text{CH}_2\text{-OH}$, $\text{CH}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{OH-H}_2\text{O}$. El proceso de parametrización se iniciará determinando los valores de los parámetros de interacción $\text{CH}_2\text{-OH}$ y $\text{CH}_2\text{-H}_2\text{O}$ en forma independiente, ajustando datos experimentales de mezclas de alcoholes + parafinas y agua + parafinas, respectivamente. Conocidos estos parámetros, la interacción $\text{OH-H}_2\text{O}$ se puede obtener a partir de datos experimentales de mezclas acuosas de alcoholes.

El objetivo de los modelos a contribución grupal radica en utilizar un conjunto reducido de datos experimentales en el proceso de parametrización, para luego aplicar en forma predictiva dichos modelos a mezclas que involucran otros compuestos de las mismas familias, y a condiciones distintas de presión, temperatura y/o composición que el conjunto de partida.

A continuación se discute la estrategia de parametrización adoptada en este trabajo de Tesis, basada fundamentalmente en el uso de información experimental sobre coeficientes de actividad a dilución infinita, y teniendo en cuenta los aspectos discutidos en la sección 3.6 del capítulo 3. En base a estas conclusiones, y en caso de disponer de la información experimental correspondiente, el camino de parametrización adoptado incluye las siguientes etapas:

- 1) Ajuste del término combinatorio en base a información experimental sobre coeficientes de actividad a dilución infinita de compuestos orgánicos mono-funcionales en alcanos con distinta longitud de cadena hidrocarbonada.
- 2) Determinación de los parámetros asociativos en base a datos espectroscópicos de compuestos asociativos puros.
- 3) Cálculo de la contribución residual al coeficiente de actividad como diferencia entre datos experimentales sobre coeficientes de actividad a dilución infinita y las contribuciones combinatoria y asociativa predichas por el modelo para cada par de sistema binario característico:

$$\ln \gamma_1^{\infty, residual} = \ln \gamma_1^{\infty, experimental} - \left(\ln \gamma_1^{\infty, combinatorio} + \ln \gamma_1^{\infty, asociativo} \right) \quad (4.1)$$

$$\ln \gamma_2^{\infty, residual} = \ln \gamma_2^{\infty, experimental} - \left(\ln \gamma_2^{\infty, combinatorio} + \ln \gamma_2^{\infty, asociativo} \right) \quad (4.2)$$

- 4) Determinación de los parámetros de interacción grupal del término residual, por resolución del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que resulta de las ecuaciones (4.1) y (4.2)

A continuación se describen los resultados del proceso de parametrización seguido en la determinación de los parámetros correspondientes a los siguientes pares de grupos funcionales:

1. Grupo parafínico CH₂ + grupo funcional OH característico de los alcoholes. Como primer miembro de la serie, el metanol fue descrito con su estructura molecular CH₃OH, y considerado como un grupo independiente del resto de los alcoholes.
2. Grupo parafínico CH₂ + agua, representada a través de su estructura molecular como H₂O
3. Grupo parafínico CH₂ + grupo COOH representativo de los ácidos carboxílicos.
4. Grupo funcional OH de los alcoholes + grupo agua H₂O
5. Grupo OH de los alcoholes + grupo COOH de los ácidos carboxílicos
6. Grupo COOH de las ácidos + agua H₂O

4.2 Parametrización del sistema Alcanos - Alcoholes

Como ya se mencionara, las mezclas metanol-alcanos son consideradas en forma independiente a las restantes mezclas alcoholes-alcanos. Conservando la denominación utilizada en el modelo UNIFAC original, el grupo parafínico CH₂ constituye el grupo principal 1, el grupo alcohol OH es el grupo 5 y el metanol CH₃OH es el grupo principal 6.

Para estas mezclas existe una importante cantidad de datos sobre coeficientes de actividad a dilución infinita, que fueron utilizados para determinar la funcionalidad del término combinatorio con el número de átomos de carbono del alcano y para obtener los valores de las interacciones CH₂/CH₃OH, CH₃OH/CH₂, CH₂/OH y OH/CH₂

4.2.1 Alcanos - Metanol

Las ecuaciones representativas de cada uno de los términos que contribuyen a los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita son:

Término asociativo:

La asociación es consecuencia de la presencia del grupo oxhidrilo OH en la molécula de metanol, con un sitio electropositivo en el átomo de hidrógeno H y uno electronegativo en el oxígeno O ($M^{OH} = 2$).

En la condición de dilución infinita, la ecuación (3.32) toma la forma indicada por las ecuaciones (3.56) y (3.57), a saber:

$$\ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty Asoc} = -2 \ln X^{OH} + X^{OH} - 1 \quad (4.3)$$

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty Asoc} = \frac{r_{HC}}{r_{CH_3OH}} (1 - X^{OH}) = \frac{r_{HC}}{1.4311} (1 - X^{OH}) \quad (4.4)$$

En estas ecuaciones r_{HC} representa el volumen del hidrocarburo, calculado como suma de los parámetros de volumen de los grupos parafínicos que constituyen la molécula del alcano (ecuación 3.14); es decir:

$$r_{HC} = \sum_{k=1}^{NG} v_k^{HC} R_k \quad (4.5)$$

Por su parte, X^{OH} es la fracción no-asociada del grupo oxhidrilo en el metanol puro. Escribiendo la ecuación (3.29) para un solo grupo asociativo con 2 sitios de asociación ($M^{OH} = 2$), el cálculo de la fracción de grupos no-asociados se reduce a la resolución de una ecuación cuadrática:

$$X^{OH} = \frac{1}{1 + \rho^{OH} X^{OH} \Delta^{OH}} \quad \rightarrow \quad X^{OH} + \rho^{OH} \Delta^{OH} (X^{OH})^2 - 1 = 0$$

$$X^{OH} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho^{OH} \Delta^{OH}}}{2\rho^{OH} \Delta^{OH}} \quad (4.6)$$

en la que la fuerza de asociación Δ^{OH} es función de los parámetros asociativos (energía ε/k y volumen κ^{OH}), que miden el grado de autoasociación del grupo funcional oxhidrilo:

$$\Delta^{OH} = \kappa^{OH} [\exp(\varepsilon^{OH} / kT) - 1] \quad (4.7)$$

y en la que la densidad del grupo OH en el metanol puro (ecuación 3.31) resulta:

$$\rho^{OH} = \frac{1}{r_{CH_3OH}} = \frac{1}{1.4311} = 0.69876 \quad (4.8)$$

Término residual:

La interacción entre los grupos CH_3 , CH_2 , CH y C presentes en el alcano es nula porque todos pertenecen al mismo grupo funcional parafínico CH_2 . Debemos entonces sólo cuantificar la interacción entre los grupos funcionales CH_2 y CH_3OH , a través de los parámetros

A = interacción CH_2/CH_3OH

B = interacción CH_3OH/CH_2

Para los extremos de dilución infinita:

$$\ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty Res} = q_{CH_3OH} \left[1 + \frac{A}{T} - \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \right] = 1.432 \left[1 + \frac{A}{T} - \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \right] \quad (4.9)$$

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty Res} = q_{HC} \left[1 + \frac{B}{T} - \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \right] \quad (4.10)$$

Término combinatorio:

La expresión de Staverman-Guggenheim (ecuaciones (3.34) y (3.35)) toma la forma:

$$\ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty,comb} = \ln \left(\frac{r_{CH_3OH}}{r_{HC}} \right) + 1 - \frac{r_{CH_3OH}}{r_{HC}} - 5q_{CH_3OH} \left[\ln \left(\frac{r_{CH_3OH}/r_{HC}}{q_{CH_3OH}/q_{HC}} \right) + 1 - \frac{r_{CH_3OH}/r_{HC}}{q_{CH_3OH}/q_{HC}} \right] \quad (4.11)$$

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty,comb} = \ln \left(\frac{r_{HC}}{r_{CH_3OH}} \right) + 1 - \frac{r_{HC}}{r_{CH_3OH}} - 5q_{HC} \left[\ln \left(\frac{r_{HC}/r_{CH_3OH}}{q_{HC}/q_{CH_3OH}} \right) + 1 - \frac{r_{HC}/r_{CH_3OH}}{q_{HC}/q_{CH_3OH}} \right] \quad (4.12)$$

Donde $r_{CH_3OH} = 1.4311$ y $q_{CH_3OH} = 1.432$

Por su parte, la ecuación modificada de Flory-Huggins (ecuación (3.8)) con la definición de fracción de volumen dada por la ecuación (3.16) toma la siguiente forma en los límites de dilución infinita:

$$\ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty,comb} = \ln \left(\left(\frac{1.4311}{r_{HC}} \right)^p \right) + 1 - \left(\frac{1.4311}{r_{HC}} \right)^p \quad (4.13)$$

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty,comb} = \ln \left(\left(\frac{r_{HC}}{1.4311} \right)^p \right) + 1 - \left(\frac{r_{HC}}{1.4311} \right)^p \quad (4.14)$$

Dohnal y Vrbka (1997) presentan una importante recopilación de datos sobre coeficientes de actividad a dilución infinita de alcoholes con alcanos de distinta longitud de cadena. La Figura 4.1 muestra la dependencia del logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞) del metanol con el número de átomos de carbono (NC) en la cadena parafínica, para una temperatura de 293.15 K. Asimismo se grafica el logaritmo de los coeficientes de actividad a dilución infinita de distintos alcanos en metanol, a 298.15 K. Como vemos, hay una ligera disminución del $\ln \gamma^\infty$ del metanol con la longitud de la cadena del alcano. Por su parte, el $\ln \gamma^\infty$ de los alcanos en metanol crece mucho con la longitud de cadena del alcano.

Como vimos en las conclusiones del Capítulo 3 y como se deduce de la ecuaciones (4.3) y (4.9), las contribuciones asociativa y residual al coeficiente de actividad de metanol infinitamente diluido en el alcano toman un mismo valor para todos los alcanos, dependiendo sólo de la temperatura. Por lo tanto, la variación experimental del $\ln \gamma^\infty$ del metanol mostrada en la Figura 4.1, debe ser reproducida por el término combinatorio.

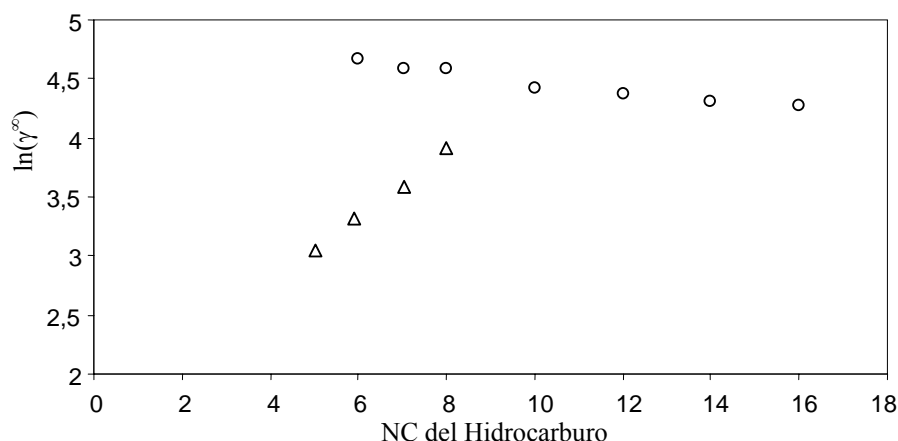


Figura 4.1: Datos experimentales del logaritmo de coeficientes de actividad a dilución infinita de ○ Metanol en hidrocarburos a 293.15 K △ Hidrocarburos en metanol a 298.15 K (Dohnal & Vrbka, 1997)

Respecto del coeficiente de actividad a dilución infinita de los alcanos en metanol, su variación con el número de átomos de carbono del hidrocarburo depende no sólo del término combinatorio sino también del residual y del asociativo. Como se deduce de las ecuaciones (4.4) y (4.10), a una dada temperatura esta variación es lineal con el número de átomos de carbono en la cadena del hidrocarburo.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de la contribución combinatoria al coeficiente de actividad a dilución infinita del metanol y los alcanos que predice el modelo de Staverman-Guggenheim.

En la Figura 4.2 se comparan las predicciones del modelo de Staverman-Guggenheim para el metanol infinitamente diluido en alcanos, desde pentano a hexadecano. Para ubicarlos en una misma escala, se sumó a los valores de la tabla anterior un número constante, representativo de la suma de las contribuciones residual y asociativa, constantes con NC y sólo dependientes de la temperatura.

Tabla 4.1: Logaritmo natural de los coeficientes de actividad a dilución infinita combinatorios predichos por el modelo de Staverman-Guggenheim para metanol en hidrocarburos e hidrocarburos en metanol.

NC Hidrocarburo	$\ln(\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\infty \text{ Comb}})$	$\ln(\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{ Comb}})$
5	-0.28698	-0.51057
6	-0.38186	-0.75456
7	-0.47101	-1.01936
8	-0.5543	-1.30004
9	-0.63209	-1.59323
10	-0.70486	-1.89654
12	-0.83727	-2.52686
14	-0.95498	-3.18125
16	-1.06074	-3.85366

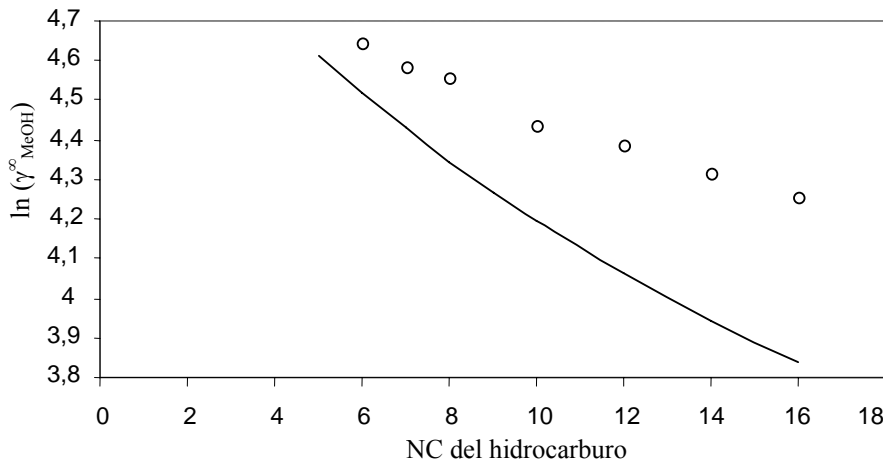


Figura 4.2: Variación del logaritmo del coeficiente de actividad combinatorio del metanol infinitamente diluido en hidrocarburos con el número de átomos de carbono del alcano: ○ Datos experimentales. (Dohnal & Vrbka, 1997). — Modelo de Staverman-Guggenheim.

Como muestra esta figura, el modelo Staverman-Guggenheim sigue una variación del coeficiente de actividad del metanol con NC mayor que la experimental; por ende, este modelo combinatorio no resulta adecuado para este sistema.

Se procedió entonces a analizar la capacidad predictiva del modelo de Flory-Huggins modificado, dejando el exponente p como parámetro ajustable. La Tabla 4.2 y la Figura 4.3 muestran los resultados obtenidos para:

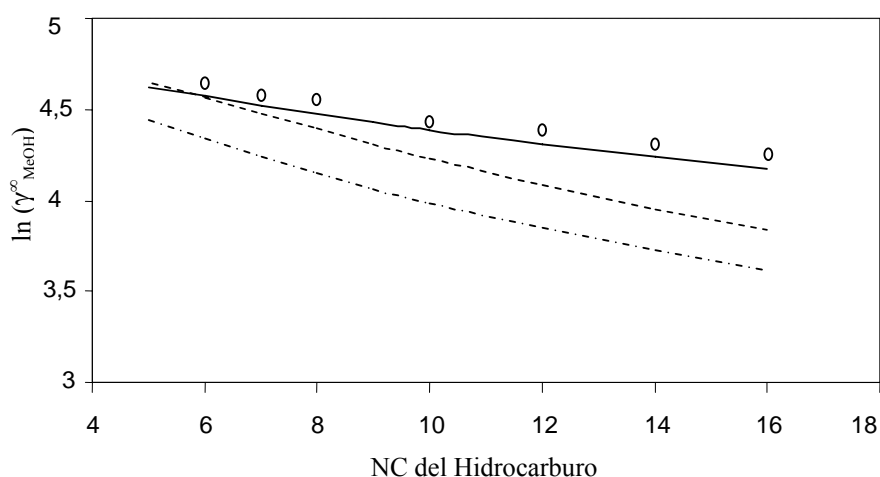
$p = 1$ (modelo de Flory-Huggins original)

$p = 2/3$ (modificación de Kikic)

$p = 1 - r_{\text{CH}_3\text{OH}}/r_{\text{HC}}$ (modificación de Kontogeorgis)

Tabla 4.2: Logaritmo natural del coeficiente de actividad combinatorio del metanol infinitamente diluido en hidrocarburos según la ecuación de Flory para distintos p .

NC	$\ln(\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\infty \text{ Comb}})$		
	$p = 1$	$p = 2/3$	$p = 1 - 1.4311/r_{\text{HC}}$
5	-0.35732	-0.17467	-0.15582
6	-0.46363	-0.22965	-0.23908
7	-0.56183	-0.28133	-0.32441
8	-0.65245	-0.32972	-0.40861
9	-0.73628	-0.37502	-0.49012
10	-0.81411	-0.41752	-0.56825
12	-0.9545	-0.49517	-0.71367
14	-1.07821	-0.56459	-0.84523
16	-1.18865	-0.62728	-0.96447

**Figura 4.3:** Parametrización del término combinatorio: Variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad del metanol infinitamente diluido en hidrocarburos con NC del hidrocarburo. \circ Datos experimentales de Dohnal & Vrbka, (1997). \cdots $p = 1$; — $p = 2/3$; $\text{-}\cdot\text{-}\cdot\text{-}$ $p = 1 - r_{\text{OH}}/r_{\text{HC}}$

Nuevamente se sumó un término arbitrario constante a los valores reportados en la Tabla 4.2 (representativo de las contribuciones asociativa y residual) a fin de ubicar el gráfico en la escala correspondiente a los datos experimentales. Como se observa en la Figura 4.3, un exponente $p = 2/3$ es el que mejor logra reproducir la variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad del metanol con la longitud de cadena del alcano. Por lo tanto se adopta este valor de p para representar las mezclas entre alcanos y metanol.

La Tabla 4.3 y la Figura 4.4 muestran el logaritmo natural de los coeficientes de actividad combinatorios de los alcanos infinitamente diluidos en metanol, predichos con un exponente $p = 2/3$.

Tabla 4.3: Logaritmo natural del coeficiente de actividad combinatorio de hidrocarburos infinitamente diluidos en metanol para $p = 2/3$.

NC del HC	$\ln(\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Comb}})$
5	-0.27059
6	-0.38253
7	-0.49885
8	-0.61765
9	-0.73780
10	-0.85857
12	-1.10020
14	-1.34031
16	-1.57786

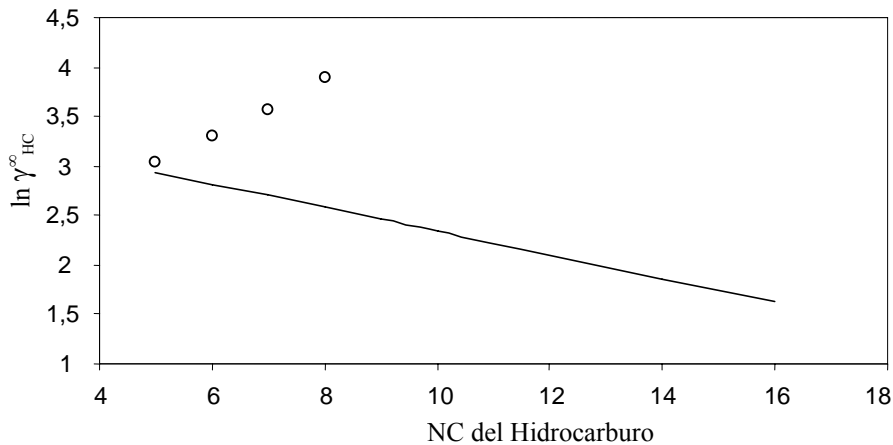


Figura 4.4: Variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad combinatorio de hidrocarburos infinitamente diluidos en metanol con NC del hidrocarburo. \circ Datos experimentales de Dohnal & Vrbka (1997). — Modelo de Flory con $p = 2/3$.

Los términos asociativo y residual deben compensar y superar la disminución del $\ln(\gamma^{\infty})$ combinatorio de los hidrocarburos con NC, a fin de reproducir los datos experimentales, que muestran valores crecientes con la longitud de cadena del alcano, como puede verse en la Figura 4.4.

Los parámetros asociativos ϵ/k y κ determinan el valor de la fuerza de asociación Δ^{OH} del grupo oxhidrilo y, a través de ella, el valor de la fracción no-asociada de grupos oxhidrilo X^{OH} en el metanol puro. A bajas temperaturas éste será un valor pequeño. Como vemos en la ecuación (4.3), la contribución asociativa al $\ln \gamma^{\infty}$ del metanol tomará un valor importante a través del término logarítmico ($\ln(1/X^{\text{OH}})$), y por lo tanto será altamente dependiente de los parámetros ϵ/k y κ . En cambio, el factor $(1-X^{\text{OH}})$ en la ecuación (4.4) tendrá un valor cercano

a la unidad, con lo que los valores de los parámetros asociativos no influirán demasiado en la predicción de los $\gamma^{\infty, \text{asoc}}$ de los alcanos en metanol.

Basándose en datos espectroscópicos de alcoholes, Ferreira (2003) determinó los siguientes valores para la energía y el volumen de asociación del grupo OH:

Energía $\varepsilon/k = 3125 \text{ K}$

Volumen $\kappa = 0.0062$

En este trabajo de tesis se decidió adoptar estos mismos parámetros, que logran reproducir las fracciones de OH libres medidas espectroscópicamente por Luck (1980) para el metanol (ver Figura 4.5)

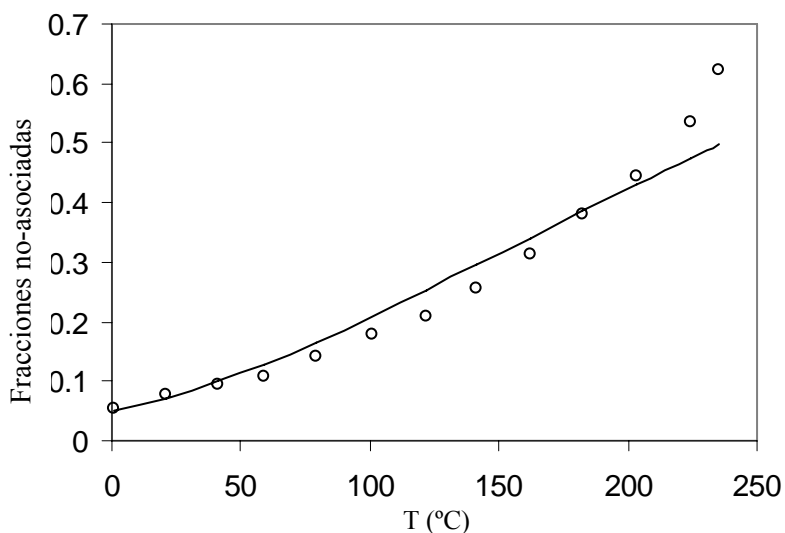


Figura 4.5 Fracciones no-asociadas del grupo OH en metanol puro. \circ Datos experimentales de Luck (1980); — Valores calculados con una energía de asociación de 3125 K y un volumen de 0.0062

La Tabla 4.4 muestra las contribuciones asociativas a los $\ln \gamma^{\infty}$ del metanol en alcanos a 293.15 K y de los alcanos (pentano (C_5) a hexadecano (C_{16})) en metanol a 298.15 K. Recordemos que para el metanol hay un único valor, común a todos los alcanos.

Tabla 4.4: Logaritmo natural del coeficiente de actividad asociativo a dilución infinita del metanol en alcanos a 293.15 K y de alcanos (pentano C₅ a hexadecano C₁₆) en metanol a 298.15 K.

Compuesto	$\ln(\gamma_{HC}^{\infty \text{Asoc}})$	Compuesto	$\ln(\gamma_{CH_3OH}^{\infty \text{Asoc}})$
C ₅	2.46642	Metanol	4.36291
C ₆	2.90124		
C ₇	3.33605		
C ₈	3.77087		
C ₉	4.20569		
C ₁₀	4.64051		
C ₁₂	5.51014		
C ₁₄	6.37978		
C ₁₆	7.24941		

Como ya se mencionara, a una dada temperatura, la contribución residual al coeficiente de actividad a dilución infinita del metanol tiene un valor único, el mismo para todos los hidrocarburos, dado por la ecuación (4.9). Por su parte, la contribución residual al coeficiente de actividad a dilución infinita de los hidrocarburos (ecuación (4.10)) varía linealmente con el valor del área superficial q del hidrocarburo.

En la Tabla 4.5 se reportan los valores de las funciones indicadas en los corchetes de las ecuaciones (4.9) y (4.10), a partir de las cuales se pueden determinar los valores de los parámetros residuales A y B.

Tal como se indicara anteriormente (ecuaciones (4.1) y (4.2)), los valores indicados en la Tabla 4.5 resultan de:

- i) Restar, a los datos experimentales del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita del metanol, la suma de las contribuciones logarítmicas combinatoria (con $p = 2/3$) y asociativa (Tabla 4.4), y dividir el resultado por el q del metanol.

$$\left(\ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty, \text{residual}}\right) / q_{CH_3OH} = \ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty, \text{experimental}} - \left(\ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty, \text{combinatorio}} + \ln \gamma_{CH_3OH}^{\infty, \text{asociativo}}\right)$$

- ii) Restar, a los datos experimentales del logaritmo de los coeficientes de actividad a dilución infinita de los hidrocarburos, la suma de las contribuciones logarítmicas combinatoria (con $p = 2/3$) y asociativa (Tabla 4.4), y dividir el resultado por el q de cada HC.

$$\left(\ln \gamma_{HC}^{\infty, \text{residual}}\right) / q_{HC} = \ln \gamma_{HC}^{\infty, \text{experimental}} - \left(\ln \gamma_{HC}^{\infty, \text{combinatorio}} + \ln \gamma_{HC}^{\infty, \text{asociativo}}\right)$$

Tabla 4.5: Logaritmo natural del coeficiente de actividad residual a dilución infinita del metanol en hidrocarburos (293.15 K) y de hidrocarburos en metanol (298.15 K) de A-UNIFAC

NC en HC	$\ln(\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\infty \text{Res}})/q_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\ln(\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Res}})/q_{\text{HC}}$
5		0.25457
6	0.35387	0.20262
7	0.34806	0.16442
8	0.36090	0.14724
10	0.33841	
12	0.35772	
14	0.35732	
16	0.35920	

La tabla debería mostrar valores constantes en cada columna, representativos de las funciones indicadas en los corchetes de las ecuaciones (4.9) y (4.10) a las temperaturas experimentales, a partir de las cuales se podrían derivar los valores A y B de las energías de interacción entre los grupos CH₃OH y CH₂.

La segunda columna de la Tabla 4.5 muestra un valor prácticamente constante de la función residual (promedio = 0.3536), producto de la correcta variación del coeficiente de actividad combinatorio del metanol respecto del número de átomos de carbono de los alcanos. Sin embargo, la última columna muestra para los hidrocarburos un valor francamente decreciente con NC. Por lo tanto no será posible encontrar valores de los parámetros residuales que permitan representar correctamente los coeficientes de actividad de todos los hidrocarburos infinitamente diluidos en metanol. Tomando un valor promedio para la función residual de los hidrocarburos, igual a 0.1922, resulta el siguiente sistema de ecuaciones a resolver para los parámetros A y B:

$$0.3536 = \left[1 + \frac{A}{293.15} - \exp\left(-\frac{B}{293.15}\right) \right]$$

$$0.1922 = \left[1 + \frac{B}{298.15} - \exp\left(-\frac{A}{298.15}\right) \right]$$

Resolviendo:

A = interacción CH₂/CH₃OH = 221.4 K

B = interacción CH₃OH/CH₂ = -98.95 K

La Figura 4.6 muestra el ajuste de los datos experimentales de los coeficientes de actividad a dilución infinita (γ^∞) obtenidos mediante el proceso de parametrización descrito.

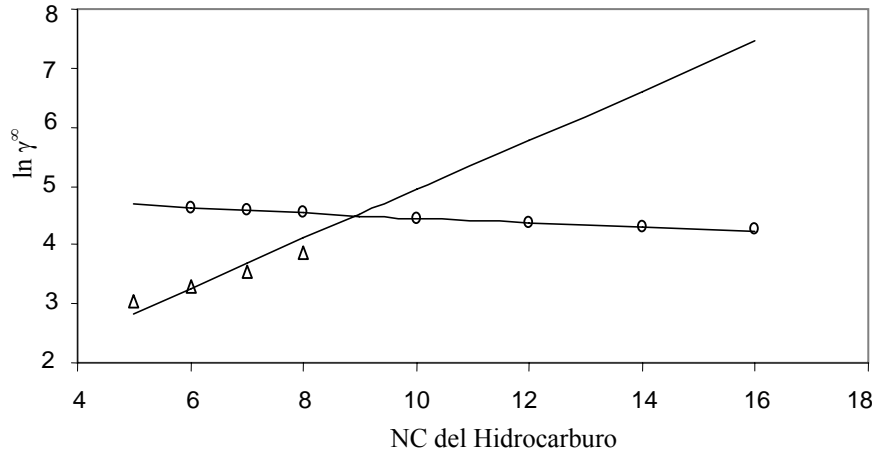


Figura 4.6 Datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de \circ Metanol en hidrocarburo a 293.15K y Δ Hidrocarburo en metanol a 298.15 K. (Dohnal & Vrbka, 1997). — Predicción A-UNIFAC

Como puede observarse en la Figura 4.6, el modelo A-UNIFAC logra reproducir muy bien los coeficientes de actividad a dilución infinita del metanol en los distintos alcanos, pero predice un incremento del coeficiente de actividad de los hidrocarburos en metanol apreciablemente mayor que el experimental.

La duda que surge es si este incremento es consecuencia de la presencia del término asociativo. Como observamos en la ecuación (4.4), la contribución asociativa en el compuesto inerte crece linealmente con r_{HC} y se ve poco influenciada por el valor de los parámetros asociativos, donde X^{OH} representa la fracción no asociada en el alcohol puro y es en general un valor relativamente pequeño.

Para corroborar si es la presencia del término asociativo la que produce un incremento exagerado del valor del coeficiente de actividad a dilución infinita de los hidrocarburos, a continuación se repite la parametrización del término residual del modelo UNIFAC sin asociación, esta vez utilizando el modelo de Flory con $p = 2/3$ como término combinatorio.

En la Tabla 4.6 se presentan los valores de $\ln(\gamma_{CH_3OH}^{\infty Res})/q_{CH_3OH}$ y $\ln(\gamma_{HC}^{\infty Res})/q_{HC}$ obtenidos después de restar, a los valores del logaritmo de los coeficientes de actividad a dilución infinita experimentales, los logaritmos de las correspondientes contribuciones combinatorias predichas por el modelo de Flory con $p = 2/3$.

Tabla 4.6: Logaritmo natural del coeficiente de actividad residual a dilución infinita del metanol en hidrocarburos (293.15 K) y de hidrocarburos en metanol (298.15 K) de UNIFAC

NC en HC	$\ln(\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\infty \text{Res}})/q_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\ln(\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Res}})/q_{\text{HC}}$
5		0.99837
6	3.40060	0.95501
7	3.39479	0.92330
8	3.40762	0.91119
10	3.38514	
12	3.40445	
14	3.40404	
16	3.40592	

Al igual que sucedió en el proceso de parametrización del modelo A-UNIFAC, la primera columna muestra un valor prácticamente constante de la función residual (promedio = 3.4004), producto de la correcta variación del coeficiente de actividad combinatorio del metanol respecto del NC de los alcanos. Sin embargo, la última columna muestra un valor decreciente con NC. Por lo tanto nuevamente no será posible encontrar valores de los parámetros residuales que permitan representar correctamente los coeficientes de actividad a dilución infinita de todos los hidrocarburos en metanol. Si tomamos un valor promedio para la función residual de los hidrocarburos, igual a 0.9469, resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

$$3.4004 = \left[1 + \frac{A}{293.15} - \exp\left(-\frac{B}{293.15}\right) \right]$$

$$0.9469 = \left[1 + \frac{B}{298.15} - \exp\left(-\frac{A}{298.15}\right) \right]$$

cuya resolución da los siguientes valores de A y B:

A = interacción CH₂/CH₃OH = 1002.5 K

B = interacción CH₃OH/CH₂ = -5.5 K

La Figura 4.7 muestra los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita predichos por el modelo UNIFAC con estos parámetros

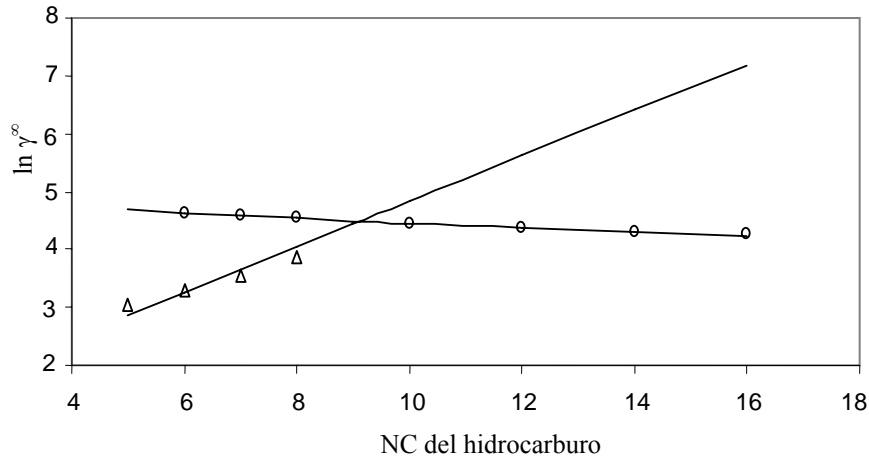


Figura 4.7 Datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de \circ Metanol en hidrocarburos a 293.15 K \triangle Hidrocarburos en metanol a 298.15 K. (Dohnal & Vrbka, 1997).
— Predicción UNIFAC

Nuevamente se comprueba una mayor variación de los $\ln \gamma^\infty$ con el número de átomos de carbono del alcano. En la Figura 4.8 se comparan los valores de los $\ln \gamma$ de los hidrocarburos infinitamente diluidos en metanol calculados con los modelos UNIFAC y A-UNIFAC.

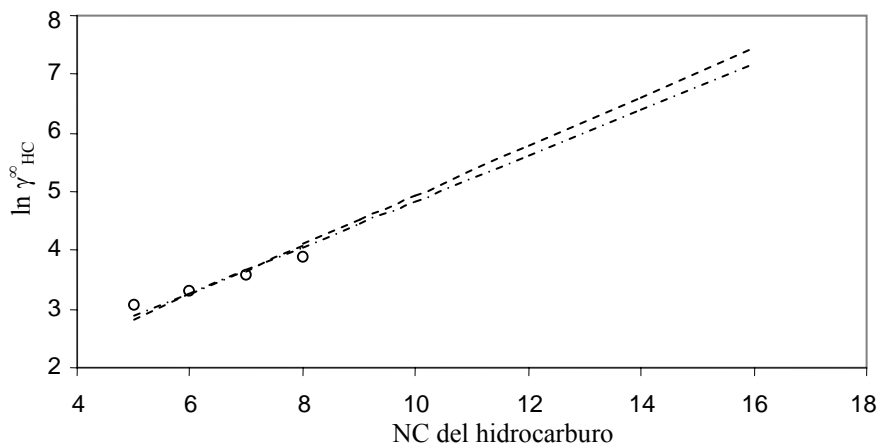


Figura 4.8 \circ Datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de hidrocarburos en metanol a 298.15 K. (Dohnal & Vrbka, 1997). - - - - - Predicción A-UNIFAC. - · - · - - Predicción UNIFAC.

Como puede observarse, la inclusión del término asociativo incrementa la pendiente de la curva de crecimiento del coeficiente de actividad a dilución infinita de los hidrocarburos con NC. La única forma de corregir esta desviación implicaría reajustar los valores del área superficial Q y volumen R del grupo funcional CH_2

Resumiendo, los parámetros del modelo A-UNIFAC, seleccionados para representar las condiciones de equilibrio entre fases de mezclas de metanol con alcanos son:

Término combinatorio: $p = 2/3$

Término asociativo: $\varepsilon^{\text{OH}}/k = 3125 \text{ K}$ $\kappa^{\text{OH}} = 0.0062$

Término residual: $\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 221.4 \text{ K}$ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2 = -98.95\text{K}$

4.2.2 Alcanos - Alcoholes

El mecanismo de parametrización aplicado en estos sistemas es el mismo que el utilizado con las mezclas de metanol + parafinas, determinando ahora los parámetros correspondientes al grupo oxhidrilo OH, con el que se representan los alcoholes con dos o más átomos de carbono.

Para determinar los parámetros correspondientes a estos sistemas, se trabajó con datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de mezclas de parafinas + etanol (Dohnal y Vrbka, 1997).

En la Figura 4.9 se muestra la dependencia del $\ln(\gamma^\infty)$ de ambos compuestos, con el número de átomos de carbono en la cadena parafínica.

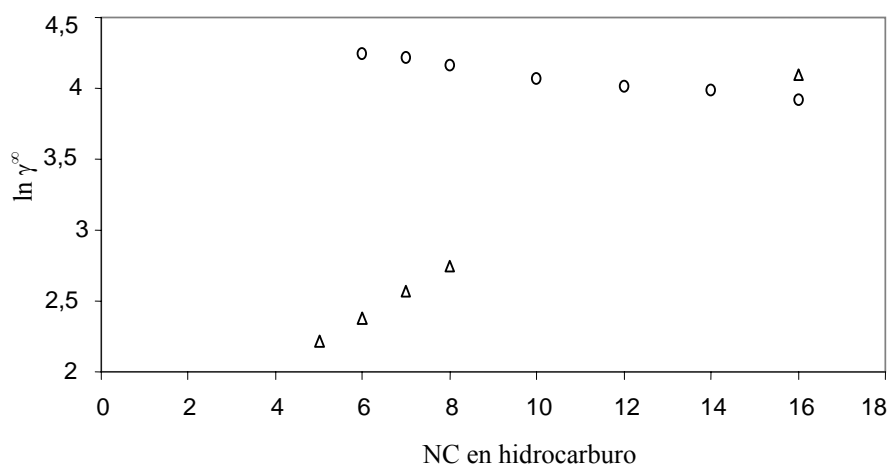


Figura 4.9 Datos experimentales del logaritmo natural de coeficientes de actividad a dilución infinita de \circ Etanol en hidrocarburos a 293.15 K \triangle Hidrocarburos en etanol a 298.15 K. (Dohnal & Vrbka, 1997).

Las ecuaciones representativas de cada uno de los términos que contribuyen a los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita de las mezclas de etanol y parafinas son:

Término asociativo:

Nuevamente la asociación es consecuencia de la presencia del grupo oxhidrilo OH, con un sitio electropositivo en el átomo de hidrógeno H y uno electronegativo en el oxígeno O ($M^{OH} = 2$).

En la condición de dilución infinita, la ecuación (3.32) toma la forma indicada por las ecuaciones (3.56) y (3.57), a saber:

$$\ln \gamma_{EtOH}^{\infty Asoc} = -2\ln X^{OH} + X^{OH} - 1 \quad (4.15)$$

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty Asoc} = \frac{r_{HC}}{r_{EtOH}} (1 - X^{OH}) = \frac{r_{HC}}{2.5755} (1 - X^{OH}) \quad (4.16)$$

Recordemos que X^{OH} es la fracción no-asociada del grupo oxhidrilo en el etanol puro. Nuevamente, escribiendo la ecuación (3.29) para un solo grupo asociativo con 2 sitios de asociación ($M^{OH} = 2$), el cálculo de la fracción de grupos no-asociados se reduce a la resolución de una ecuación cuadrática:

$$X^{OH} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho^{OH}\Delta^{OH}}}{2\rho^{OH}\Delta^{OH}} \quad (4.17)$$

en la que la fuerza de asociación Δ^{OH} es función de los parámetros asociativos (energía ε/k y volumen κ^{OH}), que miden el grado de autoasociación del grupo funcional oxhidrilo:

$$\Delta^{OH} = \kappa^{OH} [\exp(\varepsilon^{OH} / kT) - 1] \quad (4.18)$$

y en la que la densidad del grupo OH en el etanol puro (ecuación 3.31) resulta:

$$\rho^{OH} = \frac{1}{r_{EtOH}} = \frac{1}{2.5755} = 0.38827 \quad (4.19)$$

Término residual:

La interacción entre los grupos CH₃, CH₂, CH y C presentes en el alcano es nula porque todos pertenecen al mismo grupo funcional parafínico CH₂. Debemos entonces sólo cuantificar la interacción entre los grupos funcionales CH₂ y OH, a través de los parámetros:

A = interacción CH₂/OH

B = interacción OH/CH₂

Para mezclas de etanol e hidrocarburos, las ecuaciones presentadas en las secciones 3.5.2.a y 3.5.2.b toman la siguiente forma:

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty, Res} = q_{HC} \left[1 - \ln(1 - \theta + \theta \tau_B) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta + \theta \tau_B} - \frac{\theta \tau_A}{(1 - \theta) \tau_A + \theta} \right] \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{EtOH}^{\infty, Res} = & -(q_{EtOH} - 1.2) \left[1 - \ln(1 - \theta + \theta \tau_B) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta + \theta \tau_B} - \frac{\theta \tau_A}{(1 - \theta) \tau_A + \theta} \right] \\ & + 1.2 \left[-\ln \tau_A - \tau_B + \ln(\theta + (1 - \theta) \tau_A) + \frac{(1 - \theta) \tau_B}{1 - \theta + \theta \tau_B} + \frac{\theta}{\theta + (1 - \theta) \tau_A} \right] \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde: $\tau_A = \exp(-A/T)$, $\tau_B = \exp(-B/T)$ y θ representa la fracción del grupo OH en la molécula de etanol: $\theta = \theta_G^2 = 0.46368$

Término combinatorio:

La ecuación modificada de Flory-Huggins (ecuación (3.8)) con la definición de fracción de volumen dada por la ecuación (3.16) toma la siguiente forma en los límites de dilución infinita:

$$\ln \gamma_{EtOH}^{\infty, comb} = \ln \left(\left(\frac{2.5755}{r_{HC}} \right)^p \right) + 1 - \left(\frac{2.5755}{r_{HC}} \right)^p \quad (4.22)$$

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty, comb} = \ln \left(\left(\frac{r_{HC}}{2.5755} \right)^p \right) + 1 - \left(\frac{r_{HC}}{2.5755} \right)^p \quad (4.23)$$

Nuevamente, teniendo en cuenta que las contribuciones residual y asociativa al γ^∞ del etanol no varían con la longitud de cadena del hidrocarburo, determinamos el valor del exponente p de la ecuación (4.22), comparando la variación de los γ^∞ calculados con A-UNIFAC y los experimentales (representados en la Figura 4.9), con el número de átomos de carbono del alcano.

La Figura 4.10 muestra los resultados obtenidos para los siguientes valores del exponente: $p = 1$; $p = 2/3$ y $p = 1 - r_{EtOH}/r_{HC}$

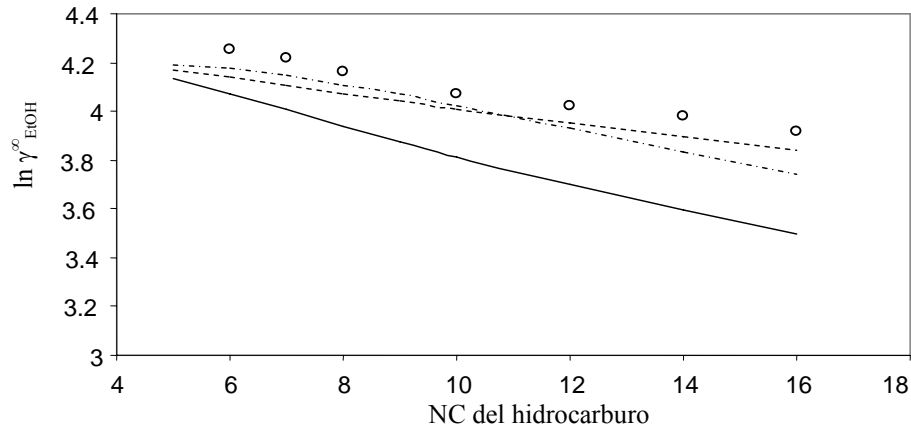


Figura 4.10 Variación del logaritmo natural del coeficiente de actividad del etanol infinitamente diluido en hidrocarburos con NC del hidrocarburo.

○ Datos experimentales de Dohnal & Vrbka (1997). — $p = 1$; --- $p = 2/3$; -·-·-·- $p = 1 - r_{EtOH}/r_{HC}$.

Como se observa en esta figura, nuevamente el exponente $p = 2/3$ reproduce aceptablemente la variación del logaritmo del coeficiente de actividad experimental del etanol con la longitud de cadena del alcano. Por lo tanto se adopta este valor de p .

La Tabla 4.7 reproduce los valores del logaritmo natural de los coeficientes de actividad combinatorios del etanol infinitamente diluido en alcanos y de los alcanos infinitamente diluidos en etanol, para un exponente $p = 2/3$

Tabla 4.7: Logaritmo natural del coeficiente de actividad combinatorio del etanol infinitamente diluido en hidrocarburos y de hidrocarburos infinitamente diluido en etanol para $p = 2/3$ en la ecuación de Flory-Huggins modificada.

NC en HC	$\ln(\gamma_{EtOH}^{\infty Comb})$	$\ln(\gamma_{HC}^{\infty Comb})$
5	-0.03191	-0.03805
6	-0.06135	-0.07863
7	-0.09317	-0.12707
8	-0.12559	-0.1809
9	-0.15773	-0.23852
10	-0.18915	-0.29889
12	-0.24912	-0.42509
14	-0.30498	-0.55571
16	-0.35688	-0.68865

Para el término asociativo se adoptan los parámetros del grupo funcional OH, ya discutidos en la parametrización del metanol. Es decir:

Energía $\epsilon/k = 3125$ K

Volumen $\kappa = 0.0062$

En la Tabla 4.8 se reportan los valores del logaritmo natural de los coeficientes de actividad asociativos a dilución infinita del etanol en alcanos a 293.15 K y de los alcanos en etanol a 298.15 K, calculados con estos parámetros.

Tabla 4.8: Logaritmo natural del coeficiente de actividad asociativo a dilución infinita del etanol en alcanos a 293.15 K y de alcanos en etanol a 298.15 K.

Compuesto	$\ln(\gamma_{HC}^{\infty Asoc})$	Compuesto	$\ln(\gamma_{EtOH}^{\infty Asoc})$
C ₅	1.33338	Etanol	3.82346
C ₆	1.56844		
C ₇	1.80351		
C ₈	2.03858		
C ₉	2.27365		
C ₁₀	2.50871		
C ₁₂	2.97885		
C ₁₄	3.44899		
C ₁₆	3.91912		

Al igual que para el metanol, a una dada temperatura la contribución residual al coeficiente de actividad del etanol infinitamente diluido en hidrocarburos tiene un valor único, el mismo para todos los hidrocarburos. Por su parte, la contribución residual al coeficiente de actividad de los hidrocarburos infinitamente diluidos en etanol varía linealmente con el valor del área superficial q del hidrocarburo.

A partir de las ecuaciones (4.20) y (4.21) se determinan los valores de los parámetros residuales A y B correspondientes a la interacción CH_2/OH y OH/CH_2 respectivamente.

Para ello se siguió el procedimiento ya descrito para el sistema metanol + alcanos:

- i) A los datos experimentales del logaritmo de coeficientes de actividad a dilución infinita de los hidrocarburos en etanol a 298.15 K, se les restaron las contribuciones logarítmicas combinatoria (con $p = 2/3$) y asociativa (Tabla 4.8). El resultado se dividió por el q del correspondiente hidrocarburo.

$$\left(\ln \gamma_{HC}^{\infty, residual}\right)/q_{HC} = \ln \gamma_{HC}^{\infty, experimental} - \left(\ln \gamma_{HC}^{\infty, combinatorio} + \ln \gamma_{HC}^{\infty, asociativo}\right)$$

- ii) A los datos experimentales de los logaritmos de los coeficientes de actividad a dilución infinita del etanol a 293.15 K, se restaron los logaritmos de las contribuciones combinatoria (con $p = 2/3$) y asociativa (Tabla 4.8). El resultado se dividió por el q del etanol

$$\left(\ln \gamma_{EtOH}^{\infty, residual}\right)/q_{EtOH} = \ln \gamma_{EtOH}^{\infty, experimental} - \left(\ln \gamma_{EtOH}^{\infty, combinatorio} + \ln \gamma_{EtOH}^{\infty, asociativo}\right)$$

De acuerdo con las ecuaciones (4.20) y (4.21), los valores obtenidos deberían ser los mismos para todos los sistemas etanol + alcano. Los resultados se reportan en la Tabla 4.9

Tabla 4.9: Logaritmo natural del coeficiente de actividad residual a dilución infinita del etanol en hidrocarburos a 293.15 K y de hidrocarburos en etanol a 298.15 K de A-UNIFAC

NC en HC	$\ln(\gamma_{EtOH}^{\infty Res})$	$\ln(\gamma_{HC}^{\infty Res})/q_{HC}$
5		0.2789
6	0.4879	0.2309
7	0.4621	0.2033
8	0.4897	0.1808
9		
10	0.4357	
12	0.4457	
14	0.4615	
16	0.4534	0.0929

Nuevamente se observa que el cociente indicado en la última columna no se mantiene constante, por lo que se deduce que no habrá valor de parámetros que logren reproducir los coeficientes de actividad a dilución infinita de todos los hidrocarburos en etanol. Ajustando los datos para el sistema etanol + heptano, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$0.2033 = 3.856 \left[1 - \ln(0.53632 + 0.46368\tau_B) - \frac{0.53632}{0.53632 + 0.46368\tau_B} - \frac{0.46368\tau_A}{0.53632\tau_A + 0.46368} \right]$$

$$0.4621 = -1.388 \left[1 - \ln(0.53632 + 0.46368\tau_B) - \frac{0.53632}{0.53632 + 0.46368\tau_B} - \frac{0.46368\tau_A}{0.53632\tau_A + 0.46368} \right]$$

$$+ 1.2 \left[-\ln\tau_A - \tau_B + \ln(0.53632\tau_A + 0.46368) + \frac{0.53632\tau_B}{0.53632 + 0.46368\tau_B} + \frac{0.46368}{0.53632\tau_A + 0.46368} \right]$$

del cual resultan los siguientes valores de los parámetros residuales:

$$CH_2/OH = 113.9 \text{ K}$$

$$OH/CH_2 = 281 \text{ K}$$

La Figura 4.11 muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos a través de este proceso de parametrización.

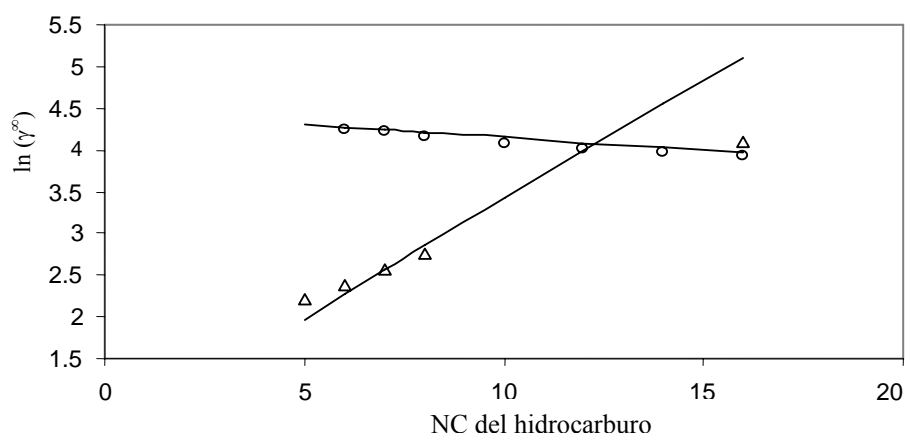


Figura 4.11 Datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita de \circ Etanol en hidrocarburo a 293.15K \triangle Hidrocarburo en etanol a 298.15 K. (Dohnal & Vrbka, 1997). — Predicción UNIFAC

Nuevamente se obtiene una muy buena representación de los $\ln\gamma^\infty$ del etanol en los distintos alcanos, pero el logaritmo de los coeficientes de actividad de los hidrocarburos infinitamente diluidos en etanol muestran un crecimiento con el número de átomos de carbono del alcano mucho mayor que la evidencia experimental. Valen aquí las mismas conclusiones discutidas en la parametrización de los sistemas metanol + alcanos.

Resumiendo, los parámetros del modelo A-UNIFAC seleccionados para representar las condiciones de equilibrio entre fases de mezclas de alcoholes con alcanos son:

Término combinatorio: $p = 2/3$

Término asociativo: $\varepsilon^{\text{OH}}/k = 3125 \text{ K}$ $\kappa^{\text{OH}} = 0.0062$

Término residual: $\text{CH}_2/\text{OH} = 113.9 \text{ K}$ $\text{OH}/\text{CH}_2 = 281 \text{ K}$

4.3 Parametrización del sistema Alcanos - Agua

Para parametrizar estos sistemas, constituidos por los grupos funcionales CH_2 y H_2O , se trabajó con datos experimentales de solubilidades mutuas parafinas-agua (Sorensen y Arlt, 1979).

La condición de equilibrio líquido-líquido de estos sistemas se puede representar por el siguiente par de ecuaciones:

$$\left(x_{\text{HC}} \gamma_{\text{HC}}\right)^{\text{HC}} = \left(x_{\text{HC}} \gamma_{\text{HC}}\right)^{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.24)$$

$$\left(x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}\right)^{\text{HC}} = \left(x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}\right)^{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.25)$$

Como las solubilidades mutuas son muy bajas, $x_{\text{HC}}^{\text{HC}} \cong 1$ y $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} \cong 1$. Esto implica que $\gamma_{\text{HC}}^{\text{HC}} \cong 1$ y $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} \cong 1$. Por ende, las ecuaciones (4.24) y (4.25) permiten derivar valores de coeficientes de actividad a dilución infinita:

$$\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{H}_2\text{O}} = 1/x_{\text{HC}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.26)$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{HC}} = 1/x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{HC}} \quad (4.27)$$

donde las fracciones molares indicadas en el denominador corresponden a las solubilidades mutuas correspondientes a cada temperatura.

La Figura 4.12 muestra los coeficientes de actividad a dilución infinita derivados de los datos experimentales de equilibrio líquido-líquido de hidrocarburos + agua (Sorensen y Arlt, 1979), aplicando las ecuaciones (4.26) y (4.27). Todos los datos corresponden a 293.15 K

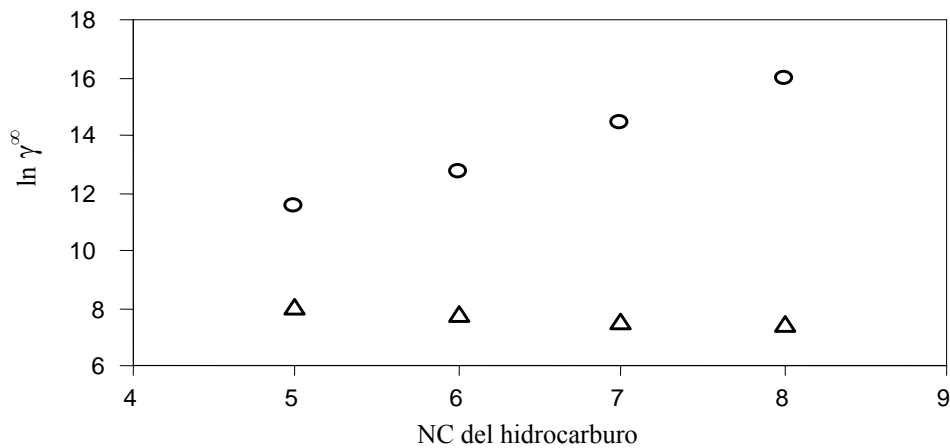


Figura 4.12: Datos experimentales del $\ln \gamma^{\infty}$ de ○ Hidrocarburos en agua △ Agua en hidrocarburos en función del NC del hidrocarburo a 293.15 K. (Sorensen y Arlt, 1979)

A continuación se discuten las ecuaciones representativas de cada uno de los términos que contribuyen a los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita en estos sistemas.

Término Asociativo

Se considera que la molécula de agua tiene 4 sitios de asociación: dos electronegativos (a través de los dos pares de electrones libres del O) y dos sitios electropositivos (uno en cada H).

Si cada uno de estos sitios actúa con la misma fuerza de asociación, entonces la asociación a través de los cuatro sitios resulta equivalente a la asociación a través de dos grupos OH, cada uno de los cuales tiene dos sitios de asociación (un O electronegativo y un H electropositivo). De esta manera, los efectos asociativos se representan considerando que cada molécula de agua aporta dos grupos asociativos (identificados como OH_w), con iguales valores de energía ε/k y volumen κ de asociación. Las ecuaciones correspondientes a los coeficientes de actividad a dilución infinita resultan entonces:

$$\ln \gamma_{H_2O}^{\infty \text{ Asoc}} = -4 \ln X^{OH_w} + 2(X^{OH_w} - 1) \quad (4.28)$$

$$\ln \gamma_{HC}^{\infty \text{ Asoc}} = 2 \times \frac{r_{HC}}{r_{H_2O}} (1 - X^{OH_w}) = 2 \times \frac{r_{HC}}{0.92} (1 - X^{OH_w}) \quad (4.29)$$

En el cálculo de la fracción no-asociada X^{OH_w}

$$X^{OH_w} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho^{OH_w} \Delta^{OH_w}}}{2\rho^{OH_w} \Delta^{OH_w}} \quad (4.30)$$

la densidad ρ^{OH_w} resulta ahora:

$$\rho^{OH_w} = \frac{2}{r_{H_2O}} = \frac{2}{0.92} = 2.1739 \quad (4.31)$$

y la fuerza de asociación es función de la energía y el volumen de asociación del grupo oxhidrilo del agua:

$$\Delta^{OH_w} = \kappa^{OH_w} [\exp(\varepsilon^{OH_w} / kT) - 1] \quad (4.32)$$

Término Residual

Como el agua es un compuesto molecular, la contribución residual a los $\ln\gamma^\infty$ del agua y los hidrocarburos queda expresada a través de las ecuaciones (3.46) y (3.53), que toman la forma:

$$\ln\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{Res}} = q_{\text{H}_2\text{O}} \left[1 + \frac{A}{T} - \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \right] = 1.4 \left[1 + \frac{A}{T} - \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \right] \quad (4.33)$$

$$\ln\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Res}} = q_{\text{HC}} \left[1 + \frac{B}{T} - \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \right] \quad (4.34)$$

donde A representa el parámetro de interacción CH₂/H₂O y B el parámetro H₂O/CH₂.

Término Combinatorio

Como se discutió en la sección 3.5.1 del Capítulo 3, el modelo de Staverman-Guggenheim aplicado a mezclas de agua + alcanos predice erróneamente valores de γ^∞ mayores que la unidad.

Se procedió a aplicar la ecuación de Flory-Huggins modificada para los siguientes valores del exponente p: $p = 1$; $p = 2/3$; $p = 1 - r_{\text{H}_2\text{O}}/r_{\text{HC}}$

Los resultados del cálculo se reportan en la Tabla 4.10 y se grafican en la Figura 4.13

Tabla 4.10: Logaritmo natural del coeficiente de actividad combinatorio a dilución infinita del agua para distintos valores p en la ecuación de Flory-Huggins.

NC	$\ln(\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{Comb}})$		
	$p = 1$	$p = 2/3$	$p = 1 - 0.92/r_{\text{HC}}$
5	-0.66554	-0.33676	-0.42113
6	-0.79187	-0.40533	-0.54571
7	-0.90487	-0.46758	-0.6617
8	-1.00689	-0.52446	-0.76906

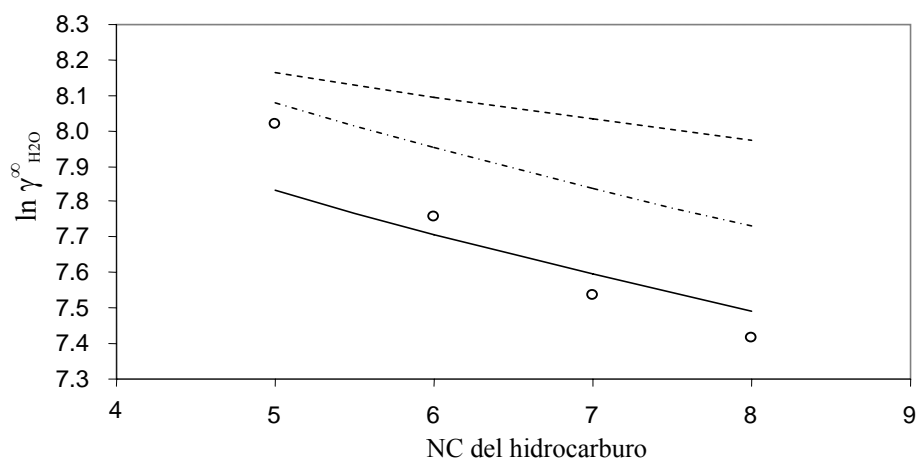


Figura 4.13 Variación del $\ln \gamma$ del agua infinitamente diluida en hidrocarburos. \circ Datos experimentales de (Sorensen y Arlt, 1979) — $p = 1$; - - - $p = 2/3$; - · - $p = 1 - 0.92/r_{HC}$

Nuevamente se sumó un término arbitrario constante (representativo de las contribuciones asociativa y residual) a los valores reportados en la Tabla 4.10, a fin de ubicar el gráfico en la escala correspondiente a los datos experimentales. Como se observa en la Figura 4.13, ninguno de los valores de p estudiados logra reproducir la variación del coeficiente de actividad a dilución infinita del agua con la longitud de cadena del alcano. Se requeriría un exponente p mayor que la unidad, superando el límite de no-idealidad atérmica. Las curvas obtenidas con $p = 1$ y con $p = 1 - 0.92/r_{HC}$ resultan prácticamente paralelas.

En el proceso de parametrización que sigue se utilizó este último valor de p , por dar valores absolutos de coeficientes de actividad combinatorios más cercanos a la unidad, lo que parece razonable para sistemas que no presentan una gran diferencia de tamaño molecular. En la Tabla 4.11 se presentan los valores del logaritmo natural de los coeficientes de actividad combinatorios del agua y de los alcanos calculados con un exponente $p = 1 - 0.92/r_{HC}$

Tabla 4.11: Logaritmo natural del coeficiente de actividad combinatorio a dilución infinita del agua y de los hidrocarburos para $p = 1 - 0.92/r_{HC}$ en la ecuación de Flory-Huggins

NC Hidrocarburo	$\ln(\gamma_{H_2O}^{\infty \text{ Comb}})$	$\ln(\gamma_{HC}^{\infty \text{ Comb}})$
5	-0.42113	-0.86921
6	-0.54571	-1.27266
7	-0.6617	-1.71707
8	-0.76906	-2.19371

Para la parametrización del término asociativo se utilizó información sobre fracciones de sitios no asociados del agua, derivados de datos espectroscópicos (Luck, 1980). La Figura

4.14 compara estos valores con las fracciones no-asociadas X^{OHw} calculadas con los siguientes valores de los parámetros asociativos:

Energía $\varepsilon/k = 3073.1 \text{ K}$

Volumen $\kappa = 0.0028$

Como puede observarse en el gráfico, estos parámetros logran reproducir el orden de magnitud de los datos espectroscópicos.

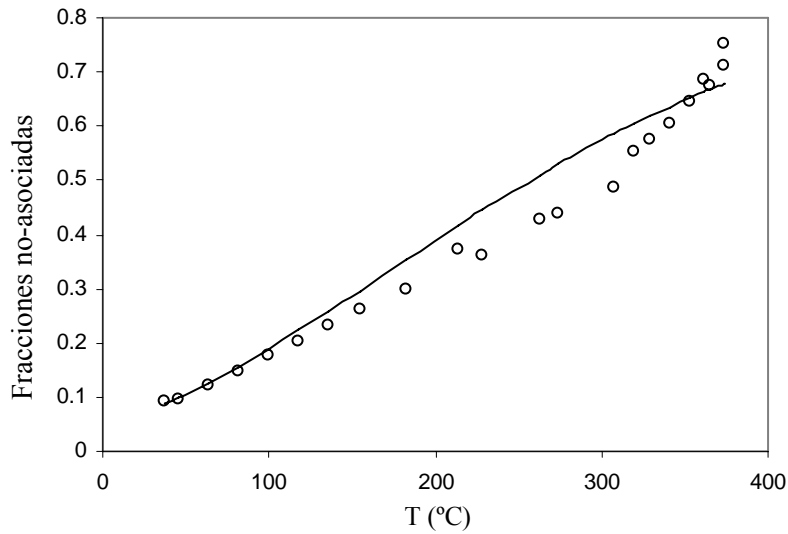


Figura 4.14: Fracciones no-asociadas del grupo OH en el agua. \circ Datos experimentales de Luck (1980); — Valores calculados con una energía de asociación de 30731.1 K y un volumen de 0.0028

En la Tabla 4.12 se reportan los valores del logaritmo de la contribución asociativa al coeficiente de actividad a dilución infinita del agua y los hidrocarburos a 293.15 K, calculados con los parámetros ajustados a los datos espectroscópicos.

Tabla 4.12: Logaritmo natural del coeficiente de actividad asociativo a dilución infinita del agua y de los hidrocarburos a 293.15K

Compuesto	$\ln(\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Asoc}})$	Compuesto	$\ln(\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{Asoc}})$
C ₅	7.78858	H ₂ O	9.15802
C ₆	9.16167		
C ₇	10.5347		
C ₈	11.9078		

Nuevamente podemos calcular la contribución residual al $\ln \gamma^\infty$ como diferencia entre los valores experimentales del $\ln \gamma^\infty$ y la suma de los logaritmos de las contribuciones combinatoria y asociativa, dividida por el área superficial del compuesto respectivo

$$\left(\ln \gamma_i^{\infty, \text{residual}} \right) / q_i = \ln \gamma_i^{\infty, \text{experimental}} - \left(\ln \gamma_i^{\infty, \text{combinatorio}} + \ln \gamma_i^{\infty, \text{asociativo}} \right)$$

Los valores obtenidos se indican en la Tabla 4.13 y corresponden a las funciones indicadas en los corchetes de las ecuaciones (4.33) y (4.34).

Se observan coeficientes de actividad residuales menores que uno para el agua y mayores que uno para los hidrocarburos, alejándose de la unidad en un caso y acercándose a la unidad en el otro, a medida que aumenta la longitud de cadena del hidrocarburo. Como estos valores no son constantes para los distintos hidrocarburos, no habrá ningún par de valores de los parámetros residuales que permitan reproducir los datos experimentales de coeficiente de actividad a dilución infinita de todos los binarios alcano + agua a 293.15K.

Tabla 4.13: Logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita residual de A-UNIFAC a 293.15 K del agua y de los hidrocarburos.

NC en HC	$\ln(\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{Res}}) / q_{\text{H}_2\text{O}}$	$\ln(\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Res}}) / q_{\text{HC}}$
5	-0.51245	1.38217
6	-0.60971	1.25983
7	-0.68657	1.28293
8	-0.69550	1.27252

Se procedió entonces a realizar un ajuste en el procedimiento de parametrización para tratar de mejorar los resultados.

Teniendo en cuenta que el valor de los parámetros asociativos tiene una escasa influencia en la contribución asociativa al coeficiente de actividad a dilución infinita de los hidrocarburos, se aplicó entonces la siguiente estrategia en el proceso de parametrización del término residual:

- i) Se obtuvieron los valores de los parámetros residuales, ajustando los datos experimentales de γ^∞ del hexano en agua a 273.15 K y 313.15 K (valores límite de temperatura de los datos reportados en la recopilación de Sorensen y Arlt, 1979) para una contribución combinatoria calculada con $p = 1 - 0.92/r_{\text{HC}}$ y una contribución asociativa obtenida con una energía $\varepsilon^{\text{OHw}} = 3073.1 \text{ K}$ y un volumen $\kappa^{\text{OHw}} = 0.0028$

ii) Se reajustó el parámetro de volumen asociativo κ^{OHw} , de manera de mejorar la predicción de los coeficientes de actividad a dilución infinita del agua, para una contribución combinatoria obtenida con $p = 1 - 0.92/r_{\text{HC}}$ y una contribución residual calculada con los parámetros resultantes de i)

Los parámetros finales del cálculo resultaron:

$$\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O} = -396.6 \text{ K} \qquad \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2 = 1211.4 \text{ K}$$

$$\varepsilon^{\text{OHw}}/k = 3073.1 \text{ K} \qquad \kappa^{\text{OHw}} = 0.0024$$

Las Figuras 4.15 y 4.16 muestran el ajuste de las solubilidades mutuas alcano/agua logrado mediante este proceso de parametrización:

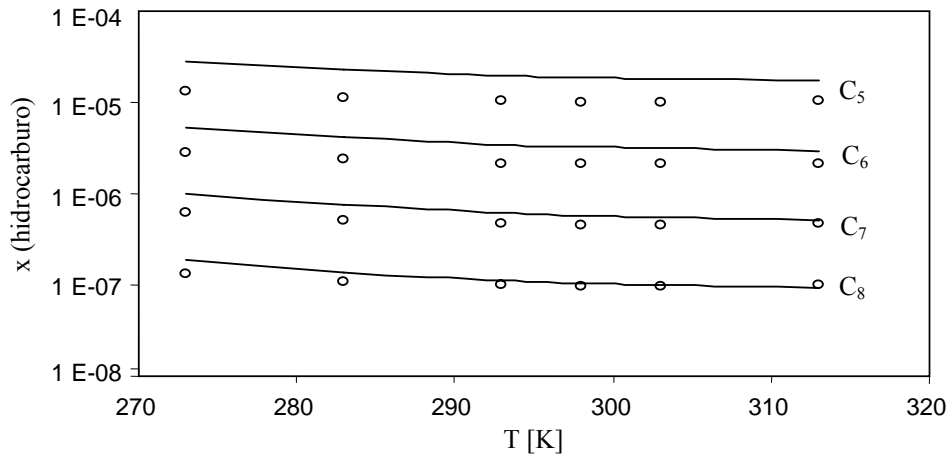


Figura 4.15: Solubilidad de hidrocarburos en agua. \circ Datos experimentales de Sorensen y Arlt (1979)
— Predicción A-UNIFAC

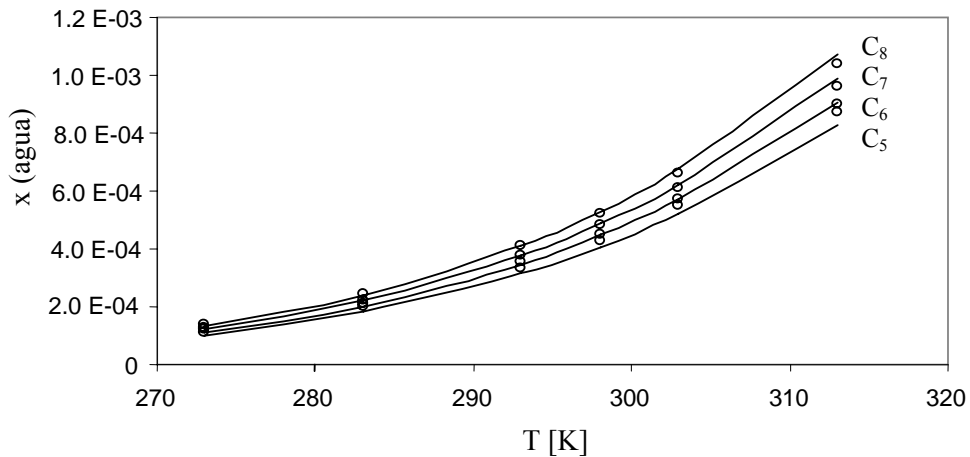


Figura 4.16: Solubilidad de agua en hidrocarburos. \circ Datos experimentales de Sorensen y Arlt (1979)
— Predicción A-UNIFAC

4.4 Parametrización del sistema Alcanos - Ácidos Carboxílicos

Los datos experimentales sobre coeficientes de actividad a dilución infinita de mezclas de ácidos carboxílicos + alcanos son muy escasos. Por otra parte, los pocos valores disponibles (Tochigi et al.1977) muestran discrepancia con la extrapolación a dilución infinita de otros datos de la literatura.

Como es sabido, los ácidos carboxílicos asocian en fase vapor, aún a muy bajas presiones. Por ese motivo, cuando se derivan valores de coeficientes de actividad a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor, se hace necesario corregir por la no-idealidad de la fase vapor originada en la presencia del ácido como monómero y como dímero.

4.4.1 Cálculo de coeficientes de actividad a partir de datos de equilibrio líquido-vapor

Sea una mezcla binaria entre un alcano (compuesto 1) y un ácido carboxílico (compuesto 2), en condición de equilibrio líquido-vapor. La condición de equilibrio se puede representar aplicando el criterio de isofugacidad para cada uno de los componentes de la mezcla:

$$\hat{f}_1^V = \hat{f}_1^L \quad (4.35)$$

$$\hat{f}_2^V = \hat{f}_2^L \quad (4.36)$$

Aún cuando la condición de equilibrio corresponda a presiones bajas, la fase vapor no va a satisfacer la condición de gas ideal debido a los efectos de asociación en dicha fase, que dan origen a la presencia de dímeros del ácido carboxílico en concentraciones variables según la temperatura. Por este motivo, la composición medida experimentalmente no corresponde a la verdadera composición del monómero en la fase gas. El tratamiento habitual en estos casos es aplicar a la fase vapor la teoría química ideal, a fin de cuantificar las fracciones de monómero y dímero en equilibrio (Elliott y Lira, 2007). Como vimos en el capítulo 2 (ecuación (2.12)), la fugacidad del ácido en la fase vapor resulta igual a la fugacidad del monómero:

$$\hat{f}_2^V = \hat{f}_{2,m}^V \quad (4.37)$$

Teniendo en cuenta esta igualdad y aplicando un enfoque gama-phi, la condición de equilibrio queda expresada a través del siguiente par de ecuaciones:

$$\phi_1 \eta_1 P = \gamma_1 x_1 f_1^{OL} \quad (4.38)$$

$$\phi_{2,m} \eta_{2,m} P = \gamma_2 x_2 f_2^{0L} \quad (4.39)$$

donde el subíndice m representa al monómero del ácido, η_1 y $\eta_{2,m}$ son las fracciones molares del alcano y del monómero del ácido en la fase vapor; ϕ son los coeficientes de fugacidad en dicha fase; P es la presión de equilibrio; γ son los coeficientes de actividad y x las fracciones molares de las especies aparentes en fase líquida y donde f^{0L} representan las fugacidades líquidas de los compuestos puros. Si consideramos despreciable la variación de las fugacidades líquidas con la presión, éstas pueden igualarse a las fugacidades líquidas en la condición de saturación de cada componente puro; esto es, a la temperatura de equilibrio y a la correspondiente presión de vapor del compuesto puro.

A presiones bajas se puede considerar que los coeficientes de fugacidad de las especies reales (alcano, monómero y dímero) son iguales a la unidad ($\phi_i = 1$)

La condición de equilibrio químico para la reacción de dimerización ($2 m \leftrightarrow d$) en fase vapor es:

$$K_2 = \frac{p_{2,d}}{p_{2,m}^2} = \frac{\eta_{2,d}}{P \eta_{2,m}^2} \quad (4.40)$$

donde $p_{2,d}$ y $p_{2,m}$ representan las presiones parciales del monómero y del dímero y $\eta_{2,d}$ y $\eta_{2,m}$ las respectivas fracciones molares reales en fase vapor.

Las fracciones molares en la fase vapor deben sumar uno:

$$\eta_1 + \eta_{2,m} + \eta_{2,d} = 1 \quad (4.41)$$

Por otra parte, la fracción molar y_1 del alcano medida experimentalmente resulta:

$$y_1 = \frac{\eta_1}{\eta_1 + \eta_{2,m} + 2\eta_{2,d}} \quad (4.42)$$

Para calcular las fugacidades f^{0L} en fase líquida saturada de los compuestos puros, volvemos a adoptar la hipótesis de coeficientes de fugacidad unitarios a las condiciones de saturación:

$$f_1^{0L} = f_1^{0V} = \phi_1^0 P_1^{\text{vap}} = P_1^{\text{vap}} \quad (4.43)$$

$$f_2^{0L} = f_{2,m}^{0V} = \phi_{2,m}^0 \eta_{2,m}^0 P_2^{\text{vap}} = \eta_{2,m}^0 P_2^{\text{vap}} \quad (4.44)$$

Nuevamente, considerando que el ácido puro también está dimerizado según una reacción química con constante de equilibrio K_2 :

$$K_2 = \frac{p_{2,d}}{p_{2,m}^2} = \frac{\eta_{2,d}^0}{P_2^{\text{vap}} (\eta_{2,m}^0)^2} \quad (4.45)$$

Por otra parte también se debe cumplir que la suma de las fracciones molares de monómero y dímero en el ácido puro saturado debe ser la unidad:

$$\eta_{2,m}^0 + \eta_{2,d}^0 = 1 \quad (4.46)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se deriva el siguiente conjunto de expresiones, a partir de las cuales se obtienen los valores de los coeficientes de actividad del alcano y del ácido carboxílico a partir de datos experimentales T , P , x_i e y_i , donde las fracciones molares corresponden a las composiciones aparentes de las fases en equilibrio

$$\gamma_1 = \frac{\eta_1 P}{x_1 P_1^{\text{vap}}} \quad (4.47)$$

$$\gamma_2 = \frac{\eta_{2,m} P}{x_2 P_2^{\text{vap}} \eta_{2,m}^0} \quad (4.48)$$

donde:

$$\eta_{2,m}^0 = \frac{(-1 + \sqrt{1 + 4K_2 P_2^{\text{vap}}})}{2K_2 P_2^{\text{vap}}} \quad (4.49)$$

$$\eta_{2,m} = \frac{(-1 + \sqrt{1 + 4K_2 P(1 - y_1^2)})}{2K_2 P(1 + y_1)} \quad (4.50)$$

$$\eta_1 = 1 - \eta_{2,m} - \eta_{2,d} \quad (4.51)$$

$$\eta_{2,d} = K_2 P \eta_{2,m}^2 \quad (4.52)$$

La Tabla 4.15 presenta valores de coeficientes de actividad de ácidos y alcanos en soluciones diluidas, derivados a partir de datos de equilibrio líquido-vapor obtenidos por

distintos autores. En el cálculo de los coeficientes de actividad se utilizaron las ecuaciones (4.47) a (4.52). Las constantes de dimerización se calcularon a través de la siguiente ecuación, en la que K_2 tiene unidades de mmHg y T está expresada en grados Kelvin:

$$\log K_2 = A + B/T \quad (4.53)$$

utilizando las constantes A y B propuestas por Gmehling y colaboradores (1982) para los distintos ácidos carboxílicos, según se indica en la Tabla 4.14:

Tabla 4.14: Constantes de dimerización de ácidos carboxílicos

Compuesto	A	B
Acido fórmico	-10.743	3083
Acido acético	-10.421	3166
Acido propiónico	-10.843	3316
Acido butírico	-10.100	3040
Acido valérico	-10.005	2993
Acido hexanoico	-9.891	2943
Acido heptanoico	-9.807	2900
Acido octanoico	-9.663	2852

Tabla 4.15: Coeficientes de actividad derivados de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias alcanos + ácidos carboxílicos.

Sistema	T /K	x(ácido)	γ (ácido)	x(alcano)	γ (alcano)	Ref
Acético + Hexano	313	0.022	13.52	0.014	11.48	a
Acético + Heptano	293	0.0862	6.68	0.037	13.48	b
	293	0.084	3.77	0.072	9.63	c
	298	0.0527	7.89	0.0485	12.96	d
	303	0.10	6.06	0.075	9.31	b
	313	0.0173	15.68	0.0257	14.19	b
	313	0	24.66	0	10.57	e
	318	0.0527	8.41	0.0485	11.87	d
	333	0	18.86	0	11.3	e
	353	0	18.11	0	12.74	e
	373	0	17.5	0	15.14	e
Acético + Octano	323	0.266	2.93	0.0048	15.22	f
	343	0.2313	3.31	0.0079	20.81	f
Propiónico + Hexano	313	0.022	10.84	0.017	4.85	a
Propiónico + Heptano	298	0.0509	7.09	0.0678	5.21	g
	318	0.0509	6.43	0.0678	4.99	g

(a) Miyamoto et al., 2000; (b) Markuzin y Pavlova, 1971; (c) Werner, 1965; (d) Lark et al., 1984; (e) Tochigi et al., 1977; (f) Plesnar et al., 1996; (g) Lark et al., 1985

Como se deduce de los valores reportados en la Tabla 4.15, los datos de los distintos autores no muestran una tendencia clara respecto de los valores límite de los coeficientes de actividad a dilución infinita, ni del efecto de la temperatura sobre dichos valores.

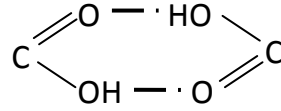
A continuación se describen las etapas cumplidas en el proceso de parametrización de estos binarios, indicando las ecuaciones correspondientes a cada una de las contribuciones.

Término Combinatorio:

Para estos sistemas no se dispone de información experimental sobre coeficientes de actividad a dilución infinita de algún ácido carboxílico con alcanos de distinta longitud de cadena. No es posible entonces determinar cuál es la expresión más adecuada para el término combinatorio, y por este motivo se decidió utilizar la expresión de Flory con un exponente $p = 2/3$

Término Asociativo:

La asociación del ácido carboxílico se modela considerando que el grupo funcional COOH presenta un solo sitio de asociación, con doble enlace puente hidrógeno.



Las expresiones para el coeficiente de actividad asociativo presentadas en la sección 3.5.3 resultan en este caso iguales a:

$$\ln(\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{Asoc}}) = -\ln X^{\text{COOH}} + 0.5X^{\text{COOH}} - 0.5 \quad (4.54)$$

$$\ln(\gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Asoc}}) = 0.5 \frac{r_{\text{HC}}}{r_{\text{COOH}}} (1 - X^{\text{COOH}}) \quad (4.55)$$

Ferreira (2003) propone los siguientes valores de los parámetros asociativos del grupo funcional COOH: $\varepsilon^{\text{COOH}}/k = 4100 \text{ K}$ y $\kappa^{\text{COOH}} = 0.002$. Se adoptaron estos valores como parámetros iniciales del proceso de parametrización, verificando los mismos en base a los resultados obtenidos.

Término Residual:

Las expresiones para los coeficientes de actividad residuales a dilución infinita del hidrocarburo y del ácido son equivalentes a las ecuaciones (4.20) y (4.21) de los sistemas alcohol + alcano:

$$\ln \gamma_{\text{HC}}^{\infty \text{Res}} = q_{\text{HC}} \left[1 - \ln(1 - \theta + \theta \tau_{\text{B}}) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta + \theta \tau_{\text{B}}} - \frac{\theta \tau_{\text{A}}}{(1 - \theta) \tau_{\text{A}} + \theta} \right] \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{Res}} = & -(q_{\text{COOH}} - 1.224) \left[1 - \ln(1 - \theta + \theta \tau_{\text{B}}) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta + \theta \tau_{\text{B}}} - \frac{\theta \tau_{\text{A}}}{(1 - \theta) \tau_{\text{A}} + \theta} \right] \\ & + 1.224 \left[-\ln \tau_{\text{A}} - \tau_{\text{B}} + \ln(\theta + (1 - \theta) \tau_{\text{A}}) + \frac{(1 - \theta) \tau_{\text{B}}}{1 - \theta + \theta \tau_{\text{B}}} + \frac{\theta}{\theta + (1 - \theta) \tau_{\text{A}}} \right] \end{aligned} \quad (4.57)$$

En estas ecuaciones se ha reemplazado el área superficial del grupo COOH por su valor ($q_{\text{COOH}} = 1.224$). La Tabla 4.16 presenta los valores de la fracción de área θ del grupo COOH en distintos ácidos carboxílicos.

Tabla 4.16: Valores de la fracción de área θ del grupo funcional COOH en ácidos carboxílicos.

Acido Carboxílico	θ
Acético	0.590734
Propiónico	0.468606
Butírico	0.388325
Pentanoico	0.331528
Hexanoico	0.289225
Heptanoico	0.256496
Octanoico	0.230422
Decanoico	0.191489
Palmítico	0.127076
Esteárico	0.114264

Para efectuar la parametrización de estos sistemas se utilizó como base de datos los coeficientes de actividad del sistema heptano + ácido propanoico. Las Figuras 4.17 y (4.18) muestran los coeficientes de actividad derivados de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor medidos por distintos autores.

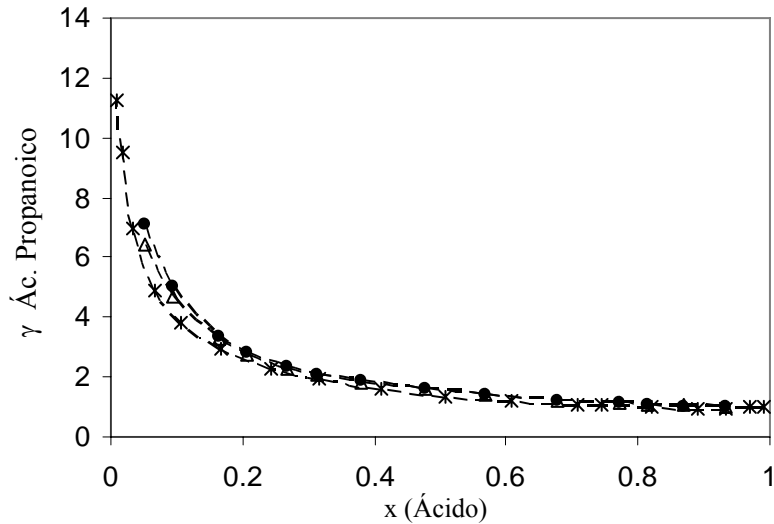


Figura 4.17: Coeficientes de actividad del ácido propanoico en heptano, derivados de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor • Lark et al., 1985 (T = 298K); Δ Lark et al., 1985 (T = 318K); Schuberth, 1982 (T = 323K)

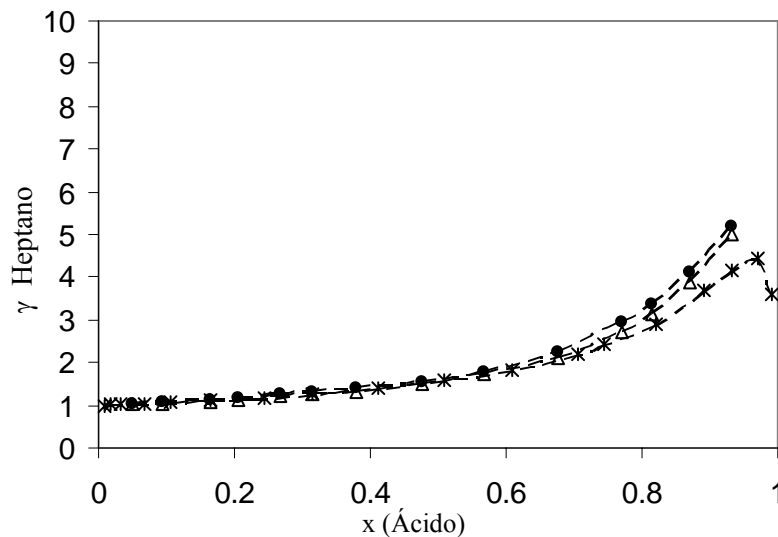


Figura 4.18: Coeficientes de actividad del heptano en ácido propanoico, derivados de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor • Lark et al., 1985 (T = 298K); Δ Lark et al., 1985 (T = 318K); Schuberth, 1982 (T = 323K)

Utilizando el modelo de Flory con $p = 2/3$, los coeficientes de actividad combinatorios a dilución infinita para cada uno de los compuestos resultan:

$$\gamma_{C7}^{\infty, \text{Comb}} = 0.9161$$

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty, \text{Comb}} = 0.934732$$

Por su parte, los coeficientes de actividad asociativos a dilución infinita calculados con los parámetros de asociación seleccionados ($\epsilon/k = 4100$ K y $\kappa = 0.0020$) resultan:

$$\gamma_{C_7}^{\infty, \text{Asoc}} = 2.33183$$

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty, \text{Asoc}} = 10.6684$$

Extrapolando los datos de las Figuras 4.17 y 4.18 a dilución infinita, para la temperatura intermedia de 318 K, obtenemos el siguiente par de valores de coeficientes de actividad del heptano y del ácido propanoico:

$$\gamma_{C_7}^{\infty} = 7$$

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty} = 22$$

A partir de estos valores la contribución residual a dilución infinita a 318 K resulta:

$$\gamma_{C_7}^{\infty, \text{Res}} = \gamma^{\infty} / (\gamma^{\infty, \text{comb}} \times \gamma^{\infty, \text{asoc}}) = 7 / (0.9161 \times 2.33183) = 3.276863$$

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty, \text{Res}} = \gamma^{\infty} / (\gamma^{\infty, \text{comb}} \times \gamma^{\infty, \text{asoc}}) = 22 / (0.9347 \times 10.6684) = 2.206156$$

De las ecuaciones (4.56) y (4.57) se pueden derivar los valores de τ_A y τ_B :

$$\ln(3.276863) = q_{\text{HC}} \left[1 - \ln(0.531394 + 0.468606\tau_B) - \frac{0.531394}{0.531394 + 0.468606\tau_B} + \frac{0.468606\tau_A}{0.531394\tau_A + 0.468606} \right]$$

$$\ln(2.206156) = -1.3881 \left[1 - \ln(0.531394 + 0.468606\tau_B) - \frac{0.531394}{0.531394 + 0.468606\tau_B} - \frac{0.468606\tau_A}{0.531394\tau_A + 0.468606} \right] + 1.224 \left[-\ln\tau_A - \tau_B + \ln(0.468606 + 0.531394\tau_A) \right] + \frac{0.531394\tau_B}{0.531394 + 0.468606\tau_B} + \frac{0.468606}{0.468606 + 0.531394\tau_A}$$

Los parámetros de interacción entre los grupos funcionales CH_2 y COOH resultan:

$$\text{CH}_2/\text{COOH} = 258.1 \text{ K}$$

$$\text{COOH}/\text{CH}_2 = 196.3 \text{ K}$$

Las Figuras 4.19 a 4.22 muestran el grado de ajuste obtenido con estos parámetros.

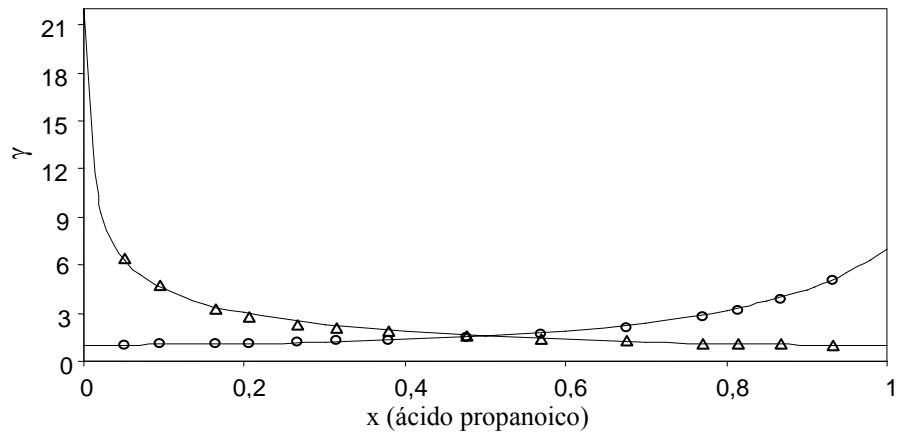


Figura 4.19: Coeficientes de actividad de ○ Heptano en ácido propanoico y de Δ Acido propanoico en heptano, a 313.15 K. Datos experimentales Lark et al. (1985). ——— Predicción A-UNIFAC

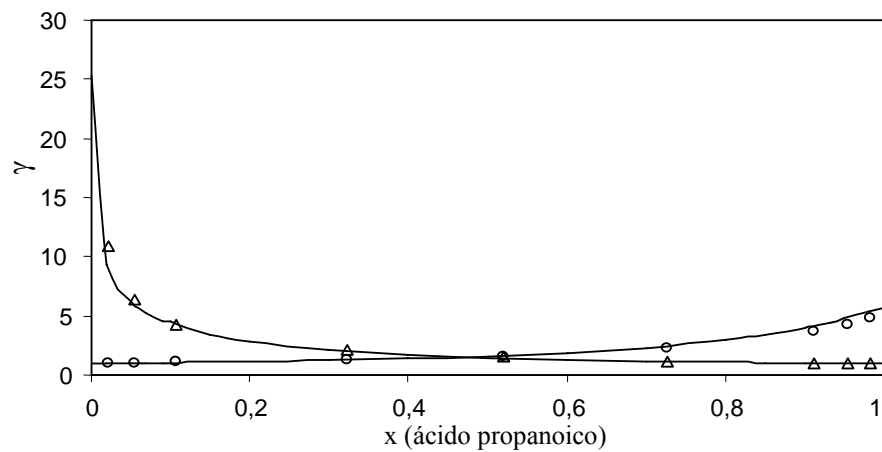


Figura 4.20: Coeficientes de actividad de ○ Hexano en ácido propanoico y de Δ Acido propanoico en hexano, a 313.15 K. Datos experimentales Miyamoto et al. (2000). ——— Predicción A-UNIFAC

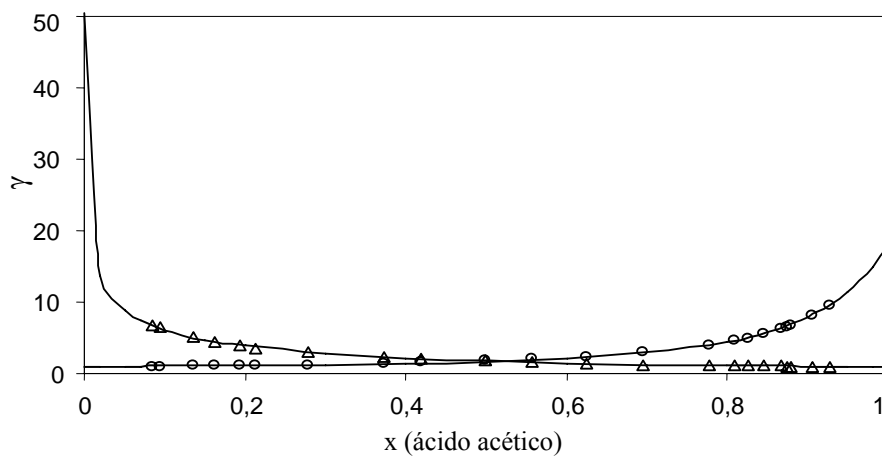


Figura 4.21: Coeficientes de actividad de ○ Heptano en ácido acético y de Δ Acido acético en heptano, a 293.15 K. Datos experimentales Werner (1982) ——— Predicción A-UNIFAC.

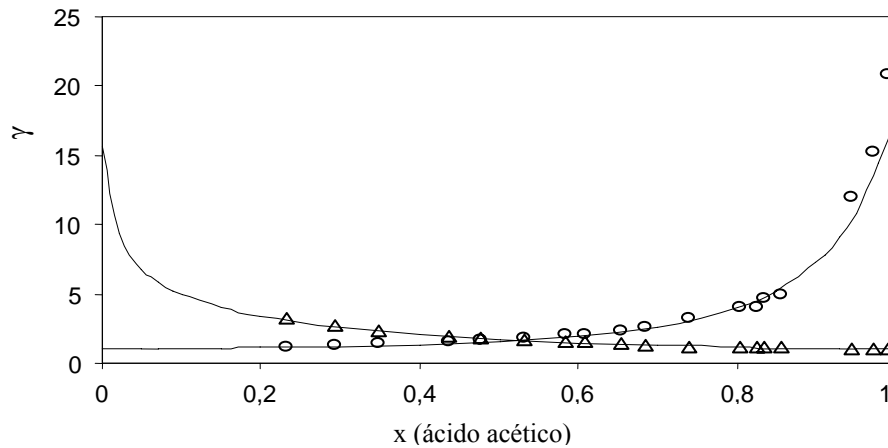


Figura 4.22: Coeficientes de actividad de \circ Octano en ácido acético y de Δ Ácido acético en octano, a 343.15 K. Datos experimentales Plesnar et al. (1996) ——— Predicción A-UNIFAC.

Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos, se adoptan los siguientes parámetros para representar los binarios alcanos + ácidos carboxílicos:

$$\varepsilon^{\text{COOH}/k} = 4100 \text{ K}$$

$$\kappa^{\text{COOH}} = 0.002$$

$$\text{CH}_2/\text{COOH} = 258.1 \text{ K}$$

$$\text{COOH}/\text{CH}_2 = 196.3 \text{ K}$$

El modelo predice para ambos compuestos (ácido y alcano), una disminución de los coeficientes de actividad a dilución infinita con el aumento de temperatura, en desacuerdo con los datos de Tochigi (1977) que muestran un aumento del γ^∞ del heptano en ácido acético (ver Tabla 4.15).

4.5 Parametrización del sistema Alcoholes – Agua

En las mezclas de alcoholes + agua están presentes los siguientes grupos funcionales principales: CH_2 , OH y H_2O .

Término combinatorio:

La presencia de grupos funcionales no-parafínicos y asociativos en ambas moléculas impide analizar la contribución combinatoria en forma independiente a las contribuciones residual y asociativa, como se hizo en las secciones 4.1 y 4.2 con los sistemas parafinas +

alcoholes y parafinas + agua. Se decidió adoptar un exponente $p = 2/3$ para representar el término combinatorio en las mezclas entre alcoholes y agua.

Término Asociativo:

Los grupos OH del alcohol y OHw del agua autoasociarán con fuerzas originadas en las energías y volúmenes de asociación derivados en las secciones anteriores. También se producirá una asociación cruzada entre el centro positivo del grupo OH y el centro negativo del grupo OHw y viceversa. Resulta necesario determinar la fuerza correspondiente a este último tipo de asociación, que origina la formación de complejos de solvatación. Para ello existen dos alternativas:

- i) Ajustar los parámetros de asociación cruzada en base a información experimental
- ii) Aplicar alguna regla de combinación sobre los parámetros de autoasociación

Suresh y Elliot (1992) proponen aplicar una media geométrica sobre las fuerzas de autoasociación. Utilizando esta alternativa, la fuerza de solvatación entre los grupos OH y OHw se calcula como:

$$\Delta^{OH_w,OH} = \sqrt{\Delta^{OH_w} \Delta^{OH}} \tag{4.58}$$

Teniendo en cuenta la funcionalidad de Δ con los parámetros de asociación:

$$\Delta = \kappa[\exp(\varepsilon/kT) - 1] \cong \kappa \exp(\varepsilon/kT)$$

resultan las siguientes reglas de combinación para la energía y el volumen de solvatación:

$$\kappa^{OH_w,OH} = \sqrt{\kappa^{OH_w} \kappa^{OH}} \tag{4.59}$$

$$\varepsilon^{OH_w,OH} = \frac{(\varepsilon^{OH_w} + \varepsilon^{OH})}{2} \tag{4.60}$$

Aplicando las ecuaciones (4.59) y (4.60) a los parámetros de autoasociación de alcoholes y agua, obtenemos:

$$\kappa^{OH_w,OH} = 0.0038$$

$$\varepsilon^{OH_w,OH} = 3100K$$

Término Residual:

La contribución residual a los coeficientes de actividad en mezclas de alcoholes + agua resulta de las energías de interacción entre los siguientes pares de grupos funcionales: CH₂/OH, CH₂/H₂O y OH/H₂O.

En la sección 4.2.2 se obtuvieron los parámetros de interacción entre los grupos CH₂ y OH: CH₂/OH = 113.9 K y OH/CH₂ = 281K, que se suponen válidos para las mezclas entre alcoholes y agua.

Respecto de los parámetros de interacción determinados en la sección 4.3 para el par CH₂/H₂O, no se espera que mantengan el mismo valor para las mezclas alcohol + agua. La gran diferencia en la miscibilidad líquida entre el agua y los alcanos y entre el agua y los alcoholes presupone un entorno muy distinto del grupo parafínico CH₂ en ambos sistemas.

Por este motivo procedemos a distinguir el grupo parafínico de los alcanos en los sistemas alcanos + agua (al que identificaremos como CH_{2,w}) de aquel presente en las restantes familias de compuestos orgánicos miscibles en agua (para el que se reserva la identificación CH₂).

Esta distinción hace necesario determinar simultáneamente los parámetros de interacción CH₂/H₂O y OH/H₂O, a partir de información experimental sobre mezclas binarias de alcoholes + agua.

A continuación se describen las etapas seguidas en la determinación de los parámetros residuales que corresponden a estas dos interacciones.

1. Se determinaron los parámetros de interacción entre los grupos moleculares CH₃OH y H₂O, ajustando datos de coeficientes de actividad a dilución infinita derivados del equilibrio líquido-vapor del sistema metanol + agua. De estos parámetros se obtuvo el orden de magnitud de la interacción entre el grupo funcional alcohol OH y el grupo H₂O

La Figura 4.23 muestra los valores de los coeficientes de actividad en mezclas metanol + agua a 298K, derivados de datos de equilibrio líquido-vapor (Kooner, 1982)

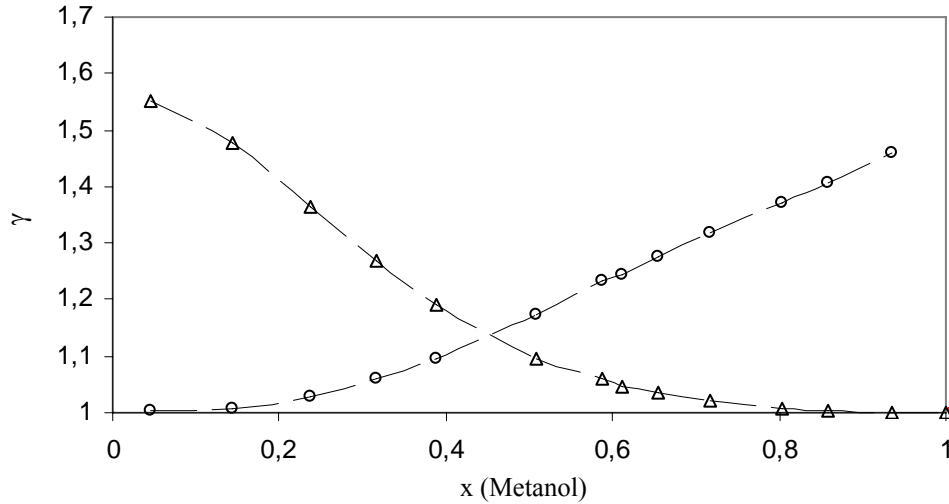


Figura 4.23: Datos experimentales de coeficientes de actividad de ○ Agua en metanol y de Δ Metanol en agua a 298 K. Kooner, 1982.

Utilizando los parámetros de asociación cruzada OH_w/OH determinados con la media geométrica, la contribución asociativa a los coeficientes de actividad a dilución infinita resulta en los siguientes valores: $\gamma_{CH_3OH}^{\infty,asoc} = 2.4713$ y $\gamma_{H_2O}^{\infty,asoc} = 2.2955$. Ambos valores superan los límites que se obtienen por extrapolación de las curvas mostradas en la Figura 4.23. Esta alta no-idealidad asociativa está indicando una predominancia de las fuerzas de autoasociación respecto de las de solvatación. Por este motivo se procedió a aumentar el valor del volumen de asociación, de manera de incrementar la asociación cruzada y disminuir así el grado de no-idealidad predicho por el término asociativo. Los valores finalmente adoptados para la asociación cruzada fueron:

$$\kappa^{OH_w,OH} = 0.0048$$

$$\varepsilon^{OH_w,OH} = 3100K$$

Restando a los $\ln\gamma^\infty$ experimentales los logaritmos de la contribución combinatoria (obtenida para un exponente $p = 2/3$) y la asociativa (calculada con los parámetros de asociación recién indicados), los parámetros de interacción CH_3OH/H_2O y H_2O/CH_3OH deben satisfacer los siguientes valores de la contribución residual:

$$\gamma_{CH_3OH}^{\infty,resid} = \gamma_{CH_3OH}^{\infty,exp} / (\gamma_{CH_3OH}^{\infty,comb} \times \gamma_{CH_3OH}^{\infty,asoc}) = 1.90 / (0.953156 \times 1.57848) = 1.2628$$

$$\gamma_{H_2O}^{\infty,resid} = \gamma_{H_2O}^{\infty,exp} / (\gamma_{H_2O}^{\infty,comb} \times \gamma_{H_2O}^{\infty,asoc}) = 1.70 / (0.961346 \times 1.00553) = 1.7586$$

Resolviendo las ecuaciones correspondientes al término residual, en las que A y B representan, respectivamente, las interacciones CH₃OH/H₂O y H₂O/CH₃OH:

$$\ln \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\infty, \text{resid}} = \ln(1.2628) = 1.432[1 + B/298.15 - \exp(-A/298.15)]$$

$$\ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty, \text{resid}} = \ln(1.7586) = 1.4[1 + A/298.15 - \exp(-B/298.15)]$$

se obtienen los siguientes valores de los parámetros de interacción:

$$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 316.2 \text{ K}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = -137.9 \text{ K}$$

La Figura 4.24 muestra el grado de ajuste logrado con estos parámetros:

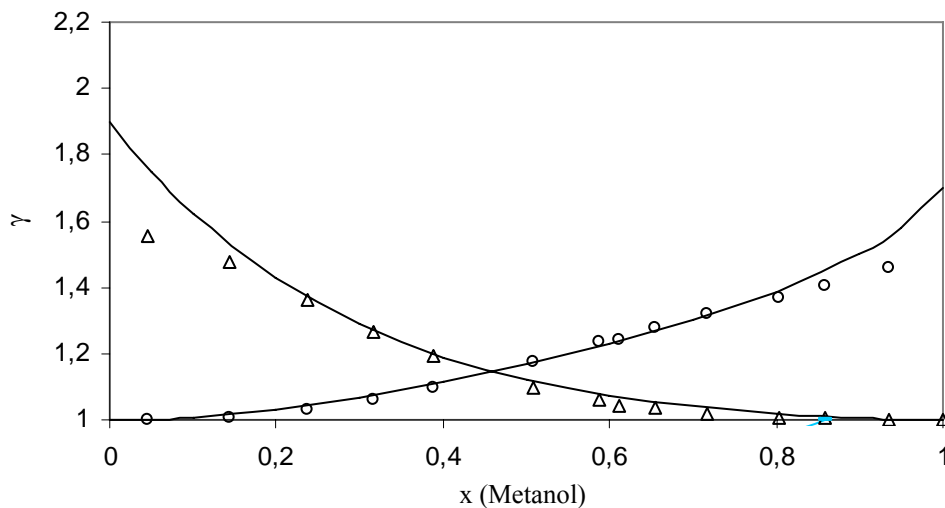


Figura 4.24: Coeficientes de actividad de ○ Agua en metanol y de Δ Metanol en agua a 298 K. Datos experimentales de Koener, 1982; — correlación A-UNIFAC

- Partiendo de una estimación inicial de los parámetros OH/H₂O y H₂O/OH iguales a los valores encontrados para la interacción CH₃OH/H₂O y H₂O/CH₃OH, se determinaron los valores de las interacciones CH₂/H₂O, H₂O/CH₂, OH/H₂O y H₂O/OH ajustando los siguientes datos de coeficientes de actividad a dilución infinita de los binarios etanol + agua a 323 K y butanol + agua a 333 K

$$\gamma_{\text{EtOH}}^{\infty} = 5.9 \quad \text{y} \quad \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty} = 3.$$

$$\gamma_{\text{BuOH}}^{\infty} = 40 \quad \text{y} \quad \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty} = 4.8$$

Los parámetros resultantes fueron:

$$\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 656.3 \text{ K} \quad \text{H}_2\text{O}/\text{OH} = -191 \text{ K}$$

$$\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O} = 474 \text{ K} \quad \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2 = -187.4 \text{ K}$$

Las Figuras 4.25 y 4.26 muestran el grado de ajuste obtenido.

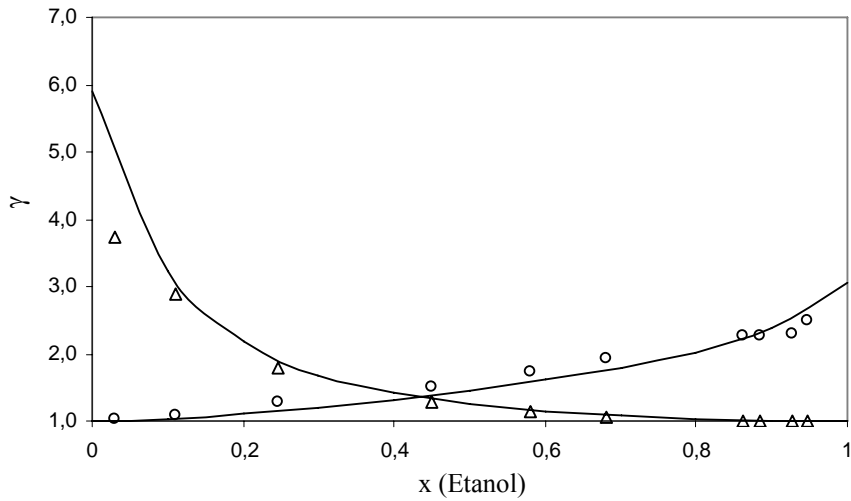


Figura 4.25: Coeficientes de actividad de Δ Etanol en agua y \circ Agua en etanol a 323. K. Datos experimentales de Udovenko (1952) — correlación A-UNIFAC

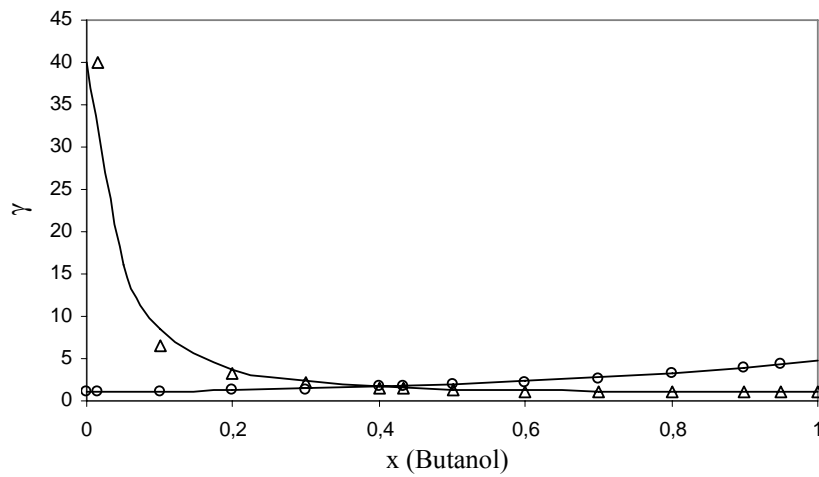


Figura 4.26: Coeficientes de actividad de Δ Butanol en agua y \circ Agua en butanol a 333. K. Datos experimentales Gmehling et al. (1986) — A-UNIFAC

4.6 Parametrización del sistema Alcoholes – Ácidos Carboxílicos

En estas mezclas están presentes los siguientes grupos funcionales: CH₂, COOH y OH. Se mantienen los valores de los parámetros ya obtenidos para las interacciones CH₂/COOH y CH₂/OH:

$$\text{CH}_2/\text{COOH} = 258.1 \text{ K}$$

$$\text{COOH}/\text{CH}_2 = 196.3 \text{ K}$$

$$\text{CH}_2/\text{OH} = 113.9 \text{ K}$$

$$\text{OH}/\text{CH}_2 = 281 \text{ K}$$

y se determina la interacción OH/COOH en base a datos del sistema etanol + ácido acético.

A partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de etanol + ácido acético a 323.15 K (Miyamoto, 2001) y siguiendo la metodología discutida en la sección 4.4.1 para cuantificar la dimerización del ácido en fase gas, se calcularon los coeficientes de actividad que se muestran en la Figura 4.27

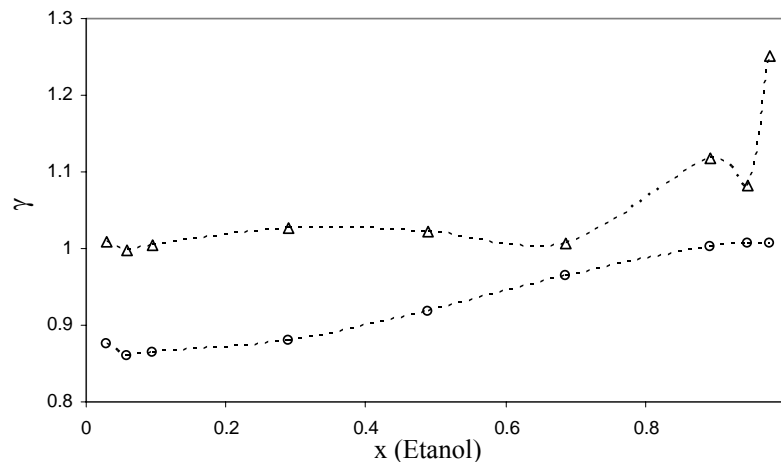


Figura 4.27: Datos experimentales de coeficientes de actividad de Δ Acido acético en etanol y de ○ Etanol en ácido acético a 323.15 K. Miyamoto (2001)

Extrapolando los valores de la Figura 4.27 a dilución infinita, se estiman los siguientes valores de coeficientes de actividad:

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty} = 1.26$$

$$\gamma_{\text{OH}}^{\infty} = 0.85$$

Para la contribución combinatoria al coeficiente de actividad se empleó la ecuación de Flory con $p = 2/3$. Los valores calculados para el sistema etanol + ácido acético son:

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{Comb}} = 0.9947$$

$$\gamma_{\text{OH}}^{\infty \text{Comb}} = 0.9944$$

Aplicando la media geométrica a las fuerzas de autoasociación de los grupos ácido y alcohol, se obtienen los siguientes parámetros para la fuerza de solvatación o asociación cruzada entre los grupos COOH y OH:

$$\varepsilon / k = 3612.5 \text{ K}$$

$$\kappa = 0.0035$$

En base a estos parámetros se calcularon las siguientes contribuciones asociativas a los γ^{∞} del ácido acético y del etanol a 323.15K:

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{Asoc}} = 0.7587$$

$$\gamma_{\text{OH}}^{\infty \text{Asoc}} = 0.6003$$

La contribución residual a dilución infinita resulta entonces:

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{Res}} = 1.26 / (0.9947 * 0.7587) = 1.6696$$

$$\gamma_{\text{OH}}^{\infty \text{Res}} = 0.85 / (0.9944 * 0.6003) = 1.4239$$

Resolviendo el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas se obtienen los siguientes valores de los parámetros de interacción entre los grupos funcionales COOH y OH:

$$\text{OH/COOH} = 404.2 \text{ K}$$

$$\text{COOH/OH} = -129.4 \text{ K}$$

La Figura 4.28 muestra el grado de ajuste obtenido con estos parámetros.

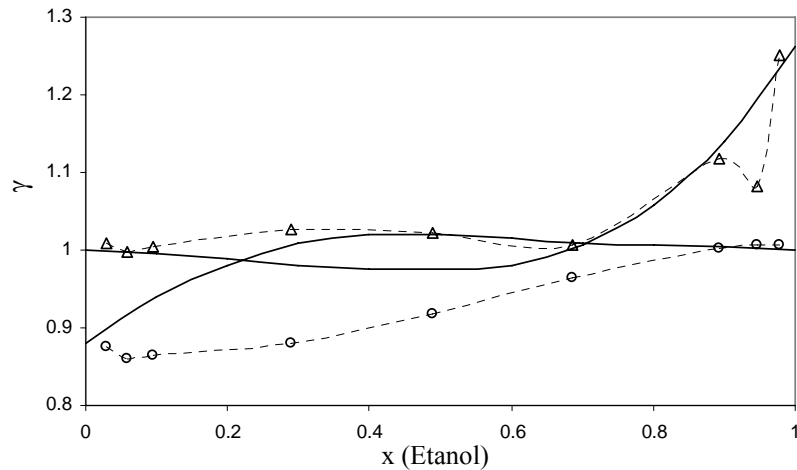


Figura 4.28: Coeficientes de actividad de Δ Acido acético en etanol y de \circ Etanol en ácido acético a 323.15 K. Datos experimentales Miyamoto (2001) ——— A-UNIFAC

4.7 Parametrización del sistema Agua – Ácidos Carboxílicos

Estas mezclas están constituidas por los siguientes grupos funcionales: CH_2 , COOH y H_2O . Se mantienen los valores de los parámetros ya obtenidos para las interacciones CH_2/COOH y $\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O}$:

$$\text{CH}_2/\text{COOH} = 258.1 \text{ K}$$

$$\text{COOH}/\text{CH}_2 = 196.3 \text{ K}$$

$$\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O} = 474 \text{ K}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2 = -187.4 \text{ K}$$

y se determina interacción $\text{H}_2\text{O}/\text{COOH}$ en base a datos del sistema agua + ácido acético.

La Figura 4.29 muestra los valores de los coeficientes de actividad del etanol y del ácido acético derivados de datos de equilibrio líquido-vapor a 293.15 K y 343.15 K, cuantificando la dimerización del ácido en fase gas según la metodología discutida en la sección 4.4.1

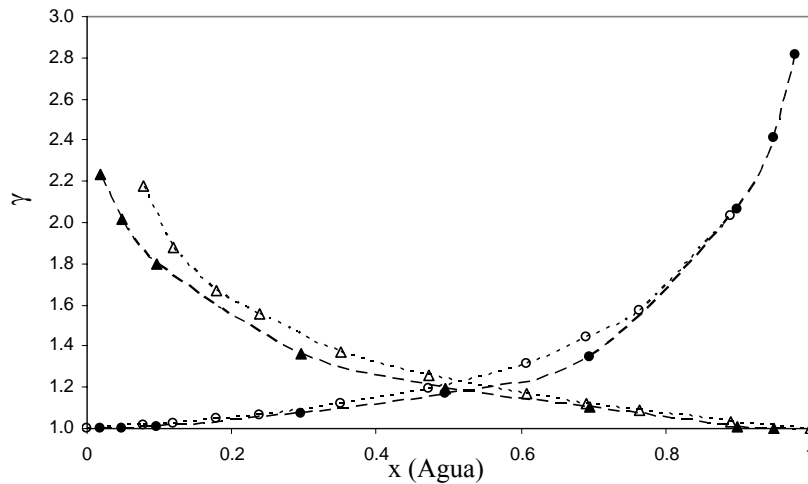


Figura 4.29: Datos experimentales de coeficientes de actividad de agua en ácido acético y ácido acético en agua; Δ \circ Lazeeva (1973) a 293.15 K; \blacktriangle \bullet Miyamoto et al.(2001) a 343.15 K

De la figura extrapolamos los siguientes valores de coeficientes de actividad a dilución infinita a 293.15 K.

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty} = 3.5$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty} = 3$$

La contribución combinatoria al coeficiente de actividad se calculó utilizando un exponente $p = 2/3$ en la ecuación de Flory. Los valores obtenidos son:

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{ Comb}} = 0.8125$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{ Comb}} = 0.8687$$

La contribución asociativa al coeficiente de actividad a dilución infinita dependerá del valor de los parámetros de solvatación o asociación cruzada entre los grupos COOH y OH_w , según se muestra en las siguientes ecuaciones

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{ Asoc}} = 4 \ln \left(\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}_w \infty}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}_w \text{ puro}}} \right) + 2 \left(X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}_w} - 1 \right) + \frac{r_{\text{H}_2\text{O}}}{r_{\text{COOH}}} \frac{(1 - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{COOH}})}{2} \quad (4.61)$$

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{ Asoc}} = \ln \left(\frac{X_{\text{COOH}}^{\text{COOH} \infty}}{X_{\text{COOH}}^{\text{COOH} \text{ puro}}} \right) + \left(\frac{X_{\text{COOH}}^{\text{COOH}} - 1}{2} \right) + \frac{r_{\text{COOH}} \times 2}{r_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{(1 - X_{\text{COOH}}^{\text{OH}_w})}{2} \quad (4.62)$$

En estas ecuaciones las fracciones no asociadas de los grupos OH_w y COOH en el agua y en el ácido puros ($X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}_w}$ y $X_{\text{COOH}}^{\text{COOH}}$) se calculan con los valores de los parámetros de

autoasociación ya determinados. Por su parte las fracciones no-asociadas a dilución infinita valen:

$$X^{OH_w^\infty} = \frac{1}{1 + \rho_{COOH} X^{COOH} \Delta} \quad (4.63)$$

$$X^{COOH^\infty} = \frac{1}{1 + \rho_{OH_w} X^{OH_w} \Delta} \quad (4.64)$$

Donde las densidades ρ y las fracciones no asociadas X corresponden a los compuestos puros y donde Δ representa la fuerza de asociación cruzada entre los grupos OH_w y $COOH$.

De las ecuaciones (4.61) a (4.64) pueden obtenerse los valores de las contribuciones asociativas a los coeficientes de actividad a dilución infinita del agua en el ácido y viceversa, para distintos valores de la fuerza de solvatación.

La Figura 4.30 muestra los resultados de los cálculos realizados para una temperatura de 293 K. Puede verse que el γ^∞ asociativo del agua presenta una gran variación con la fuerza de solvatación. Incrementando el valor de delta hasta 2000, el coeficiente de actividad asociativo del agua cae desde 5000 a 0.01. Si bien el γ^∞ del ácido también decrece con el valor de delta (lo cual es lógico porque a mayor asociación cruzada mayor será la atracción entre las moléculas de agua y de ácido), la variación no es tan marcada.

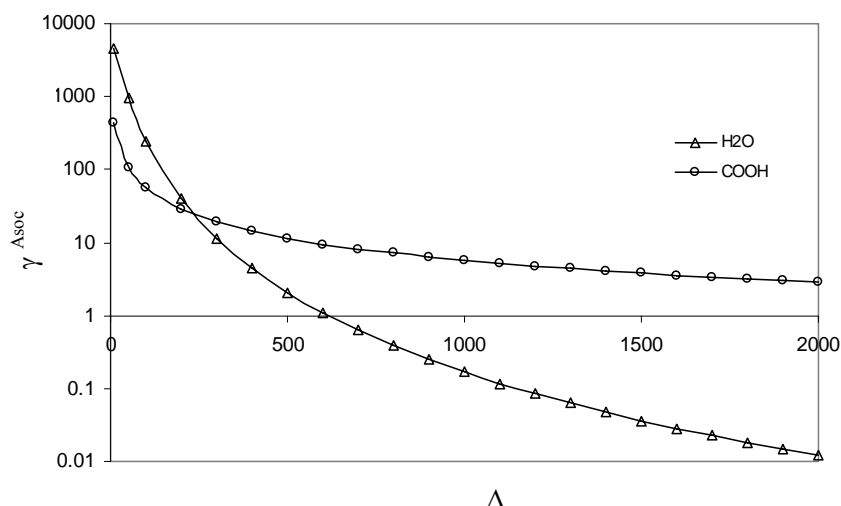


Figura 4.30: Variación de la contribución asociativa a los γ^∞ del agua y el ácido acético a 293.15 K, en función de la fuerza de solvatación.

El cálculo se repitió para una temperatura de 343 K, obteniéndose resultados similares.

Teniendo en cuenta que los valores experimentales de γ^∞ del ácido son aproximadamente un 20% mayor que los del agua, se buscaron valores de la fuerza de solvatación a 293.15 K y 343.15 K, que respetaran esta relación. Se obtuvo así un par de valores de delta, de los que se derivan los siguientes parámetros de asociación cruzada OH_w/COOH:

$$\varepsilon/k = 3350K \quad \text{y} \quad \kappa = 0.003$$

Con estos valores de la energía y el volumen de solvatación, y manteniendo los valores de auto-asociación ya mencionados, se calculan las siguientes contribuciones asociativas a los γ^∞ del agua y el ácido:

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{Asoc}} = 22.2$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{Asoc}} = 19.3$$

Estamos ahora en condiciones de obtener la contribución residual al coeficiente de actividad, de la que se derivan los parámetros de interacción H₂O/COOH y COOH/H₂O

$$\gamma_{\text{COOH}}^{\infty \text{Res}} = 3.5/(0.8125 * 22.2) = 0.194$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty \text{Res}} = 3/(0.868 * 19.3) = 0.179$$

Con lo que se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas cuya resolución arroja los siguientes parámetros de interacción:

$$\text{H}_2\text{O}/\text{COOH} = 568.2 \text{ K}$$

$$\text{COOH}/\text{H}_2\text{O} = -392.6 \text{ K}$$

La Figura 4.32 muestra el grado de ajuste obtenido con los parámetros derivados en esta sección

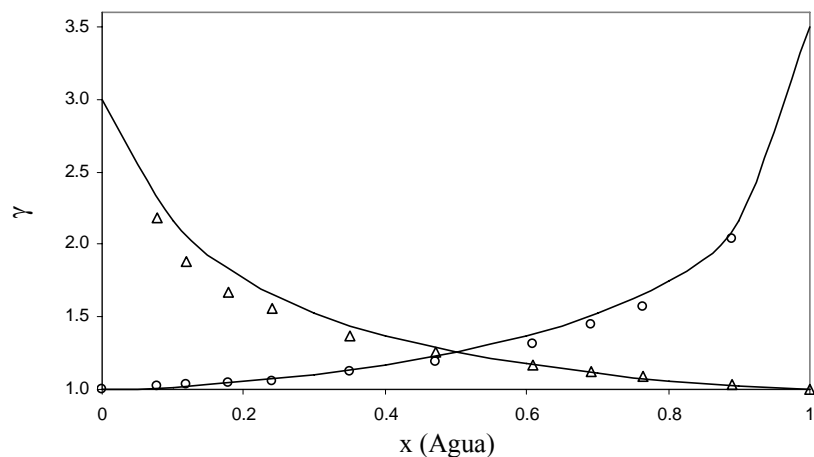


Figura 4.31: Coeficientes de actividad de Δ Agua en ácido acético y de ácido acético en agua a 293.15 K.
 ○ Datos experimentales Lazeeva (1973) — A-UNIFAC

Tabla de parámetros

Las Tablas 4.17 a 4.19 resumen los valores de los parámetros de asociación y residuales resultantes del proceso de parametrización desarrollado en este capítulo..

Tabla 4.17: Energías de autoasociación y asociación cruzada entre alcoholes (OH), agua (OH_w) y ácidos (COOH) Los valores de la tabla corresponden al cociente ϵ/k y tienen unidades de grados Kelvin

	OH	OH _w	COOH
OH	3125	3100	3612.5
OH _w		3073.1	3350
COOH			4100

Tabla 4.18: Volúmenes de autoasociación y asociación cruzada entre alcoholes (OH), agua (OH_w) y ácidos (COOH) Los valores de la tabla corresponden a la variable κ y son adimensionales

	OH	OH _w	COOH
OH	0.0062	0.0048	0.0035
OH _w		0.0024	0.003
COOH			0.002

Tabla 4.19: Parámetros residuales. Los valores de la tabla están expresados en grados Kelvin

	CH ₂	OH	H ₂ O	COOH
CH ₂	0	113.9	474	258.1
OH	281	0	656.3	404.2
H ₂ O	-187.4	-191	0	568.2
COOH	196.3	-129.4	-392.6	0

Para la predicción del equilibrio entre fases de mezclas de alcanos + agua lo parámetros CH₂/OH de la tabla deben reemplazarse por los siguientes:

$$\text{CH}_{2\text{W}} / \text{H}_2\text{O} = -396.6 \text{ K}$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_{2\text{W}} = 1211.4 \text{ K}$$

Para las mezclas de metanol con alcanos se determinaron los siguientes parámetros residuales específicos:

$$\text{CH}_2 / \text{CH}_3\text{OH} = 221.4 \text{ K}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2 = -98.95 \text{ K}$$

Y para mezclas de metanol con agua se determinaron los siguientes parámetros:

$$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 316.2 \text{ K}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = -137.9 \text{ K}$$

En el Anexo 2 se presenta un ejemplo numérico implementado en una planilla de cálculo para ajustar los parámetros residuales a través de la herramienta Solver.

5

PREDICCIONES

Capítulo 5

PREDICCIONES

En este capítulo se presenta la predicción de los distintos tipos de equilibrios: líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL), líquido-líquido-vapor (ELLV), equilibrio sólido-líquido (ESL) y coeficientes de actividad a dilución infinita (γ^∞), utilizando el modelo A-UNIFAC con los parámetros obtenidos en el Capítulo 4.

5.1 Sistemas Alcanos – Alcoholes

La Tabla 5.1 resume las desviaciones promedio obtenidas en la predicción del ELV de estos sistemas. En todos los casos las predicciones corresponden a presiones de burbuja, ya que el programa de cómputo PARMOD utilizado en los cálculos deja fijas las variables temperatura y composición de la fase líquida. La columna $\Delta P/P$ % reporta el promedio de los errores relativos porcentuales cometidos en el cálculo de la presión de equilibrio y la columna $\Delta Y/Y$ % los errores en la fracción molar de la fase vapor. NP indica el número de datos experimentales contra los que se compararon las predicciones, T la temperatura o rango de temperaturas cubierto por los datos experimentales, P la correspondiente presión o rango de presiones de equilibrio y Ref. la referencia correspondiente a los datos experimentales.

Tabla 5.1: Predicciones A-UNIFAC del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios Alcanos + Alcoholes

Sistema	NP	T (K)	P (mmHg)	$\Delta Y/Y$ % [#]	$\Delta P/P$ % [*]	Ref./ Pág.
Hexano – Metanol	26	322,15 – 336,65	760	6,77	6,23	a
Hexano – Metanol	13	318,15	332,99 – 630,30	4,33	3,55	b
Hexano – Metanol	30	333,15	570,4 – 1122,4	7,00	5,27	c
Butano – Metanol	11	323,22	2524,6 - 3964	0,95	3,10	d
Butano – Metanol	13	373,19	4286 - 12902	3,33	6,22	d
Butano – Metanol	11	403,13	8813 - 22930	3,22	7,65	d
Butano – Metanol	7	423,09	14728 - 32808	7,02	9,77	d
Butano – Metanol	11	433,16	15617 - 36337	9,39	10,08	d
Butano – Metanol	7	443,19	18405 - 40761	12,77	6,26	d

Tabla 5.1: Cont.

Sistema	NP	T (K)	P (mmHg)	$\Delta Y/Y\%^{\#}$	$\Delta P/P\%^{*}$	Ref./ Pág.
Octano – Etanol	19	328,15	77,3 - 304,6	2,60	2,79	ec/463
Pentano – Etanol	21	293,15	44,5 - 524,5	0,22	1,31	ec/375
Hexano – Etanol	11	308,15	102,8 - 301	1,05	0,62	ea/450
Heptano – Etanol	15	313,15	92,3 - 198,25	2,89	1,71	ec/457
Octano – Etanol	17	318,15	97,5 - 189,8	1,57	3,33	ec/462
Isooctano – Etanol	10	298,15	70,41 - 96,14	7,20	8,36	ea/502
Heptano – Etanol	23	344,25 - 363,65	760	3,19	2,43	a
Hexano – Etanol	16	331,15 - 349,15	760	5,13	2,95	f
Hexano – Etanol	17	328	345,3 - 676,7	5,46	2,33	g
Hexano – Etanol	18	313,15	134,94 - 374,2	2,59	1,20	h
Hexano - 1-Propanol	5	318,15	306,79 - 360,85	0,63	2,68	ea/584
Heptano - 1-Propanol	16	333,15	152,25 - 299,93	2,82	1,94	ec/564
Octano - 1-Propanol	9	367,65 - 377,05	760	1,31	4,11	ec/576
Pentano - 1-Pentanol	15	303,15	3,33 - 615,46	0,74	12,88	eb/330
Hexano - 1-Pentanol	11	298,15	2,49 - 151,2	0,18	5,68	eb/337
Hexano - 2-Propanol	13	313,15	105,8 - 302,5	1,88	2,54	ed/77
Hexano - 2-Propanol	26	328,21	227,34 - 588,41	2,50	1,24	ed/79
Heptano – 2-Propanol	12	331,15	222,3 - 359	7,34	9,94	ed/91
Octano – 2-Propanol	19	348,15	144,76 - 586,46	0,48	0,89	i
Isooctano – 2-Propanol	21	348,15	363,17 - 721,92	1,87	2,41	i
Isooctano – 2-Propanol	14	350,45 - 372,35	760	7,04	6,43	eb/116
Hexano – 1-Butanol	16	341,05 - 386,35	760	5,08	9,64	ed/199
Pentano – 1-Butanol	15	303,15	9,57 - 615,58	1,30	10,14	eb/169
Hexano – 1-Butanol	21	341,45 - 380,55	760	1,10	2,94	eb/200
Heptano – 1-Butanol	8	323,15	107 - 150	1,57	1,97	eb/217
Heptano – 2-Butanol	20	338,15	174,4 - 325	1,42	0,89	ed/280
Hexano – 2-Butanol	11	333,15	302,4 - 597	0,75	2,03	eb/250

a- Raal et al. (1972); b- Ferguson (1932); c- Scheller et al. (1969) d- Courtial et al. (2009); ea- Gmehling et al., Vol.I 2a (1977); eb- Gmehling et al., Vol.I 2b (1978); ec- Gmehling et al., Vol.I 2c (1982); ed- Gmehling et al., Vol.I 2d (1982) f- Sinor et al. (1960); g-Yuan et al. (1963); h- Ishii (1935); i- Hiaki et al. (1996)

$$\# \frac{\Delta y}{y} \% = \frac{\sum \text{ABS}(y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}) / y_{\text{exp}}}{\text{NP}} 100 \quad * \frac{\Delta P}{P} \% = \frac{\sum \text{ABS}(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}) / P_{\text{exp}}}{\text{NP}} 100$$

Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos para algunas mezclas binarias típicas de estos sistemas.

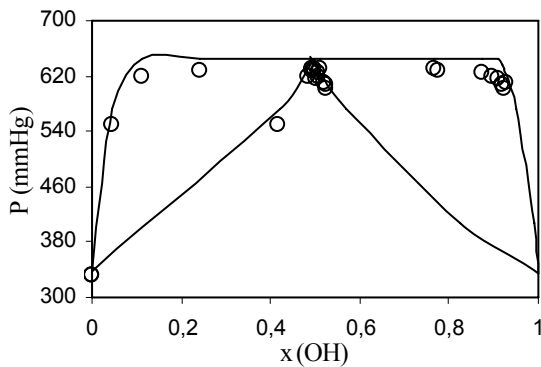


Figura 5.1: Metanol – Hexano a 318.15 K
 ○ Datos experimentales de Ferguson (1932)
 — Predicción A-UNIFAC

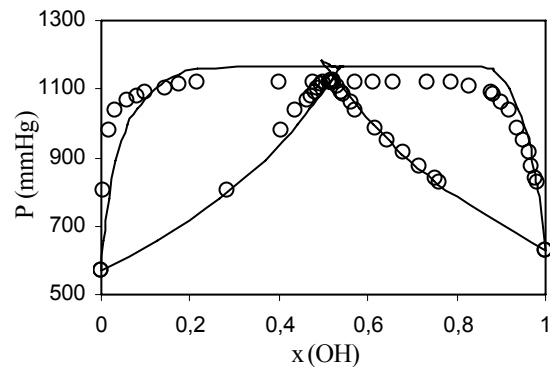


Figura 5.2: Metanol - Hexano a 333.15 K.
 ○ Datos experimentales de Scheller et al. (1969)
 — Predicción A-UNIFAC

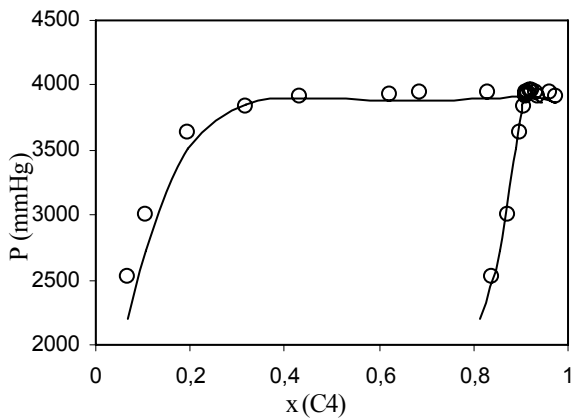


Figura 5.3: Metanol - Butano a 323.15 K.
 ○ Datos experimentales de Courtial et al. (2009)
 — Predicción A-UNIFAC

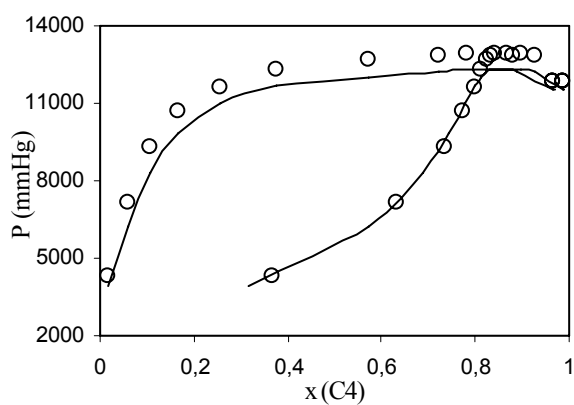


Figura 5.4: Metanol – Butano a 373.15 K
 ○ Datos experimentales de Courtial et al. (2009)
 — Predicción A-UNIFAC

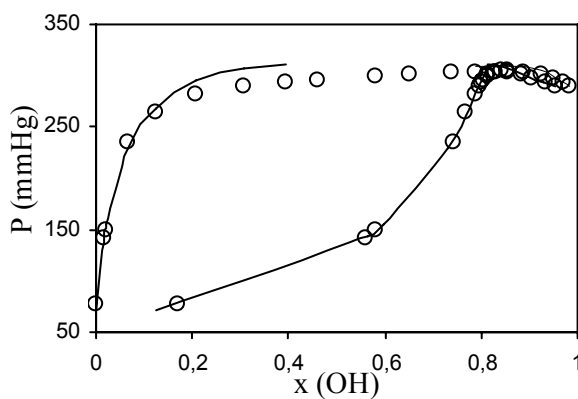


Figura 5.5: Etanol – Octano a 328.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol. I 2c, pág. 463 (1982) — Predicción A-UNIFAC

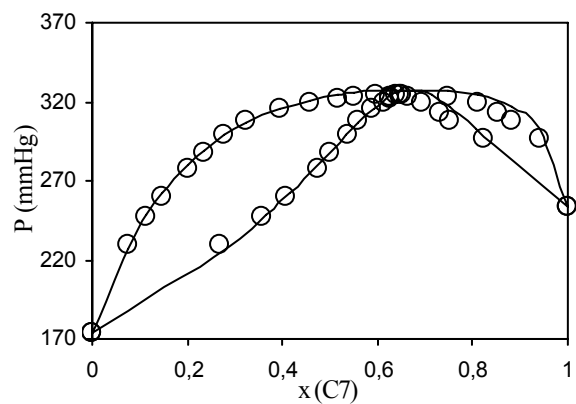


Figura 5.6: Heptano – 2-Butanol a 338.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol. I 2d, pág. 280, (1982) — Predicción A-UNIFAC

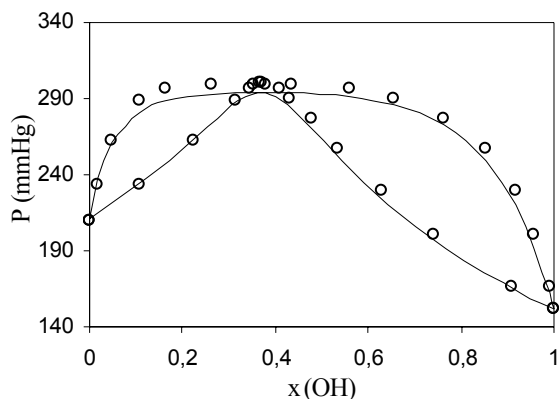


Figura 5.7: 1-Propanol-Heptano a 333.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol. I Part 2c, pág.564 (1982) — Predicción A-UNIFAC

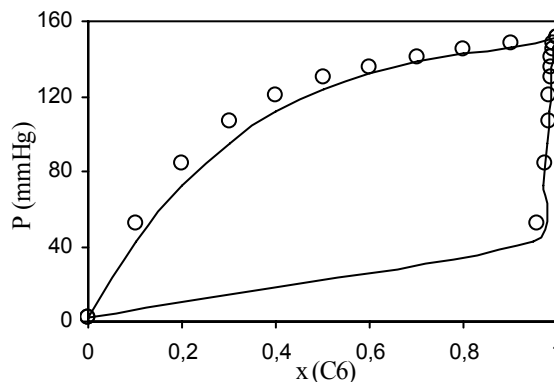


Figura 5.8: Hexano-Pentanol a 298.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol I 2b, pág.337 (1982) — Predicción A-UNIFAC

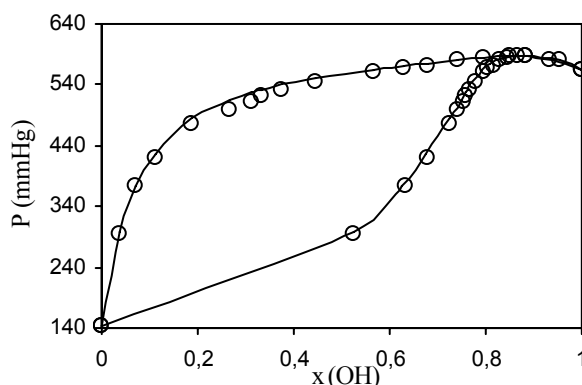


Figura 5.9: 2-Propanol - Octano a 348.15 K
 ○ Datos experimentales de Hiaki et al. (1996) — Predicción A-UNIFAC

Como se observa en las Figuras 5.1, 5.2 y 5.5 correspondientes a ELV, el modelo A-UNIFAC predice además condiciones de ELL para algunas mezclas de alcoholes con alcanos. Las Figuras 5.10 a 5.12 muestran la predicción de solubilidades mutuas de metanol con heptano y de etanol con dodecano y tetradecano respectivamente en ELL. Como se observa en las figuras, el modelo A-UNIFAC predice una inmiscibilidad apreciablemente mayor que la experimental.

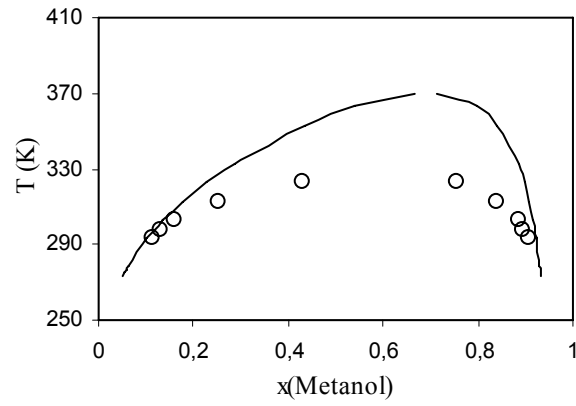


Figura 5.10: Metanol - Heptano
 ○ Datos experimentales de Sorensen y Arlt. Vol.V
 Part 1, pág. 95 (1979) — Predicción A-UNIFAC

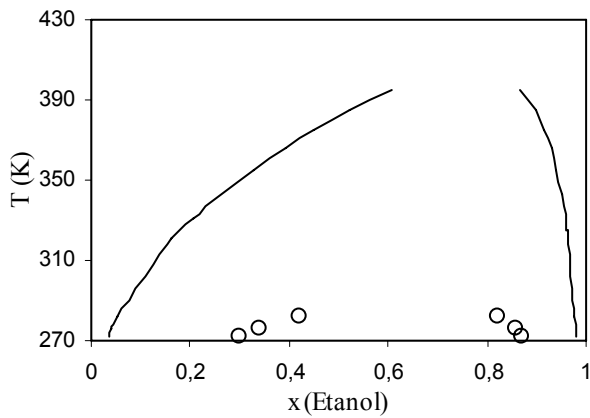


Figura 5.11: Etanol - Dodecano
 ○ Datos experimentales de Dahlmann y Schneider
 (1989) — Predicción A-UNIFAC

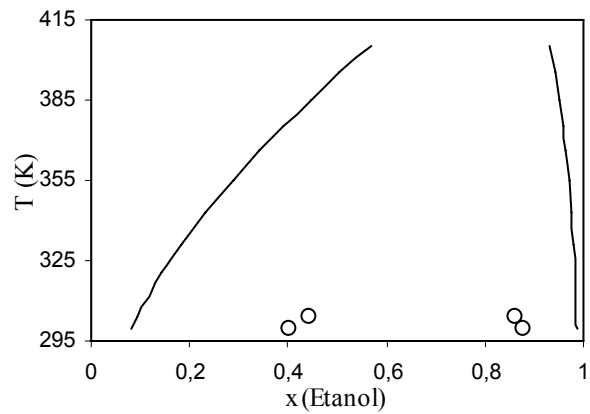


Figura 5.12: Etanol - Tetradecano
 ○ Datos experimentales de Dahlmann y Schneider
 (1989) — Predicción A-UNIFAC

Las Figuras 5.13 a 5.17, por su parte, muestran la predicción de coeficientes de actividad a dilución infinita de alcoholes en alcanos y de alcanos en alcoholes.

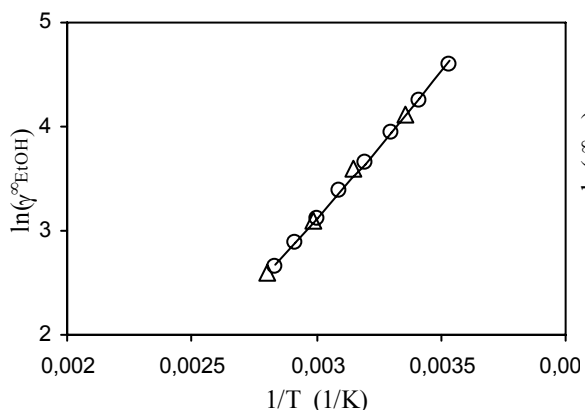


Figura 5.13: $\ln(\gamma^\infty)$ de Etanol en n-Hexano.
 Datos exp.: \circ Dohnal et al. (1997) Δ Cori et al. (1986)
 — Predicción A-UNIFAC

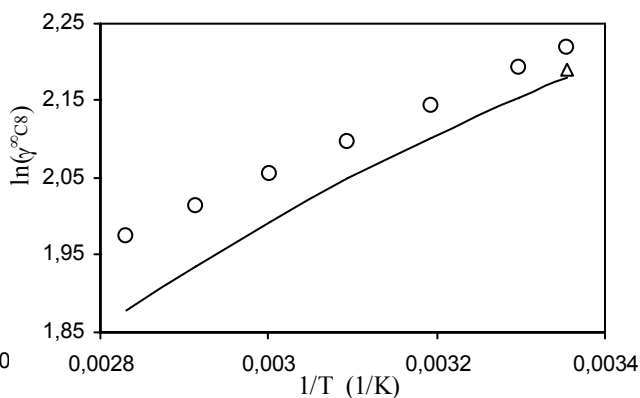


Figura 5.14: $\ln(\gamma^\infty)$ de n-Octano en 1-Propanol.
 Datos exp.: \circ Dohnal et al. (1997) Δ Park et al. (1987)
 — Predicción A-UNIFAC

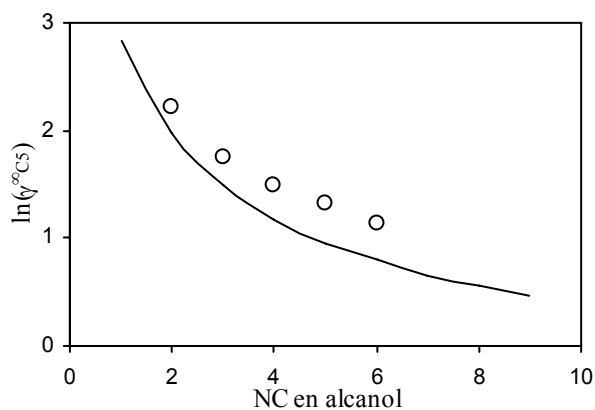


Figura 5.15: $\ln(\gamma^\infty)$ de n-Pentano en alcoholes a 298 K
 \circ Datos experimentales de Dohnal et al. (1997)
 — Predicción A-UNIFAC

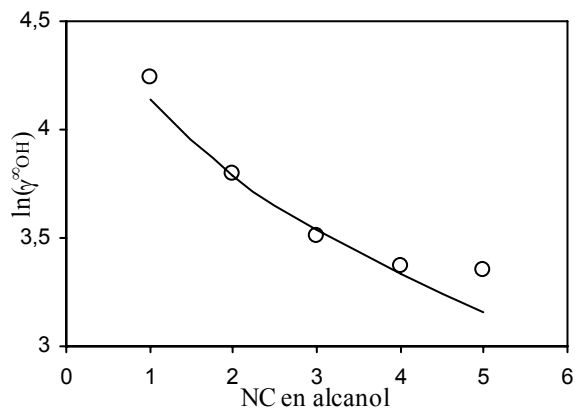


Figura 5.16: $\ln(\gamma^\infty)$ de alcoholes en n-Hexano, 308 K
 \circ Datos experimentales de Dohnal et al. (1997)
 — Predicción A-UNIFAC

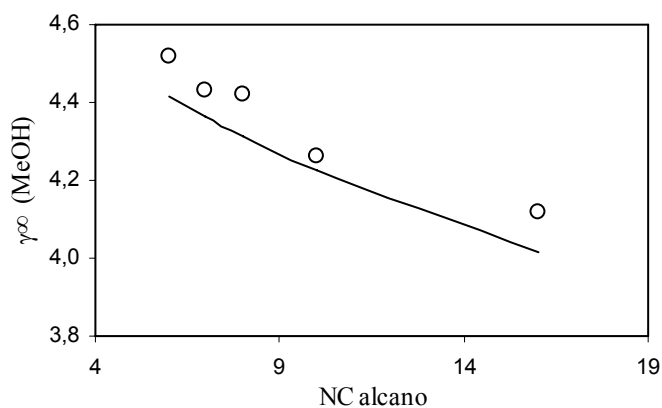


Figura 5.17 Coeficiente de actividad del metanol infinitamente diluido en alcanos a 293 K
 \circ Datos experimentales de Dohnal et al. (1997)
 — Predicción A-UNIFAC

5.2 Sistema Alcanos – Agua

En la Tabla 5.2 se reportan los errores promedio obtenidos en las predicciones del ELL de estos sistemas, $\Delta x/x$ %, representa el error relativo porcentual de la solubilidad del hidrocarburo en agua y del agua en hidrocarburo, T indica el rango de temperatura y Ref. la referencia a los datos experimentales de la literatura.

Tabla 5.2: Predicciones A-UNIFAC del equilibrio líquido-líquido de sistemas binarios alcanos + agua

Sistema	NP	T (K)	$\Delta x/x$ (%)		Ref./Pág.
			Fase Acuosa [#]	Fase HC [*]	
Pentano - Agua	4	273 - 298	20,18	15,44	a/305
Hexano - Agua	6	273 - 313	31,89	7,62	a/414
Heptano - Agua	6	273 - 313	36,92	16,63	a/470
Octano - Agua	5	273 - 303	63,80	19,06	a/493

a- Sorensen y Arlt, Vol. V, Part 1(1979)

$$\# \frac{\Delta x}{x} \% = \frac{\sum \text{ABS}(x_{\text{HC,exp}} - x_{\text{HC,calc}})/x_{\text{HC,exp}}}{\text{NP}} \cdot 100 \quad \text{error relativo de la solubilidad del hidrocarburo en la fase acuosa}$$

$$* \frac{\Delta x}{x} \% = \frac{\sum \text{ABS}(x_{\text{H}_2\text{O,exp}} - x_{\text{H}_2\text{O,calc}})/x_{\text{H}_2\text{O,exp}}}{\text{NP}} \cdot 100 \quad \text{error relativo de la solubilidad del agua en la fase hidrocarburo}$$

Cabe destacar que si bien los errores porcentuales son elevados, esto se debe a que las concentraciones son muy pequeñas (del orden de 10^{-3} en la fase hidrocarburo y 10^{-5} en la fase acuosa), lo cual hace que el error relativo sea un número grande. No obstante la predicción es del orden de magnitud de los datos experimentales como se ve en las Figuras 5.18 a 5.21

En la Tabla 5.3 se muestran los errores relativos para los coeficientes de actividad a dilución infinita de pentano a octano en agua y agua en pentano a octano ($\Delta \gamma^\infty/\gamma^\infty$ (%))

Tabla 5.3: Predicciones A-UNIFAC de los coeficientes de actividad a dilución infinita de alcanos en agua y agua en alcanos

Coeficientes de actividad a dilución infinita					
	NP	T (K)	$\Delta\gamma^\infty/\gamma^\infty$ (%) [*]		Ref./pág.
Pentano en Agua	4	273,15 - 298,15	16,751		a/305
Agua en Pentano	4	273,15 - 298,15		9,7742	a/305
Hexano en Agua	6	273,15 - 313,15	47,2646		a/414
Agua en Hexano	6	273,15 - 313,15		17,3776	a/414
Heptano en Agua	6	273,15 - 313,15	61,2961		a/470
Agua en Heptano	6	273,15 - 313,15		27,942	a/470
Octano en Agua	5	273,15 - 303,15	223,688		a/493
Agua en Octano	5	273,15 - 303,15		30,7556	a/493

a- Derivados de Sorensen y Arlt, Vol V, Part 1 (1979)

$$\frac{\Delta\gamma^\infty}{\gamma^\infty} \% = \frac{\sum \text{ABS}(\gamma_{\text{exp}}^\infty - \gamma_{\text{calc}}^\infty) / \gamma_{\text{exp}}^\infty}{\text{NP}} 100$$

Las Figuras 5.18 a 5.21 muestran las predicciones obtenidas para los ELL de Alcanos en agua, con los parámetros residuales de interacción, obtenidos en el Capítulo 4:

$$\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O} = -396.6 \text{ K}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2 = 1211.4 \text{ K}$$

Debido a la elevada inmiscibilidad entre alcanos y agua, la predicción del ELL correspondiente a estos sistemas se presentan en dos gráficas separadas: concentración del hidrocarburo en la fase orgánica (a) y en la fase acuosa (b).

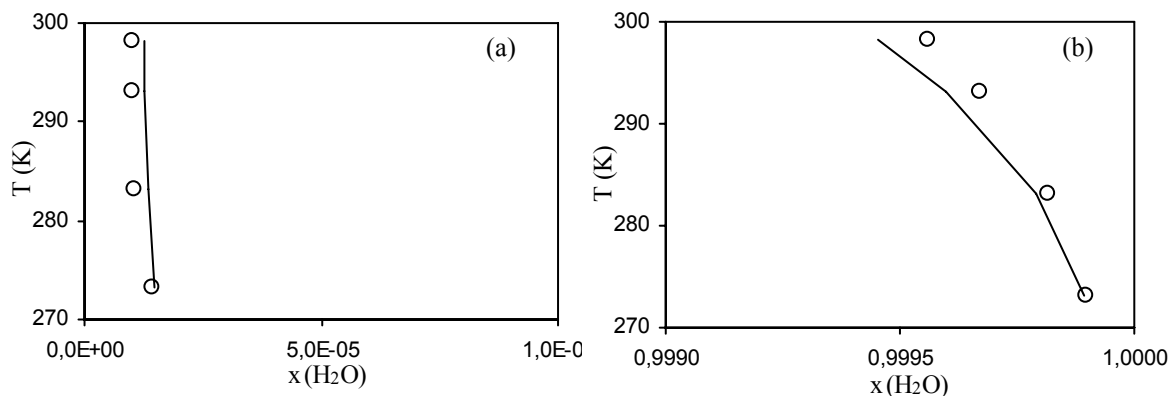


Figura 5.18: Pentano en Agua: (a) Fase orgánica (b) Fase acuosa
 ○ Datos experimentales de Sorensen y Arlt, Vol.V Part 1, pág. 305 (1979)
 — Predicción A-UNIFAC

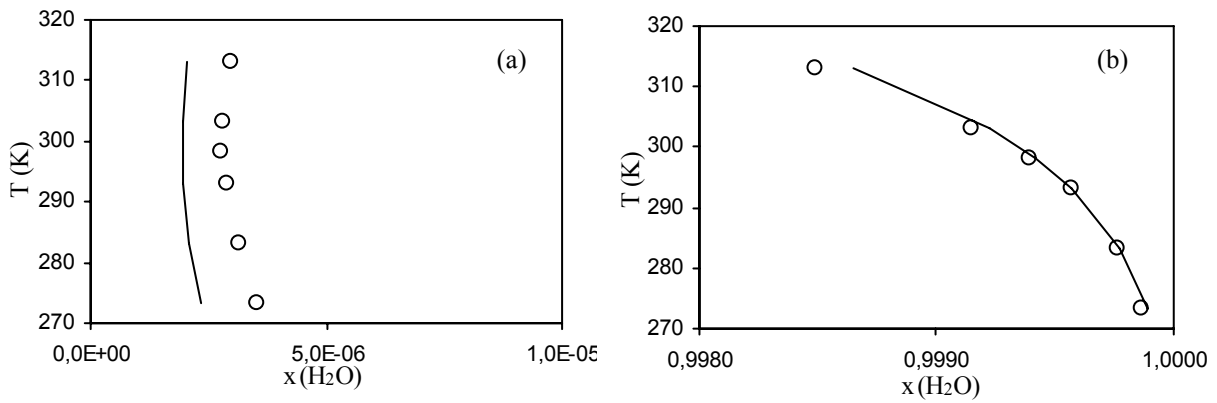


Figura 5.19: Hexano en Agua: (a) Fase orgánica (b) Fase acuosa
 ○ Datos experimentales de Sorensen y Arlt, Vol.V Part 1, pág. 414 (1979)
 — Predicción A-UNIFAC

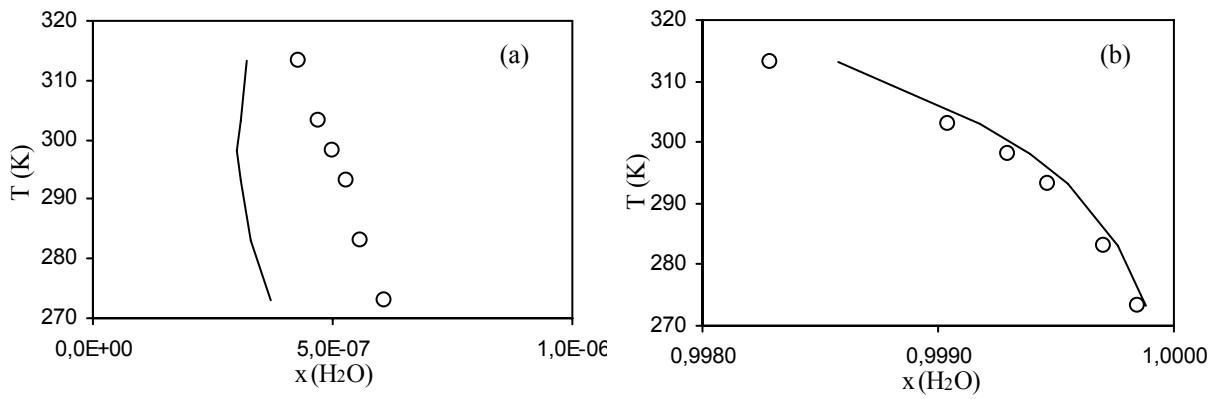


Figura 5.20: Heptano en Agua: (a) Fase orgánica (b) Fase acuosa
 ○ Datos experimentales de Sorensen y Arlt, Vol.V Part 1, pág. 470 (1979)
 — Predicción A-UNIFAC

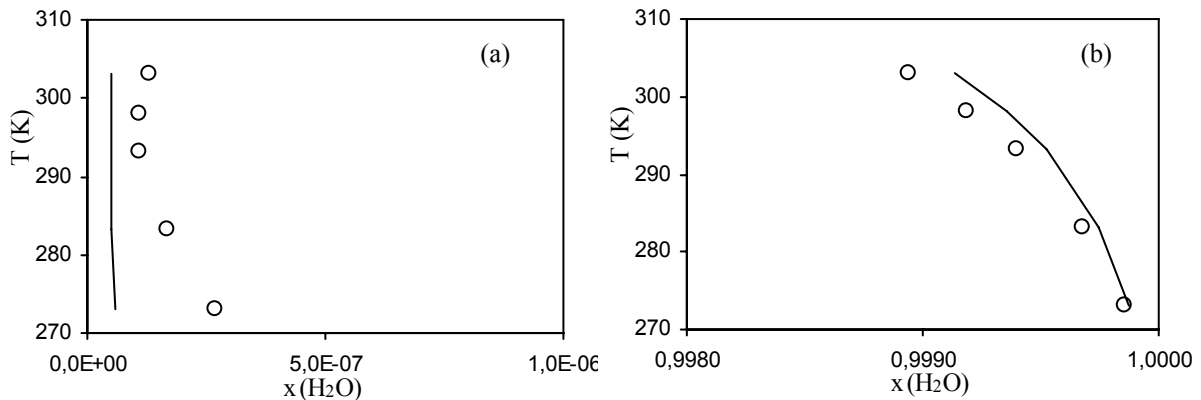


Figura 5.21: Octano en Agua: (a) Fase orgánica (b) Fase acuosa
 ○ Datos experimentales de Sorensen y Arlt, Vol.V Part 1, pág. 493 (1979)
 — Predicción A-UNIFAC

5.3 Sistema Alcanos – Ácidos Carboxílicos

La Tabla 5.4 muestra los errores relativos porcentuales en la fracción molar de la fase vapor ($\Delta Y/Y$ %) y en la presión de equilibrio ($\Delta P/P$ %) cometidos en la predicción de ELV de estos sistemas.

Tabla 5.4: Predicciones A-UNIFAC del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios alcanos + ácidos carboxílicos.

Sistema	NP	T (K)	P (mmHg)	$\Delta Y/Y$ % [#]	$\Delta P/P$ % [*]	Ref./Pág.
Heptano –Ac. Acético	13	293,15	11,70 – 41,20	1,55	0,87	a
Heptano –Ac. Acético	16	303,15	20,70 – 68,60	1,37	1,05	a
Heptano –Ac. Acético	15	313,15	34,90 – 108,70	1,72	1,31	a
Octano –Ac. Acético	13	378,84 – 398,82	760	3,03	1,09	b
Octano –Ac. Acético	20	343,15	119,57 – 218,64	2,06	0,63	c
Octano –Ac. Acético	21	323,15	50,01 – 92,09	2,90	1,38	c
Heptano - Ac. Acético	22	293,15	35,50 – 41,20	1,74	1,22	d
Hexano – Ac. Propanoico	9	313,2	31,50 – 279,02	0,23	4,67	e
Hexano – Ac. Acético	9	313,2	78,76 – 285,77	1,78	3,75	e
Octano – Ac. Propanoico	13	394,45 – 412,95	760	8,16	2,90	e
Heptano - Ac. Propanoico	18	323,15	23,10 – 141,60	1,97	5,76	f/215
Octano - Ac. Butanoico	17	397,80 – 434,75	760	4,43	4,80	e
Heptano - Ac. Pentanoico	30	323,15 - 373,15	90,30 – 687,40	0,97	5,94	f/242

a-Markuzin et al. (1971); b- Zieborak et al. (1958); c- Plesnar et al. (1996); d-Werner (1965); e-Miyamoto et al. (2000); f- Gmehling et al. Vol I Part 5 (1982)

$$\# \frac{\Delta y}{y} \% = \frac{\sum \text{ABS}(y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}) / y_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100 \quad * \frac{\Delta P}{P} \% = \frac{\sum \text{ABS}(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}) / P_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100$$

Las Figuras 5.24 a 5.27 muestran algunos de los resultados obtenidos

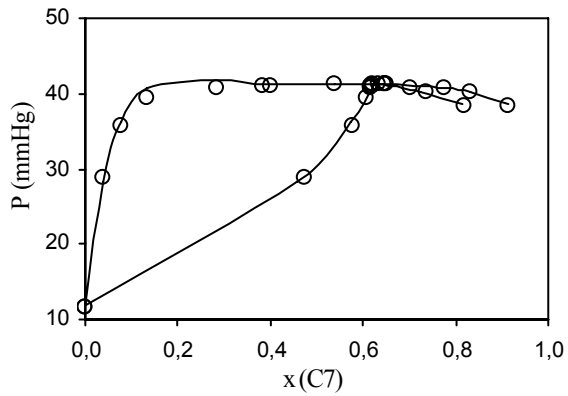


Figura 5.24: Heptano-Acido Acético a 293.15 K
 ○ Datos experimentales de Markuzin et al. (1971)
 — Predicción A-UNIFAC

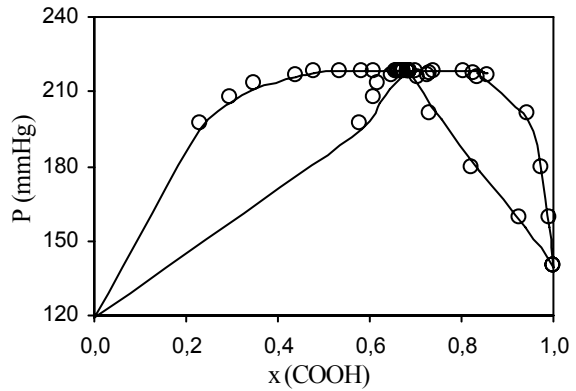


Figura 5.25: Ácido Acético-Octano a 343.15 K
 ○ Datos experimentales de Plesnar et al. (1996)
 — Predicción A-UNIFAC

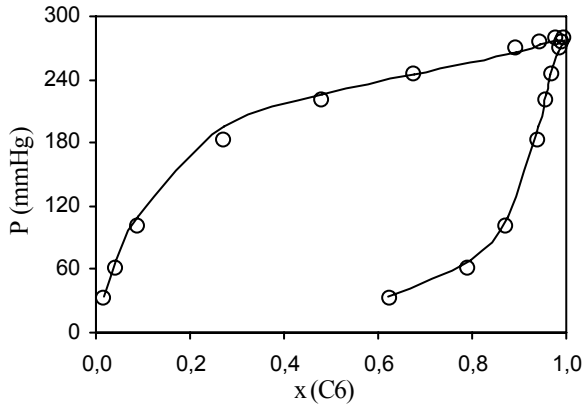


Figura 5.26: Hexano-Ac. Propanoico a 313.15 K
 ○ Datos experimentales de Miyamoto et al. (2000)
 — Predicción A-UNIFAC

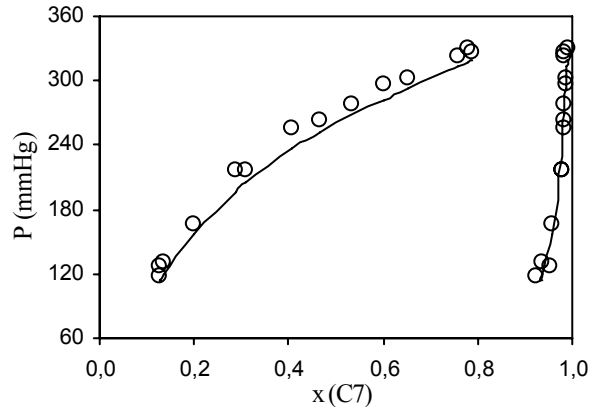


Figura 5.27: Heptano-Ac. Pentanoico a 348.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol.I Part 5, pág.242 (1982) — Predicción A-UNIFAC

5.4 Sistema Alcoholes – Agua

La Tabla 5.5 muestra los errores obtenidos en la predicción de ELV de sistemas alcoholes + agua en la fracción molar de vapor ($\Delta Y/Y$ %) y en la presión ($\Delta P/P$ %)

Tabla 5.5: Predicciones A-UNIFAC del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios ácidos carboxílicos + agua.

Sistema	NP	T (K)	P (mmHg)	$\Delta Y/Y$ % [#]	$\Delta P/P$ % [*]	Ref./ Pág.
Etanol - Agua	22	321,65 – 335,15	150	1,94	1,19	a
Etanol - Agua	19	336,35 – 351,25	300	1,03	1,27	a
Etanol - Agua	34	351,45 -372,45	760	1,75	0,75	b
Etanol - Agua	10	323,15	115,70 – 223,10	4,84	1,12	c
Etanol - Agua	13	343,15	362,50 – 544,50	1,23	1,66	d
Etanol - Agua	11	340,75 – 361,35	495	2,42	1,12	e
Etanol - Agua	15	351,30 – 368,65	760	1,36	0,67	f/154
1-Propanol - Agua	18	360,95 – 373,15	760	2,95	3,07	g
1-Propanol – Agua	15	303,15	29,10 – 48,20	6,45	2,46	h
1-Propanol – Agua	15	333,15	147 – 233,90	4,99	3,46	i
1-Propanol – Agua	12	363,15	686 – 826,10	2,50	2,21	j
1-Propanol - Agua	13	345,07 -356,11	400	6,92	3,29	k
1-Propanol – Agua	15	333,15	149,90 - 234	9,34	2,44	h
1-Propanol – Agua	15	303,15	29,10 – 48,20	6,45	2,46	h
1-Propanol - Agua	15	333,15	147 – 233,90	4,99	3,46	f/297
1-Propanol - Agua	26	331,84 – 342,33	225,02	3,20	6,07	l
1-Propanol – Agua	28	347,50 – 359,14	450,04	2,98	4,84	l
1-Propanol - Agua	28	360,27 – 372,78	750,06	5,02	4,07	l
2-Propanol - Agua	25	325,37 – 342,33	225,02	2,37	1,47	m
2-Propanol - Agua	27	352,65 - 372,78	750,06	3,30	2,24	m
2-Propanol - Agua	26	340,52 - 359,14	450,04	2,36	1,91	m
2-Propanol - Agua	24	322,38 - 338,44	190	7,35	3,59	n
2-Propanol - Agua	26	353,26 - 373,15	760	2,54	1,54	n
2-Propanol - Agua	18	303,15	32,10 – 66,90	10,42	4,29	ñ
2-Propanol - Agua	18	333,15	149,9 – 319,4	5,60	3,06	ñ
2-Propanol - Agua	14	298,15	23,71 – 49,86	4,51	2,62	o
2-Propanol - Agua	11	371,15 – 379,85	1471	1,83	3,93	p

Tabla 5.5: Cont.

Sistema	NP	T (K)	P (mmHg)	$\Delta Y/Y\%$ [#]	$\Delta P/P\%$ [*]	Ref./ Pág.
2-Propanol - Agua	20	353,61 – 373,15	760	2,22	1,82	f/317
2-Propanol - Agua	8	318,15	114,40 – 150,60	3,87	5,48	f/321
1-Butanol – Agua	17	366,05 - 390,75	760	2,82	3,43	f/406
1-Butanol – Agua	14	333,15	62,40 – 187,10	5,16	3,19	f/411
1-Butanol – Agua	25	366,05 – 384,65	760	5,04	3,65	q
1-Butanol – Agua	10	384,45 – 412,15	1485	4,14	3,45	r
1-Butanol – Agua	6	343,15	152,5 – 296,50	6,42	5,49	s
1-Butanol – Agua	6	383,15	800,50 – 1355	5,10	3,08	s
1-Butanol – Agua	17	365,65 – 390,46	760	10,03	2,79	t
2-Butanol – Agua	13	360,52 – 373,15	760	3,40	4,09	u
2-Butanol – Agua	13	354,67 – 366,67	600	3,56	4,63	u
2-Butanol – Agua	13	345,22 – 356,75	400	4,63	5,73	u
2-Butanol – Agua	13	330,10 – 341,52	200	5,31	6,91	u
2-Butanol – Agua	12	353,15	337 – 561	3,40	4,79	u
2-Butanol – Agua	12	298,15	22,90 – 32,80	14,17	15,36	v

a-Beebe (1942); b- Rieder y Thompson (1949); c-Udovenko et al. (1952); d- Mertl (1972); e- Ghosh et al.(1964); f-Gmehling et al. Vol.I Part 1 (1977); g- Chu et al. (1950); h-Udovenko et al. (1972); i-Schreiber et al. (1971); j-Ratcliff et al.(1969); k- Smirnova et al.(1959); l-Gabaldon et al.(1996); m-Marzal et al. (1996); n-Wilson y Simons (1952); ñ-Udovenko et al. (1967); o-Sazonov (1986); p-Ponomarev et al. (1977);q-Stockhardt y Hull (1931); r-Hessel y Geiseler (1965); s-Kharin et al. (1969); t-Lladosa et al. (2008); u-Altsybeeva et al. (1964); v-Otsuki et al. (1973)

$$\frac{\Delta y}{y} \% = \frac{\sum \text{ABS}(y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}) / y_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100 \quad \frac{\Delta P}{P} \% = \frac{\sum \text{ABS}(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}) / P_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100$$

Las Figuras 5.28 a 5.36 muestran algunas de las predicciones obtenidas para estos sistemas.

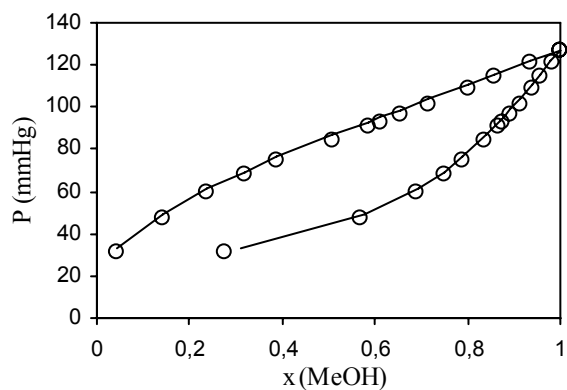


Figura 5.28: Metanol - Agua a 298 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol.I 1b, pág. 29 (1988) — Predicción A-UNIFAC

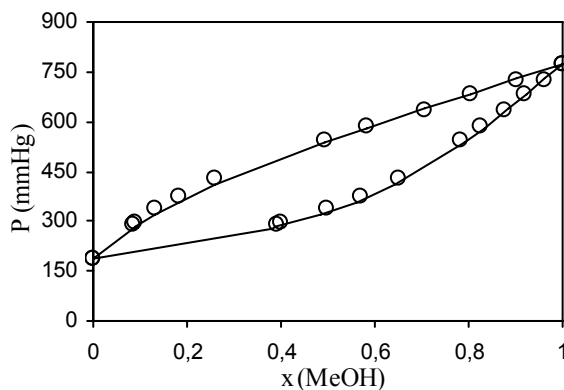


Figura 5.29: Metanol - Agua 338.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol. I 1, pág. 57 (1986) — Predicción A-UNIFAC

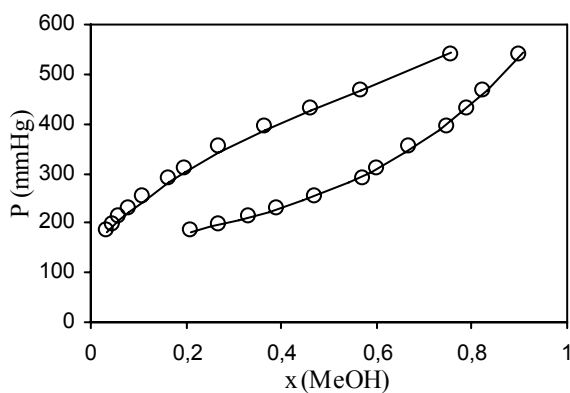


Figura 5.30: Metanol - Agua a 333.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol. I 1, pág. 41 (1977) — Predicción A-UNIFAC

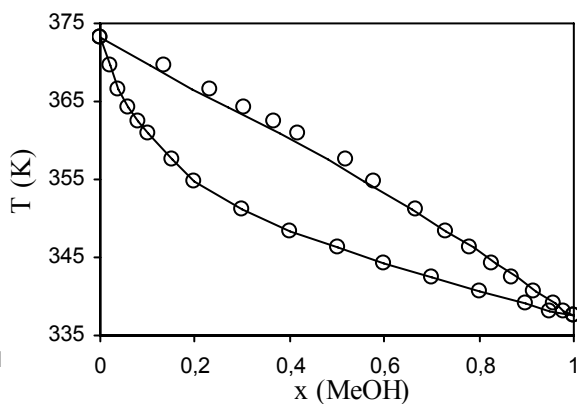


Figura 5.31: Metanol - Agua a 760 mmHg
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol.I 1, pág. 47 (1977) — Predicción A-UNIFAC

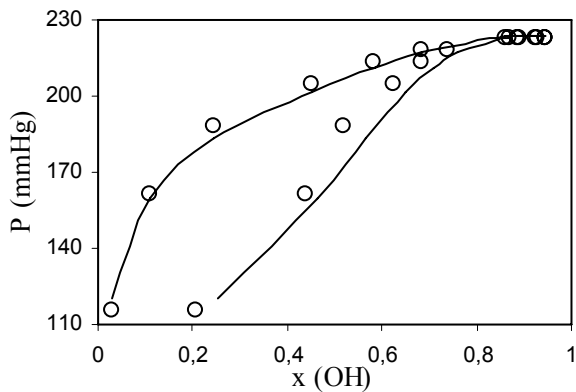


Figura 5.32: Etanol - Agua a 323.15 K
 ○ Datos experimentales de Udovenko et al. (1952) — Predicción A-UNIFAC

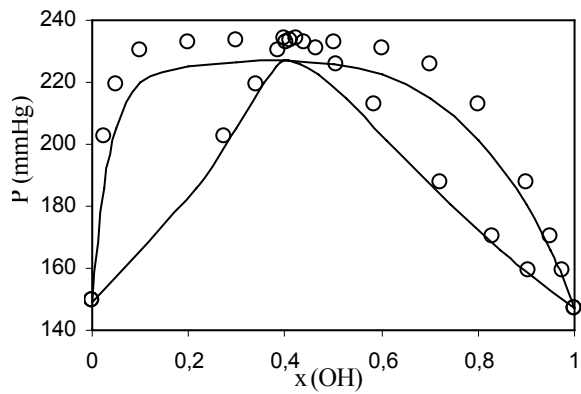


Figura 5.33: 1-Propanol - Agua a 333.15 K
 ○ Datos experimentales de Schreiber et al. (1971) — Predicción A-UNIFAC

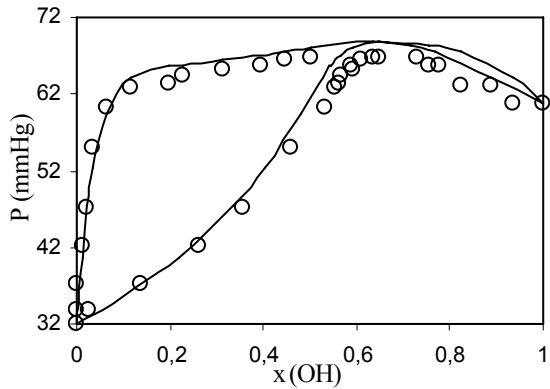


Figura 5.34: 2-Propanol - Agua a 303.15 K
 ○ Datos experimentales de Udovenko et al. (1967) — Predicción A-UNIFAC

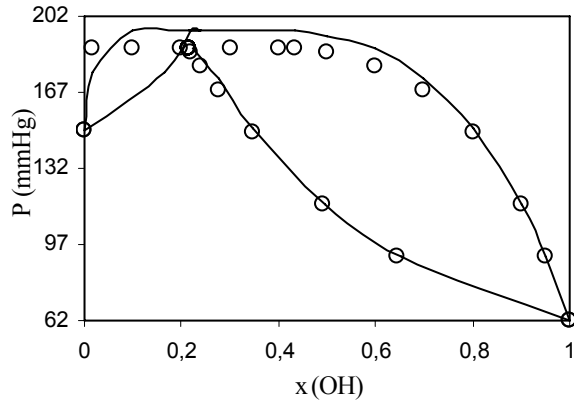


Figura 5.35: Butanol - Agua a 333.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol. I 1, pág. 411 (1977) — Predicción A-UNIFAC

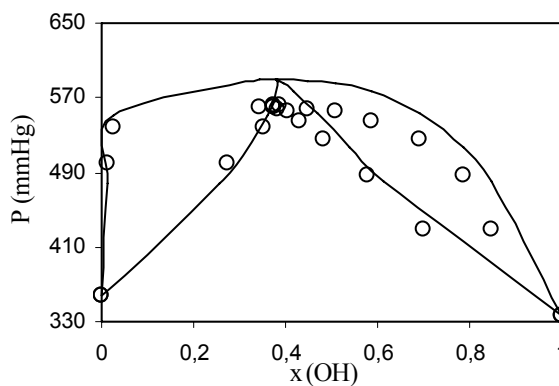


Figura 5.36: 2-Butanol - Agua a 353.15 K
 ○ Datos experimentales de Altsybeeva et al. (1964) — Predicción A-UNIFAC

Como puede verse en la Figura 5.35 el modelo A-UNIFAC es capaz de reconocer la existencia de una región de inmiscibilidad líquida en el sistema 1-butanol – agua.

5.5 Sistema Alcoholes – Ácidos Carboxílicos

La Tabla 5.6 muestra los resultados de la predicción de estos sistemas, ($\Delta Y/Y$ %) error relativo porcentual de la fracción molar en el vapor y ($\Delta P/P$ %) en la presión de equilibrio, T (temperatura o rango de temperatura), P (presión o rango de presiones) y Ref. la referencia de los datos experimentales.

Tabla 5.6: Predicciones A-UNIFAC del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios alcoholes + ácidos carboxílicos.

Sistema	NP	T (K)	P (mmHg)	$\Delta Y/Y\%$ [#]	$\Delta P/P\%$ [*]	Ref./ Pág.
Etanol - Ac. Acético	16	353,35 – 388,20	760	7,99	12,84	ac/293
2-Propanol-Ac. Propanoico	18	357,75 – 412,45	760	11,17	17,05	ad/46
Etanol - Ac. Acético	18	349,95 – 388,95	706	4,41	2,96	aa/315
1-Propanol - Ac. Acético	15	368,45 – 388,95	706	3,05	2,42	aa/525
1-Butanol- Ac. Propanoico	17	391,75 – 413,85	760	7,57	6,22	ad/164
Etanol - Ac. Propanoico	18	353,65 – 400,05	760	6,09	17,28	ac/303
1-Propanol-Ac. Propanoico	19	372,65 – 410,65	760	7,66	9,57	ac/486
1-Pentanol-Ac. Propanoico	19	411,25 – 416,35	760	4,37	1,32	ad/485
1-Propanol - Ac. Acético	19	371,25 – 390,05	760	5,83	7,62	ac/480
1-Butanol- Ac. Acético	19	391,25 – 396,15	760	8,85	4,13	ad/157
1-Butanol- Ac. Butanoico	16	357,55 – 397,63	199,88	17,49	11,61	b
1-Butanol – Ac. Acético	19	357,55 – 360,35	199,88	6,34	3,72	b
Hexanol - Ac. Acético	18	375,10 – 414,44	450,07	5,28	1,57	c
Etanol - Ac. Propanoico	9	323	22,50 – 226,52	7,05	4,98	d
Butanol - Ac. Propanoico	9	343,2	48,00 – 101,26	4,33	3,46	d
Etanol - Ac. Acético	9	323,2	61,51 – 222,02	2,64	2,87	d
Butanol - Ac. Acético	9	323,2	30,75 – 56,25	4,04	2,86	d
2-Propanol - Ac. Acético	17	357,15 – 390,05	760	10,28	13,66	ad/44
Hexanol - Ac. Acético	11	308,15	4,50 – 26,90	3,13	2,55	ad/526
Hexanol - Ac. Propanoico	18	415,05 – 430,85	760	1,11	1,21	ad/527

aa- Gmehling et al. Vol.I Part 2a (1977); ac- Gmehling et al. Vol.I Part 2c (1982); ad- Gmehling et al. Vol.I Part 2d (1982); b-Muñoz et al. (2001); c-Schmitt y Hasse (2005); d-Miyamoto et al. (2001)

$$\# \frac{\Delta y}{y} \% = \frac{\sum \text{ABS}(y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}) / y_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100 \quad \# \frac{\Delta P}{P} \% = \frac{\sum \text{ABS}(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}) / P_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100$$

Las Figuras 5.37 a 5.42 muestran algunas de las predicciones obtenidas para estos sistemas.

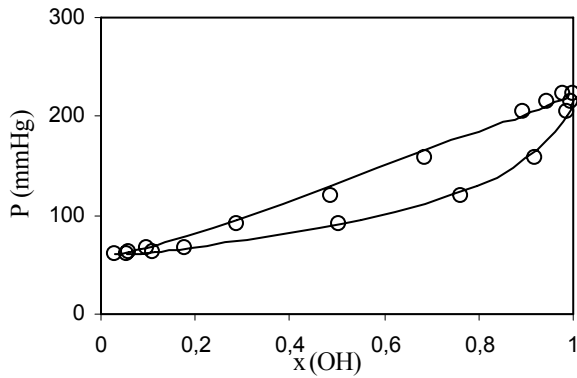


Figura 5.37: Etanol-Ác. Acético a 323 K
 ○ Datos experimentales de Miyamoto et al. (2001) — Predicción A-UNIFAC

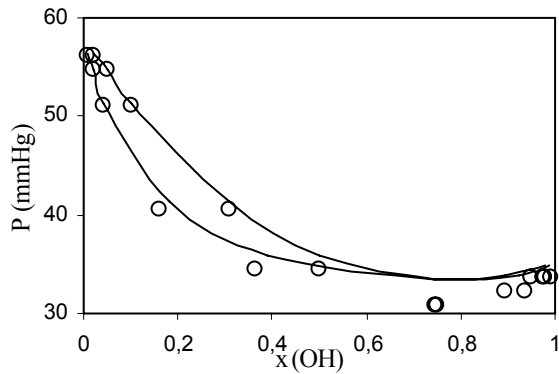


Figura 5.38: Butanol-Ác. Acético a 323.15 K
 ○ Datos experimentales de Miyamoto et al. (2001) — Predicción A-UNIFAC

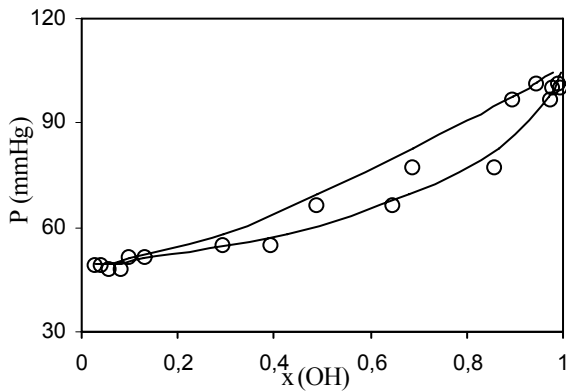


Figura 5.39: Butanol-Ác. Propanoico a 343.15 K
 ○ Datos experimentales de Miyamoto et al. (2001) — Predicción A-UNIFAC

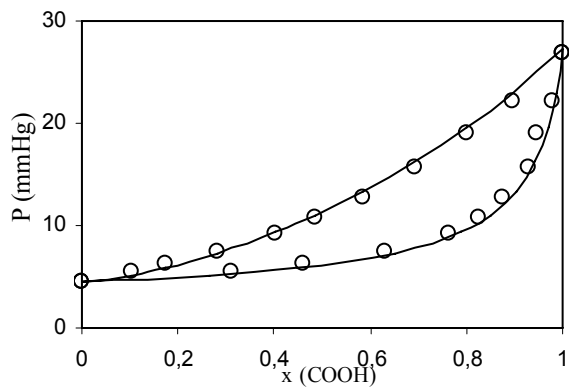


Figura 5.40: Ác. Acético-Hexanol a 308.15 K
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol I 2d pág. 526, (1982) — Predicción A-UNIFAC

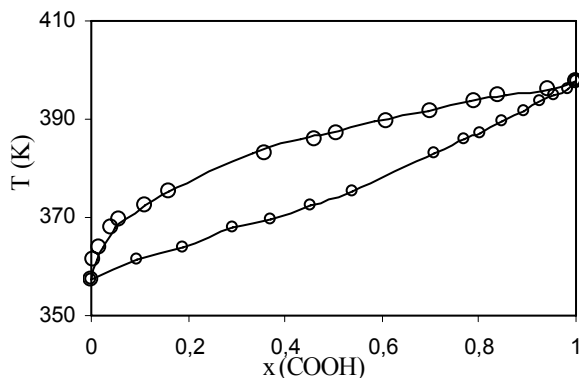


Figura 5.41: Ác. Butanoico-Butanol; 199.90 mmHg
 ○ Datos experimentales de Muñoz et al. (2001) — Predicción A-UNIFAC

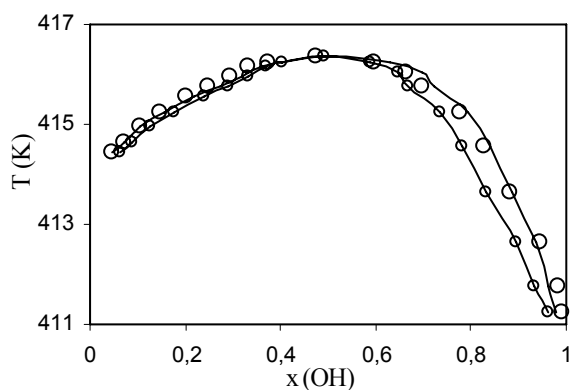


Figura 5.42: Pentanol-Ác. Propanoico; 760 mmHg
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol.I Part 2d pág. 485, (1982) — Predicción A-UNIFAC

5.6 Sistema Agua – Ácidos Carboxílicos

El grado de predicción de estos sistemas puede verse en la Tabla 5.7, donde se representa ($\Delta Y/Y$ %) error relativo porcentual de la fracción molar en el vapor y ($\Delta P/P$ %) en la presión de equilibrio, T (temperatura o rango de temperatura), P (presión o rango de presiones) y Ref. la referencia de los datos experimentales.

Tabla 5.7: Predicciones A-UNIFAC del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios agua + ácidos carboxílicos

Sistema	NP	T (K)	P (mmHg)	$\Delta Y/Y\%$ [#]	$\Delta P/P\%$ [*]	Ref./ Pág.
Agua – Ac. Butanoico	25	372,75 – 431,75	760	3,81	3,44	a/378
Agua – Ac. Acético	15	403,95 – 420,80	2049	4,21	1,87	b
Agua – Ac. Acético	19	373,22 – 391,11	760	10,48	1,32	c
Agua – Ac. Acético	12	344,75 – 358,65	250	0,97	1,47	d
Agua – Ac. Acético	12	329,55 – 340,95	125	0,89	3,08	d
Agua – Ac. Acético	12	293,15	11,74 – 17,53	2,85	1,39	e
Agua – Ac. Acético	13	313,15	35,80 – 55,32	2,76	2,08	e
Agua – Ac. Acético	12	353,15	209,40 – 355,10	2,87	2,09	e
Agua – Ac. Acético	25	372,8 – 390,55	750	3,12	2,16	f
Agua – Ac. Propanoico	17	333,15	36,83 – 150,69	6,68	4,21	aa/221
Agua – Ac. Propanoico	18	353,15	146,49 – 359,35	4,57	5,93	aa/222
Agua – Ac. Propanoico	15	373,15	190,29 – 768,66	5,74	3,41	aa/224
Agua – Ac. Butanoico	25	366,25 – 424,45	600	3,37	4,29	a/377
Agua – Ac. Butanoico	24	355,75 – 405,25	400	4,15	3,94	a/376
Agua – Ac. Propanoico	9	339,55 – 368,15	200	6,06	2,84	g
Agua – Ac. Propanoico	7	317,65 – 344,85	70	5,88	2,83	g

a- Gmehling et al. Vol.I Part 1 (1977); aa- Gmehling et al. Vol.I Part 1a (1998); b- Houzelle et al. (1983); c- Brown et al. (1950); d- Gilmont (1944); e-Lazeeva et al. (1973); f- Vercher et al (2001)); g- Ito et al (1963)

$$\# \frac{\Delta y}{y} \% = \frac{\sum \text{ABS}(y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}) / y_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100 \quad * \frac{\Delta P}{P} \% = \frac{\sum \text{ABS}(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}) / P_{\text{exp}}}{\text{NP}} \cdot 100$$

El grado de predicción logrado puede verse en las Figuras 5.43 a 5.46 para algunos sistemas típicos

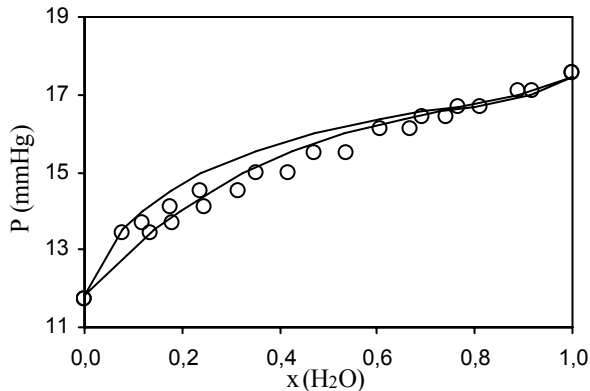


Figura 5.43: Agua-Ác. Acético a 293.15 K.
 ○ Datos experimentales: Lazeeva et al. (1973)
 — Predicción A-UNIFAC

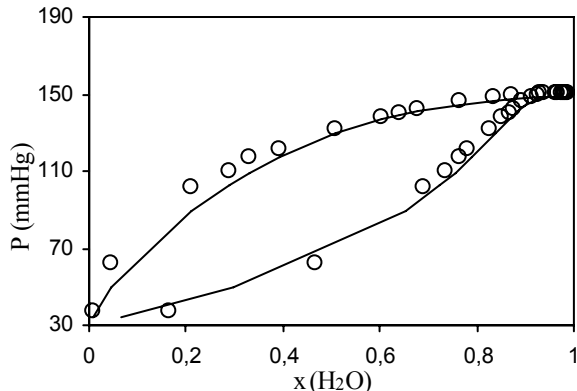


Figura 5.44: Agua-Ác. Propanoico a 333.15 K
 ○ Datos experimentales: Gmehling et al. Vol.I 1a, pág. 221 (1998) — Predicción A-UNIFAC

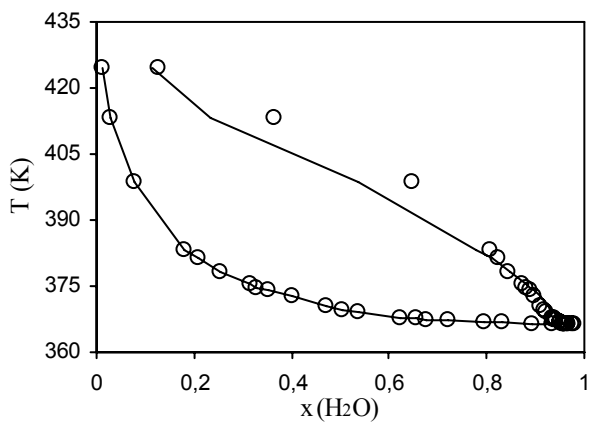


Figura 5.45: Agua-Ác. Butanoico a 600 mmHg.
 ○ Datos experimentales Gmehling et al. Vol.I Part 1, pág. 378, (1977) — Predicción A-UNIFAC

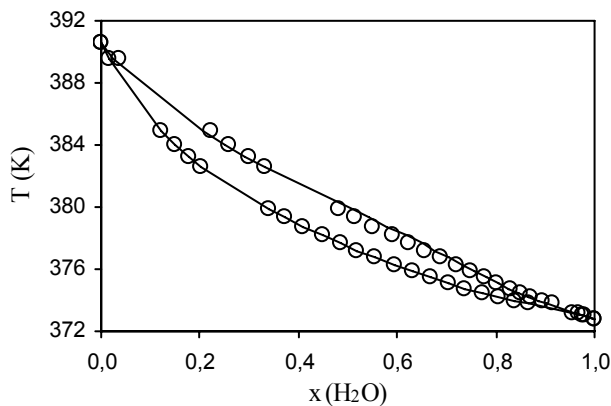


Figura 5.46: Agua-Ác. Acético a 750 mmHg.
 ○ Datos experimentales de Vercher et al. (2001)
 — Predicción A-UNIFAC

5.7 Equilibrio Líquido – Líquido en Sistemas Ternarios

Las Figuras 5.47 y 5.49 muestran predicciones del equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios etanol - hexano - agua y agua - ácido acético - hexano. Estos sistemas contienen cada uno dos especies asociativas: alcohol + agua y agua + ácido, respectivamente. Las Figuras 5.48 y 5.50 muestran una muy buena representación de los correspondientes coeficientes de distribución del alcohol y del ácido entre las fases acuosa y orgánica.

La Figuras 5.51 y 5.52 muestran los resultados para un sistema ternario que contiene tres especies asociantes: agua, ácido butanoico y n-hexanol

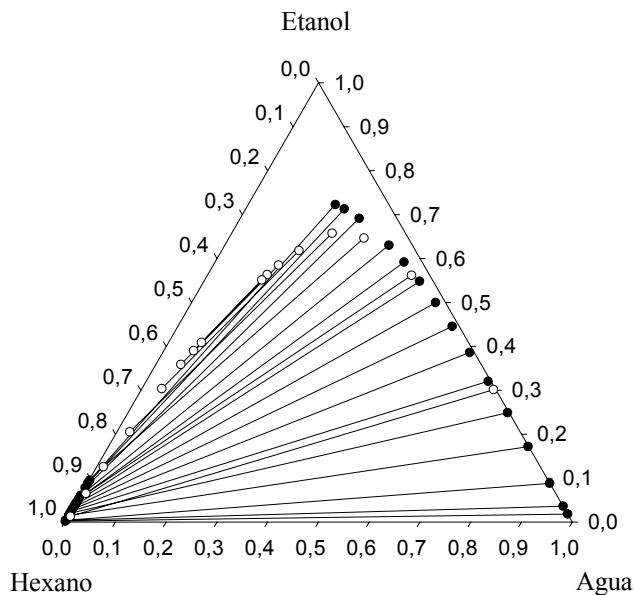


Figura 5.47: Sistema Agua-Etanol-Hexano a 298,2 K
 ○ Datos experimentales: Sorensen y Arlt. Vol.V Part 2, pág. 364, (1980) ● Predicción A-UNIFAC

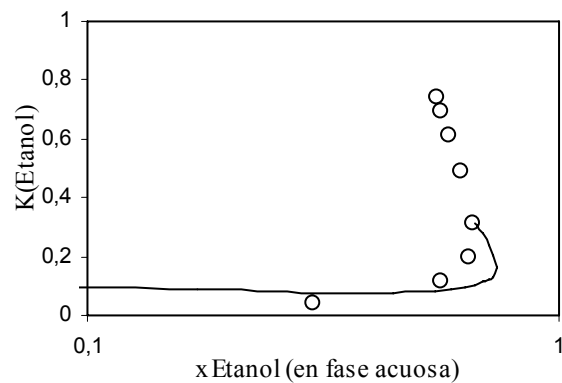


Figura 5.48: Coeficiente de distribución del Etanol entre Agua y Hexano a 298,2 K
 ○ Datos experimentales: Sorensen y Arlt Vol.V Pt 2, pg. 364 (1980) — Predicción A-UNIFAC

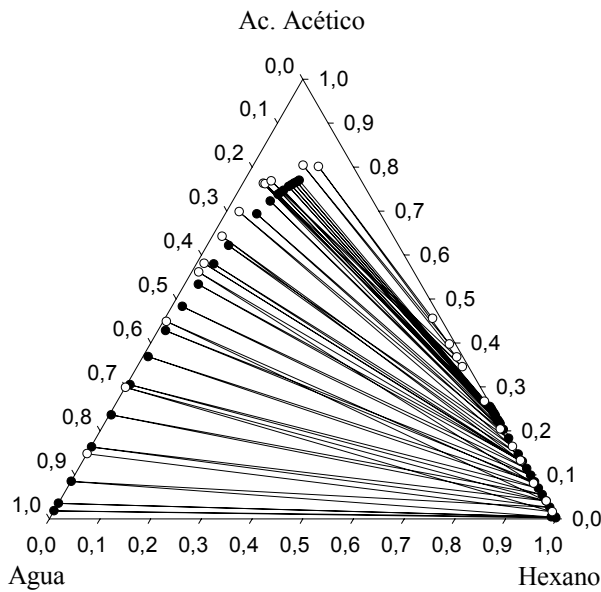


Figura 5.49: Sistema Agua-Ác. Acético-Hexano a 298,2 K
 ○ Datos experimentales: Sorensen y Arlt Vol.V Part 2, pág. 282 (1980) ● Predicción A-UNIFAC

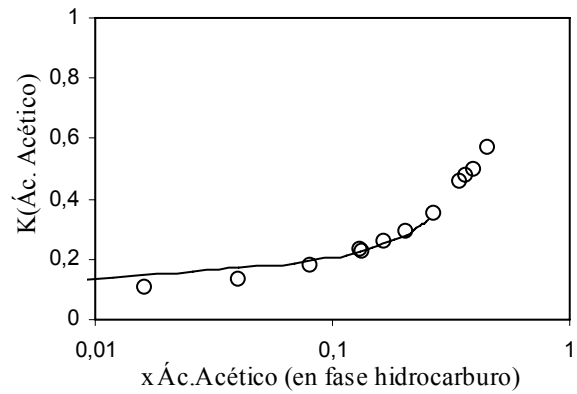


Figura 5.50: Coeficiente de distribución del Ác. Acético entre Agua y Hexano a 298,2 K
 ○ Datos experimentales: Sorensen y Arlt Vol.V Pt 2 pág. 282 (1980) — Predicción A-UNIFAC

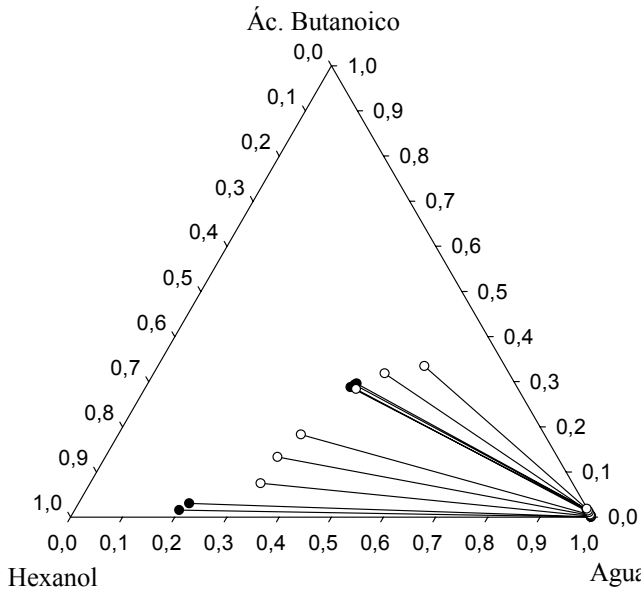


Figura 5.51: Sistema Agua-Ác. butanoico-Hexanol a 303,2 K
 ○ Datos experimentales: Sorensen y Arlt Vol.V Part 3, pág. 66 (1980) ● Predicción A-UNIFAC

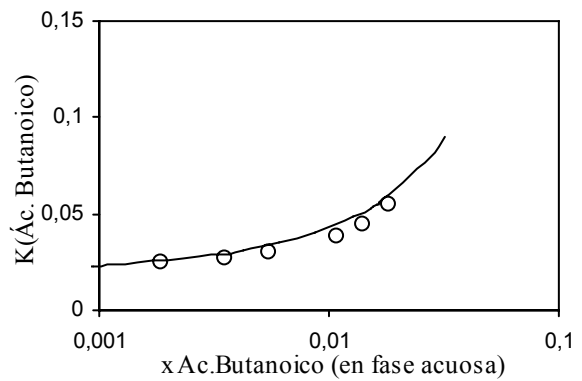


Figura 5.52: Coeficiente de distribución del Ác. Butanoico entre Agua y Hexanol a 303,2 K
 ○ Datos experimentales: Sorensen y Arlt V Pt 3 pág. 66 (1980) — Predicción A-UNIFAC

5.8 Equilibrio Sólido – Líquido

Las Figuras 5.53 a 5.56 muestran las predicciones del equilibrio sólido-líquido obtenidas a través del programa de cómputo generado en este trabajo de tesis y cuyo código se presenta en el Anexo I. El programa permite el cálculo de la solubilidad de un soluto sólido en un solvente líquido utilizando el modelo A-UNIFAC con los parámetros de interacción obtenidos en el Capítulo 4:

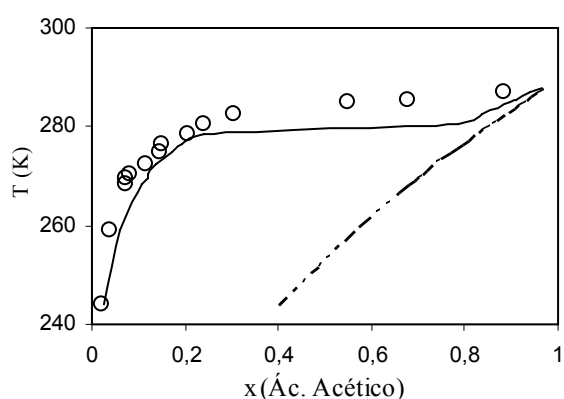


Figura 5.53: Solubilidad del Ac. Acético en Heptano
 ○ Datos experimentales de Carta y Demini (1983)
 — Predicción A-UNIFAC
 - - - Solubilidad Ideal

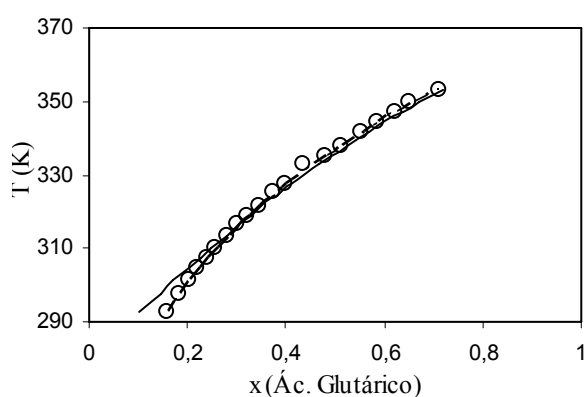


Figura 5.54: Solubilidad del Ac. Glutámico en Acido Acético
 ○ Datos experimentales de Song et al. (2007)
 — Predicción A-UNIFAC
 - - - Solubilidad Ideal

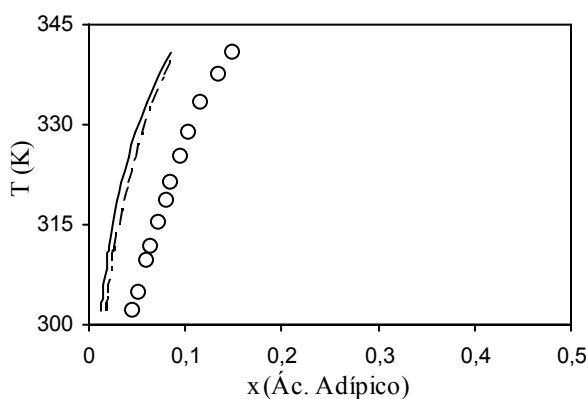


Figura 5.55: Solubilidad del Ac. Adípico en Etanol
 ○ Datos experimentales de Mao et al. (2009)
 — Predicción A-UNIFAC
 - - - Solubilidad Ideal

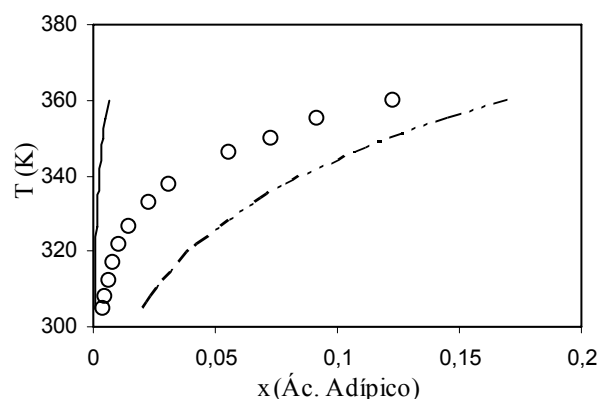


Figura 5.56: Solubilidad del Ac. Adípico en Agua
 ○ Datos experimentales de Mao et al. (2009)
 — Predicción A-UNIFAC
 - - - Solubilidad Ideal

En la Tabla 5.8 se presenta para cada sistema: el número de datos experimentales (NP), el rango de temperatura (T), el error relativo porcentual de la solubilidad del sólido en el líquido ($\Delta x/x$ %) y la referencia de los datos experimentales (Ref.).

Tabla 5.8: Predicciones A-UNIFAC del equilibrio sólido-líquido de sistemas binarios

Sistema	NP	T (K)	$\Delta x/x\%$ [#]	Ref.
Ac. Acético – Heptano	15	243,98 – 287,95	54,54	a
Ac. Glutárico – Ac. Acético	20	292,75 – 353,36	6,28	b
Ac. Adípico – Etanol	12	302 – 340,95	46,18	c
Ac. Adípico – Agua	12	304,7 – 360,05	90,74	c

a- Carta y Dernini (1983); b- Song et al. (2007); c- Mao et al. (2009)

$$\# \frac{\Delta x}{x} \% = \frac{\sum \text{ABS}(x_{\text{Sólido, exp}} - x_{\text{Sólido, calc}}) x_{\text{Sólido, exp}}}{\text{NP}} 100$$

6

CONCLUSIONES

Y

TRABAJOS FUTUROS

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

6.1 Potencialidades y limitaciones del modelo A-UNIFAC

Como todo modelo a contribución grupal, la principal ventaja de A-UNIFAC radica en su capacidad predictiva. Esto es, en la posibilidad de parametrizar el modelo en base a un número reducido de datos experimentales, para después aplicarlo a sistemas y condiciones no incluidas en el conjunto de base.

Como el principio de acción independiente en el que se basan estos modelos constituye una hipótesis simplificatoria, no es de esperar predicciones perfectas cuando se los aplica a otros sistemas y condiciones distintos de aquellos utilizados en el proceso de parametrización.

Durante el diseño de equipos y procesos siempre será necesario realizar una parametrización ad-hoc para las condiciones y sistemas en estudio, y esto es aplicable a cualquier modelo termodinámico que se utilice. Pero la posibilidad de contar con una herramienta predictiva permite, por ejemplo, explorar condiciones de homogeneidad y heterogeneidad de fases o realizar una búsqueda de solventes potenciales para una dada separación, sin necesidad de recurrir en primera instancia al laboratorio.

La estrategia de parametrización adoptada en esta tesis consistió en utilizar datos de coeficientes de actividad a dilución infinita de sistemas binarios, para obtener los parámetros de los grupos funcionales característicos de los sistemas en estudio. Estos parámetros permitieron predecir con razonable exactitud datos de equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y sólido-líquido, como se vio en el Capítulo 5

En este sentido el modelo A-UNIFAC resulta superior al modelo UNIFAC original, ya que este último requiere un conjunto específico de parámetros para cada tipo de equilibrio y para los coeficientes de actividad a dilución infinita.

A título de ejemplo las siguientes figuras comparan las predicciones de ambos modelos para algunos de los sistemas estudiados en esta tesis.

Las Figuras 6.1 y 6.2 muestran, respectivamente, la variación con la composición de los coeficientes de actividad de los sistemas etanol + hexano y ácido propanoico + hexano a

313.15 K. Como se deduce de estas figuras, las predicciones de los modelos A-UNIFAC y UNIFAC resultan equivalentes, salvo en ambos extremos de concentración.

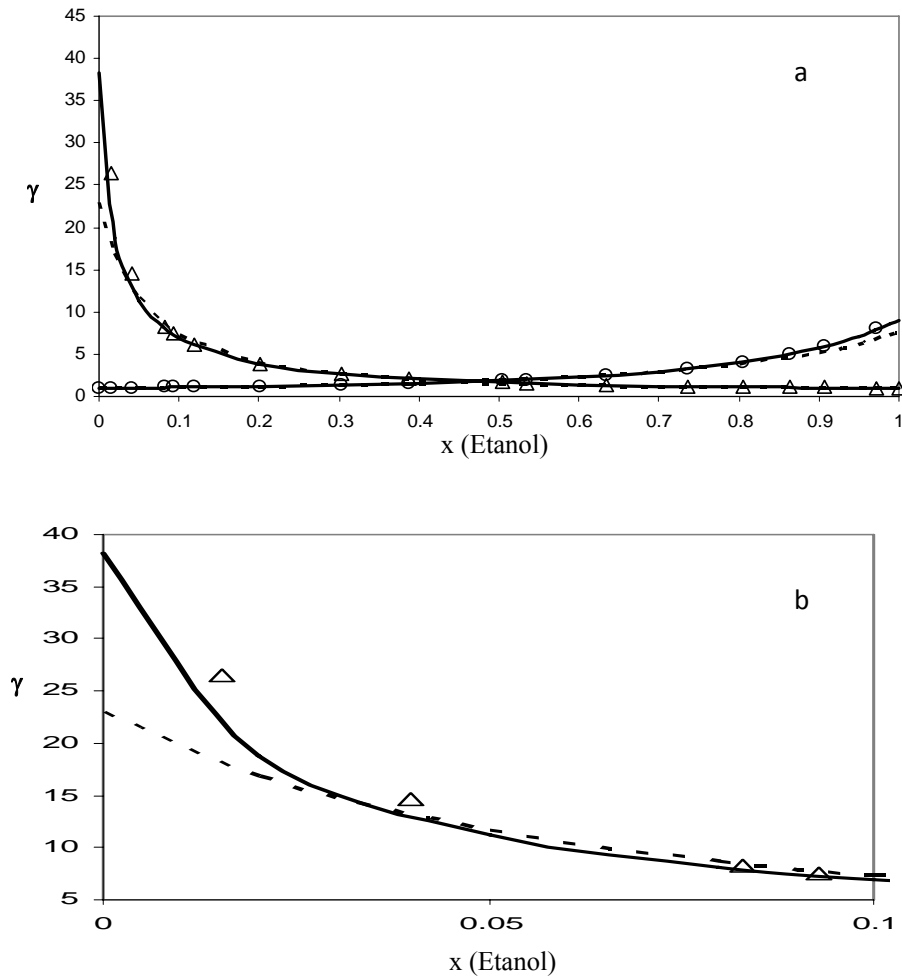


Figura 6.1: a) Coeficientes de actividad de \circ hexano en etanol y de Δ etanol en hexano a 313.15K. Datos experimentales de Ishii (1935) Predicciones: —A-UNIFAC; - - - UNIFAC
b) Ampliación zona $0 < x < 0,1$ para etanol

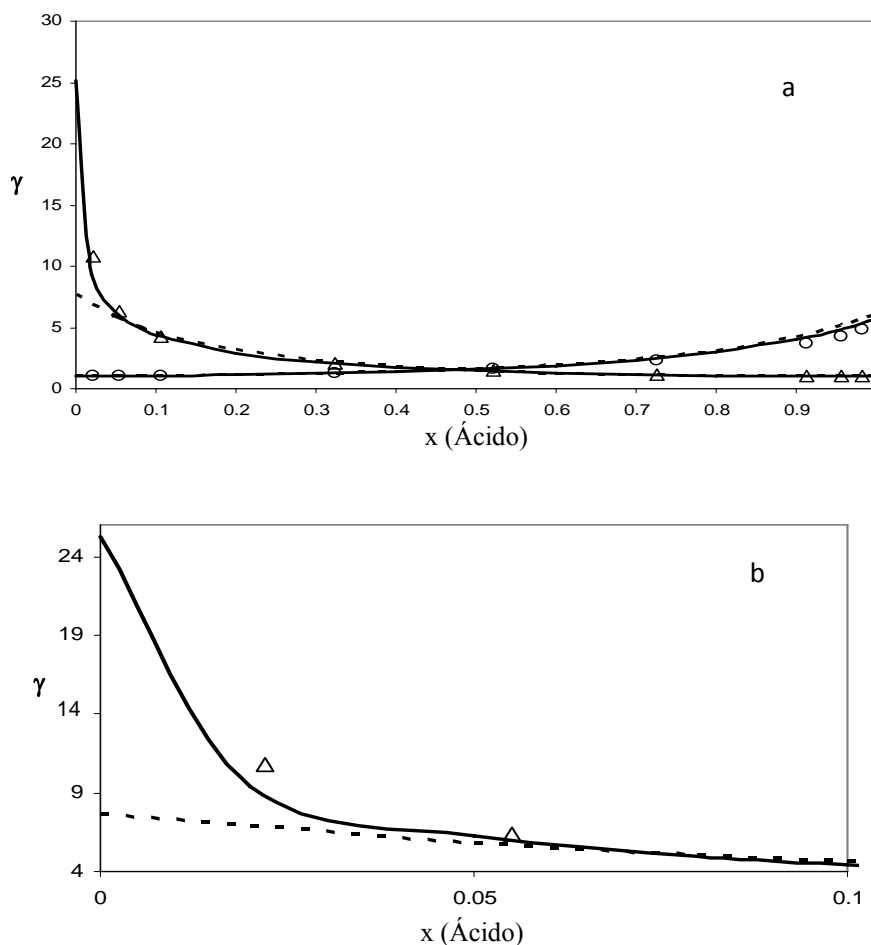


Figura 6.2: a) Coeficientes de actividad de \circ hexano en ác.propanoico y de Δ ácido propanoico en hexano a 313.15K.. Datos exp. de Miyamoto (2000) Predicciones: — A-UNIFAC; - - - UNIFAC
 b) Ampliación zona $0 < x < 0,1$ para ácido

El modelo UNIFAC original no es capaz de predecir el incremento de los coeficientes de actividad en las regiones de alta dilución. Esto es particularmente notorio para los compuestos asociativos en sus mezclas con compuestos no-polares, tal como se muestra en la Figura 6.3 para el etanol infinitamente diluido en alcanos de distinta longitud de cadena.

Por este motivo no se considera conveniente efectuar la parametrización del modelo en base al ajuste de puntos de burbuja y rocío, ya que se pierde información sobre esta región. En efecto, en un sistema binario de compuestos A + B la temperatura y presión de equilibrio de una mezcla muy diluida en A estará fijada por la presión de vapor del compuesto B, por lo que el valor del coeficiente de actividad de A no afectará el resultado del cálculo. La situación es análoga en el otro extremo de composición.

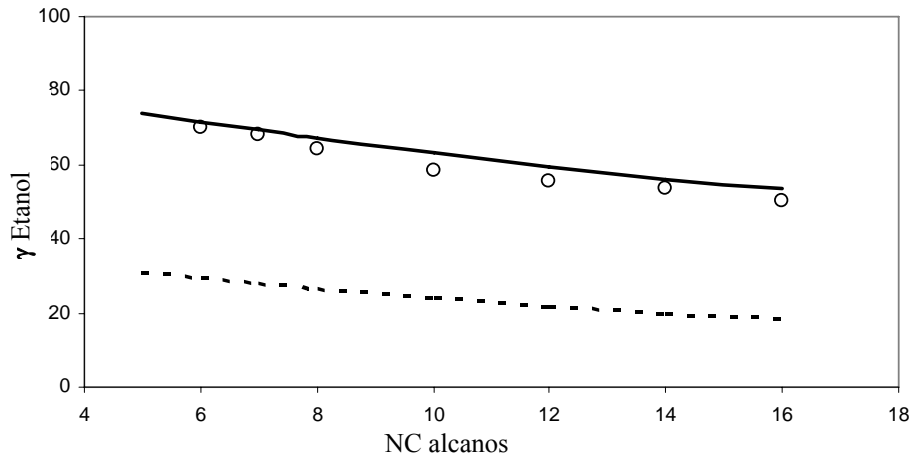


Figura 6.3: Coeficientes de actividad de etanol infinitamente diluido en alcanos a 293.15 K
 ○ Datos experimentales de Dohnal & Vrbka, (1997)
 Predicciones: — A-UNIFAC - - - - UNIFAC

Como se muestra en las Figuras 6.4 y 6.5 los diagramas de fase predichos por los modelos A-UNIFAC y UNIFAC para los sistemas etanol + hexano y ácido propanoico + hexano son similares, a pesar de los valores erróneos de coeficientes de actividad a dilución infinita que predice el modelo UNIFAC.

Por otra parte, cuando se utilizan programas de optimización para parametrizar un modelo termodinámico es frecuente encontrar como solución distintos parámetros, dependiendo de la estimación inicial dada por el usuario.

Como se observó en el capítulo 4, las expresiones matemáticas del modelo A-UNIFAC en la condición de dilución infinita se reducen a ecuaciones muy simples y de muy fácil solución. Esto permite visualizar la influencia de cada uno de los parámetros sobre las predicciones del modelo y saber en muchos casos si hay solución factible al problema planteado.

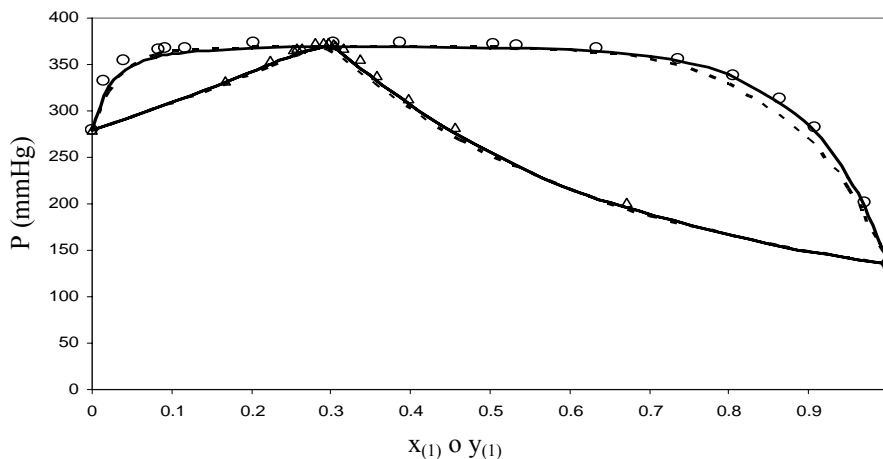


Figura 6.4: Diagrama de fases del sistema etanol (1) + hexano (2) a 313.15 K.
 ○ Datos experimentales de Ishii (1935)
 Predicciones: — A-UNIFAC; - - - UNIFAC

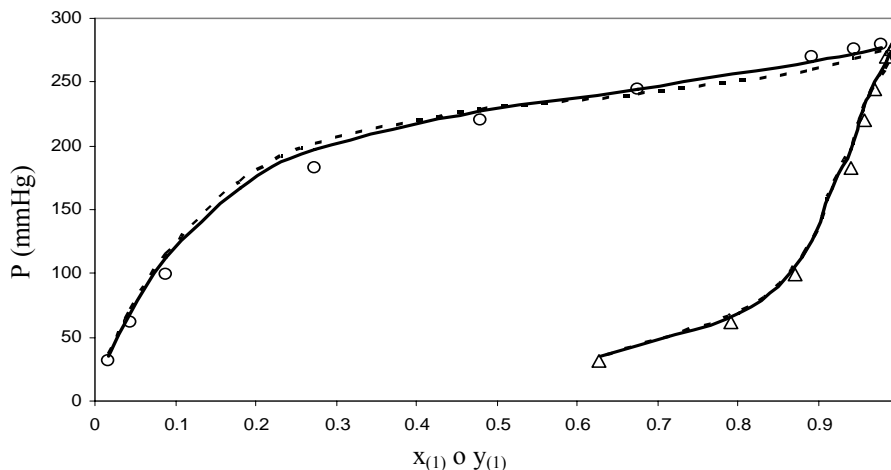


Figura 6.5: Diagrama de fases del sistema hexano (1) + ácido propanoico (2) a 313.15 K.
 ○ Datos experimentales de Miyamoto (2000)
 Predicciones: — A-UNIFAC; - - - UNIFAC

Una de las conclusiones generales de este trabajo de tesis es que el modelo A-UNIFAC, parametrizado con datos de coeficientes de actividad a dilución infinita, es capaz de dar una buena representación del equilibrio líquido-vapor en todo el rango de composiciones.

La posibilidad de dar buenas representaciones en todo el rango de composiciones es consecuencia de la presencia del término asociativo, cuya contribución resulta predominante sólo en la región diluida, ya que su funcionalidad con la fracción molar del componente asociativo presenta una elevada pendiente decreciente en el origen $x \rightarrow 0$. Esto es particularmente importante en las mezclas entre componentes asociativos y no-polares y

permite reproducir la forma empinada que toman las curvas coeficiente de actividad vs. fracción molar en la región diluida en el componente asociativo.

Una limitación potencial del modelo A-UNIFAC es la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura. El término asociativo siempre es decreciente con la temperatura y el combinatorio constante. Por lo tanto, la única posibilidad de predecir coeficientes de actividad crecientes con la temperatura es a través del término residual. Esto puede representar una restricción importante del modelo. Los datos experimentales sobre la variación de los coeficientes de actividad a dilución infinita con la temperatura son escasos y muchas veces contradictorios. Se debería recurrir a información experimental sobre entalpías de exceso de mezclas binarias para poder realizar un estudio más acabado sobre este punto.

Respecto de la predicción del equilibrio líquido-líquido en sistemas binarios, la misma no resultó cuantitativamente correcta, a excepción de la muy buena representación de la solubilidad mutua agua + parafinas lograda con la definición del grupo funcional CH_2W específico de estos sistemas.

No obstante ello, se logró una muy buena predicción de los coeficientes de distribución en mezclas ternarias bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido. Nuevamente la capacidad predictiva se mantiene hasta concentraciones muy diluidas del soluto, lo que permite utilizar al modelo A-UNIFAC en la evaluación de la selectividad de solventes potenciales para una dada separación.

En este sentido el modelo A-UNIFAC resultó muy superior al modelo UNIFAC original, aún utilizando este último con la tabla de parámetros específica para el equilibrio líquido-líquido.

La Figura 6.6 compara los coeficientes de distribución del etanol entre agua y hexano a temperatura ambiente predichos por los modelos A-UNIFAC y UNIFAC. La disponibilidad de datos a muy alta dilución de etanol (Roddy y Coleman, 1981) permite corroborar la capacidad predictiva de A-UNIFAC en esta región.

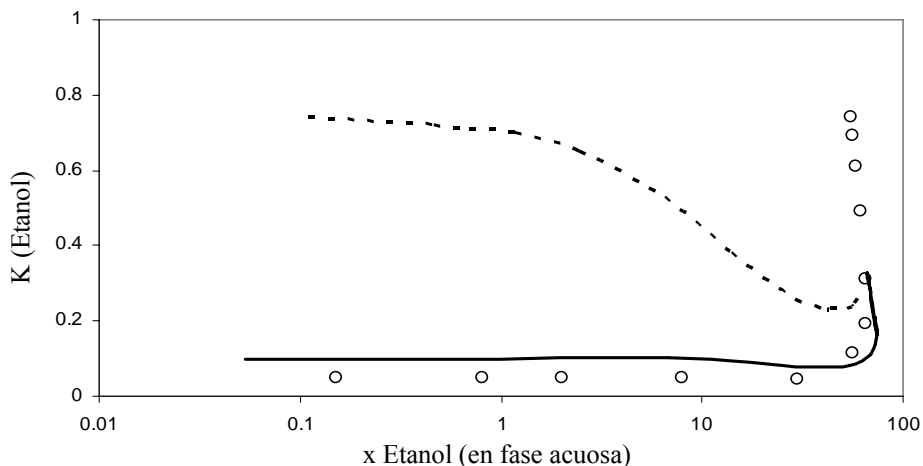


Figura 6.6: Coeficientes de distribución del etanol entre agua y hexano a 298.15 K.
 ○ Datos experimentales de Rody y Coleman (1981)
 Predicciones: — A-UNIFAC; - - - UNIFAC

6.2 Trabajo Futuro

La utilización de coeficientes de actividad a dilución infinita en el proceso de parametrización del modelo A-UNIFAC pone en evidencia la falta de datos experimentales sobre esta propiedad.

Como se discutió en el Capítulo 4, además de permitir la determinación de los parámetros asociativos y residuales del modelo, la información sobre γ^∞ de compuestos asociativos en alcanos de distinta longitud de cadena permite analizar la funcionalidad del término combinatorio con las fracciones volumétricas de la solución. En tal sentido, sería de gran utilidad implementar un programa experimental para llevar a cabo una medición sistemática de γ^∞ de mezclas binarias de compuestos asociativos y no-polares.

Por otra parte, la inclusión de información sobre entalpías de exceso en el proceso de parametrización, permitiría estudiar con mayor detalle el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de actividad.

La tarea de parametrización debe ser ampliada a un mayor número de grupos funcionales (cetonas, aldehídos, ésteres, éteres, etc.) a fin de disponer de una base termodinámica que permita aplicar el modelo A-UNIFAC al estudio de procesos de separación de la biomasa.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", *AIChE J.* 21, 116, 1975
- Aden A, Bozell J., Holladay J., White J., Manheim "A. Top value added chemicals from biomass", Pacific Northwest National Laboratory and National Renewable Energy Laboratory, Richland W.A., 2004
- Altsybeeveva A., Belousov V., Ovtrakht N.V., Morachevsky A.G., *Zh. Fiz. Khim.* 38, 1242-1247, 1964
- Andreatta A. "Equilibrio entre fases en el procesamiento de productos naturales renovables", Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2008
- Beebe A.H., Coulter K.E., Lindsay R.A., Baker E.M., *Ind.Eng.Chem. Ind.Ed.*, 34(12), 1501-1504, en en Dortmund Data Bank, 1942
- Bondi A., Wiley J. "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", New York, 1968
- Boukouvalas, C., Spiliotis, N., Coutisikos, P., Tzouvaras, N., Tassios, D., "Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state", *Fluid Phase Equilib.*, 92, 75-106, 1994
- Brown I., Ewald A. H., Aust. "Liquid-vapour equilibria I. The systems carbon tetrachloride-cyclohexane and water-acetic acid", *Aust. J. Sci.Res.*, A3, 306-323, 1950
- Carta Renzo y Dernini Stella, "Solubility of Solid Acetic Acid in Liquid Organic Solvents" *J. Chem. Eng. Data*, 28(3), 328-330, 1983
- Chapman, W.G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. "New reference equation of state for associating liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709-1721, 1990
- Chu J.C.,Getty R.J.,Brennecke L.F.,Paul R., "Distillation Equilibrium Data", *Reinhold Publishing Corporation*, New York, 1950.
- Cori L. y Delogu P, "Infinite dilution activity coefficients of ethanol-n-alkanes mixtures" *Fluid Phase Equilibria* 27, 103-118, 1986
- Courtial X., Soo Chien-Bin, Coquelet Christophe, Paricaud Patrice, Ramjugernath Deresh y Richon Dom.. "Vapor-liquid equilibrium in the n-butane + methanol system, measurement and modeling from 323.2 to 443.2 K" *Fluid Phase Equilibria* 277, 152-161, 2009
- Dahl, S.; Michelsen, M.L. "High-pressure vapor liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state", *AIChE J.*, 36, 1829-1836, 1990

- Dahlmann Uwe y Schneider Gerhard, "(Liquid + liquid) phase equilibria and critical curves of (ethanol + dodecane or tetradecane or hexadecane or 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane) from 0.1 MPa to 120.0 MPa", *J.Chem.Therm.* 21, 997-1004, 1989
- Derr, E.L. y Deal, C.H., "Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters", *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 32, 44-51, 1969
- Dohnal, V., Vrbka, P., "Limiting activity coefficients in the 1-alkanol + n-alkane systems: survey, critical evaluation and recommended values, interpretation in terms of association models", *Fluid Phase Equilib.*, 133, 73-87, 1997.
- Dolezalek, F., "Zur Theorie der Binären Gemische und Konzentrierten Lösungen", *Z. Phys. Chem.*, 64, 727, 1908
- Donohue, M. D.; Prausnitz, "Combinatorial Entropy of Mixing Molecules that Differ in Size and Shape: Simple Approximation for Binary and Multicomponent Mixtures". *J. M. Can. J. Chem.*, 53, 1586, 1975
- Elliott J.R., Lira C.T. "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics", *Prentice Hall*, 2007
- Ferguson J.B.. *J. Phys. Chem.* 36(4), 1123-1128 en Dortmund Data Bank, 1932
- Ferreira O. "Modelling of association effects by group-contribution: application to natural products", Tesis Doctoral, Universidad de Porto, Portugal, 2003
- Ferreira O., E.A. Macedo, S.B. Bottini "Extension of the A-UNIFAC model to mixtures of cross and self associating compounds", *Fluid Phase Equilibria*, 227, 165-176, 2005
- Flory P.J., "Thermodynamics of high polymer solutions", *J. Chem. Phys.* 10, 51-61, 1942
- Fornari T., "Equilibrio líquido - vapor en mezclas de aceites vegetales y solventes", Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 1995
- Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M., "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", *AIChE J.*, 21, 1086-1098, 1975
- Fu, Y. H.; Orbey, H. A.; Sandler, S. I. "Prediction of vapor-liquid equilibria of associating mixtures with UNIFAC models that include association", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4656-4666, 1996
- Gabaldón Carmen, Marzal Paula, Monton Juan B. y Rodrigo Manuel A. "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Water + 1-Propanol System at 30, 60, and 100 kPa" *J. Chem. Eng. Data* 41(5), 1176-1180, 1996
- Ghosh S., Ghosal A.B., *Indian Chem. Eng. Trans.*, 6, 70, 1964
- Gilmont R., Othmer D.F., *Ind.Eng.Chem.*, 36, 1061, 1944
- Gmehling J., Onken U., DECHEMA Data Series Vol. I, Part 1 (1977)

-
- Gmehling J., Onken U., Arlt W., DECHEMA Data Series Vol. I, Part 1a (1998)
- Gmehling J., Onken U., Rarey-Nies J.R., DECHEMA Data Series Vol I, Part 1b (1988)
- Gmehling J., Onken U., DECHEMA Data Series Vol I, Part 2a (1977)
- Gmehling J., Onken U. Arlt W., DECHEMA Data Series Vol I, Part 2b (1978)
- Gmehling J., Onken U. Arlt W., DECHEMA Data Series Vol I, Part 2c, Supplement 1 (1982)
- Gmehling J., Onken U. Weidlich U., DECHEMA Data Series Vol I, Part 2d, Supplement 2 (1982)
- Gmehling J., Onken U., Grenzheuser P., DECHEMA Data Series Vol I, Part 5 (1982)
- Gros, H. P.; Bottini, S. B.; Brignole, E. A. "Group Contribution Equation of State for Associating Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 116, 537-544, 1996
- Guggenheim E.A., "*Mixtures*", Clarendon Press, Oxford, 1952
- Guggenheim, E.A. *Proc. Roy. Soc. London A*, 148, 304, 1932
- Hessel D., Geiseler G., "Pressure dependence of the heteroazeotropic system butanol-H₂O" *Z. Phys.Chem.(Leipzig)* 229,199, 1965
- Hiaki Toshihiko, Tsuji Tomoya, Hongo Masaru, "Isothermal vapor-liquid equilibria for 2-propanol + octane and 2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane at 348.15 K" *Fluid Phase Equilibria* 125, 79-87, 1996
- Hildebrand J.H., "The Entropy of Solution of Molecules of Different Sizes" *J. Chem. Phys.* 15, 225-228, 1947
- Holderbaum T. y Gmehling J., "PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC" *Fluid Phase Equilibria* 70, 251-265, 1991
- Hong Y.K. y Hong W.H., "Removal of acetic acid from aqueous solutions containing succinic acid and acetic acid by tri-n-octylamine", *Separation and Purification Technology* 42, 151-157, 2005
- Houzelle C., Legret D., Richon D., Renon H., "Vapour-liquid equilibria of corrosive components using a dynamic method: A new flow apparatus" *Fluid Phase Equilibria* 11, 179-185, 1983
- Huang, S.H., Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284-2294, 1990
- Huggins M.L., "Some properties of solutions of long-chain compounds" *J. Phys. Chem.* 46, 151-158, 1942
- Huron, M. J.; Vidal, J. "New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 3, 255-271, 1979
-

- Kharin S.E., Perelygin V.M., Remizov G.P., *Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 12, 424, 1969
- Kikic, I., Alessi, P., Rasmussen, P., Fredenslund, A., “On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models”, *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 253-258, 1980
- Kojima K. y Tochigi K., “Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method”, *Elsevier*, Tokyo, 11-27, 1979
- Kontogeorgis G.M., Coutsikos P., Tassios D., Fredenslund Aa., “Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures: Part I. Empirical modifications of free-volume models”, *Fluid Phase Equilibria*, 92, 35-66, 1994
- Lark B.S., Banipal T.S., Singh S., *J. Chem. Eng. Data* 30, 286-288, 1985
- Lark B.S., Banipal T.S., Singh S., Palta R.C., *J. Chem. Eng. Data* 29, 277-280, 1984
- Lazeeva M.S., Markuzin N.P., *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 46, 360, 1973
- Lichtenthaler R.N., Abrams D.S., Prausnitz J.M., “Combinatorial entropy of mixing for molecules differing in size and shape” *Can. J. Chem.* 51, 3071-3080, 1973
- Lladosa Estela, Montón Juan B., Burguet Ma Cruz, y Muñoz Rosa., “Phase Equilibrium for the Esterification Reaction of Acetic Acid + Butan-1-ol at 101.3 kPa” *J. Chem. Eng. Data*, 53(1), 108–115, 2008
- Luck W.A.P., “Modellbetrachtung von Flüssigkeiten mit Wasserstobrücken” *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* 19, 28, 1980
- Lynd L.R., Jin H., Michels J.G., Wyman C.E., Dale B. “Bioenergy: background, potential and policy”, http://rmttools.org/ref/Lynd_et_al_2002.pdf, 2002
- Mao Zhibo, Sun Xiaobo, Luan Xianghai, WANG Yu y Liu Guoji. “Measurement and Correlation of Solubilities of Adipic Acid in Different Solvents”, *Chin. J. Chem. Eng.*, 17(3), 473-477, 2009
- Marzal Paula, Monton Juan B. y Rodrigo/Manuel A.. “Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Water + 2-Propanol System at 30, 60, and 100 kPa” *J. Chem. Eng. Data*, 41, 608-611, 1996
- Mengarelli A., E.A. Brignole and S.B. Bottini. Activity coefficients of associating mixtures by group contribution, *Fluid Phase Equilibria*, 163, 195-207, 1999
- Mertl I., *Collect.Czech.Chem.Comm.* 37, 366, 1972
- Michelsen, M. L. “A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state”, *Fluid Phase Equilibria*, 60, 213-219, 1990
- Michelsen, M. L.; Hendriks, E. M. Physical properties from association models, *Fluid Phase Equilibria*, 180, 165-174, 2001

- Miyamoto, S., Nakamura, S., Iwai, Y., Arai, Y. "Measurement of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Monocarboxylic Acid", *J. Chem. Eng. Data* 46, 1225-1230, 2001
- Miyamoto, S., Nakamura, S., Iwai, Y., Arai, Y., "Measurement of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Hydrocarbon + Monocarboxylic Acid Binary Systems by a Flow-Type Apparatus", *J. Chem. Eng. Data*, 45, 857-861, 2000
- Munoz. L. A. L.; Krahenbuhl. M. A., "Isobaric Vapor Liquid Equilibrium (VLE) Data of the Systems n-Butanol + Butyric Acid and n-Butanol + Acetic Acid" *J. Chem. Eng. Data*, 46(1), 120-124, 2001
- National Renewable Energy Laboratory NREL "Conceptual biorefinery", <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>, 2005
- Orbey H., Sandler S.I., "On the combination of equation of state and excess free energy models" *Fluid Phase Equilibria* 111, 53-70, 1995
- Otsuki H., Kurokawa Y., Yui N., "Technol. Rep. Tohoku Univ." 38, 197, 1973.
- Park JH, Hussam A, Couasnon P, et al. "Experimental reexamination of selected partition coefficients from Rohrschneider's data set" *Anal Chem* 59, 1970-1976, 1987
- Pereda S. "Ingeniería del Equilibrio entre Fases: Aplicación a reactores de hidrogenación supercrítica", Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 2003
- Plesnar Z., Fu Y-H., Sandler S.I., y Orbey H., "Vapor-Liquid Equilibrium of the Acetic Acid + n-Octane System at 323.15 and 343.15 K", *J.Chem.Eng.Data* 41(4), 799-801, 1996
- Ponomarev V.N., Timofeev V.S., Temat.SB. *Mosk.Inst.Tonk.Khim.Tekhnol.* 7, 168, 1977
- Prasunitz J.M., Lichtentaler R.N., Gomes de Azevedo E., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", *Prentice Hall*, 1999
- Raal David, Code Russel y Best Donald. "Examination of ethanol-n-heptane, methanol-n-hexane systems using new vapor-liquid equilibrium still" *J. Chem. Eng. Data.* 17 (2). 211-216, 1972
- Ratcliff G.A., Chao K.C., *Can. J. Chem. Eng.* 47,148-153, 1969
- Renon, H. y Prausnitz, J. M. "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures", *AIChE J.*, 14, 135-144, 1968
- Rieder R.M. y Thompson A.R., *Ind.Eng.Chem.* 41,2905, 1949
- Roddy, J. y Coleman, C., "Distribution of Ethanol-Water Mixtures to Normal Alkanes from C6 to C16", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 250-254, 1981
- Röper H (2001), citado por B. Damm y M. Kamm en "Principles of biorefineries", *Appl Microbiol Biotechnol* 64, 173-145, 2004
- Sandun F., Adhikari S., Chandrapal Ch., Murali N. "Biorefineries: Current Status, Challenges

- and Future direction”, *Energy & Fuels*, 20, 1727-1737, 2006
- Sazonov V.P., *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 59, 1451, 1986
- Scheller, Schuberth, Koennecke H.. *J. Prakt. Chem.* 311, 974-982, en Dortmund Data Bank, 1969
- Schmitt. M. Y Hasse. H., “Phase Equilibria for Hexyl Acetate Reactive Distillation”, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1677-1683, 2005
- Schreiber E., Schuettau E., Rant D., Schuberth H., *Z. Phys. Chem.* (Leipzig) 247, 23, 1971
- Schuberth H., en Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Eds. Gmehling J., Onken U., Grenzheuser P., Vol I Part 5, pgs. 215; 1982
- Scott, R. L. *J.Chem. Phys.*, 25, 193-205, 1956.
- Sinor Jerry y Weber James H.. “Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure. Systems Containing Ethyl Alcohol, n-Hexane, Benzene, and Methylcyclopentane.” *J. Chem. Eng. Data*, 5(3), 243-247, 1960
- Smirnova N.A., Vestn. Leningr. Univ., *Ser. Fiz. I Khim.* 14,80, 1959
- Song Weiwei, Ma Peisheng, Fan Lihua y Xiang Zhengle. ”Solubility of Glutaric Acid in Cyclohexanone, Cyclohexanol, Their Five Mixtures and Acetic Acid” *Chin. J. Chem. Eng.*, 15(2) 228-232, 2007
- Sørensen J. M.; Arlt W. DECHEMA Data Series, Vol V, Parte 1, 1979
- Sørensen J. M.; Arlt W. DECHEMA Data Series, Vol V, Parte 2, 1980
- Sørensen J. M.; Arlt W. DECHEMA Data Series, Vol V, Parte 3, 1980
- Staverman A.J., “The entropy of high polymer solutions. Generalization of formulae” *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 163-174, 1950
- Stockhardt J.S., Hull C.M., *Ind.Eng.Chem.* 23,1438, 1931
- Suresh, S. J. y Elliot, J. R. “Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2783- 2794, 1992
- Tiegs, D., Gmehling, J., Medina, A., Soares, M., Bastos, J., Alessi, P., Kikic, I. “Activity coefficients at Infinite Dilution”, Dechema Chemistry Data Series, Vol IX, Parte 1, 2 Frankfurt, 1986.
- Tochigi K., Minami S. y Kojima K. “Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with Chemical Reaction by Analytical Solutions of Groups”, *J. of Chem. Eng. Japan*, 10, 349-354, 1977
- Tompa H., *Trans. Faraday Soc.* 48, 363, 1952
- Udoenko V.V., Mazanko T.F., *Izv.Vyssh.Uchebn, Zaved. Khim.Khim.Tekhnol.* 15,1654-1658, 1972

-
- Udovenko V.V. y Mazanko T.F., *Zh. Fiz. Khim.* 41, 1615-1618, 1967
- Udovenko V.V. y Fatkulina L.G., *Zh. Fiz. Khim.* 26, 1438, 1952
- Vercher E., Vazquez M, Martinez-Andreu A, " Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + Acid Acetic + Lithium Acetate" *J Chem. Eng. Data* 46, 1584-1588, 2001
- Voutsas E.C., Kalospiros N.S., Tassios D.P., *Fluid Phase Equilibria*, 109, 1-15, 1995
- Weidlich U., Gmehling J., „A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and gamma Infinite “ *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1372-1381, 1987
- Werner G., en *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Eds. Gmehling J., Onken U., Grenzheuser P., Vol I Part 5, pgs. 176; 1982
- Werner G., *J. Prakt. Chem.* 29, 26, 1965
- Wertheim M. (1984a) Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *Journal of Statistical Physics*, 35,19-34.
- Wertheim M. (1984b) Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamics perturbation theory and integral equations, *Journal of Statistical Physics*, 35, 35-47.
- Wertheim, M. (1986a) Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *Journal of Statistical Physics*, 42, 459-476.
- Wertheim M. (1986b) Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization, *Journal of Statistical Physics*, 42, 477-492.
- Wilson A. y Simons E.L., "Vapor-Liquid Equilibria 2 Propanol-water System" *Ind.Eng.Chem.* 44, 2214, 1952
- Wilson G.M. "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *Journal of the American Chemical Society*, 86, 127-130, 1964
- Yuan Kuan Shih, Ho James C. K., Koshpande A. K., y Lu Benjamin C.-Y." Vapor-Liquid Equilibria." *J. of Chemical and EngineeringData*, 8(4), 549-559, 1963

ANEXOS

Anexo I

PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE SOLUBILIDADES

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es modelar el equilibrio entre fases en mezclas resultantes del procesamiento de la biomasa. Durante el proceso de fermentación de la glucosa se originan bioproductos, identificados como ladrillos de construcción, por ser potenciales plataformas para la obtención de familias o intermediarios de interés industrial. Muchos de estos compuestos son sólidos; tal es el caso de los ácidos adípico, glutámico, levulínico, láctico e itacónico

La purificación y separación de mezclas conteniendo estos ácidos, implica procesos tales como cristalización, precipitación, filtración etc., por lo que su solubilidad en distintos solventes es un dato esencial para el diseño y control del proceso. La presencia de especies asociativas en el sólido o en el solvente, hace prever que las solubilidades reales diferirán apreciablemente de los valores de solubilidades ideales.

En el presente trabajo de tesis se redactó un programa de cómputo en lenguaje Fortran que permite determinar la solubilidad de un sólido i en un solvente dado a distintas temperaturas, utilizando el modelo A-UNIFAC para calcular el coeficiente de actividad de i en la solución líquida.

El coeficiente de actividad de un compuesto i en condición de equilibrio sólido-líquido puede ser calculado mediante la siguiente ecuación (Prausnitz et al., 1999):

$$\ln(\gamma_i x_i) = -\frac{\Delta H_t}{RT_t} \left[\frac{T_t}{T} - 1 \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\frac{T_t}{T} - 1 \right] - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (1)$$

Donde: γ_i es el coeficiente de actividad.

x_i es la fracción molar en la fase líquida.

ΔH_t es el calor de fusión del soluto i a la temperatura del punto triple T_t .

ΔC_p es la diferencia entre la capacidad calorífica de i en estado sólido y líquido.

Dado que las diferencias entre la temperatura del punto triple y la temperatura del punto normal de fusión y entre las entalpías de fusión a estas dos temperaturas son muy pequeñas;

la entalpía y la temperatura en el punto triple pueden ser sustituidas por sus valores en el punto normal de fusión. Por otra parte, los dos términos de la ecuación (1) que contienen ΔC_p son de magnitud similar y signo contrario por lo que pueden eliminarse de la ecuación. Por lo tanto, se utilizará la siguiente ecuación para el cálculo de las solubilidades x_i de solutos sólidos en solventes líquidos:

$$\ln(\gamma_i x_i) = -\frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] \quad (2)$$

El cálculo es iterativo y se inicia suponiendo solubilidad ideal (es decir haciendo $\gamma_i = 1$) en la ecuación (2). En cada iteración se recalcula la solubilidad, aplicando el modelo A-UNIFAC para calcular el coeficiente de actividad del soluto i:

$$x_i = \frac{x_i^{ideal}}{\gamma_i} \quad (3)$$

El cálculo termina cuando, en dos iteraciones sucesivas, los valores de x_i difieren en menos de un 0.1 %

Código Fortran para el cálculo de solubilidades en fracción molar y fracción en peso:

! Inicialización

Open (Unit=2, File = 'SolubSol.DAT', Status = 'Old', form = 'formatted')

Read(2,501) Ntext

Read(2,*) nact, nga

IF (Iout.EQ.1) Open (Unit = 1,file = 'SolubSol.OUT', form = 'formatted')

Read(2,*) NC

Read(2,*) Tf, DELTAHf, PM1, PM2

Read(2,*) (PK(I), I = 1, NC)

read(2,*) t

Xideal=2.718281828**(-DELTAHf * 1000/8.31434 * (1/T - 1/Tf))

X(2) = Xideal

13 $X(1) = 1 - X(2)$

$X_{ant} = X(2)$

Call Param(NC,NG,T)

call superf(3,pk,nact,nc,ng,t,x,pa,act,dact,tact,pact,dactt,tactt, pactt,nga)

! Condición de fin

$X(2) = X_{ideal} / ACT(2)$

$Difx = (X(2) - X_{ant}) / X_{ant}$

IF (Abs(Difx).Lt.1.D-1) goto 14

Goto 13

14 Write (iout,506) X(2), ACT(1), ACT(2)

$fracpeso = X(2) * PM2 / (X(2) * PM2 + (1 - X(2)) * PM1)$

Símbolos:

PK(I): vector conteniendo el exponente p de la ecuación de Flory para los NC componentes

Tf: temperature de fusión del sólido.

DELTAHf: entalpía de fusión del sólido.

PM1: peso molecular del disolvente.

PM2: peso molecular del sólido.

X(2): solubilidad del soluto como fracción molar.

ACT(1): coeficiente de actividad del disolvente para (1-X(2)).

ACT(2) coeficiente de actividad del soluto para X(2).

Anexo II

PARAMETRIZACIÓN

Condiciones de equilibrio entre fases

Para un sistema de N especies y dos fases (α y β), la condición de equilibrio entre fases puede plantearse a través del criterio de isofugacidad:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

El cálculo de las fugacidades puede realizarse tomando como estado de referencia una mezcla de gases ideales y corregir con el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$ el apartamiento de la solución real respecto del estado de referencia de gas ideal:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (2)$$

Por otra parte puede tomarse como estado de referencia la ley de Lewis-Randall de solución ideal, y corregir con el coeficiente de actividad γ_i el apartamiento de la solución real respecto de la solución ideal:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \quad (3)$$

donde f_i es la fugacidad de la especie i pura a la temperatura y presión de equilibrio.

El cálculo del equilibrio líquido-vapor a presiones bajas y moderadas suele hacerse a través del llamado enfoque γ - ϕ , utilizando la ecuación (2) para calcular las fugacidades en fase vapor y la ecuación (3) para calcular las fugacidades en fase líquida. La condición de equilibrio queda entonces planteada a través de la siguiente igualdad:

$$\hat{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i f_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \phi_i^{\text{sat}} \quad (4)$$

Si las presiones de vapor de los compuestos puros y la presión de equilibrio son bajas, y si además los compuestos no asocian en fase gas, se puede simplificar la ecuación anterior haciendo $\hat{\phi}_i = \phi_i^{\text{sat}} = 1$. Si estas condiciones no se cumplen, puede aplicarse una ecuación de estado (por ejemplo la ecuación virial) para corregir todo apartamiento respecto de la condición de gas ideal.

Aplicada al cálculo del equilibrio líquido-líquido, la ecuación (1) se reduce al criterio de isoactividad, ya que el valor de f_i de la ecuación (3) es el mismo para las dos fases líquidas en equilibrio:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

Como se vio en el Capítulo 3, el modelo A-UNIFAC calcula el coeficiente de actividad a través de tres contribuciones independientes:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{asoc}} \quad (6)$$

o bien:

$$\gamma_i = \gamma_i^{\text{comb}} \cdot \gamma_i^{\text{res}} \cdot \gamma_i^{\text{asoc}} \quad (7)$$

Las contribuciones γ_i^{comb} y γ_i^{asoc} son independientes de los parámetros de interacción residual a_{mn} . Por este motivo resulta posible, mediante un proceso iterativo, ajustar los valores adecuados de a_{mn} que verifiquen las condiciones de equilibrio (ecuaciones (4) o (5)), a través de la expresión de la contribución residual, $\gamma_i^{\text{res}} = f(a_{mn}, a_{nm})$, presentada en el capítulo 3 para el modelo A-UNIFAC.

A continuación se presenta un ejemplo numérico para el caso del ajuste de los parámetros de interacción a datos de solubilidades mutua entre pentano y agua, implementado en una planilla de cálculo. Las columnas se referencian con una letra y las filas con números. Las expresiones aquí utilizadas para el cálculo del γ_i^{res} son las presentadas en el Capítulo 3

A B C D E F G

A-UNIFAC

SOLUBILIDAD MUTUA PARAFINAS - AGUA

Pentano (1) = 2 CH₃ + 3 CH₂

Agua (2) = H₂O

		CH₃	CH₂	H₂O	Cant Gpos
8	Pentano	2	3	0	5
9	Agua	0	0	1	1

Parámetros Residuales

		R	Q	CH₃	CH₂	H₂O
13	CH₃	0,9011	0,848	0	0	A
14	CH₂	0,6744	0,54	0	0	A
15	H₂O	0,92	1,4	B	B	0

17	$\tau_{\text{CH}_3\text{-CH}_3}$	1	$\tau_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$	1	$\tau_{\text{CH}_3\text{-H}_2\text{O}}$	τ_A
18	$\tau_{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$	1	$\tau_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$	1	$\tau_{\text{CH}_2\text{-H}_2\text{O}}$	τ_A
19	$\tau_{\text{H}_2\text{O-CH}_3}$	τ_B	$\tau_{\text{H}_2\text{O-CH}_2}$	τ_B	$\tau_{\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}}$	1

Donde: $\tau_{ij} = \exp(-a_{mn}/T)$

Paso 1: Se ingresa un set de datos experimentales a una determinada temperatura.

Fracción molar

		Fase Acuosa		Fase Hidrocarburo	
	T (°K)	X_{H_C}	X_{H₂O}	X_{H_C}	X_{H₂O}
26	298,15	0,00001	0,99999	0,99956	0,00044

Sorensen y Arlt, (1979)

Paso 2:

CALCULO DEL γ_i^{res} EN FASE ACUOSA

En la solución

31	X_{CH₃}	0,00002	$\frac{\text{C8.C26} + \text{D26.C9}}{\text{C8.C26} + \text{D8.C26} + \text{E8.C26} + \text{C9.D26} + \text{D9.D26} + \text{E9.D26}}$
32	X_{CH₂}	0,00003	$\frac{\text{D8.C26} + \text{D26.D9}}{\text{C8.C26} + \text{D8.C26} + \text{E8.C26} + \text{C9.D26} + \text{D9.D26} + \text{E9.D26}}$
33	X_{H₂O}	0,99995	$\frac{\text{E8.C26} + \text{E9.D26}}{\text{C8.C26} + \text{D8.C26} + \text{E8.C26} + \text{C9.D26} + \text{D9.D26} + \text{E9.D26}}$

	A	B	C	D	E	F	G
	En el Hidrocarburo				En el agua		
36	x_{CH3}	0,4	C8/F8		x_{CH3}	0	C9/F9
37	x_{CH2}	0,6	D8/F8		x_{CH2}	0	D9/F9
38	x_{H2O}	0	E8/F8		x_{H2O}	1	E9/F9

Donde:

$$x_k = \frac{\sum_k v_k^i x_i}{\sum_i \sum_k v_k^i x_i}$$

En la solución

$$42 \quad \sum Q_j \cdot X_j \quad 1,399963 \quad D13.B31+D14.B32+D15.B33$$

En el hidrocarburo

$$44 \quad \sum Q_j \cdot X_j \quad 0,6632 \quad D13.B36+D14.B37+D15.B38$$

En el agua

$$46 \quad \sum Q_j \cdot X_j \quad 1,4 \quad D13.F36+D14.F37+D15.F38$$

En la solución

$$50 \quad \theta_{CH3} \quad 1,2E-05 \quad D13.B31/D42$$

$$51 \quad \theta_{CH2} \quad 1,2E-05 \quad D14.B32/D42$$

$$52 \quad \theta_{H2O} \quad 0,99998 \quad D15.B33/D42$$

En el Hidrocarburo

En el agua

$$55 \quad \theta_{CH3} \quad 0,51146 \quad D13.B36/D44 \quad \theta_{CH3} \quad 0 \quad D13.F36/D46$$

$$56 \quad \theta_{CH2} \quad 0,48854 \quad D14.B37/D44 \quad \theta_{CH2} \quad 0 \quad D14.F37/D46$$

$$57 \quad \theta_{H2O} \quad 0 \quad D15.B38/D44 \quad \theta_{H2O} \quad 1 \quad D15.F38/D46$$

Donde:

$$\theta_m = \frac{\sum_k Q_m x_m}{\sum_k Q_k x_k}$$

Se suponen valores iniciales para τ_A y τ_B que luego serán ajustados:

	τ_A	τ_B
61	3,213158	0,051876

	A	B	C	D	E	F	G
En la solución							
64	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-CH_3}$		0,0518982		B50.C17+B51.C18+B52.E61		
65	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-CH_2}$		0,0518982		B50.E17+B51.E18+B52.E61		
66	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-H_2O}$		1,00005		B50.D61+B51.D61+B52.G19		
68 En el Hidrocarburo							
69	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-CH_3}$		1		B55.C17+B56.C18+B57.E61		
70	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-CH_2}$		1		B55.E17+B56.E18+B57.E61		
71	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-H_2O}$		3,21316		B55.D61+B56.D61+B57.G19		
73 En el agua							
74	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-CH_3}$		0,05188		F55.C17+F56.C18+F57.E61		
75	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-CH_2}$		0,05188		F55.E17+F56.E18+F57.E61		
76	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-H_2O}$		1		F55.D61+F56.D61+F57.G19		
79	$\ln \Gamma_{CH_3}^{mz}$	0,63184		D13.	$\left(1 - \ln(C64) - B50 \cdot \frac{C17}{C64} - B51 \cdot \frac{E17}{C65} - B52 \cdot \frac{D61}{C66}\right)$		
80	$\ln \Gamma_{CH_2}^{mz}$	0,40235		D14.	$\left(1 - \ln(C65) - B50 \cdot \frac{C18}{C64} - B51 \cdot \frac{E18}{C65} - B52 \cdot \frac{D61}{C66}\right)$		
81	$\ln \Gamma_{H_2O}^{mz}$	1,1E-08		D15.	$\left(1 - \ln(C66) - B50 \cdot \frac{E61}{C64} - B51 \cdot \frac{E61}{C65} - B52 \cdot \frac{G19}{C66}\right)$		
83	$\ln \Gamma_{CH_3}^{H_2O}$	0		D13.	$\left(1 - \ln(C69) - B55 \cdot \frac{C17}{C69} - B56 \cdot \frac{E17}{C70} - B57 \cdot \frac{D61}{C71}\right)$		
84	$\ln \Gamma_{CH_2}^{H_2O}$	0		D14.	$\left(1 - \ln(C70) - B55 \cdot \frac{C18}{C69} - B56 \cdot \frac{E18}{C70} - B57 \cdot \frac{D61}{C71}\right)$		
85	$\ln \Gamma_{H_2O}^{H_2O}$	-0,3068		D15.	$\left(1 - \ln(C71) - B55 \cdot \frac{E61}{C69} - B56 \cdot \frac{E61}{C70} - B57 \cdot \frac{G19}{C71}\right)$		
87	$\ln \Gamma_{CH_3}^{HC}$	0,6324		D13.	$\left(1 - \ln(C74) - F55 \cdot \frac{C17}{C74} - F56 \cdot \frac{E17}{C75} - F57 \cdot \frac{D61}{C76}\right)$		
88	$\ln \Gamma_{CH_2}^{HC}$	0,40271		D14.	$\left(1 - \ln(C75) - F55 \cdot \frac{C18}{C74} - F56 \cdot \frac{E18}{C75} - F57 \cdot \frac{D61}{C76}\right)$		
89	$\ln \Gamma_{H_2O}^{HC}$	0		D15.	$\left(1 - \ln(C76) - F55 \cdot \frac{E61}{C74} - F56 \cdot \frac{E61}{C75} - F57 \cdot \frac{G19}{C76}\right)$		

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m a_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m a_{km}}{\sum_n \theta_n a_{nm}} \right) \right]$$

Válida también para Γ_k^i .

$$91 \quad \ln(\gamma_{HC})^{H_2O} \quad 2,47075 \quad C8.(B79-B83)+D8.(B80-B84)$$

$$92 \quad \ln(\gamma_{H_2O})^{H_2O} \quad 1,1E-08 \quad B81-B89$$

Donde:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

Gamma Residual:

94	$(\gamma_{HC})^{H_2O}$	11,8313	EXP(B91)
95	$(\gamma_{H_2O})^{H_2O}$	1	EXP(B92)

CALCULO DEL γ_i^{res} EN FASE HIDROCARBURO

100	x_{CH_3}	0,39996	$\frac{C8.E26 + F26.C9}{C8.E26 + D8.E26 + E8.E26 + C9.F26 + D9.F26 + E9.F26}$
101	x_{CH_2}	0,59995	$\frac{D8.E26 + F26.D9}{C8.E26 + D8.E26 + E8.E26 + C9.F26 + D9.F26 + E9.F26}$
102	x_{H_2O}	8,8E-05	$\frac{E8.E26 + E9.F26}{C8.E26 + D8.E26 + E8.E26 + C9.F26 + D9.F26 + E9.F26}$

En el Hidrocarburo

En el agua

105	x_{CH_3}	0,4	C8/F8	x_{CH_3}	0	C9/F9
106	x_{CH_2}	0,6	D8/F8	x_{CH_2}	0	D9/F9
107	x_{H_2O}	0	E8/F8	x_{H_2O}	1	E9/F9

En la solución

$$109 \quad \sum Q_j \cdot X_j \quad 0,663265 \quad D13.B100+D14.B101+D15.B102$$

En el Hidrocarburo

$$111 \quad \sum Q_j \cdot X_j \quad 0,6632 \quad D13.B105+D14.B106+D15.B107$$

En el agua

$$113 \quad \sum Q_j \cdot X_j \quad 1,4 \quad D13.F105+D14.F106+D15.F107$$

A B C D E F G

En la solución

116	θ_{CH_3}	0,51136	D13.B100/D109
117	θ_{CH_2}	0,48845	D14.B101/D109
118	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	0,00019	D15.B102/D109

En el Hidrocarburo**En el agua**

121	θ_{CH_3}	0,51146	D13.B105/D111	θ_{CH_3}	0	D13.F105/D113
122	θ_{CH_2}	0,48854	D14.B106/D111	θ_{CH_2}	0	D14.F106/D113
123	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	0	D15.B107/D111	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	1,00	D15.F107/D113

En la solución

128	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{CH}_3}$	0,99982	B116.C17+B117.C18+B118.E61
129	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{CH}_2}$	0,99982	B116.E17+B117.E18+B118.E61
130	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{H}_2\text{O}}$	3,21275	B116.D61+B117.E61+B118.G19

133 En el Hidrocarburo

134	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{CH}_3}$	1	B121.C17+B122.C18+B123.E61
135	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{CH}_2}$	1	B121.E17+B122.E18+B123.E61
136	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{H}_2\text{O}}$	3,21316	B121.D61+B122.D61+B123.G19

En el agua

140	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{CH}_3}$	0,05188	F121.C17+F122.C18+F123.E61
141	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{CH}_2}$	0,05188	F121.E17+F122.E18+F123.E61
142	$\sum \theta_j \cdot \tau_{j-\text{H}_2\text{O}}$	1	F121.D61+F122.D61+G19

145	$\ln \Gamma_{\text{CH}_3}^{\text{mz}}$	-5,6E-09	D13. $\left(1 - \ln(B128) - B116 \cdot \frac{C17}{B128} - B117 \cdot \frac{E17}{B129} - B118 \cdot \frac{D61}{B130} \right)$
146	$\ln \Gamma_{\text{CH}_2}^{\text{mz}}$	-3,5E-09	D14. $\left(1 - \ln(B129) - B116 \cdot \frac{C18}{B128} - B117 \cdot \frac{E18}{B129} - B118 \cdot \frac{D61}{B130} \right)$
147	$\ln \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{mz}}$	-0,30668	D15. $\left(1 - \ln(B130) - B116 \cdot \frac{E61}{B128} - B117 \cdot \frac{E61}{B129} - B118 \cdot \frac{G19}{B130} \right)$

	A	B	C	D	E	F	G
149	$\ln \Gamma_{\text{CH}_3}^{\text{H}_2\text{O}}$	3,357154	$D13. \left(1 - \ln(B140) - F121. \frac{C17}{B140} - F122. \frac{E17}{B141} - F123. \frac{D61}{B142} \right)$				
150	$\ln \Gamma_{\text{CH}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$	0,40	$D14. \left(1 - \ln(B141) - F121. \frac{C18}{B140} - F122. \frac{E18}{B141} - F123. \frac{D61}{B142} \right)$				
151	$\ln \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$	0	$D15. \left(1 - \ln(B142) - F121. \frac{E61}{B140} - F122. \frac{E61}{B141} - F123. \frac{G19}{B142} \right)$				
153	$\ln \Gamma_{\text{CH}_3}^{\text{HC}}$	0	$D13. \left(1 - \ln(B134) - B121. \frac{C17}{B134} - B122. \frac{E17}{B135} - B123. \frac{D61}{B136} \right)$				
154	$\ln \Gamma_{\text{CH}_2}^{\text{HC}}$	0	$D14. \left(1 - \ln(B135) - B121. \frac{C18}{B134} - B122. \frac{E18}{B135} - B123. \frac{D61}{B136} \right)$				
155	$\ln \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{HC}}$	-0,30678	$D15. \left(1 - \ln(B136) - B121. \frac{E61}{B134} - B122. \frac{E61}{B135} - B123. \frac{G19}{B136} \right)$				
157	$\ln(\gamma_{\text{HC}})^{\text{HC}}$	-2,2E-08	C8.(B145-B153)+D8.(B146-B154)				
158	$\ln(\gamma_{\text{H}_2\text{O}})^{\text{HC}}$	-0,30668	B147-B151				

Gamma Residual:

160	$(\gamma_{\text{HC}})^{\text{HC}}$	1	EXP(B157)
161	$(\gamma_{\text{H}_2\text{O}})^{\text{HC}}$	0,73588	EXP(B158)

Paso 3: calcular los coeficientes de actividad combinatorios y asociativos.

Fase Hidrocarburo

	T (°K)	Cpte.	% Molar	γ	γ^{C}	γ^{R}	γ^{A}
165	298,15	HC	0,99956	1,00001	1	1	1,00001
166		H ₂ O	0,00044	2227,61	0,714178	0,735884	4238,61

Fase Acuosa

	T (°K)	Cpte.	% Molar	γ	γ^{C}	γ^{R}	γ^{A}
170	298,15	HC	0,00001	13513,9	0,529508	11,8312	2157,14
171		H ₂ O	0,99999	1	1	1	1

Paso 4:

