



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

# **INGENIERÍA DE EQUILIBRIO DE FASES EN BIORREFINERÍAS**

**Francisco Adrián Sánchez**

Directores:

**Dr. Esteban Alberto Brignole**

**Dra. Selva Pereda**

**BAHÍA BLANCA**

**ARGENTINA**

**2013**



# Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en ingeniería química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre abril de 2008 y marzo de 2013, bajo la dirección del doctor Esteban Alberto Brignole y la doctora Selva Pereda.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ....../....../..... , mereciendo la calificación de ..... (.....)



# Agradecimientos

Llegué a esta instancia gracias al apoyo de muchas personas. La lista es demasiado larga y va a ser difícil cubrirla totalmente.

Primero quiero agradecer a mi familia: mis papás Adrián y Mirta, y mis hermanos Florencia, Facundo, Nicolás y Santiago. Les agradezco haber confiado en mí y por su apoyo y por toda la ayuda y cariño brindado durante estos (¡ya diez!) años, desde que me fui de mi casa.

Quiero agradecer de todo el corazón a Lorena, por todo su amor durante estos diez años y su apoyo incondicional; por compartir momentos hermosos, y por aguantarme en los no tan buenos, siendo un pilar cada vez que la necesité.

Quiero agradecer a mis directores, Esteban y Selva, por su confianza en mí y por haberme dado la oportunidad de vivir esto. Quiero agradecerles por toda la ayuda brindada, los consejos, las charlas y debates. Por su paciencia y afecto, y por confiar en mí tantas veces.

Quiero agradecer también a Susana por su trato cordial, y en especial por haberme dado desde temprano el gusto por la termodinámica que me empujó a encarar esta tesis. A Pablo por su compañerismo, jovialidad y por su buena predisposición. A Gloria, por su amabilidad y simpatía. A Marcelo por su ayuda y respuestas claras para con las dudas siempre presentes. Y a Alfonsina, por todo su colaboración y trabajo, que sentó las bases de buena parte de esta tesis.

Quiero agradecerles a mis compañeros de Termo: a Nicolás por su amistad y compañerismo, a Gerardo por los debates, sus datos y anécdotas; a Guille por los buenos ratos, las charlas, los mates y el buen humor; a Mariana y Natalia por su simpatía, mates y su ayuda extra; a Belén por su ayuda excepcional cada vez que la requerí; y por supuesto al resto del grupo: Mabe, Ticiania, Camila y Clarisa. Y ni hablar de los que ya no están pero que permanecen presentes: a José por su amistad y entendimiento; a Raquel por los mates y la sonrisa; Alexis, el Juan peronista, y también el radical, por el buen humor y las charlas de política.

Quiero agradecer, por supuesto, a mis compañeros de PLAPIQUI, Elisa, Laura, Pilar, Pipi, Andrés, Ana Luisa y Ana J., y todos los demás con quienes he compartido excelentes charlas, asados y caminatas durante este tiempo.

Por último quiero agradecer a Nora, por su trabajo y atención. Y a Silvia, también por su trabajo y esmero en las triangulaciones requeridas para *papers* y libros casi inconseguibles.

Francisco

# Resumen

En la presente tesis se plantea el modelado del equilibrio entre fases de mezclas de importancia en biorrefinerías, y el desarrollo de módulos de simulación de procesos y productos. El modelo termodinámico empleado es la Ecuación de Estado a Contribución Grupal con Asociación (GCA-EOS) que ha sido desarrollada y exitosamente aplicada al procesamiento de mezclas derivadas de sustratos vegetales y de sistemas a alta presión por el grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI. La GCA-EOS es robusta para la representación, tanto a baja como alta presión, de sistemas altamente no ideales que presenten asimetría en tamaño y energética y con presencia de interacciones de tipo puente hidrógeno, generalmente presentes en mezclas procedentes del procesamiento de productos naturales. Su carácter a contribución grupal facilita la predicción de compuestos complejos y mezclas a los que se les desconoce sus propiedades, como también frecuentemente ocurre con los de origen natural. Dadas las características favorables de este modelo se propone su extensión para cubrir un número mayor de grupos funcionales típicos del procesamiento en biorrefinerías y una mejor descripción de las interacciones asociativas que pueden presentar el agua, alcoholes, compuestos nitrogenados y aromáticos. Teniendo en cuenta esta premisa se implementaron algoritmos de cálculo termodinámico que fueron incorporados a simuladores de procesos, con énfasis en equipos involucrados en la purificación de biocombustibles, como por ejemplo equipos de destilación flash, columnas de destilación y extractores líquido-líquido.

La presente tesis se desarrolla en 8 capítulos. Luego de un apartado introductorio, el capítulo 2 describe el modelo termodinámico GCA-EOS, destacando leyes físicas que lo sustentan ya que resultan una herramienta sólida para generar las estrategias de parametrización desarrolladas en esta tesis.

Los siguientes capítulos, muestran la extensión del modelo a las distintas familias de compuestos orgánicos estudiados. Específicamente, el capítulo 3 trata la extensión la GCA-EOS, a hidrocarburos aromáticos en sistemas que involucren alcoholes alifáticos y agua. El capítulo

4 por su parte, discute una nueva definición de los grupos fenólicos en sistemas con hidrocarburos aromáticos, alifáticos y agua. Los capítulos 5 y 6 discuten la parametrización de sistemas nitrogenados: el primero define los nuevos grupos amino, y su interacción con hidrocarburos y alcoholes, mientras que en el segundo se incluye mezclas acuosas de estos compuestos y se prueba la capacidad predictiva de la GCA-EOS en soluciones acuosas de alcanolaminas. Siendo estas últimas un reconocido solvente para la remoción de gases ácidos también presentes en el procesamiento, tanto bio- como termo-químico, de biomasa.

Por último, el capítulo 7 trata el desarrollo de un módulo de simulación de columnas trifásicas. Se desarrollan las ecuaciones básicas que permiten adaptar un algoritmo tradicional de destilación líquido-vapor para considerar la posible existencia de dos fases líquidas. Como caso de estudio, se analiza una columna de remoción de metanol en el contexto del proceso supercrítico de producción de biodiesel.

# Summary

Phase equilibrium modeling of mixtures of importance in biorefineries, and the development of process simulation modules and products are presented in this thesis. The thermodynamic model chosen is the Group Contribution with Association Equation of State (GCA-EOS). This model has been developed by the group of Process Thermodynamics in PLAPIQUI and successfully applied to model processes of mixtures of vegetable substrates and high-pressure systems. The GCA-EOS is capable to model systems of highly non-ideal mixtures, at low or high pressures, which exhibit important energetic and size asymmetry. Also the model is able to handle molecules that present H-bond interactions, characteristic of natural products mixtures. Moreover, its group contribution formulation allows the predictions of unknown properties of complex compounds and mixtures, as in the case of natural compounds. These characteristics encourage an extension of its parameter table to cover a greater number of functional groups that are common in biorefineries processes. Another goal of this thesis was to obtain a better description of associative interactions present in mixtures of water, alcohols, with aromatic and nitrogen compounds. With this premise, thermodynamic calculation algorithms were incorporated into process simulators, with emphasis on equipment involved in the purification of biofuels, such as flash distillation equipment, distillation columns and liquid-liquid extractors.

This thesis is presented in eight chapters. After an introductory section, Chapter 2 describes the mathematical formulation of the GCA-EOS, with emphasis on underlying physical laws which generate robust parameterization strategies developed in this dissertation.

The following chapters show the extension of this model to different families of organic compounds studied in this work. Chapter 3 addresses the extension of the model to aromatic hydrocarbons in systems with water and aliphatic alcohols. Chapter 4 discuss a new definition of the phenolic group present in systems with aromatic and aliphatic hydrocarbons and water. Chapters 5 and 6 discuss the parameterization of amine groups: the first one defines

new amine groups and its interaction with aliphatic hydrocarbons and alcohols, while the second one includes aqueous amine mixtures, and the predictive capability of the GCA-EOS is tested with aqueous alkanolamine solutions.

Finally, Chapter 7 shows the development of a simulation module of a three phase distillation column. Basic equations that enable a typical vapor–liquid distillation algorithm to represent the existence of two liquid phases are presented. Furthermore, a methanol stripping column in the context of supercritical biodiesel production is analyzed as a case of study.

# Índice de contenido

<b>Prefacio.....</b>	<b>I</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>III</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>V</b>
<b>Summary.....</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de tablas.....</b>	<b>XVII</b>
<b>Lista de símbolos.....</b>	<b>XXI</b>
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1. Antecedentes.....	1
1.1. Biocombustibles de primera generación.....	3
1.2. Biocombustibles de segunda generación.....	6
2. Alcances.....	8
<b>Capítulo 2. Modelado termodinámico de mezclas con la GCA-EOS.....</b>	<b>11</b>
1. Introducción.....	11
2. El equilibrio de fases.....	12
3. Ecuaciones de estado.....	13
4. Extensión a mezclas.....	15
5. La energía libre de Helmholtz.....	16
6. La Ecuación de Estado con Asociación a Contribución grupal: GCA-EOS.....	17
7. Cálculo de la fracción no-asociada.....	23
1.1. Derivadas de la fracción no asociada.....	24
8. Criterios de parametrización.....	27
8.1. Consideraciones iniciales.....	27
8.2. Parametrización de compuestos moleculares no asociativos.....	31
8.3. Parametrización de compuestos grupales.....	47
8.4. Error en la estimación del $d_c$ a partir del punto crítico.....	53
9. Conclusiones.....	54
<b>Capítulo 3. Mezclas de hidrocarburos aromáticos, alcoholes y agua.....</b>	<b>55</b>
1. Introducción.....	55
2. Extensión de la GCA-EOS a compuestos aromáticos.....	57
3. Resultados y discusión.....	59
3.1. Agua + BETX y alquilbencenos.....	59

3.2. Alcoholes + BETX.....	62
3.3. Sistemas ternario de BTEX + agua y n-alcoholes.....	65
4. Conclusiones.....	67
<b>Capítulo 4. Extensión de la GCA-EoS a compuestos fenólicos.....</b>	<b>69</b>
1. Introducción.....	69
2. Modelado termodinámico.....	70
2.1. Fenoles + hidrocarburos aromáticos .....	71
2.2. Fenoles + hidrocarburos alifáticos.....	76
2.3. Fenoles + agua.....	79
2.4. Fenol + hidrocarburos + agua.....	83
3. Conclusiones.....	85
<b>Capítulo 5. Sistemas nitrogenados I: aminas + hidrocarburos y alcoholes.....</b>	<b>87</b>
1. Introducción.....	87
2. Capacidad asociativa de las alquilaminas.....	89
3. Resultados y discusión.....	90
3.1. Sistemas de alquilaminas + <i>n</i> -alcanos.....	90
3.2. Alquilaminas + alcoholes.....	95
4. Conclusiones.....	99
<b>Capítulo 6. Sistemas nitrogenados II: sistemas binarios alquilaminas + agua e hidrocarburo + alcanolamina + agua.....</b>	<b>101</b>
1. Introducción.....	101
2. Modelado termodinámico.....	102
2.1. Sistemas binarios de alquilaminas y agua.....	102
2.2. Solubilidad de hidrocarburos en soluciones acuosas de alcanolaminas.....	107
3. Conclusiones.....	111
<b>Capítulo 7. Columnas de destilación trifásicas.....</b>	<b>113</b>
1. Introducción.....	113
2. Columnas de destilación trifásicas.....	114
2.1. Breve reseña bibliográfica.....	114
2.2. Desarrollo del algoritmo de simulación.....	115
3. Simulación de una columna de despojo de metanol.....	119
3.1. El proceso de obtención de biodiesel a partir de metanol supercrítico. ....	119
4. Conclusiones.....	125
<b>Capítulo 8. Conclusiones generales.....</b>	<b>127</b>
Trabajo a futuro.....	128
1. Ampliación de la tabla de parámetros de la GCA-EOS.....	128
2. Equilibrio químico.....	128
3. Ampliación de la GCA-EOS a electrolitos: <i>e</i> -GCA-EOS.....	129
<b>Apéndice A. Cálculo de la fracción no asociada.....</b>	<b>A.1</b>
<b>Apéndice B. Coeficientes de distribución promedio.....</b>	<b>A.5</b>
<b>Apéndice C. Tablas de parámetros de la GCA-EoS utilizados en la presente tesis</b>	<b>A.11</b>
Parámetros de la GCA-EOS ajustados en esta tesis.....	A.11
<b>Bibliografía.....</b>	<b>B.1</b>

# Índice de figuras

Figura 1.1: Variación anual de la producción mundial de (◆) biodiesel y (■) bioetanol[1]..	1
Figura 1.2: Resumen de las principales distintas materias primas de biomasa, los procesos de conversión y productos finales asociados a biorrefinerías.....	3
Figura 1.3: Esquema simplificado de producción de biodiesel de metanol. (a) Proceso catalítico. (b) Proceso supercrítico.[5].....	4
Figura 1.4: Esquema simplificado de producción de bioetanol[12][15]. La línea sólida representa el proceso convencional, mientras la línea rayada implica un tratamiento de hidrólisis y fermentación simultáneo.....	5
Figura 1.5: Esquema del proceso de pirólisis rápida sobre lecho fluidizado para obtener biocrudos[14].....	7
Figura 1.6: Esquema simplificado de producción de biometano por digestión anaeróbica y/o biometanol por posterior reformado[14].....	8
Figura 2.1: a) Gas ideal: Mezcla de puntos que no interaccionan entre sí, sólo con el recipiente. b) Mezcla de esferas rígidas: Pueden colisionar entre sí evidenciando un volumen finito. c) Fluido monomérico: es capaz de coexistir en estados líquido y gaseoso. d) Mezcla de fluido inerte + asociativo: las moléculas con sitios activos pueden asociarse mediante enlaces puente-H.....	18
Figura 2.2: (a). Presión de vapor y (b) densidad de saturación del N <sub>2</sub> O vs. temperatura. Símbolos: datos generados a partir de las correlaciones de dippr[74]. Línea sólida: parámetros obtenidos a partir del punto crítico y la presión de vapor. ....	34
Figura 2.3: elv del sistema Xe(1) + N <sub>2</sub> O(2) a 182.33 K. Símbolos: datos experimentales[76]. Línea sólida: predicción con $k_{Xe-N_2O} = 1$ ; línea punteada: ajuste con $k_{Xe-N_2O} = 0.9338$ .....	35
Figura 2.4: Efecto de los parámetros de no-azar sobre (a) el equilibrio de fases y (b) entropía de la mezcla del sistema Xe-N <sub>2</sub> O. (---) ajuste original. (—): $\alpha_{Xe-N_2O} = \alpha_{N_2O-Xe} = 1$ . (· · · ·): $\alpha_{Xe-N_2O} = \alpha_{N_2O-Xe} = -1$ .....	38
Figura 2.5: Esquemas de asociación más comunes en la GCA-EOS.....	40
Figura 2.6: Comparación presión de vapor de MEG saturado. Símbolos: puntos generados con la correlación provista por la base DIPPR. Línea rayada: ajuste a partir del punto crítico y presión de vapor. Línea continua: predicción a contribución grupal...	42
Figura 2.7: Comparación entre $g(T)$ obtenido a través de un enfoque molecular (—) y grupal (· · ·) entre etano y <i>n</i> -butano. Se muestra además las contribuciones individuales de los grupos CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> .....	49

- Figura 3.1: Solubilidad mutua de agua y metilbencenos. (+) benceno, (×) tolueno, (▲) *p*-xileno, (◆) 1,3,5-trimetilbenceno[108][109][112][113]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....60
- Figura 3.2: Solubilidad mutua de agua y alquilbencenos. (+) etilbenceno, (◆) *n*-propilbenceno, (×) *n*-butilbenceno, (■) *n*-pentilbenceno.[108]–[112]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente. . .....60
- Figura 3.3: Equilibrio de fases del sistema etilbenceno(1) + agua(2). (a) Proyección *T-x* y (b) proyección *PT*[108][110]: (- - -) Solubilidad mutua correlacionada con la GCA-EOS. (· · ·) Predicción de la fase vapor[110], .....60
- Figura 3.4: Proyección *PT* del diagrama de fases de los sistemas agua + hidrocarburo aromático[116]. (a) (◆) benceno y (+) 1,3,5-trimetilbenceno. (b) (+) fenantreno. Líneas continuas y punteadas: locus crítico y ELLV predicho por la gca-eos a partir del ajuste de solubilidades mutuas de los sistemas mostrados en la tabla 3.4. Líneas rayadas: predicción de las presiones de vapor de los hidrocarburos. (●) Puntos críticos predichos de cada componentes. (▲) Punto crítico terminal del ELLV..... 61
- Figura 3.5: (a) ELV del sistema metanol(1) + (×) benceno, (◆) tolueno y (+) *p*-xileno a 313.15 K[120][127]. (b) ELV del sistema etanol(1) + (×) benceno, (◆) tolueno y (+) *p*-xileno a 313.15 K[120]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente..... 64
- Figura 3.6: ELV del sistema tolueno(1) + 1-butanol(2) a (■) 27, (◆) 53, (+) 80 y (×) 100 kPa[125][162]-[164]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente..... 64
- Figura 3.7: ELV del sistema tolueno(1) + 1-pentanol(2) a (◆) 323.15, (×) 343.15, (▲) 363.15 y (■) 383.15 K[164]. Líneas: predicción del modelo.....64
- Figura 3.8: (a) ELL del sistema agua(1) + metanol(2) + benceno(3) a 303.15 K[165][166]. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales. (b) Coeficientes de partición entre las fases orgánica y acuosa de metanol(superior) y agua(inferior) a (+) 303.15 y (◆) 333.15 K. Línea continua: predicción del modelo.....65
- Figura 3.9: (a) ELL del sistema agua(1) + etanol(2) + benceno(3) a 328.15 K[167]. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales. (b) Coeficientes de partición de etanol(superior) y agua(inferior) entre la fase orgánica y líquida a (+) 298.15 y (◆) 328.15 K[167]-[172]. Línea rayada y continua: correlación y predicción, respectivamente..... 66
- Figura 3.10: (a) ELL del sistema agua(1) + etanol(2) + tolueno(3) a 323.15 K. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales[173]. Línea sólida: predicción. (b) Coeficientes de partición de etanol(superior) y agua(inferior) a (+) 278.15, (◆) 298.15 y (×) 323.15 K[173]-[175]. Línea rayadas y continua: correlación y predicción, respectivamente..... 66
- Figura 3.11: (a) ELL del sistema agua(1) + 1-butanol(2) + tolueno(3) a 323.15 K[175]. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales. Línea sólida: predicción. (b) Coeficientes de partición de etanol(superior) y agua(inferior) a 298.15 K. .... 67
- Figura 4.1: Presión de vapor de compuestos fenólicos. (×) Fenol, (–) 3-metilfenol, (◆) 3,5-dimetilfenol y (+) 1,3-bencenodiol[74],[194]. (●) Punto crítico predicho. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....74

Figura 4.2: Presión de vapor de algunos alquilfenoles. (×) 4-metilfenol, (–) 4-etilfenol y (◆) 4-isopropilfenol[74][195]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	74
Figura 4.3: ELV del sistema benceno(1) + fenol(2) a (+) 343.15, (×) 353.15 y (◆) 418.68 K[178][197][200]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	74
Figura 4.4: ELV del sistema tolueno(1) + fenol(2) a (+) 333.15, (×) 363.15 y (◆) 418.68 K[178][179]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	74
Figura 4.5: ELV del sistema 4-metilfenol + (+) 1,2,4,5-tetrametilfenol y (×) 4-Isopropiltolueno a 101 kPa[199][206]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	76
Figura 4.6: ELV del sistema fenol(1) + (*) etilbenceno(2), (×) n-propilbenceno y (+) n-butilbenceno a 393.15 K[198].Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	76
Figura 4.7: ELV del sistema n-butano(1) + fenol(2) a (×) 313.15, (+) 343.15 y (◆) 373.15 K[210]. Líneas rayadas: correlación; líneas continuas: predicción; líneas punteadas: predicción del ELLV. El modelo predice un UCST a 372.5 K.....	78
Figura 4.8: ELV del sistema n-decano(1) + fenol(2) a (×) 393.15, (+) 418.15 y (◆) 433.15 K[197][199]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	78
Figura 4.9: Equilibrio de fases del sistema n-heptano(1) + fenol(2). (×) elv a 67 kPa[214]; (+) ell a 101 kPa[213][216]. Líneas: predicción del modelo.....	78
Figura 4.10: ELL de un n-alcano(1) + fenol(2). (◆) n-pentano, (▲) n-hexano, (×) n-octano y (+) n-decano.[187][197][211]-[213] Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	78
Figura 4.11: elv del sistema n-octano(1) + 3-metilfenol a (+) 333.15 y (×) 363.15 K[179]. Línea sólida: predicción del modelo. Línea rayadas: ajuste de n-octano a un punto de saturación cercano a los datos experimentales.....	79
Figura 4.12: ELV de los sistemas n-octano(1) + (+) fenol(2) y (×) 4-metilfenol(2) a 101 kPa[215]. Líneas: predicción del modelo.....	79
Figura 4.13: Equilibrio de fases del sistema agua(1) + fenol: (+) ELL a 101 kPa[218], (×) elv a 67 kPa[223]. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente.....	80
Figura 4.14: ELV del sistema agua(1) + fenol(2) a (+) 317.3, (■) 333.15, (×) 348.15 y (◆) 363.15[179][217][220]. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. Línea punteada: predicción del ELLV.....	80
Figura 4.15: ELL de agua(1) + metilfenoles(2). (+) 3-metilfenol, (×) 3,4-dimetilfenol, (■) 3,5-dimetilfenol, (◆) 3,4,5-trimetilfenol[218][219]. Líneas: predicción del modelo.....	82
Figura 4.16: ELL de agua(1) + alquilfenol(2). (×) 4-metil-, (+) 4-etil-, (◆) 4-n-propil- y (■) 4-n-butilfenol[218][219]. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente.....	82
Figura 4.17: ELL del sistema agua(1) + fenol(2) + benceno(3) a 298 K. Símbolos y línea	

- punteada: líneas de unión experimentales. Líneas sólidas: correlación de la GCA-EOS..... 84
- Figura 4.18: Coeficientes de partición entre la fase orgánica y acuosa de (×) agua y (◆) fenol correspondiente a la figura 4.17. Por claridad, se muestra el inverso de coeficiente de agua..... 84
- Figura 4.19: ELL de los sistemas agua(1) + metilfenoles(2) + tolueno(3) a 323.15 K. (◆) 2-metil-, (×) 3-metil- y (+) 4-metilfenol. Líneas: predicción de la fase orgánica. Como se menciona en el texto, las líneas de 3-metil- y 4-metilfenol son prácticamente idénticas..... 84
- Figura 4.20: ELL de los sistemas agua(1) + metilfenoles(2) + etilbenceno(3) a 323.15 K. (◆) 2-metil-, (×) 3-metil- y (+) 4-metilfenol. Líneas: predicción de la fase orgánica. Como se menciona en el texto, las líneas de 3-metil- y 4-metilfenol son prácticamente idénticas..... 84
- Figura 4.21: ELL(L) del sistema agua(1) + fenol(2) + n-heptano a 323.15 K. Símbolos y línea rayada: regiones de dos y tres fases líquidas, respectivamente. Líneas sólidas: predicción del modelo..... 85
- Figura 4.22: ELL(L) del sistema agua(1) + 3-metilfenol(2) + n-heptano a 323.15 K. Símbolos y línea rayada: regiones de dos y tres fases líquidas, respectivamente. Líneas sólidas: predicción del modelo..... 85
- Figura 5.1: Comparación del ELV de n-heptano(1) + compuesto polar. (◆) butanal a 343 K[233]. (×) n-butilamina a 343 K[234]..... 90
- Figura 5.2: Presión de vapor de alquilaminas lineales. (◆) Metilamina, (■) etilamina, (▲) n-propilamina, (×) n-butilamina, (\*) n-pentilamina, (+) n-hexilamina, (-) n-nonilamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencias: ver tabla 5.4..... 92
- Figura 5.3: Presión de vapor de alquilaminas primarias ramificadas. (◆) Isopropilamina, (×) t-butilamina, (-) s-butilamina, (|) isobutilamina y (+) t-pentilamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencia: ver tabla 5.4..... 92
- Figura 5.4: Presión de vapor de alquilaminas secundarias. (▲) Dimetilamina, (◆) dietilamina, (×) diisopropilamina, (|) di-n-propilamina, (■) diisobutilamina, (+) di-n-butilamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencia: ver tabla 5.4..... 92
- Figura 5.5: Presión de vapor de alquilaminas terciarias. (▲) Trimetilamina, (◆) trietilamina, (+) dimetil-n-butilamina y (×) tetraetilendiamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencia: ver tabla 5.4..... 92
- Figura 5.6: ELV del sistema metilamina(1) + n-hexano(2) a (×) 253.15, (+) 263.15, (▲) 273.15, (◆) 283.15 y (■) 293.15 [240]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente..... 94
- Figura 5.7: ELV del sistema n-propilamina(1) + n-hexano(2) a (+) 253.15 K, (×) 273.15 K y (◆) 293.15 K [239][241]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente..... 94
- Figura 5.8: ELV del sistema dimetilamina(1) + n-hexano(2) a (×) 253.15, (+) 273.15, (●) 283.15 y (◆) 293.15 [243]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predic-

ción, respectivamente.....	95
Figura 5.9: ELV del sistema metilamina(1) + trimetilamina(2) a (×) 253.15, (+) 273.15 y (◆) 293.15 [243]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	95
Figura 5.10: ELV de los sistemas (◆) metanol(1) y (×) etanol(1) + etilendiamina(2) a 98.5 kPa[252]. Líneas: predicciones de la gca-eos.....	98
Figura 5.11: ELV del sistema <i>n</i> -butilamina(1) + 1-propanol(2) a (+) 313.15, (◆) 318.15, (■) 328.15 y (×) 338.15 [250][253]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	98
Figura 5.12: ELV del sistema dietilamina(1) + metanol(2) a (+) 348.09 y (×) 398.58 K [258][262]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.....	98
Figura 5.13: ELV del sistema di- <i>n</i> -propilamina(1) + 1-propanol(2) a (×) 308.15 (+) 313.15 (◆) 318.15 K [254]. Líneas: predicción de la GCA-EOS.....	98
Figura 5.14: ELV del sistema trietilamina(1) + 1-propanol(2) a (×) 343.2, (+) 353.25 y (◆) 363.4 K [256]. Líneas: predicciones del modelo.....	99
Figura 5.15: ELV del sistema trietilamina(1) + 1-butanol(2) a (+) 337.9 y (◆) 352.95 K [256]. Líneas: predicciones del modelo.....	99
Figura 6.1: ELV del sistema agua(1) + etilendiamina (EDA)(2)[267][280][281] a (×) 53.3, (+) 101.3, (▲) 273, (◆) 464 y (●) 665 kPa. Líneas: predicción de la GCA-EOS. ....	104
Figura 6.2: ELV de alquilaminas(1) + agua(2).[244][273][274] (◆) Etilamina a 93.3 kPa, (■) <i>n</i> -propilamina y (+) <i>n</i> -butilamina a 101 kPa. Líneas: predicciones del modelo. El $d_c$ de todos los compuestos ha sido ajustado a su temperatura de ebullición normal.....	104
Figura 6.3: Sistema binario di- <i>n</i> -propilamina(1)+ agua(2)[269][272][284]. (a) ELV a (◆) 283.15, (+) 293.15, (●) 303.15, (×) 313.15 K. (b) ELL a 101 kPa. Líneas rayadas: correlación; continuas: predicción; punteadas: ELLV predicho. El $d_c$ de la di- <i>n</i> -propilamina fue ajustado a 5.2346 cm/mol <sup>1/3</sup> para fijar su presión de vapor a 283.15 K.....	105
Figura 6.4: Sistema binario etil- <i>n</i> -butilamina(1) + agua(2)[272][277]. (a) ELV a (×) 298.15, (◆) 303.15, (+) 313.15, 313.15 K. (b) ELL a 101 kPa. Líneas rayadas: correlación; continuas: predicción; punteadas: ELLV predicho.....	106
Figura 6.5: ELL + LV del sistema trietilamina(1) + agua(2) a 101 kPa[272][279]. Líneas rayadas: correlación; línea continua: predicción; línea punteada: predicción del ELLV.....	107
Figura 6.6: ELV del sistema metildietilamina(1) + agua a (+) 308.15, (◆) 313.15 y (×) 320.15 K[270][278]. Líneas: predicción del modelo; línea punteada: predicción del ELLV.....	107
Figura 6.7: Esquema de la representación a contribución grupal de las alcanolaminas tratadas en este trabajo. (a) Etanolamina (MEA), (b) metildietanolamina (MDEA) y (c) dietanolamina (DEA). Las líneas punteadas engloban los grupos dispersivos, mientras que los sitios activos de cada grupo asociativo están encerrados en círculos.....	108

Figura 6.8: ELV del sistema agua(1) + dea(2)[287][288] a (×) 365.15, (◆) 373.15 y (+) 473.15 K. Líneas: predicciones de la GCA-EOS.....	108
Figura 6.9: Solubilidad de propano en una solución acuosa de mdea al 35% en peso[293] a (+) 273.15, (×) 348.15, (◆) 373.15, (-) 398.15 y (■) 423.15 K. Líneas: predicción de la GCA-EOS.....	110
Figura 6.10: Predicción de la solubilidad de n-butano en condición de equilibrio trifásico a distintas concentraciones de mdea[293][296][301]: (×) agua pura; (◆) 25%, (▲) 34.5% y (■)50% (p).....	110
Figura 6.11: Predicción de la solubilidad de etano en una solución acuosa de dea al 30% (p). Datos experimentales[295] a (◆) 298.15, (▲) 323.15, (+) 348.15 , (●) 373.15 y (×) 398.15 K.....	110
Figura 6.12: Variación de la solubilidad de hidrocarburos en una solución acuosa de DEA al 35% (p)[293] a (◆) 298.15, (×) 313.15 y (+) 333.15 K.....	110
Figura 7.1: Diagrama de flujo de cálculo de coeficientes de distribución promedio y derivadas.....	119
Figura 7.2: Esquema de la columna de despojo de metanol.....	122
Figura 7.3: Perfil de temperatura.....	124
Figura 7.4: Perfil de composiciones promedio en el líquido. (– –) Oleato de metilo, (—) metanol, (· · ·) agua y glicerol (· – ·). .....	124
Figura 7.5: Perfiles de composición de cada fase líquida. (a) Fase polar (I); (b) fase orgánica(II). (– –) Oleato de metilo, (—) metanol, (· · ·) agua y glicerol (· – ·). .	124
Figura 7.6: Coeficientes de distribución las fases polar (a) y no-polar (b). (– –) Oleato de metilo, (—) metanol, (· · ·) agua y glicerol (· – ·). .....	124

# Índice de tablas

Tabla 1.1: Principales características de las distintas materias primas disponibles.....	2
Tabla 2.1: Lista de las variables requeridas por la contribución asociativa, utilizando la notación de sitios totales, empleada en esta tesis.....	26
Tabla 2.2: Parámetros de la GCA-EOS.....	30
Tabla 2.3: Propiedades de algunos compuestos moleculares simples, obtenidas de la base de datos DIPPR[74].....	32
Tabla 2.4: Comparación de distintos tipos de ajuste para el N <sub>2</sub> O.....	33
Tabla 2.5: Comparación de parámetros para etilenglicol. Los parámetros asociativos son los mismos que los reportados por Soria[77] para el grupo OH.....	41
Tabla 2.6: Comparación de factores de compresibilidad críticos de algunos compuestos asociativos y relación con sus homomorfos. En todos los casos, $Z_c = 0.35895$ , correspondiente a la ecuación 2.72.....	45
Tabla 3.1: Parámetros de interacción dispersiva utilizados en este capítulo.....	57
Tabla 3.2: Parámetros de interacción dispersiva entre grupos aromáticos.....	58
Tabla 3.3: Parámetros de interacción cruzada para anillos aromáticos, agua y alcoholes.....	58
Tabla 3.4: Errores en la correlación y predicción de la solubilidad mutua de hidrocarburos aromáticos y agua.....	59
Tabla 3.5: Comparación de la precisión de los modelos GCA-EOS, CPA, ESD, NRHB y SPC-SAFT en sistemas binarios de hidrocarburos aromáticos y agua para rangos de temperatura equivalente. ....	62
Tabla 3.6: Errores en correlación y predicción del equilibrio binario de 1- alcoholes + hidrocarburos aromáticos con la GCA-EOS.....	63
Tabla 3.7: Comparación de la precisión de la GCA-EOS, NRHB, SPC-SAFT y CPA en sistemas alcohol + benceno.....	64
Tabla 4.1: Parámetros dispersivos del grupo ACOH.....	72
Tabla 4.2: Parámetros de interacción binaria para el grupo ACOH con los grupos tratados en este capítulo.....	72
Tabla 4.3: Parámetros de interacción cruzada para el grupo asociativo AOH.....	72
Tabla 4.4: Resultados de correlación y predicción de presiones de vapor de compuestos fenólicos.....	73
Tabla 4.5: Errores en correlación y predicción en sistemas binarios de hidrocarburos aromáticos y fenoles.....	75

Tabla 4.6: Errores en correlación del equilibrio binario de <i>n</i> -alcanos + fenol.....	77
Tabla 4.7: Errores en predicción del equilibrio binario de <i>n</i> -alcanos + fenoles.....	77
Tabla 4.8: Errores en correlación del equilibrio binario de agua(1) + fenoles(2).....	80
Tabla 4.9: Errores en predicción del equilibrio binario de agua(1) + compuestos fenoles(2). .....	81
Tabla 4.10: Errores en correlación y predicción de sistemas ternarios que involucran agua(1) + un fenol(2) y un hidrocarburo(3).....	83
Tabla 5.1: Comparación de propiedades selectas de aldehídos y <i>n</i> -alquilaminas.....	89
Tabla 5.2: Parámetros de grupo puro obtenidos para las alquilaminas en este capítulo.....	91
Tabla 5.3: Parámetros de interacción binaria para los grupos alquilamino.....	91
Tabla 5.4: Parámetros de compuestos puro de las alquilaminas tratadas en este capítulo, y errores en la predicción de las presiones de vapor.....	94
Tabla 5.5: Errores en correlación de ELV de alquilaminas + <i>n</i> -alcanos.....	94
Tabla 5.6: Errores predichos por la GCA-EOS para los sistemas alquilaminas + <i>n</i> -alcanos..	95
Tabla 5.7: Parámetros de interacción dispersivos entre los grupos alquilamino y 1-alcohol.	97
Tabla 5.8: Parámetros de asociación cruzada entre los grupos alcohol y amino.....	97
Tabla 5.9: Errores en la correlación del equilibrio de fases de <i>n</i> -alquilaminas y alcoholes primarios.....	97
Tabla 5.10: Errores en la predicción del equilibrio de fases de alquilaminas + alcoholes primarios.....	98
Tabla 6.1: Parámetros de interacción binaria del grupo dispersivo de la GCA-EOS entre alquilaminas y agua.....	103
Tabla 6.2: Parámetros de asociación cruzada entre grupos amino y agua.....	103
Tabla 6.3: Errores en correlación de equilibrio binario de alquilaminas + agua.....	103
Tabla 6.4: Errores en predicción de equilibrio binario de alquilaminas + agua.....	104
Tabla 6.5: Temperaturas y diámetros críticos de las alcanolaminas tratadas en esta sección. .....	107
Tabla 6.6: Errores en la predicción del ELV de agua + alcanolaminas.....	108
Tabla 6.7: Errores en la predicción de la solubilidad de <i>n</i> -alcanos en soluciones acuosas de alcanolaminas.....	109
Tabla 7.1: Parámetros de energía atractiva de la GCA-EOS utilizados para la simulación de la columna de despojo de metanol. Fuente: Cotabarren y col.[303].....	120
Tabla 7.2: Parámetros de interacción dispersiva utilizados para la simulación de la columna de despojo de metanol. Fuente: Cotabarren y col.[303].....	121
Tabla 7.3: Parámetros de asociación utilizados para la simulación de la columna. Fuente: Cotabarren y col.[303].....	121
Tabla 7.4: Propiedades de compuesto puro. Fuente: Cotabarren y col.[303].....	121
Tabla 7.5: Especificaciones de la columna de separación de metanol. Fuente: Díaz y col.[7] y Díaz[326].....	121

Tabla 7.6: Balances de materia de la columna simulada.....	123
Tabla 7.7: Perfiles de temperatura, composición y caudales de líquido y vapor de la columna .....	123
Tabla 7.8: Perfiles de composición líquida individual a lo largo de la columna.....	123
Tabla 7.9: Balances molares en el decantador.....	125
Tabla C.1: Parámetros de grupo puro a la contribución dispersiva de la GCA-EOS definidos en esta tesis.....	A.11
Tabla C.2: Parámetros de interacción binaria de la contribución dispersiva de la GCA-EOS obtenidos en esta tesis.....	A.12
Tabla C.3: Parámetros asociativos de la GCA-EOS definidos en esta tesis.....	A.13



## Lista de símbolos

$A$	Energía libre de Helmholtz
$\mathcal{A}_i$	Área de van der Waals del componente $i$ .
$AAD(\xi)$	Desviación absoluta promedio de $\xi$ : $\frac{1}{N} \sum_i  \xi_{\text{exp}i} - \xi_{\text{calc}i} $ .
$ARD(\xi)$	Desviación relativa promedio de $\xi$ : $\frac{1}{N} \sum_i \left  \frac{\xi_{\text{exp}i} - \xi_{\text{calc}i}}{\xi_{\text{exp}i}} \right $ .
$a$	Parámetro energético de van der Waals
$b$	Covolumen de van der Waals
$d_i$	Diámetro de esfera del componente $i$ .
$d_{ci}$	Diámetro de esfera en el punto crítico.
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELV	Equilibrio líquido-vapor
$f(r)$	Función de distribución radial.
$G$	Energía libre de Gibbs
$G_i$ ,	Gradiente en la dirección de la fracción no asociada $X_i$ de la función $Q$ .
$\mathbf{G}$	Vector gradiente de $Q$ de elementos $G_i \forall i \in (1, NST)$
$g_i^*$	Energía de interacción por segmento de grupo en la GCA-EOS
$g_i', g_i''$	Dependencia con la temperatura del $g_i^*$
$h$	Entalpía del líquido.
$H$	Entalpía del vapor.
$k_{ij}$	Parámetro de interacción binaria
$k_{ij}^*$	Parámetro de interacción binaria de la GCA-EOS evaluado a la temperatura de referencia.
$k_{ij}'$	Dependencia con la temperatura de la interacción binaria.
$L$	Caudal molar de líquido.
$M_i$	Número de sitios del grupo asociativo $i$ .
$\mathbf{M}$	Vector de número de sitios de elementos $M_i \forall i \in (1, NGA)$
$m_i$	Número de moles de grupos asociativo $i$ .
$NC$	Número de componentes.

$NG$	Número de grupos dispersivos.
$NGA$	Número de grupos asociativos.
$NST$	Número de sitios total.
$NSat$	Número de sets de datos de presión de vapor.
$NEq$	Número de sets de datos de equilibrio de fases.
$NGam$	Número de sets de datos de coeficientes de actividad.
$NEx$	Número de sets de datos de propiedades en exceso.
$n$	Número de moles total;
$n_i$	Número de moles del componente $i$ y
$\mathbf{n}$	Vector de número de moles de elementos $n_i, \forall i \in (1, NC)$ .
$P$	Presión.
$PV$	Presión de vapor.
$Q$	Variable auxiliar a optimizar para hallar las fracciones no asociadas de la mezcla.
$q_i$	Número de segmentos de superficie de van der Waals del grupo $i$ .
$\tilde{q}$	Número de moles de superficie de van der Waals de la mezcla.
$r_i$	Volumen de van der Waals relativo del compuesto $i$ .
$R$	Constante universal de los gases.
$S$	Entropía.
$s_i$	Número de moles de sitio $i$ .
$\mathbf{s}$	Vector de número de moles sitios de elementos $s_i, \forall i \in (1, NST)$ .
$T$	Temperatura.
$X_{ki}$	Fracción no asociada del sitio $k$ en el grupo $i$ .
$X_k$	Fracción no asociada del sitio $k$ , pero utilizando la notación definida en la sección 7 del capítulo 2.
$\mathbf{X}$	Vector de fracciones no asociadas de elementos $X_k, \forall k \in (1, NST)$ .
$x_i$	Fracción molar del componente $i$ . y vector de fracciones molares de
$\mathbf{x}$	elementos $x_i \forall i \in (1, NC)$ .
$v$	volumen molar.
$V$	volumen total.
$y_i$	Fracción molar del componente $i$ en el vapor.

## Símbolos griegos

$\alpha_{ij}$	Parámetro de no-aleatoriedad del grupo $i$ alrededor del grupo $j$ .
$\beta$	Fracción de fase.
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad del componente $i$ .
$\Delta(\xi)$	Variación de la variable $\xi$ .
$\Delta_{ki,lj}$	Fuerza de asociación entre el sitio $k$ del grupo $i$ y el sitio $l$ del grupo $j$ en

	la notación tradicional.
$\Delta_{k,l}$	Igual a la anterior, pero utilizando la notación definida en la sección 7 del capítulo 2, evaluando los sitios $k$ y $l$ , sin contar el grupo al que pertenecen.
$\delta$	Momento dipolar.
$E_i$	Tipo de cálculo de equilibrio del set de datos $i$ .
$\epsilon_{ki,lj}$	Energía de asociación entre el sitio $k$ del grupo $i$ y el sitio $l$ del grupo $j$ .
$\theta_i$	Fracción de superficie del grupo $i$ .
$\kappa_{ki,lj}$	Volumen de asociación entre el sitio $k$ del grupo $i$ y el sitio $l$ del grupo $j$ .
$\xi$	Variable auxiliar.
$\sigma_{ji}$	Número de sitios $j$ en el compuesto $i$ .
$\sigma$	Matriz de sitios, de elementos $\sigma_{ji}$ , $\forall j \in (1, NST)$ , $i \in (1, NC)$
$\bar{E}_i$	Tipo de cálculo de propiedad en exceso del set de datos $i$ .
$\Phi_i$	Coefficiente de fugacidad del componente $i$ .

## Subíndices

grup	Propiedad grupal.
$i, j, k, l$	Contadores auxiliares.
m	Propiedad promedio de la mezcla.
molec	Propiedad molecular.

## Superíndices

asoc	Contribución asociativa
at	Contribución atractiva
E	Propiedad en exceso
gi	Contribución de gas ideal
I/II	Índice de fases mutuamente insolubles.
L	Propiedad del líquido.
rep	Contribución repulsiva
R	Propiedad residual
vl	Contribución de volumen libre, tomada como {"rep"} – {"gi"}
V	Propiedad del vapor.



*A mi familia,*

*a Lorena,*

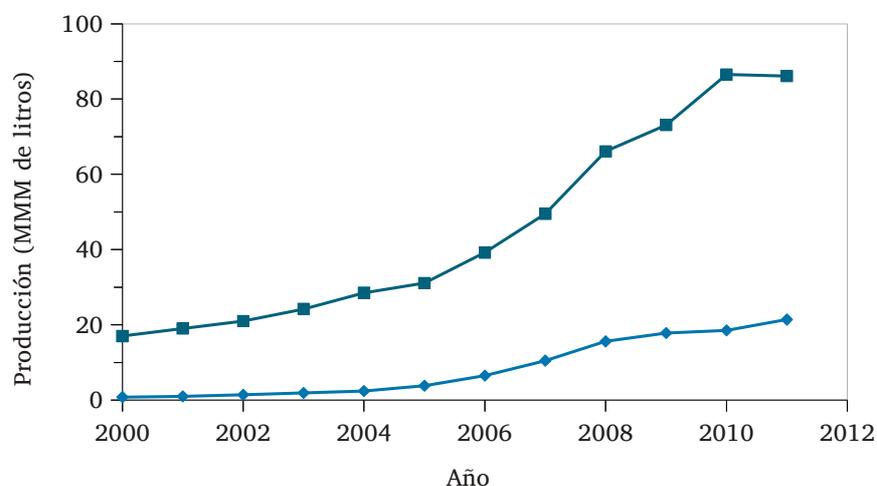
*y a mis mentores.*



# Capítulo 1. Introducción

## 1. Antecedentes

En la actualidad la necesidad de diversificar la oferta de combustibles líquidos ha potenciado la utilización de biocombustibles, basados en materia prima de origen orgánico. Si bien son una alternativa real a los combustibles fósiles no podrán sustituirlos totalmente en las próximas décadas. Los biocombustibles de origen vegetal reducen el efecto invernadero al mantener un balance neutro de CO<sub>2</sub> y al ser mezclados con combustibles fósiles generan una menor contaminación que los combustibles convencionales. La figura 1.1 muestra la variación de la producción mundial de bioetanol y biodiesel, donde se manifiesta un crecimiento en promedio del orden de un 9% anual entre 2008 y 2011, mientras que la de biodiesel ha acumulado una suba de un 11% anual[1], si bien la producción de bioetanol permaneció constante el último año. En cuanto al mercado local la producción de biodiesel, acumuló una suba del 51% anual en el mismo período llegando a las 2.4 millones de toneladas. Por su parte, la producción bioetanol creció un 170% anual en el período 2009–2011, llegando a 134 mil toneladas en 2011[2].

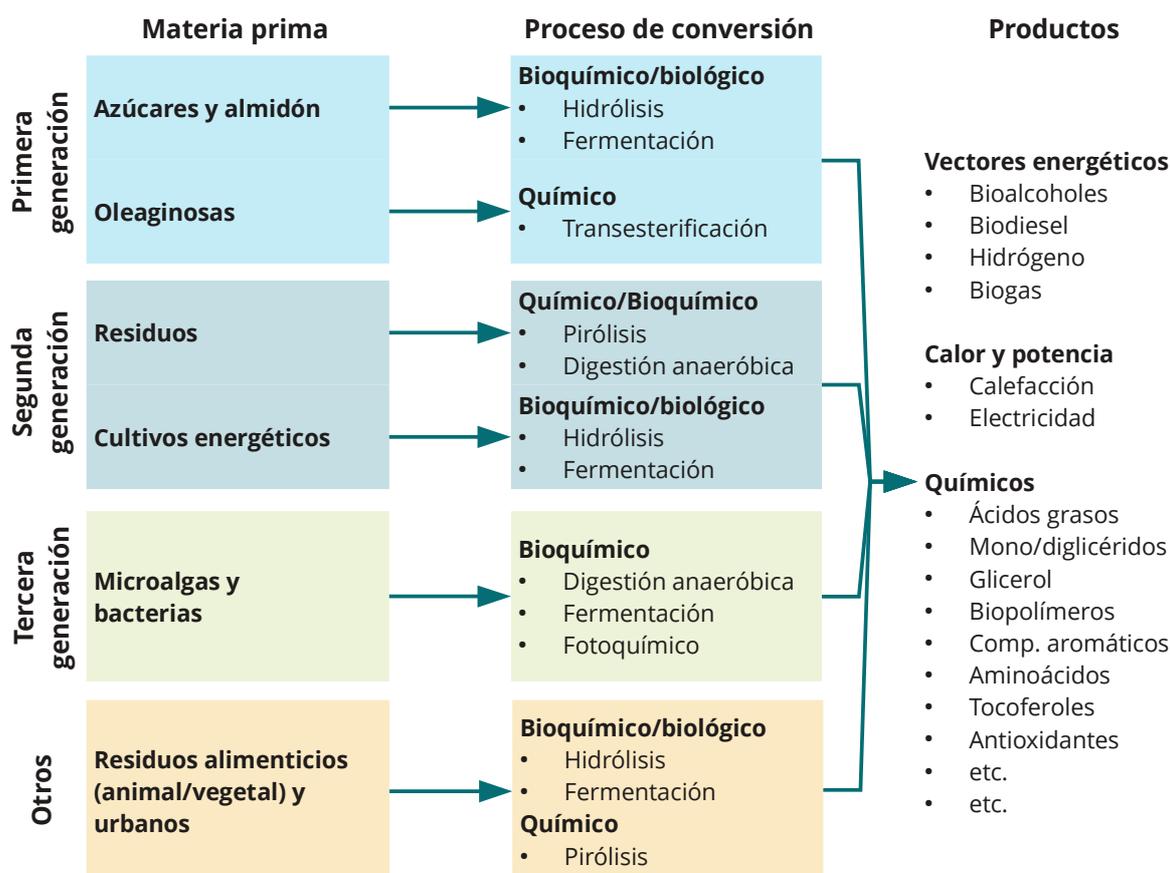


**Figura 1.1:** Variación anual de la producción mundial de (◆) biodiesel y (■) bioetanol[1].

La producción actual de bioetanol y biodiesel se lleva a cabo en lo que se conoce como biorrefinerías de primera generación, donde estos biocombustibles son obtenidos a partir de cultivos que compiten con la industria alimenticia. Tienen la ventaja de producir materia prima de un alto contenido energético, empero elevan el precio de los alimentos y a su vez requieren suelos cultivables con condiciones climáticas favorables, lo que limita la cantidad de combustible por hectárea obtenida[3]. Por esta razón países europeos y Estados Unidos, incorporaron nuevas regulaciones que buscan promover la evolución a biorrefinerías de *segunda generación*, que agregan la conversión de distintos tipos de biomasa en materias primas para la producción de biocombustibles y *comodities*. La biomasa puede ser material lignocelulósico, desechos agrícolas o urbano, o incluso cultivos destinados a este fin. No obstante se trata aún de una tecnología en desarrollo, ya que los tratamientos de conversión siguen siendo relativamente complejos y costosos debido a la naturaleza altamente estable de los polímeros naturales presentes en la biomasa. Existe por su parte una llamada *tercera generación*, la cual emplea como materia prima microalgas y bacterias. Estas pueden producir en su digestión una gran cantidad de lípidos e hidratos de carbono y proteínas. En comparación con las materias primas de primera y segunda generación, las microalgas pueden ser obtenidas con altos rendimientos en biorreactores sin requerimiento de tierras cultivables[4]. Además, poseen una fotosíntesis altamente eficiente, con una alta fijación de carbono, producción de carbohidratos y contenido lipídico (20–40% (p/p) seco). La tabla 1.1 y figura 1.2 resumen de las principales características de las distintas materias primas, así como los distintos tipos de procesamiento de transformación.

**Tabla 1.1:** Principales características de las distintas materias primas disponibles.

Tipo de materia prima	Ventaja	Desarrollo de la tecnología	Limitación
Primera generación (cultivos alimenticios)	Contenido energético excelente	Madura (ej.: biorrefinerías de biodiesel y bioetanol)	Requiere suelos cultivables y condiciones climáticas favorables
Segunda generación (ej.: cultivos energéticos específicos)	No compiten directamente con productos alimenticios	Relativamente inmadura	Tratamiento difícil y tecnología costosa
Tercera generación (ej.: microalgas)	No requiere suelos cultivables	Inmadura	Bajo rendimiento de vectores energéticos
Otros (ej.: residuos urbanos)	Materia prima de bajo costo asociado	Madura (digestión anaeróbica)	Materia prima insuficiente



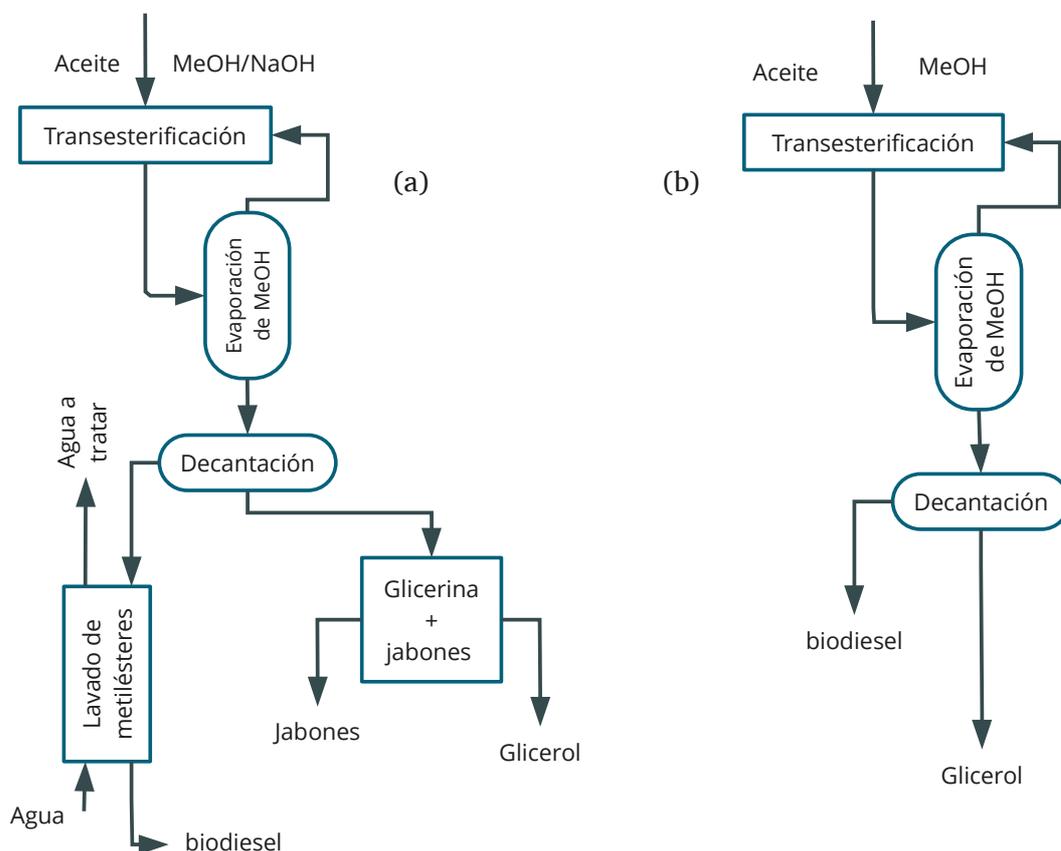
**Figura 1.2:** Resumen de las principales distintas materias primas de biomasa, los procesos de conversión y productos finales asociados a biorrefinerías.

## 1.1. Biocombustibles de primera generación

### 1.1.1. Biodiesel

El biodiesel es obtenido por medio de una reacción química de transesterificación, donde un triglicérido reacciona químicamente con un alcohol, para producir alquil-ésteres (metil, etil) y glicerina. La figura 1.3.a muestra un esquema de producción de biodiesel por el método convencional, el cual utiliza catalizadores básicos (NaOH/KOH) que generan serios problemas ambientales y requiere de varias etapas de lavado para la posterior purificación generando un consumo elevado de agua. Procesos más modernos plantean la reacción en medio supercrítico libre de catalizador, como el mostrado en la figura 1.3.b. Éste ofrece una alternativa interesante al no requerir catalizador y alcanzar altos rendimientos en poco tiempo[5][6], lo que resulta en esquemas de separación más simples y benignos para el medio ambiente. Sin embargo, este tipo de procesos tiene como inconveniente sus altos costos de

capital[7]. Estudios más recientes proponen una producción en dos pasos, con una primera reacción del aceite con ácido acético, para luego obtener con metanol supercrítico biodiesel + triacetín en un segundo reactor[8][9]. Sin embargo, a diferencia del método supercrítico directo, el rendimiento se ve afectado por la calidad de la materia prima. Aceites reciclados, borras desecho de la extracción del aceite, y aceites proveniente de algas bajan notablemente el costo de la materia prima. No obstante, la reacción del aceite sin refinar conlleva la aparición de reacciones en paralelo dada la gran cantidad de compuestos naturales presentes[10][11]. Otra forma de mejorar la economía del proceso supercrítico, es llevar a cabo la reacción bajo condiciones no tan extremas, en donde las velocidades de reacción son mucho menores, pero al mismo tiempo es posible obtener compuestos de gran valor agregado como mono y diglicéridos[11].

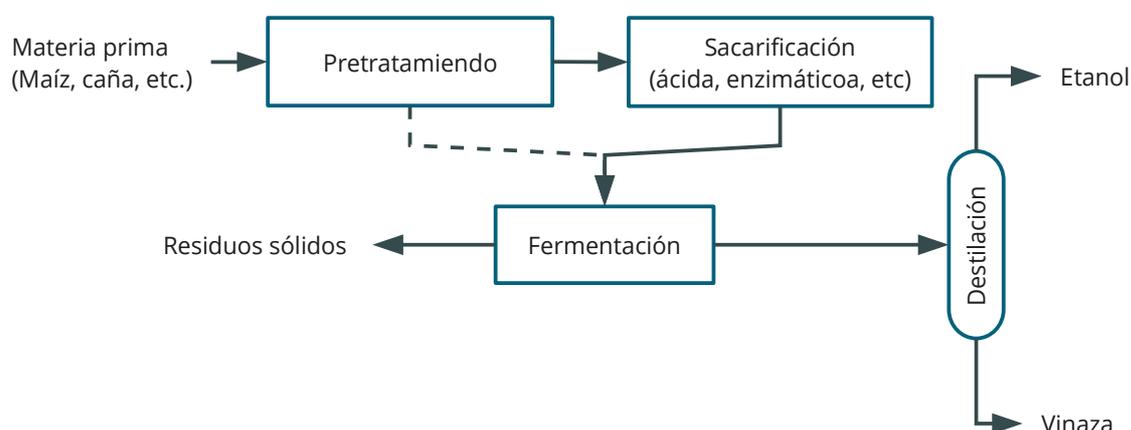


**Figura 1.3:** Esquema simplificado de producción de biodiesel de metanol. (a) Proceso catalítico. (b) Proceso supercrítico.[5]

### 1.1.2. Bioetanol

El bioetanol es producido en general por fermentación de materia orgánica como materia prima. Ésta a su vez puede clasificarse de tres maneras: azúcares, almidones y lignocelulosa[12]. La primera representa el grupo de caña de azúcar, remolacha azucarera y frutas,

cuya conversión por fermentación es directa. En el caso del bioetanol obtenido a partir de almidón, primero debe ser hidrolizado en azúcares fermentables, frecuentemente por enzimas. Por otro lado, la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos depende fuertemente de la conversión lograda de los complejos de celulosa y hemicelulosa en azúcares simples. Este proceso requiere en general la separación de la lignina de su complejo con celulosa y hemicelulosa; hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa para liberar azúcares simples; y posterior fermentación de la mezcla de hexosas y pentosas para producir etanol [13]. Los mecanismos de hidrólisis tradicional son ácida (generalmente con ácidos minerales) y enzimática. La primera tiene la desventaja de destruir muchos de los azúcares presentes en el proceso. En el caso de la hidrólisis enzimática, la presencia de glucosa y cadenas cortas de celulosa inhiben la acción de la celulasa. Para evitar este inconveniente algunos autores han planteado llevar a cabo la hidrólisis y fermentación llevadas a cabo en simultáneo, de manera que los azúcares se consuman antes de inhibir la hidrólisis [12]. Una alternativa en desarrollo es la conversión de biomasa en agua supercrítica o cuasi-crítica resulta atractiva dado que no requiere catalizador ni pretratamiento de la biomasa [14]. En estas condiciones, el agua se comporta como un fuerte agente oxidante, ya que se encuentra parcialmente disociada.



**Figura 1.4:** Esquema simplificado de producción de bioetanol [12][15]. La línea sólida representa el proceso convencional, mientras la línea rayada implica un tratamiento de hidrólisis y fermentación simultáneo.

La figura 1.4 muestra un esquema simplificado de obtención de etanol. La línea punteada muestra una ruta alternativa donde la hidrólisis y posterior fermentación son llevadas a cabo en simultáneo [12]. Dentro de los productos de la hidrólisis, derivados como furfural, metilgloxal de la hemicelulosa, y fenol, vanilina de la lignina inhiben la fermentación, con lo

cual deben ser removidos de la solución previamente[16][17]. Por otra parte, el proceso de fermentación puede producir además de etanol y CO<sub>2</sub>, alcoholes superiores como propanol, 1-butanol (también conocido como *fusel oil*), aldehídos, ácidos orgánicos, ésteres, etc[18].

## 1.2. Biocombustibles de segunda generación

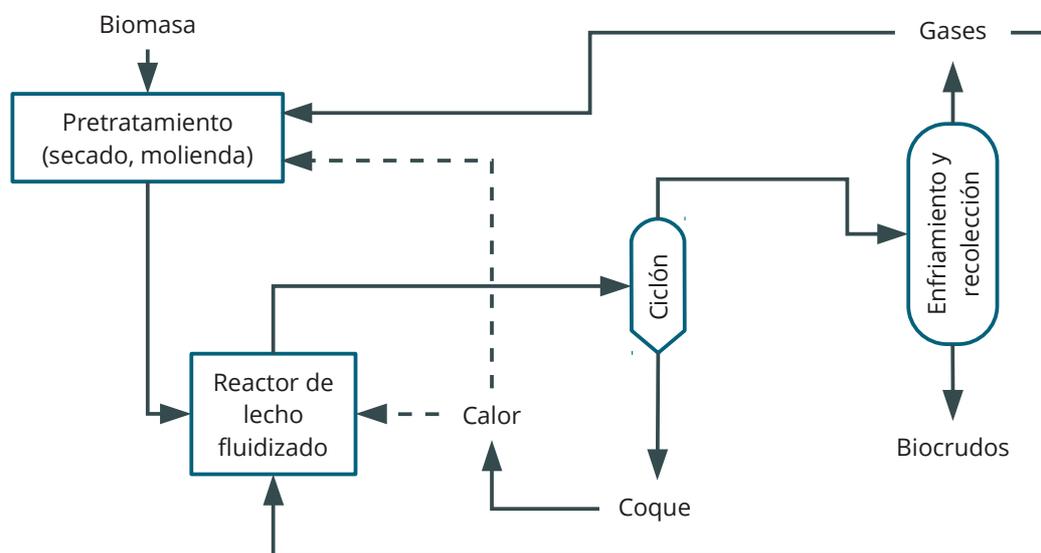
### 1.2.1. Biohidrógeno

La mayoría del hidrógeno producido actualmente procede de hidrocarburos y electrólisis. La biomasa puede producir biohidrógeno mediante conversión termoquímica. La gasificación de biomasa se realiza mediante oxidación parcial a alta temperatura, entre 600 y 1000 °C, para producir gases tales como H<sub>2</sub>, CO, además de otros compuestos como metano y CO<sub>2</sub> y residuos[19]. La mezcla de gases generada son vectores de energía intermedios que pueden ser quemados directamente o utilizados para generar combustibles destinados a transporte mediante tratamiento térmico o híbrido térmico-biológico para producir metanol, etanol o hidrocarburos superiores mediante la reacción de Fischer-Tropsch[20]. El biohidrógeno puede ser obtenido también por biofotólisis (a través de algas y cianobacterias) y algunos tipos específicos de fermentación. Aunque los métodos biológicos se consideran más amigables para el medio ambiente, no existe aún una tecnología lo suficientemente desarrollada como para ser económicamente factible.

### 1.2.2. Biocrudos

Otra alternativa de tratamiento térmico es la pirólisis de biomasa para obtener biocrudos, a temperaturas de alrededor 450–550 °C. Estos biocrudos están constituidos en general por una gran variedad de compuestos cuya composición depende de la materia prima utilizada. Por ejemplo, a partir de materia prima vegetal como aserrín o cáscara de trigo, se obtienen ácidos orgánicos, ésteres, aldehídos, cetonas lineales y cíclicas, furanos, alcoholes y azúcares, fenoles, hidrocarburos, éteres. Si la pirólisis incluye materia orgánica de origen animal desperdicios de la industria alimenticia aparecen al mismo tiempo compuestos nitrogenados como por ejemplo metil- y etilamina procedentes del contenido proteico[21]. Los biocrudos son transportables y almacenables con más facilidad que la biomasa sólida, al tiempo que pueden ser convertidos en compuestos de valor agregado y combustibles. La conversión de éstos biocrudos en combustibles requieren en primera instancia la remoción del oxígeno presente. Sin embargo, hay varios cuellos de botella asociados a su utilización debido a su naturaleza, térmicamente inestable y propiedades corrosivas. Hidrogenación, craqueo catalítico,

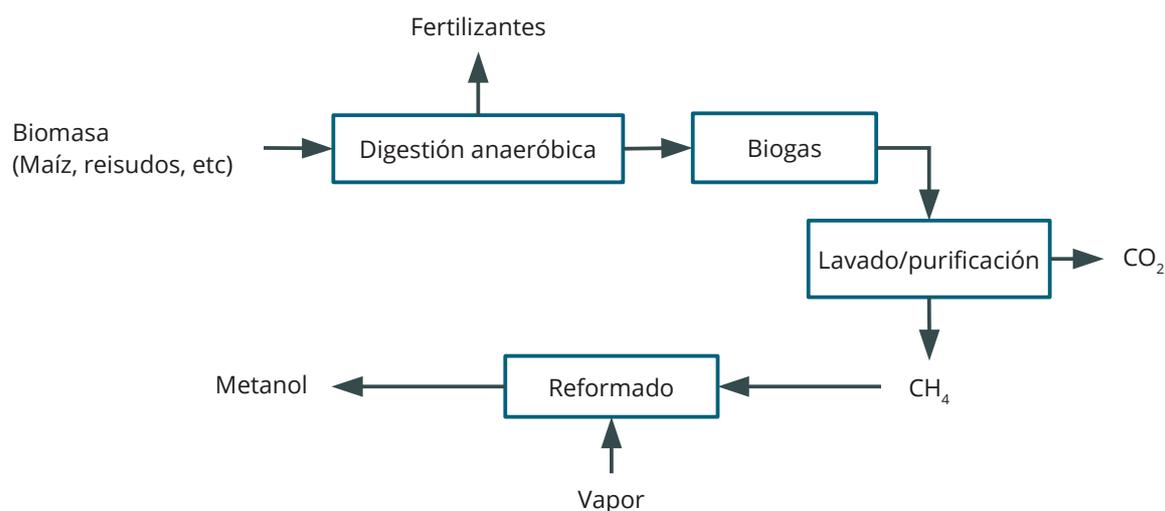
emulsificación, reformado con vapor son algunas técnicas relevantes para incrementar la calidad de los biocrudos[3][22].



**Figura 1.5:** Esquema del proceso de pirólisis rápida sobre lecho fluidizado para obtener biocrudos[14].

### 1.2.3. Biogas y combustibles Fischer-Tropsch

El biogas, con metano como principal constituyente, es producido mediante digestión anaeróbica a partir de variadas materias primas que involucran desechos urbanos, agrícolas, animales, alimenticios, etc. La conversión es llevada a cabo por una serie de microorganismos capaces de metabolizar los complejos biopolímeros lignocelulósicos y proteicos para producir metano, hidrógeno y ácidos orgánicos. Si bien la producción está limitada por la cantidad y calidad de materia prima disponible, ha experimentado un desarrollo en los últimos años[3]. Actualmente, parte de la investigación sobre biogas está volcada a la generación de combustibles líquidos en una segunda etapa, debido a los altos costos asociados a la purificación y recolección de metano. Por ejemplo, la producción de metanol como combustible líquido mostrada en la figura 1.6 tiene varias ventajas como bajo contenido de azufre, de fácil almacenamiento y transporte[14]. Los productos obtenidos por la reacción de Fischer-Tropsch incluyen hidrocarburos livianos, (propano, butano), gasolinas, diesels y ceras. Algunas fuentes de biomasa contienen compuestos que pueden producir contaminantes como amoníaco,  $H_2S$ ,  $HCl$ . La distribución de productos depende del catalizador y variables de proceso[3].



**Figura 1.6:** Esquema simplificado de producción de biometano por digestión anaeróbica y/o biometanol por posterior reformado[14].

## 2. Objetivos

Varios autores coinciden en que el éxito de las biorrefinerías estará basado no sólo en producir combustibles, sino en productos químicos naturales de valor agregado[3][14][23]. Como puede apreciarse, dentro de las cadenas y carbonadas y anillos alifáticos y aromáticos abundan sustituyentes polares, todo tipo de grupos oxigenados, algunos nitrogenados y en menor medida otros átomos polares como azufre. Los tratamientos térmicos como pirólisis o hidrólisis térmica de biomasa para producir biocrudos brindan un abanico enorme de compuestos oxigenados de interés químico por sobre los combustibles. La lignina es además la fuente más rica en compuestos aromáticos de la naturaleza, por lo que debe ser tomada en cuenta su explotación para obtener diferentes derivados aromáticos de interés. Por su parte, el tratamiento de material proteínico puede dar lugar a aminoácidos de diversos usos como alimenticios o no alimenticios como pesticidas naturales, alcanolaminas y diaminas[14]. Pero además, toda esta gran familia de compuestos no se encuentra realmente limitada a reemplazar a los provenientes de la petroquímica, sino que existe la posibilidad de la síntesis de nuevos productos químicos de interés, aún desconocidos.

Los compuestos citados poseen tres características particulares: 1) moléculas complejas, con distintos grupos funcionales dentro de un mismo compuesto; 2) distintos tamaños entre solventes y solutos, desde mezclas parcial y totalmente asimétricas; 3) mezclas de compuestos que incluyen átomos polares, que inducen la aparición de enlaces tipo puente-H con su marcada influencia dentro del equilibrio de fases. Por su parte, los distintos procesos de trata-

miento de biomasa abarcan condiciones operativas que van desde ambientales hasta el agua supercrítica (647 K, 22 MPa) en el caso del hidrotreatmento térmico[21] o extremas como la de gasificación de biomasa. Además, las biorrefinerías involucran mezclas parcialmente insolubles, introduciendo sistemas en equilibrio líquido-líquido a los procesos de producción. En este contexto, el desarrollo de procesos sustentables y energéticamente eficientes requiere de modelos para la selección y optimización de cada unidad operativa. El grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI ha desarrollado en los últimos años un modelo termodinámico que cumple con estos requisitos: la Ecuación de Estado a Contribución Grupal con Asociación (GCA-EOS, en sus siglas en inglés)[24]. Distintos autores han mostrado que la GCA-EOS es capaz para representar equilibrio de fases de biocombustibles[25][26][27] y diversos compuestos naturales[28][29][30].

En este sentido, el objetivo general de esta tesis es desarrollar herramientas de simulación de procesos concernientes a biorrefinerías. Específicamente, en este trabajo se pretende extender el paquete termodinámico GCA-EOS al contexto citado y el desarrollo de módulos de simulación de procesos. No obstante, esta tesis refleja parte de un proyecto del desarrollo de un modelo termodinámico robusto capaz de predecir ELV y ELL para diseño y simulación de biorrefinerías.

Las tareas llevadas a cabo incluyen el mejoramiento del paquete de cálculo termodinámico GCA-EOS, la búsqueda de información experimental del equilibrio de fases de compuestos organoxigenados y nitrogenados característicos, la extensión de la matriz de parámetros actual de GCA-EOS. En cuanto a simulación de procesos, se desarrolló un algoritmo de simulación de columnas de destilación que involucren dos fases líquidas en equilibrio.



# Capítulo 2. Modelado termodinámico de mezclas con la GCA-EoS

## 1. Introducción

En este capítulo se introducirá brevemente la condición de equilibrio termodinámico y ecuaciones básicas. Se mostrará un repaso general del concepto que siguen las ecuaciones de estado derivadas de la teoría de van der Waals[31]. Por último, se introducirá la ecuación de estado a contribución grupal, GCA-EOS[24], para la representación del equilibrio de fases en mezclas de compuestos altamente polares. Este modelo termodinámico ha sido empleado anteriormente por algunos autores[7][25][26] para representar el equilibrio de fases en biorrefinerías y mezclas afines. Los parámetros utilizados en estos trabajos mejoran significativamente las predicciones de sistemas alcohol + agua + hidrocarburo livianos respecto del modelo original de Skjold-Jørgensen[32]. Por esta razón se está llevando a cabo una reparametrización de la GCA-EOS a fin de lograr un modelo termodinámico robusto para el modelado del equilibrio de fases en biorrefinerías y procesos químicos de derivados lignocelulósicos[33].

En este contexto, durante la presente tesis se parametrizó el equilibrio de fases de diversos sistemas relacionados como mezclas de hidrocarburos aromáticos con alcoholes y agua, con fenoles y aminas. Dada la relativa complejidad de este modelo termodinámico frente a ecuaciones de estado clásicas, se desarrollaron criterios para modelar el equilibrio de fases de estas mezclas, que en ocasiones requirieron también la definición de nuevos grupos para la tabla de parámetros. Estos criterios son el resultado de consideraciones teóricas sobre el modelo y conocimientos empíricos obtenidos.

## 2. El equilibrio de fases

Como consecuencia de la Segunda Ley de la Termodinámica, un sistema aislado alcanzará el equilibrio cuando incremente su entropía hasta un máximo. Supóngase un sistema aislado en el cual no se lleva a cabo reacción química alguna, constituido por  $NF$  fases y que las mismas pueden intercambiar materia, energía y trabajo entre ellas. En este punto de máxima entropía se cumple que

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(NF)} \quad (2.1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(NF)} \quad (2.2)$$

$$\mu_i^{(1)}(T, P, \mathbf{x}^{(1)}) = \mu_i^{(2)}(T, P, \mathbf{x}^{(2)}) = \dots = \mu_i^{(NF)}(T, P, \mathbf{x}^{(NF)}) \quad \forall i \in (1, NC) \quad (2.3)$$

donde  $T$  es la temperatura del sistema,  $P$  es la presión,  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$  en la mezcla de  $NC$  componentes, y

$$\mathbf{x}^{(j)} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{NC} \end{bmatrix}^{(j)}$$

es el vector de fracciones molares de la fase  $j \in (1, NF)$ . Estos potenciales químicos suelen representarse mediante una propiedad auxiliar conocida como *fugacidad*. La misma se define como:

$$\frac{\bar{G}_i}{RT} = \frac{\mu_i}{RT} = \ln \hat{f}_i \quad (2.4)$$

donde  $\bar{G}_i$  es la energía libre de Gibbs molar parcial del componente  $i$  y  $\hat{f}_i$  es la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla. De las ecuaciones 2.3 y 2.4 se entiende que cuando el sistema planteado se encuentra en equilibrio, se cumple también que

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(NF)} \quad \forall i \in (1, NC) \quad (2.5)$$

Es decir que para un sistema en equilibrio, la fugacidad del componente  $i$  es igual en las  $NF$  fases del sistema. Fuera del equilibrio, si un componente tiene una fugacidad en una fase cualquiera  $\alpha$  mayor que en otra fase  $\beta$ , es decir

$$\hat{f}_i^\alpha > \hat{f}_i^\beta$$

este componente tendrá una tendencia a *fugarse* de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$ . De ahí el nombre que recibe esta propiedad. En dicho sistema habrá entonces una transferencia de materia neta de la fase  $\alpha$  a la  $\beta$ , hasta alcanzar el equilibrio.

Para poder efectuar cálculos de equilibrio, es necesario entonces definir la funcionalidad matemática de la fugacidad del compuesto  $i$  dadas las condiciones del sistema. Son dos los enfoques más difundidos que permiten estimar la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla: el  $\gamma - \phi$  y el  $\phi - \phi$ . Ambos tienen sus ventajas y desventajas que los hacen atractivos en determinados casos, y deben su nombre a la forma en que se calcula la fugacidad en cada fase líquida.

Históricamente, la primera metodología ha primado sobre la segunda en el modelado sistemas con compuestos polares y con presencia de interacciones tipo puente-H. Esto se debe a la relativa simplicidad y flexibilidad de los modelos de energía de Gibbs de exceso como NRTL[34], UNIQUAC[35], o la versatilidad de UNIFAC[36] frente a ecuaciones tradicionales como Soave-Redlich-Kwong[37] (SRK) o Peng-Robinson[38] (PR). Sin embargo, el desarrollo de nuevas reglas de mezclado[39][40][41][42] sumado a la aparición de los modelos de la familia SAFT[43][44], han propiciado el auge de las ecuaciones de estado para el modelado de equilibrio de fases en procesos químicos.

Las ecuaciones de estado tienen la ventaja de brindar, además del equilibrio, propiedades útiles como el volumen de las fases, propiedades calóricas como entalpías o calores específicos. Además dados los avances en materia de capacidades de procesamiento computacional y en algoritmos de cálculo hacen cada vez menor la brecha en cuanto a tiempo de cómputo se refiere al comparar ambos enfoques. Por otra parte, cuando se requiere evaluar propiedades termodinámicas o el equilibrio entre fases en la región crítica de las mezclas bajo estudio, no es posible utilizar modelos  $G^E$ . Por estas razones, el enfoque elegido para el modelado termodinámico en la presente tesis es el basado en ecuaciones de estado.

### 3. Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una expresión matemática que relaciona variables termodinámicas para describir el estado de agregación de la materia. Las variables termodinámicas pueden ser tanto  $T$ ,  $P$ , el volumen del sistema,  $V$ , como la energía interna del mismo,  $U$ , o su entropía,  $S$ . La ecuación del gas ideal es la más simple de todas, fue obtenida empíricamente durante el siglo XVIII gracias a los trabajos de Boyle[45][46] y de Mariott, J. Charles y J.L.

Gay-Lussac[47] y A. Avogadro[48] y luego derivada teóricamente a través de la Teoría Cinética de los Gases de J.C. Maxwell[49] y L.E. Boltzmann a principios del siglo XX. Hasta este momento, los estados de la materia eran considerados discontinuos entre sí.

Esto cambió cuando J.D. van der Waals publicó su famosa tesis, *Sobre la Continuidad de los Estados Líquido y Gaseoso*[31], la cual le valió el premio Nobel de física en el año 1910. Van der Waals demostró que es posible representar los estados líquido y gaseoso de una sustancia con una ecuación sencilla, que lleva su nombre:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.6)$$

donde  $P$  es la presión del sistema,  $T$  la temperatura,  $v$  el volumen molar,  $b$  es el covolumen (volumen del sistema a presión infinita) y  $a$  es el parámetro atractivo, relacionado con las fuerzas intermoleculares (London, dipolo-dipolo, etc.).

Otro punto remarcable de esta ecuación es que conserva sentido físico a pesar de las simplificaciones hechas en su derivación. Así, la ecuación 2.6 puede separarse en 2 partes o contribuciones: repulsiva y atractiva:

$$P = P_{\text{rep}} + P_{\text{at}} \quad (2.7)$$

1. La primera,  $P_{\text{rep}}$ , relacionada con el volumen finito de las moléculas, la cual aumenta al incrementar el parámetro  $b$  que está directamente relacionado con el tamaño molecular. Ésta toma en cuenta la presión ejercida sobre el volumen, debida a la interacción con los bordes del sistema, más las colisiones de las partículas entre sí.
2. La segunda,  $P_{\text{at}}$ , reduce la presión debido a la atracción entre las moléculas. Aunque no resulta evidente, este término es influido por el tamaño molecular además de la energía característica que tenga el compuesto.

Distintas ecuaciones de estado disponibles en la literatura varían en general en cómo expresan las contribuciones de *volumen libre* y *atractiva* en función del volumen y la temperatura. Las ecuaciones de estado cúbicas clásicas como PR o SRK como la de van der Waals son simplemente modificaciones empíricas que mejoran la calidad de la predicción de presión de vapor y densidades respecto de la ecuación original. Empero, mantienen la misma forma de suma de contribuciones *repulsiva* + *atractiva* y logran un desempeño similar a la hora de representar el equilibrio de fases. Otras ecuaciones de estado más modernas han sido deriva-

das a partir de modelos teóricos como la SAFT-VR[50] o PC-SAFT[51], o semiteóricos como la s-PHCT[52]. No obstante todas ellas están basadas en la teoría generalizada de van der Waals y pueden entenderse de la misma manera a pesar de su complejidad.

#### 4. Extensión a mezclas

Las ecuaciones de estado mostradas para un compuesto puro son extendidas a mezclas multicomponente haciendo la suposición de que la misma sigue siendo válida para la mezcla, pero con parámetros que son función de su composición. La forma funcional se evalúa gracias a la expresión del segundo coeficiente virial que predicen la mayoría de las ecuaciones de estado:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (2.8)$$

Con bases en la mecánica estadística[53] se demuestra que el segundo coeficiente del virial depende de la composición, con la siguiente funcionalidad:

$$B_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{j=1}^{NC} x_j B_{ij} \quad (2.9)$$

donde  $B_{ij}$  es el coeficiente virial cruzado entre los componentes  $i$  y  $j$ , y  $B_m$  es el correspondiente a la mezcla de composición  $\mathbf{x}$ . La ecuación 2.9 promedia todas los pares de interacciones presentes en la mezcla, ponderada por las fracciones molares. A partir de las ecuaciones 2.8 y 2.9 se obtiene fácilmente que los parámetros de la ecuación de estado para la mezcla son:

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{j=1}^{NC} x_j a_{ij} \quad (2.10)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{j=1}^{NC} x_j b_{ij} \quad (2.11)$$

donde  $a_m$  y  $b_m$  son los parámetros de la mezcla, y  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  es la energía de interacción y covolumen entre especies  $i$  y  $j$ , respectivamente. El significado físico de las ecuaciones 2.10 y 2.11 es el mismo que el de la 2.9. La derivación de esta ecuación supone que cada molécula percibe una interacción uniforme de su entorno, donde el resto de las moléculas están distribuidas de manera aleatoria en el seno del fluido. Por esta razón, las mezclas multicomponente predichas por modelos termodinámicos basados en las ecuaciones 2.10 y 2.11 son lla-

madras *soluciones regulares*. Para una misma especie ( $i = j$ ), se corresponde con el parámetro de compuesto puro. Para especies distintas ( $i \neq j$ ) se suele utilizar la regla de combinación:

$$a_{ij} = (1 - K_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (2.12)$$

$$b_{ij} = (1 - L_{ij}) \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad (2.13)$$

donde  $K_{ij}$  y  $L_{ij}$  son llamados parámetros de interacción binaria. Cuando se trabaja con un modelo de enfoque *molecular*, si estos parámetros son nulos suele hablarse de predicción. En general, el parámetro más utilizado es la corrección del término energético  $K_{ij}$ , mientras que  $L_{ij}$  es requerido solamente en casos de mezclas altamente asimétricas como  $\text{CO}_2$  + alcanos de alto peso molecular o aceites.

## 5. La energía libre de Helmholtz

Hay tres formas comunes de presentar una ecuación de estado: explícita en presión (ec. 2.6), en el factor de compresibilidad o cuantificando la energía de Helmholtz,  $A$ , del sistema. Destacándose de esta última dos cuestiones interesantes:

- Sus variables canónicas son  $T$  y  $V$  al igual que en las ecuaciones de estado explícitas en  $P$ .
- Es una función generadora: las demás propiedades termodinámicas predichas por una ecuación de estado son fácilmente derivadas a partir de  $A$ .

Para familiarizar al lector con esta función, se muestra la misma para la ecuación de van der Waals. Partiendo de la relación de Maxwell

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n} \quad (2.14)$$

y de la definición de la propiedad residual,

$$A^R = A - A^{\text{gi}} \quad (2.15)$$

se llega a que para la ecuación de van der Waals es

$$\frac{A^R}{n R T} = - \ln \left( 1 - \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v R T} \quad (2.16)$$

En la ec. 2.16 pueden distinguirse las dos contribuciones clásicas a la energía del sistema, la repulsiva o de volumen libre ( $v_l$ ) y la atractiva ( $at$ ):

$$\frac{A^{v_l}}{n R T} = -\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) \quad (2.17)$$

$$\frac{A^{at}}{n R T} = \frac{-a}{v R T} \quad (2.18)$$

Es decir, que es posible también escribir la  $A$  como suma de contribuciones

$$A^R = A^{v_l} + A^{at} \quad (2.19)$$

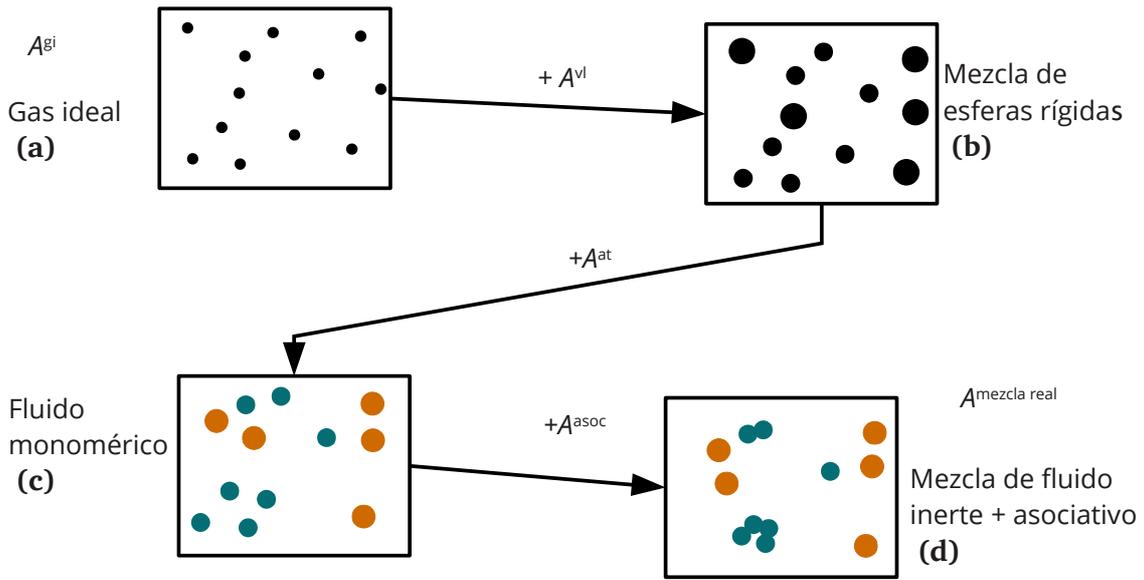
Si bien esta ecuación parece trivial es interesante remarcarla, dado que para un sistema cerrado a  $T$ ,  $V$  y  $n$  fijos, el cambio en  $A$  es igual al trabajo reversible realizado por el sistema. De esta forma, cada contribución a la energía residual puede entenderse como un trabajo realizado sobre un gas ideal.

## 6. La Ecuación de Estado con Asociación a Contribución grupal: GCA-EOS

La GCA-EOS es modelo de energía libre de Helmholtz residual desarrollado por Gros y col. [24] a partir de las teorías asociativas de la SAFT de Chapman[43] más la ecuación de estado a contribución grupal propuesta por Skjold-Jørgensen[32]. En este modelo, la  $A^R$  está compuesta por tres contribuciones: *volumen libre*, *atractiva* y *asociativa*:

$$A^R = A^{v_l} + A^{at} + A^{asoc} \quad (2.20)$$

La figura 2.1 esquematiza el significado físico de cada contribución. El término de volumen libre es el cambio en la energía de Helmholtz equivalente al trabajo hipotético de convertir las moléculas de un gas ideal en *esferas rígidas* que ocupan un tamaño definido en el espacio. El término atractivo equivale al trabajo hipotético de brindarles a estas esferas un *potencial atractivo* que las hace interaccionar entre sí a distancia. Naturalmente, en este punto ya se poseen las características principales de las ecuaciones de estado clásicas, tomando en cuenta la continuidad de los estados líquido y gaseoso. Por último, el término asociativo es el trabajo hipotético de convertir estas esferas interaccionantes inertes en moléculas con *capacidad de asociarse*. Este último término sólo está presente en mezclas con componentes que sean capaces de formar enlaces puente-H.



**Figura 2.1:** **a)** Gas ideal: Mezcla de puntos que no interaccionan entre sí, sólo con el recipiente. **b)** Mezcla de esferas rígidas: Pueden colisionar entre sí evidenciando un volumen finito. **c)** Fluido *monomérico*: es capaz de coexistir en estados líquido y gaseoso. **d)** Mezcla de fluido inerte + asociativo: las moléculas con sitios activos pueden asociarse mediante enlaces puente-H.

En el marco de la GCA-EOS, el término de volumen libre está basado en la extensión de Boublík[54] y Mansoori y col.[55] para mezclas de esferas rígidas de Carnahan y Starling[56]:

$$\frac{A^{vl}}{RT} = 3 \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_3} (Y - 1) + \frac{\lambda_2^3}{\lambda_3^2} (Y^2 - Y - \ln Y) + n \ln Y \quad (2.21)$$

donde  $Y$  y  $\lambda_i$  son variables auxiliares definidas como

$$Y = \left( 1 - \frac{\pi \lambda_3}{6V} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{NC} n_i d_i^k \quad (2.23)$$

donde  $d_i$  es el diámetro de esfera rígida del componente  $i$ . La siguiente expresión es asumida para la variación de  $d_i$  con la temperatura

$$d_i = 1.065655 d_{ci} \left[ 1 - 0.12 \exp \left( \frac{-2 T_{ci}}{3 T} \right) \right] \quad (2.24)$$

donde  $d_{ci}$  es el diámetro del componente  $i$  evaluado a su temperatura crítica,  $T_{ci}$ . Si bien la GCA-EOS es un modelo a contribución grupal, el  $d_{ci}$  es un parámetro propio de cada compuesto. Esto se debe a que el término de volumen libre es el único que mantiene su forma *molecular*, caracterizando compuestos y no grupos. Skjold-Jørgensen no detalla las razones

dadas para mantener el término de volumen libre en su forma molecular. Es posible que dificultades a la hora de correlacionar y predecir la presión de vapor de distintas familias de compuestos le hayan motivado esta decisión dado que, según argumenta, un cambio en el  $d_c$  de tan sólo un 1% produce errores del 17% en la presión de vapor[57].

El término atractivo de la GCA-EOS es el término de van der Waals (ec. 2.18) utilizando una regla de mezclado dependiente de la densidad para mezclas. Esta regla de mezclado está basada en una versión a contribución grupal la forma funcional de NRTL:

$$\frac{A^{\text{at}}}{R T} = -\frac{z}{2} \frac{\tilde{q}^2 g_m}{T V} \quad (2.25)$$

En esta ecuación,  $z$  es el número de coordinación, fijado en 10;  $\tilde{q}$  es el número total de moles de segmentos de superficie y  $g_m$  es la energía por unidad de segmento de superficie, calculados como

$$\tilde{q} = \sum_{i=1}^{NC} n_i \sum_{j=1}^{NG} \nu_{ji} q_j \quad (2.26)$$

$$g_m = \sum_{j=1}^{NG} \theta_j \sum_{k=1}^{NG} \frac{\tau_{kj} \theta_k g_{kj}}{\sum_{l=1}^{NG} \tau_{lj} \theta_l} \quad (2.27)$$

donde  $NG$  representa el número de grupos presentes,  $\nu_{ji}$  es el número de grupos  $j$  en el compuesto  $i$ ; y  $q_j$  es el número de segmentos de superficie del grupo  $j$ . Los grupos de la tabla de parámetros de la GCA-EOS fueron definidos de manera equivalente a las tablas del modelo UNIFAC[58], mientras que las áreas de los grupos se definen siguiendo la teoría de Bondi[59]. La variable  $\theta_j$  representa la fracción de superficie del compuesto  $j$ :

$$\theta_j = \frac{q_j \sum_{i=1}^{NG} n_i \nu_{ji}}{\tilde{q}} \quad (2.28)$$

mientras  $\tau_{kj}$  un factor de peso que toma en cuenta la desviación de la regla de mezclado de soluciones regulares descritas en la sección 4:

$$\tau_{kj} = \exp \left( a_{kj} \frac{\tilde{q} \Delta g_{kj}}{R T V} \right) \quad (2.29)$$

Este parámetro cuantifica la asimetría entre las interacciones como:

$$\Delta g_{kj} = g_{kj} - g_{jj} \quad (2.30)$$

En los casos en que la asimetría es nula ( $\Delta g_{kj} \approx 0$ ), condiciones extremas ( $T$  o  $V \rightarrow \infty$ ) o que por definición, la mezcla se comporta como una solución regular ( $\alpha_{ij} = 0$ ) y se recupera la regla de mezclado representada por la ecuación 2.10:

$$g_m = \sum_{j=1}^{NG} \theta_j \sum_{k=1}^{NG} \theta_k g_{kj} \quad (2.31)$$

ponderada por las fracciones de superficie en lugar de fracciones molares. De estas definiciones puede entenderse que dentro del marco teórico de la GCA-EOS, el parámetro energético de van der Waals es:

$$a_m = \frac{z}{2} \left( \frac{\tilde{q}}{n} \right)^2 g_m \quad (2.32)$$

La energía de interacción entre los grupos  $i$  y  $j$  se define de manera análoga a la expresión 2.12: mediante una media geométrica de las energías de cada grupo

$$g_{kj} = k_{kj} \sqrt{g_{kk} g_{jj}} \quad (k_{kj} = k_{jk}) \quad (2.33)$$

donde el parámetro  $k_{kj}$  corrige desviaciones de la regla de combinación. Tanto el término energético de grupo puro como el parámetro de interacción binaria tienen una dependencia con la temperatura de la forma:

$$g_{ii} = g_i^* \left[ 1 + g_i' \left( \frac{T}{T_i^*} - 1 \right) + g_i'' \ln \left( \frac{T}{T_i^*} \right) \right] \quad (2.34)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* \left[ 1 + k_{ij}' \ln \left( \frac{2T}{T_i^* + T_j^*} \right) \right] \quad (2.35)$$

en las cuales  $g_{ii}^*$  es la energía atractiva del grupo y  $k_{ij}^*$  es el parámetro de interacción a las temperaturas de referencias  $T_i^*$  y  $T_{ij}^* = (T_i^* + T_j^*)/2$ , respectivamente.

El término asociativo de la GCA-EOS fue desarrollado a partir de una formulación a contribución grupal, de la forma funcional que toma la SAFT-EOS[44] de la Teoría de Perturbación Termodinámica de Wertheim[60]:

$$\frac{A^{\text{asoc}}}{RT} = \sum_{j=1}^{NGA} m_j \left( \sum_{k=1}^{M_i} \ln X_{ki} + \frac{X_{ki}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.36)$$

En esta ecuación  $NGA$  es el número de grupos asociativos presentes en la mezcla,  $m_i$  el número de moles de grupo asociativo  $i$ ,  $X_{ki}$  la fracción de grupo  $i$  no asociado a través del sitio  $k$ ; y  $M_i$  es el número de sitios del grupo  $i$ . El número total de moles de grupo asociativo es obtenido a partir del número de grupos asociativos  $j$  en el compuesto  $i$ ,  $\mu_{ji}$ :

$$m_j = \sum_{i=1}^{NC} n_i \mu_{ji} \quad (2.37)$$

La fracción de sitios  $k$  no asociados del grupo  $i$  se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$X_{ki} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{l=1}^{M_j} \frac{m_j X_{lj} \Delta_{ki,lj}}{V}} \quad \begin{array}{l} i=1, NGA \\ k=1, M_i \end{array} \quad (2.38)$$

La propiedad clave que define la intensidad de la contribución asociativa es la fuerza de asociación entre el sitio  $k$  del grupo  $i$  y el sitio  $l$  del grupo  $j$ ,  $\Delta_{ki,lj}$ :

$$\Delta_{ki,lj} = \kappa_{ki,lj} \left[ \exp \left( \frac{\epsilon_{ki,lj}}{RT} \right) - 1 \right] \quad (2.39)$$

Esta fuerza de asociación depende directamente de la energía,  $\epsilon_{ki,lj}$ , y volumen de asociación,  $\kappa_{ki,lj}$ . La energía de asociación cuantifica la profundidad del pozo de potencial cuadrado como una idealización del potencial real. Mientras que el volumen de asociación toma en cuenta la probabilidad de que un par de sitios activos se encuentren en el espacio en una dirección favorable de asociarse. La definición formal es[43]

$$\kappa_{AB} = 4 \pi \int_0^{r_{AB}} f(r) r^2 dr \quad (2.40)$$

donde  $r$  es la distancia en coordenadas esféricas,  $f(r)$  es la función de distribución radial y  $r_{AB}$  es el radio de contacto entre 2 sitios. En la GCA-EOS, esta función de distribución radial está simplificada al valor del gas ideal, por lo que la integral 2.40 es fácilmente evaluada para obtenerse el volumen de asociación:

$$\kappa_{ki,lj} = \frac{4}{3} \pi r_{ki,lj}^3$$

Esta es la principal diferencia que tiene la GCA-EOS respecto del resto de las ecuaciones de estado de la familia SAFT: la fuerza de asociación es independiente del volumen de la mezcla.

Las propiedades termodinámicas son obtenidas luego aplicando las relaciones de Maxwell a la energía libre de Helmholtz representada por la ecuación 2.20. En el caso de la contribución asociativa, la presión y el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  son fácilmente obtenibles a partir de la ecuación 2.36, derivando respecto de  $V$  y/o  $n_i$  respectivamente. Sin embargo, si se sigue este camino se requiere además calcular las derivadas de la fracción no asociada respecto de  $V$  y  $n_i$ , las cuales requieren también un proceso iterativo para ser evaluadas. Michelsen y Hendricks[61] demostraron que la contribución asociativa a la energía libre tiene ciertas cualidades matemáticas destacables. Los autores propusieron una formulación alternativa de la contribución asociativa presente en toda la familia SAFT. En ésta, la energía libre de Helmholtz asociativa en el equilibrio, es igual a una función en particular,  $Q$ , cuando se encuentra en un máximo, es decir:

$$\left( \frac{A^{\text{asoc}}}{RT} \right)_{\text{eq}} = Q^{\text{máx}} \quad \Rightarrow \quad \nabla Q = 0 \quad (2.41)$$

Donde el gradiente de  $Q$  es calculado respecto a las fracciones de cada sitio no asociado:

$$(\nabla Q)_j = \frac{\partial Q}{\partial X_{ki}} \quad \begin{array}{l} i=1, NGA \\ k=1, M_i \\ j=1, \sum_{i=1}^{NGA} M_i \end{array}$$

A partir de la función que presentan Michelsen y Hendricks[61] es posible obtener una expresión análoga de acuerdo al enfoque seguido en la GCA-EOS, desarrollada por Andreatta y col.[62]:

$$Q = \sum_{i=1}^{NGA} m_i \sum_{k=1}^{M_i} (\ln X_{ki} + X_{ki} - 1) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NGA} \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{k=1}^{M_i} \sum_{l=1}^{M_j} m_i X_{ki} m_j X_{lj} \frac{\Delta_{ki, lj}}{V} \quad (2.42)$$

Gracias a este desarrollo, Andreatta y col. muestran que la contribución a la presión y coeficiente de fugacidad asociativa puede obtenerse como

$$P^{\text{asoc}} = -\frac{RT}{2V} \sum_{j=1}^{NGA} m_j \sum_{k=1}^{M_k} (1 - X_{kj}) \quad (2.43)$$

$$\ln \hat{\Phi}_i^{\text{asoc}} = \sum_{j=1}^{NGA} \mu_{ji} \sum_{k=1}^{M_k} \ln X_{kj} \quad (2.44)$$

De esta manera se evita la necesidad de contar con las derivadas de la fracción no asociada para calcular la presión y el coeficiente de fugacidad. Dado que estas dos variables son evaluadas intensivamente dentro de cada algoritmo de cálculo del equilibrio de fases, esta formulación significó un avance importante en la mejora de tiempos de cómputo de modelos de asociación.

## 7. Cálculo de la fracción no-asociada

La ecuación 2.38 define la variable fracción no asociada, común a todos los modelos tipo SAFT. Ésta sugiere un cálculo por sustitución directa, ya que se tiene a  $X_{ki}$ , como una función de sí misma y de las demás  $X_j$ . El cálculo de la fracción no asociada que utilizaba el paquete GCA implementado por Andreatta y col.[62], basado en esta premisa, adaptando la formulación de Tan y col.[63] a las ecuaciones de la GCA-EOS. Esta forma de resolver del sistema de ecuaciones es robusta: siempre converge a la solución, y permitió la simulación de sistemas con cualquier cantidad de sitios asociativos en la mezcla.

Sin embargo, esta metodología tiene un punto débil desde el punto de vista de la simulación de procesos: su velocidad de convergencia. Esta se vuelve lenta cuando el número de sitios en la solución es grande, y oscilatoria cuando la fuerza de asociación,  $\Delta_{ki,lj}$ , aumenta[64]. La formulación de Michelsen y Hendricks[65] mostrada en la sección anterior, además de facilitar el cálculo de las contribuciones asociativas a la presión y fugacidad, propone un esquema distinto de cálculo de la fracción no asociada. La ecuación 2.41 muestra a la energía libre de Helmholtz asociativa como el óptimo de una función  $Q$ , definida a través de la ecuación 2.42. Michelsen sugiere entonces[64] la obtención de las fracciones no asociadas como un problema de optimización. Además, sugiere eliminar la notación tradicional pero incómoda de sitio  $k$  en el componente  $i$ , y considerar simplemente el número de sitios total,  $NST$ , presentes en la mezcla, logrando expresiones matemáticamente equivalentes pero más compactas. De esta manera la ecuación 2.38 se convierte en:

$$X_i = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^{NST} \frac{s_j X_j \Delta_{i,j}}{V}} \quad (2.45)$$

donde  $X_i$  es ahora la fracción no asociada del sitio  $i$ , sea cual sea el grupo donde esté;  $s_j$  es el número de moles de sitio  $j$ :

$$s_j = \sum_{i=1}^{NC} \sigma_{ji} n_i \quad (2.46)$$

donde  $\sigma_{ji}$  es el número de sitios  $j$  en el compuesto  $i$  y  $n_i$  es el número de moles del compuesto  $i$ ; y  $\Delta_{ij}$  la fuerza de asociación entre los sitios  $i$  y  $j$ . La ecuación 2.42 cambia de forma análoga:

$$Q = \sum_{i=1}^{NST} s_i (\ln X_i + X_i - 1) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NST} \sum_{j=1}^{NST} s_i X_i s_j X_j \frac{\Delta_{i,j}}{V} \quad (2.47)$$

Esta notación simplifica no sólo su formulación matemática, sino también la programación del cálculo de la fracción no asociada. La ecuación 2.47 posibilita el uso directo de un método de segundo orden, como Newton-Raphson, para resolver el sistema de ecuaciones resultante de la optimización de  $Q$ :

$$\mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{X} = -\mathbf{G} \quad (2.48)$$

$$\text{con } \begin{cases} G_i = \frac{\partial Q}{\partial X_i} \\ H_{ij} = \frac{\partial^2 Q}{\partial X_i \partial X_j} \\ \Delta X_i = X_i^{(k+1)} - X_i^{(k)} \end{cases}$$

donde  $G_i$  es el gradiente de  $Q$  en la dirección de  $X_i$ ;  $H_{ij}$  es el hessiano de  $Q$  respecto de  $X_i$  y  $X_j$ ; la variable  $(k)$  cuenta las iteraciones hechas en el cálculo de  $X_i$ . Además, luego de un primer cálculo de  $X_i$ , al actualizar el volumen es posible estimar un buen valor inicial para este nuevo cálculo de  $X_i$  como:

$$\mathbf{X}^{(L+1)} = \mathbf{X}^{(L)} + \left( \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial V} \right)^{(L)} (V^{(L+1)} - V^{(L)})$$

donde  $(L)$  representa la  $L$ -ésima iteración de convergencia del volumen. La tabla 2.1 lista las variables necesarias para el cálculo de la contribución asociativa para las distintas variables pertinentes al cálculo de equilibrio de fases.

### 1.1. Derivadas de la fracción no asociada

Para el cálculo de derivadas de la fracción no asociada, Michelsen sugiere valerse del hecho de que en la solución del sistema de ecuaciones 2.48, se tiene que el gradiente es nulo, es decir:

$$\mathbf{G} = \mathbf{0}$$

Si tomamos en cuenta que

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi} = \left( \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\xi} \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \xi} + \left( \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi} \right)_{\mathbf{X}} = \mathbf{0} \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\xi} = \mathbf{H}$$

donde  $\xi$  representa una variable genérica, que puede ser  $V$ ,  $T$  y  $\mathbf{n}$ , se genera un sistema de ecuaciones lineales:

$$\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \xi} = - \left( \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi} \right)_{\mathbf{X}} \quad (2.49)$$

que ya ha sido parcialmente resuelto, dado que  $\mathbf{H}$  ya fue diagonalizado en la última iteración de obtención de  $X_i$ .

La derivada con respecto a  $n_i$  merece un poco más de atención: se requiere en principio resolver un sistema de ecuaciones para los  $NC$  componentes, con el tamaño de cada sistema igual al número total de sitios,  $NST$ . Empero es posible disminuir el número de sistemas a resolver al menos siempre que  $NST < NC$ . Tomando la expresión 2.49 para  $\xi = \mathbf{n}$ :

$$\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{n}} = - \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{n}}$$

Es conveniente aplicar la regla de la cadena y reescribir esta expresión como:

$$\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{s}} \cdot \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{n}} = - \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{s}} \cdot \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{n}} \quad (2.50)$$

donde  $\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{n}}$  es la derivada del número de moles de sitio respecto del número de moles, y sus elementos son obtenidos a partir de la ecuación 2.46:

$$\frac{\partial s_j}{\partial n_i} = \sigma_{ji} \quad (2.51)$$

Como la matriz  $\sigma$  está en ambos lados de la expresión 2.50, es posible simplificar el sistema de ecuaciones para obtener:

$$\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{s}} = - \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{s}} \quad (2.52)$$

Entonces, el número de sistemas a resolver será  $NST$ , que convendrá siempre que sea menor que  $NC$ . Dado el carácter grupal de la GCA-EOS, donde suelen tenerse varios compuestos que comparten grupos asociativos se trata de una opción atractiva. Luego, la variable de interés se recupera como:

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{n}} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{s}} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

El algoritmo del cálculo implementado en esta tesis es el desarrollado por Michelsen [64], se muestra en el Apéndice A.

**Tabla 2.1:** Lista de las variables requeridas por la contribución asociativa, utilizando la notación de sitios totales, empleada en esta tesis.

Variable	Fórmula	
Matriz de sitios de asociación: $\boldsymbol{\sigma}$	$\sigma_{ji} = \text{N}^{\circ}$ de sitios $j$ en el compuesto $i$ .	(2.53)
Sitios totales	$NST = \sum_{i=1}^{NGA} M_i$	(2.54)
Moles de sitio	$s_j = \sum_{i=1}^{NC} \sigma_{ji} n_i$	(2.46)
Fracción no asociada	$X_i = \left[ 1 + \sum_{j=1}^{NST} \frac{s_j X_j \Delta_{ij}}{V} \right]^{-1}$	(2.45)
Energía libre de Helmholtz	$\frac{A^{asoc}}{RT} = \sum_{i=1}^{NST} s_i \left( \ln X_i - \frac{X_i}{2} + \frac{1}{2} \right)$	(2.55)
Derivada respecto del volumen	$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{A^{asoc}}{nRT} \right)_{T,n} = \frac{1}{2nV} \sum_{i=1}^{NST} s_i (1 - X_i)$	(2.56)
Factor de compresibilidad	$Z = -\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{NST} s_i (1 - X_i)$	(2.57)
Coefficiente de fugacidad	$\frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{A^{asoc}}{RT} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \ln \hat{\phi}_i^{asoc} = \sum_{j=1}^{NST} \sigma_{ji} \ln X_j = \ln \left( \prod_{j=1}^{NST} X_j^{\sigma_{ji}} \right)$	(2.58)
Primera derivada respecto de $T$	$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A^{asoc}}{RT} \right)_{V,n} = \sum_{i=1}^{NST} s_i \left( \frac{1}{X_i} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X_i}{\partial T}$	(2.59)
Derivada 2ª respecto de $V$	$\frac{\partial^2}{\partial V^2} \left( \frac{A^{asoc}}{RT} \right)_{V,n_j} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{A^{asoc}}{RT} \right)_{V,n_j} - \frac{1}{2nV} \sum_{i=1}^{NST} s_i \frac{\partial X_i}{\partial V}$	(2.60)
Derivadas cruzadas	$\frac{\partial^2}{\partial \xi \partial n_i} \left( \frac{A^{asoc}}{RT} \right) = \sum_{j=1}^{NST} \frac{\sigma_{ji}}{X_j} \frac{\partial X_j}{\partial \xi}$ donde $\xi \in (T, V, n)$	(2.61)
	$\frac{\partial P^{asoc}}{\partial T} = - \left( \frac{\partial^2 A^{asoc}}{\partial T \partial V} \right)_n = \frac{RT}{2V} \sum_{i=1}^{NST} s_i \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{V,n} - R \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{A^{asoc}}{RT} \right)_{T,n}$	(2.62)
Derivadas de la fracción no asociada	$\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \xi} = - \left( \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi} \right)_x$	(2.49)
Segundo coeficiente virial	$B^{asoc} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NST} \sum_{j=1}^{NST} s_i s_j \Delta_{ij}$	(2.63)

## 8. Criterios de parametrización

Esta sección tiene como objetivo facilitar la incorporación de nuevos grupos e interacciones a la tabla de parámetros del modelo. Con este fin, se introducirán a continuación algunos conceptos necesarios para la parametrización de la GCA-EoS.

### 8.1. Consideraciones iniciales

#### 8.1.1. Información experimental

La base de datos de equilibrio debe en principio ser lo más amplia posible, cubriendo diversos compuestos de la familia que se desea ajustar y un amplio rangos de condiciones. Por tratarse la GCA-EoS de un modelo a contribución grupal, su parametrización no afecta el equilibrio de fases de un sistema binario sino el de familias de sistemas binarios. En otras palabras, como el número de grupos de cada tipo que está presente en un compuesto es una variable del modelo, la base de datos debe cubrir en lo posible rangos amplios de presión, temperatura y la mayor cantidad posible de compuestos que incluyan los grupos funcionales que se desea parametrizar.

A su vez, la base de datos no debe utilizarse en su totalidad para ajustar parámetros, dado que es necesario verificar la capacidad predictiva con los parámetros correlacionados. La elección de qué fracción de la base de datos será dejada para ajustar no es una elección trivial. Debe buscarse en general los datos de mejor calidad posible. Es posible investigar la técnica experimental, aunque los test de consistencia termodinámica pueden arrojar una luz al respecto[36][66]. En este sentido también es útil comparar información experimental de un mismo sistema, a la misma condición, medida por distintos autores.

El tipo de información utilizado en la presente tesis para correlacionar es presión de saturación y equilibrio binario (ELV o LL). En lo que a presión de vapor se refiere se ha considerado como límite práctico para correlacionar una presión de vapor mínima de alrededor 0.01 atm ( $\sim 10$  kPa). Si bien el equilibrio de fases ternario es generalmente utilizado para valoración de ajuste, en algunos casos se incluyó este tipo de información para sistemas acuosos, como recomiendan Tsonopoulos y Heidemann[67] a la hora de parametrizar estos sistemas.

Además del equilibrio de fases también es conveniente incorporar a la base de datos información sobre volumen y entalpía en exceso ( $V^E$  y  $H^E$ ), si bien estos no fueron utilizados para

correlacionar en esta tesis. El primero recoge información sobre como cambia la no idealidad de la mezcla con la presión, mientras que el segundo lo hace con la temperatura:

$$V^E = \frac{\partial G^E}{\partial P} \quad (2.64.a)$$

$$H^E = \frac{\partial(G^E/T)}{\partial(1/T)} \quad (2.64.b)$$

Por lo tanto, contar con datos de entalpía puede ser muy útil, sobre todo cuando se dispone de datos de equilibrio en un rango limitado de temperatura. Contar con datos de volumen en exceso es útil si se planea modelar sistemas tanto a baja como alta presión, importante para modelar equilibrio de procesos críticos o cuasacríticos.

Por último, otro tipo de información experimental útil para ajustar parámetros de interacción binaria, son los coeficientes de actividad a dilución infinita,  $\gamma_\infty$ .

### 8.1.2. Uso de correlaciones para generar datos experimentales

Es común el uso de correlaciones para obtener datos de propiedades de compuestos puros, como presión de vapor, densidad del líquido, calores específicos, etc. Es sabido que debe tenerse siempre especial cuidado en no sobrepasar los límites de validez de la correlación. Pero además, en el caso de la base de datos de DIPPR debe tenerse especial cuidado en el uso de correlaciones. Hay ocasiones, como por ejemplo las correlaciones para estimar la presión de vapor, que son obtenidas a partir de datos a bajas temperaturas (a veces llegando sólo hasta el punto normal de ebullición), más un punto crítico predicho con algún método a contribución grupal[68][69]. En el caso de compuestos muy polares y asociativos con un punto crítico elevado, estos modelos fallan en la predicción del punto crítico. Por esta razón los valores generados por la correlación multiparamétrica disponible en la base de datos de DIPPR sirve solamente en el rango de temperatura de los datos experimentales, por más que la correlación indique validez hasta el punto crítico. Algunos ejemplos son las propiedades críticas reportadas de 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-bencenodiol o metildietanolamina frente a mediciones experimentales recientes[70][71][72].

### 8.1.3. Función objetivo

La función objetivo utilizada para el ajuste de mezclas binarias es la suma del cuadrado de los errores relativos:

$$F.O. = \sum_{i=1}^{NSat} e_{sat i}^2 + \sum_{i=1}^{NEq} e_{eq i}^2 + \sum_{i=1}^{NGam} e_{\gamma i}^2 + \sum_{i=1}^{NEx} e_{ex i}^2 \quad (2.65)$$

donde  $NSat$ ,  $NEq$ ,  $NGam$  y  $NEx$  representan el número de datos de presión de saturación, equilibrio binario, de coeficientes de actividad y propiedades en exceso;  $e_{sat i}$  es el error relativo en la presión de vapor:

$$e_{sat i} = w_{psat} \left( 1 - \frac{P_{calc i}^{sat}}{P_{exp i}^{sat}} \right) \quad (2.66)$$

y  $w_{psat}$  es el peso que recibe la presión de vapor en la función objetivo. Skjold-Jørgensen [57] sugiere  $w_{psat} = 2$  para evitar un ajuste de equilibrio binario a costa de una mala representación de los puros. El error en datos de equilibrio,  $e_{eq i}$ , es definido como

$$e_{eq i}^2 = w_p^2 \frac{E_i(2-E_i)(3-E_i)}{2} \left( 1 - \frac{P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + w_T^2 \frac{E_i(E_i-1)(3-E_i)}{2} \left( 1 - \frac{T_i^{calc}}{T_i^{exp}} \right)^2 + w_y^2 \left( 1 - \frac{y_{1i}^{calc}}{y_{1i}^{exp}} \right)^2 + \dots \quad (2.67)$$

$$\dots + w_x^2 \frac{(E_i-1)(E_i-2)}{2} \left( 1 - \frac{x_{1i}^{calc}}{x_{1i}^{exp}} \right)^2 + \frac{E_i(E_i-1)(E_i-2)}{6} \left[ w_{x2}^2 \left( 1 - \frac{x_{2i}^{calc}}{x_{2i}^{exp}} \right)^2 + w_{y2}^2 \left( 1 - \frac{y_{2i}^{calc}}{y_{2i}^{exp}} \right)^2 \right]$$

donde  $E_i$  indica el tipo de cálculo a efectuar: 0 para flash a  $T$  y  $P$ ; 1 para flash a  $T$  y  $x$ ; 2 para flash a  $P$  y  $x$ ; y 3 para flash ternario a  $T$  y  $P$ .  $w_p$ ,  $w_T$ ,  $w_y$  y  $w_x$  son los pesos que recibe el error en cada propiedad predicha. Tomando como base  $w_p = 1$ :

- $w_T = 3$ , ya que los errores relativos en temperatura son menores a los errores en presión. Empíricamente se ha encontrado que cuando un dato experimental aislado ( $T, P, x$ ) se evalúa como flash a  $P$  y  $x$  arroja a un error del 1% en  $T$ , mientras produce un error de orden del 10% en  $P$  al calcular el mismo punto con un flash a  $T$  y  $x$ .
- $w_y$ ;  $w_x$  dependerán del tipo de cálculo. Al correlacionar ELV  $w_y$  suele ser menor que 1 debido al error relacionado con la medición de la composición de la fase vapor. Skjold-Jørgensen reporta por ejemplo un valor de 0.2 para esta variable [57]. Si se correlaciona ELL, los pesos dependen no sólo del error en los datos experimentales sino de la relación que habrá en los errores relativos de cada fase. Por ejemplo, la solubilidad de agua en compuestos orgánicos polares como 1-butanol o di-n-propilamina está en el rango aproximado de 0.3–0.5 en fracción molar. En cambio, la solubilidad del compuesto orgánico en agua suele ser menor al 1%. Una desviación absoluta de 0.005 en la composición de agua en la fase orgánica arroja un error relativo de 1.25%. Esta misma desviación para la fase acuosa en cambio arroja un error del 50%

para el ejemplo dado. Dependiendo de qué compuesto se haya especificado como primero y de la solubilidad mutua, serán los valores a fijar de  $w_y$  y  $w_x$ .

El error en los coeficientes de actividad se calcula como

$$e_{\gamma_i}^2 = w_{\gamma_1}^2 \left( 1 - \frac{\gamma_{1i}^{\text{calc}}}{\gamma_{1i}^{\text{exp}}} \right)^2 + w_{\gamma_2}^2 \left( 1 - \frac{\gamma_{2i}^{\text{calc}}}{\gamma_{2i}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2.68)$$

donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son los coeficientes de actividad de los componentes en la mezcla mientras  $w_{\gamma_1}$  y  $w_{\gamma_2}$  son sus respectivos pesos. Por último el error en las propiedades de exceso es

$$e_{\text{ex } i}^2 = (\Xi_i - 2) w_V^2 \left( 1 - \frac{V_i^{\text{E calc}}}{V_i^{\text{E exp}}} \right)^2 + (\Xi_i - 1) w_H^2 \left( 1 - \frac{H_i^{\text{E calc}}}{H_i^{\text{E exp}}} \right)^2 \quad (2.69)$$

donde  $\Xi_i$  indica el tipo de datos del set  $i$ : 1 para  $V^E$  y 2 para  $H^E$ .

#### 8.1.4. Parámetros ajustables

Cada contribución de la GCA-EOS a la energía libre de Helmholtz introduce parámetros característicos. La tabla 2.2 resume las características de cada parámetro, dependiendo de su contribución, su cualidad de fijo o ajustable y el tipo de información que aporta [73].

**Tabla 2.2:** Parámetros de la GCA-EOS.

Contribución	Tipo	Parámetro		Atributo
Repulsiva	Compuesto puro	Temperatura crítica	$T_c$	Fijo
		Diámetro de esfera a $T_c$	$d_c$	Fijo
Atractiva	Grupo puro	Nº de segmentos de superficie	$q_j$	Fijo
		Temperatura de referencia	$T_j^*$	Fijo
		Energía atractiva por unidad de segmento	$g_j^*$ , $g_j'$ y $g_j''$	Ajustable
	Interacción binaria	Corrección a interacción energética	$k_{ij}^*$ , $k_{ij}'$	Ajustable
		No-azar	$\alpha_{ij}$ , $\alpha_{ji}$	Ajustable
Asociativa	Grupo puro	Nº de sitios	$M_i$	Fijo
		Energía de autoasociación	$\epsilon_{ki, li}$	Fijo
		Volumen de autoasociación	$\kappa_{ki, li}$	Fijo
	Interacción binaria	Energía de asociación cruzada	$\epsilon_{ki, lj}$	Fijo/ajustable
		Volumen de asociación cruzada	$\kappa_{ki, lj}$	Fijo/ajustable

Como se mencionó, el término repulsivo es el único que mantiene una formulación molecular. Por su parte, los grupos que constituyen el término atractivo pueden aportar o no, dependiendo de su naturaleza, una contribución asociativa. Esto genera una división entre los componentes a tratar. Por ejemplo, los grupos parafínicos no aportan contribución asociati-

va dada la naturaleza inerte de los hidrocarburos, por lo que sus parámetros de asociación son nulos. En cambio los grupos polares como alcoholes o ácidos orgánicos aportan una contribución atractiva y una asociativa debido a la existencia de zonas de carga altamente polarizadas, llamadas sitios de asociación. En tercer lugar aparecen los grupos polares que poseen zonas de carga con una sola polaridad, y los polarizables como anillos aromáticos. Estos no son capaces de autoasociar, pero sí pueden solvatar con otros grupos que posean sitios asociativos de carga opuesta. Por lo que aportan parámetros de asociación cruzada.

Los parámetros presentados en la tabla 2.2 son obtenidos dependiendo del tipo de compuestos y mezclas que se deseen parametrizar. Esto posibilita una segunda división entre los componentes a tratar: los moleculares (constituidos por sólo un grupo) o grupales (constituidos por 2 o más grupos, de distinto tipo). Para una mejor descripción entre las estrategias de parametrización, se discutirán cada caso desde el más sencillo al más complejo, esto es: 1) compuestos moleculares inertes; 2) Compuestos moleculares autoasociantes; 3) Compuestos grupales inertes y autoasociantes.

## 8.2. Parametrización de compuestos moleculares no asociativos

### 8.2.1. Obtención de parámetros del compuesto puro

Se les da un enfoque molecular a los compuestos que no es posible dividirlos en grupos al igual que sucede en UNIFAC. Ejemplos comunes son el CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, amoníaco, agua, metanol, etc. Se trata de una práctica habitual con todos los primeros compuestos de cada serie homóloga. Otros casos son etano y propano, que si bien debería ser posible construirlos a partir de grupos parafínicos (CH<sub>x</sub>), se ha preferido para estos un enfoque molecular a fin de representar su presión de vapor con el menor error posible. Por otra parte, conocer la parametrización de compuestos moleculares aporta información útil a la parametrización de compuestos grupales.

Para un compuesto puro molecular sin asociación, la GCA-EOS se convierte en la ecuación de estado de Carnahan-Starling-van der Waals (CS-VDW).

$$P = \frac{RT}{v} \left[ \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right] - \frac{\frac{z}{2} q^2 g}{v^2} \quad (2.70)$$

donde

$$\eta = \frac{\pi \lambda_3}{6 V} (NC = 1) = \frac{\pi d^3}{6 v} \quad (2.71)$$

La expresión 2.70 es una ecuación de estado de dos parámetros, por lo tanto es posible aplicar las condiciones del punto crítico ( $\partial P/\partial v = \partial^2 P/\partial v^2 = 0$ ) para obtener:

$$Z_c = 0.35895 \quad (2.72)$$

$$g_c = 0.09927761 \frac{R^2 T_c^2}{q^2 P_c} \quad (2.73)$$

$$d_c = 0.44718667 \sqrt[3]{\frac{R T_c}{P_c}} \quad (2.74)$$

La ecuación 2.72 es la que muestra que las predicciones de densidad de la CS-VDW se alejan de la realidad experimental, ya que el  $Z_c$  de moléculas con simetría esférica ronda el valor de 0.29[74]. La ecuación 2.74 es la que usa actualmente el paquete termodinámico para determinar el  $d_c$  de cualquier compuesto ya que como se mencionó, la contribución de volumen libre de la GCA permanece molecular. En cambio, la ecuación 2.73 permanece en general en segundo plano. En tanto el  $g$  de los grupos es ajustado a datos de equilibrio violando de alguna manera la condición del punto crítico para esta familia de compuestos. Este hecho no tiene consecuencias cuando se trata de gases permanentes, cuyo punto crítico se encuentra muy alejado de cualquier condición de proceso, no así en el caso de gases condensables altamente utilizados como solventes.

**Tabla 2.3:** Propiedades de algunos compuestos moleculares simples, obtenidas de la base de datos DIPPR[74].

$i$	$PM$	$T_c(K)$	$P_c(atm)$	$q$	$d_c$ (cm mol <sup>1/3</sup> )	$g_c$ (atm cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	$g^*$ (GC-EOS) (atm cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )
CH <sub>4</sub>	16	190.56	45.00	1.160	3.1438	400814	402440
CO <sub>2</sub>	44	304.2	72.86	1.261	3.1290	533836	531890
N <sub>2</sub> O	44	309.57	71.50	1.251	3.1672	572801	N.D.

La tabla 2.3 muestra un ejemplo de valores de  $g^*$  y  $g_c$  para algunos compuestos moleculares simples. Las propiedades tales como  $T_c$ ,  $P_c$ , peso molecular  $PM$ , y área de van der Waals fueron obtenidas de la base de datos DIPPR. En particular, el número de segmentos de superficie es obtenido como

$$q_i = \frac{\mathcal{A}_i}{\mathcal{A}_{\text{ref}}} \quad (2.75)$$

donde  $\mathcal{A}_{\text{ref}}$  es el área del segmento de referencia:  $2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$ [35]. Como puede verse, tanto para  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , los valores de  $g_c$  y  $g^*$  no coinciden, pero tienen una diferencia menor al 1%. Como ejemplo de cálculo se muestra el  $\text{N}_2\text{O}$ , que además es un compuesto de propiedades interesantes. Dada la similitud de esta molécula con el  $\text{CO}_2$ , poseen entre sí propiedades de importancia termodinámica muy similares. Una forma sencilla de obtener su presión de vapor es seguir la metodología de Soave[37]. A partir de la ecuación 2.34, haciendo  $g^* = g_c$  e ignorando la dependencia logarítmica ( $g'' = 0$ ) se tiene que

$$g' = \frac{g_c - g|_{T_r=0.7}}{0.3 g_c} = -0.449 \quad (2.76)$$

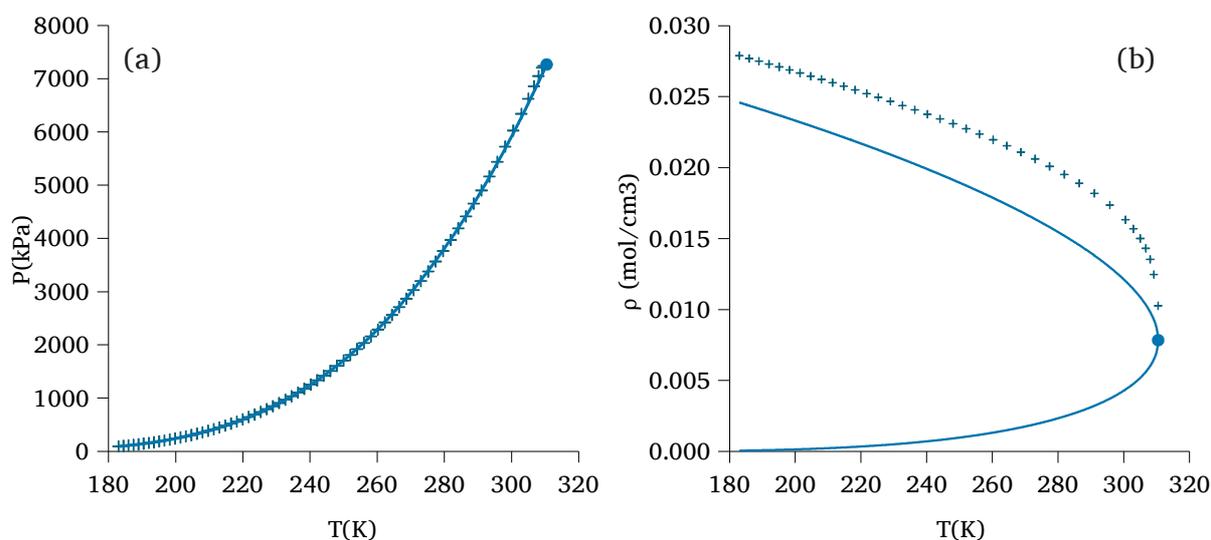
resultado que arroja una predicción con error del orden del 3% en la presión de vapor del  $\text{N}_2\text{O}$ , en el rango ( $T_i, T_c$ ). Tratándose de un compuesto molecular es fácilmente obtenible uno mejor, esta vez optimizando la presión de vapor variando los parámetros  $g^*$ ,  $g'$  y  $g''$ . Los valores de  $g_c$  y  $g'$  sirven como valores iniciales para la optimización de una función objetivo basada en la ecuación 2.65 con  $NEq = NEx = NGam = 0$ . La optimización de esta función arroja los valores presentados en la tabla 2.4, donde se incluyen los parámetros logrados para los 2 casos, el rango de temperatura utilizado (expresado en temperatura reducida,  $T_r$ ) y los errores en presión de vapor. Por su parte, la figura 2.2 muestra gráficamente el resultado del ajuste. Como puede observarse, el ajuste de los tres parámetros en simultáneo brinda una buena descripción de la presión de vapor. A la vez, el cambio en  $g^*$  solo manifiesta un error en la predicción del punto crítico del 0.1%, menor que el error experimental reportado en la base de datos de DIPPR[74]. De la figura 2.2 puede observarse la falla en la predicción de las densidades de CS-VDW cuando se representa  $T_c$  y  $P_c$ , que ronda el 17%.

**Tabla 2.4:** Comparación de distintos tipos de ajuste para el  $\text{N}_2\text{O}$

$i$	$q$	$T^*(\text{K})$	$g^*$ ( $\text{atm cm}^6/\text{mol}^2$ )	$g'$	$g''$	$d_c$ ( $\text{cm}/\text{mol}^{1/3}$ )	Tipo de ajuste	$\Delta T_r$	ARD% $P$	ARD% $\rho$
$\text{N}_2\text{O}$	1.251	309.57	572801	-0.449	0	3.1672	Presión de vapor a $T_r = 0.7$	0.59-0.96	2.6%	17%
			574480	-0.0151	-0.356	3.1672	Presión de vapor	0.59-0.96	0.4%	17%

Es común encontrar familias de ecuaciones de estado en la literatura que abogan por la obtención de los parámetros de compuesto puro a través de un ajuste simultáneo de presión y densidad líquida de saturación. Es posible seguir este enfoque dentro del marco de la

GCA-EOS, sin embargo se está obligado a violar las condiciones del punto crítico para lograr ajustar la densidad del líquido saturado. Esto conlleva a predecir estados de saturación líquido-vapor por encima de la temperatura crítica [75], lo cual no es deseable en el contexto de biorrefinerías que procesen fluidos supercríticos como los citados en el capítulo 1.



**Figura 2.2:** (a). Presión de vapor y (b) densidad de saturación del  $N_2O$  vs. temperatura. Símbolos: datos generados a partir de las correlaciones de DIPPR[74]. Línea sólida: parámetros obtenidos a partir del punto crítico y la presión de vapor.

### 8.2.2. Correlación de mezclas y análisis de sensibilidad paramétrica

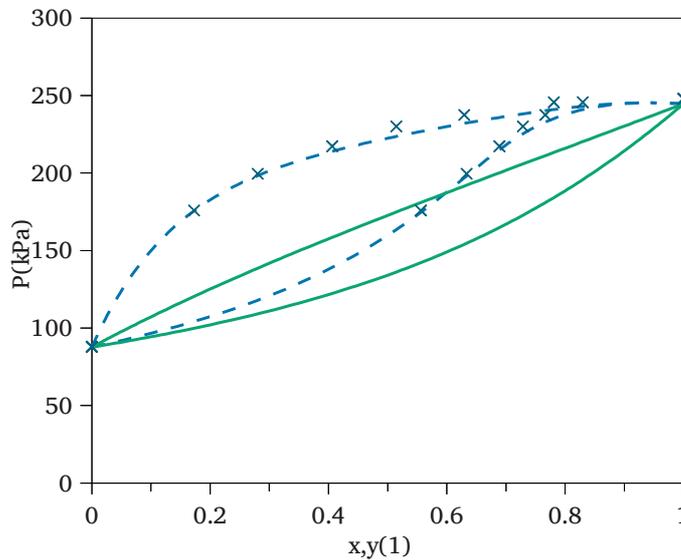
El ajuste de parámetros de interacción binaria para compuestos moleculares es similar a otros modelos termodinámicos como SRK o incluso PC-SAFT, cuando sólo se utiliza el parámetro de interacción  $k_{ij}$ . En el caso de tratarse de mezclas con una importante desviación a la idealidad, que requieran el ajuste de los parámetros de no aleatoriedad,  $\alpha_{ij}$  y  $\alpha_{ji}$ , la parametrización es más similar a la parametrización con una ecuación de estado cúbica acoplada a un modelo de  $G^E$  como regla de mezclado. Aún así, esta tarea es más amplia que parametrizar un compuesto puro. Por esta razón, no se pondrán ejemplos específicos de ajuste de mezclas binarias complejas ya que en los capítulos 3 al 6 se tratará la parametrización de distintas familias de mezclas. Empero, en esta sección se introducirán algunos conceptos importantes sobre los parámetros de interacción binaria que dispone el término atractivo de la GCA-EOS.

En el primer caso, el parámetro de interacción  $k_{ij}$  puede ser constante o dependiente de la temperatura, como muestra la ecuación 2.35:

$$k_{ij} = k_{ij}^* \left[ 1 + k'_{ij} \ln \left( \frac{2T}{T_i^* + T_j^*} \right) \right] \quad (2.35)$$

Es decir, cuando  $k'$  es nulo, el parámetro de interacción toma el valor de  $k^*$ , caso contrario  $k^*$  es el valor del parámetro de interacción a la temperatura  $(T_i^* + T_j^*)/2$ . Este parámetro de interacción cumple una función análoga al reportado habitualmente para ecuaciones de estado cúbicas presentado en la expresión 2.12.

El efecto del  $k_{ij}$  es muy intuitivo: el aumento o decrecimiento del valor de este parámetro aumentará o disminuirá la interacción entre los segmentos  $i$  y  $j$  cambiando la afinidad entre estos. La figura 2.3 muestra un ajuste sencillo del sistema xenón (Xe) + N<sub>2</sub>O. Los parámetros de Xe<sup>1</sup> fueron obtenidos de la misma manera descrita para N<sub>2</sub>O. Para este sistema la GCA-EOS predice un comportamiento ideal cuando  $k_{\text{Xe-N}_2\text{O}} = 1$ . Esto es normal dado que ambos compuestos tiene propiedades críticas y presión de vapor similares. Sin embargo, los datos experimentales de Fonseca y Lobo[76] muestran una desviación positiva de la ley de Raoult. El ajuste en este caso es muy sencillo, optimizando la función objetivo definida en la expresión 2.65 para  $NSat = NEx = NGam = 0$ , y  $E_i = 1$ . El resultado de la optimización lleva a  $k_{\text{Xe-N}_2\text{O}} = 0.934$  con un error del 1.4% en presión y 1.1% en composición.



**Figura 2.3:** ELV del sistema Xe(1) + N<sub>2</sub>O(2) a 182.33 K. Símbolos: datos experimentales[76]. Línea sólida: predicción con  $k_{\text{Xe-N}_2\text{O}} = 1$ ; línea punteada: ajuste con  $k_{\text{Xe-N}_2\text{O}} = 0.9338$ .

Dado que se trata de información a temperatura constante, el ajuste de  $k'$  carece de sentido. En el caso de disponer de datos a otra temperatura, es posible primero chequear el desempe-

1  $q = 1.38$ ;  $T^* = 298.74$ ;  $g^* = 511655$ ;  $g' = -0.4711$ ;  $g'' = 0.1639$ ;  $d_c = 3.3288$ .

ño del parámetro obtenido. Si la dependencia con la temperatura es muy elevada<sup>2</sup> o si el ajuste de cualquiera de los sistemas no es aceptable ajustando solamente con  $k_{ij}$ , deberán incluirse parámetros de no-azar.

El efecto de los parámetros de no aleatoriedad es más difícil de analizar. En teoría, éstos toman en cuenta *composiciones locales* de las moléculas en la mezcla, permitiendo configuraciones que aumentan la estabilidad de la mezcla previniendo en determinados casos una separación en dos fases líquidas[78]. Esta reorganización es la que provoca una disminución en la no-idealidad de la mezcla. En definitiva, el aumento de los parámetros de no azar tiene el efecto de disminuir los coeficientes de actividad. Suponiendo una mezcla binaria, el aumento de  $\alpha_{12}$  tiene un efecto directo sobre el coeficiente a dilución infinita del componente 1 en 2:

$$\ln \gamma_{1\infty}^{\text{at}} = -\frac{z q_1 q_2 (g_{12} + g_{22})}{2 R T v_2} + \frac{z q_1^2 g_{11}}{R T v_1} - \frac{z q_1 q_2 (g_{12} - g_{22})}{2 R T v_2} \exp \left[ \alpha_{12} \frac{(g_{12} - g_{22}) q_2}{R T v_2} \right] \quad (2.77)$$

donde  $v_1$  y  $v_2$  son los volúmenes molares de los compuestos 1 y 2, respectivamente. En el caso de que  $g_{11} < g_{22}$ , un aumento en el valor de  $\alpha_{12}$  disminuirá  $\tau_{12}$ , y por lo tanto  $\gamma_{1\infty}^{\text{at}}$  disminuirá. En este caso existe un valor mínimo para el coeficiente de actividad atractivo a dilución infinita dado por:

$$\ln \gamma_{1\infty, \text{mín}}^{\text{at}} = -\frac{z q_1 q_2 (g_{12} + g_{22})}{2 R T v_2} + \frac{z q_1^2 g_{11}}{R T v_1} \quad (g_{11} < g_{22}) \quad (2.78)$$

Esto quiere decir un aumento por sobre cierto valor de  $\alpha_{12}$  no producirá efecto significativo en el equilibrio ya que  $\tau_{12} \approx 0$ .

Por otro lado, un aumento de  $\alpha_{21}$  aumentará  $\tau_{21}$  pero en este caso también disminuirá  $\gamma_{2\infty}^{\text{at}}$ . En este caso, dado el signo del exponente del  $\tau_{21}$ , no hay un valor límite para el coeficiente de actividad atractivo a dilución infinita, es decir

$$\lim_{\alpha_{21} \rightarrow \infty} \ln \gamma_{2\infty}^{\text{at}} = -\infty \quad \Rightarrow \quad \lim_{\alpha_{21} \rightarrow \infty} \gamma_{2\infty}^{\text{at}} = 0 \quad (g_{11} < g_{22}) \quad (2.79)$$

---

2 Se ha considerado en este trabajo como límite máximo  $|k'| = 0.15$ , que fue el requerido para obtener la solubilidad de alcanos en agua por Soria y col.[77]. Sin embargo este valor es arbitrario y existen casos en los que es mayor, como en el de solubilidad de distintos gases en alcanos[32].

Esta capacidad de manipular la contribución atractiva de los coeficientes de actividad a dilución infinita por separado es la que brinda una gran flexibilidad al modelo por sobre el resto de las ecuaciones de estado mostradas en la literatura.

Es interesante comparar la expresión 2.77 con la correspondiente al modelo NRTL:

$$\ln \gamma_{1\infty}^{\text{NRTL}} = \frac{b_{21}}{RT} + \frac{b_{12}}{RT} \exp\left(-\alpha_{12}^{\text{NRTL}} \frac{b_{12}}{RT}\right) \quad (2.80)$$

que muestra que  $\gamma_{\infty}$  tiene la misma dependencia respecto del parámetro de no-azar  $\alpha_{ij}$ . La forma funcional de los coeficientes de NRTL con la temperatura pueden fijarse arbitrariamente de manera que  $b_{21} = \frac{q_1 q_2 (g_{12} + g_{22})}{v_2} - \frac{2q_1^2 g_{11}}{v_1}$ ,  $b_{12} = \frac{-q_1 q_2 (g_{12} - g_{22})}{v_2}$  y

$$\alpha_{12}^{\text{NRTL}} = \frac{2\alpha_{12}}{q_i z} \quad (2.81)$$

La ecuación 2.81 muestra una relación entre los parámetros de no azar de NRTL y la GCA-EOS. Mientras que para el primero, estos suelen tener un valor de  $\sim 0.3$ , equivale a un valor de  $1.5 q_i$  para la GCA-EOS. Esto justifica parcialmente que los parámetros de no-azar presentados en las tablas de parámetros habituales sean mayores a los tabulados para NRTL.

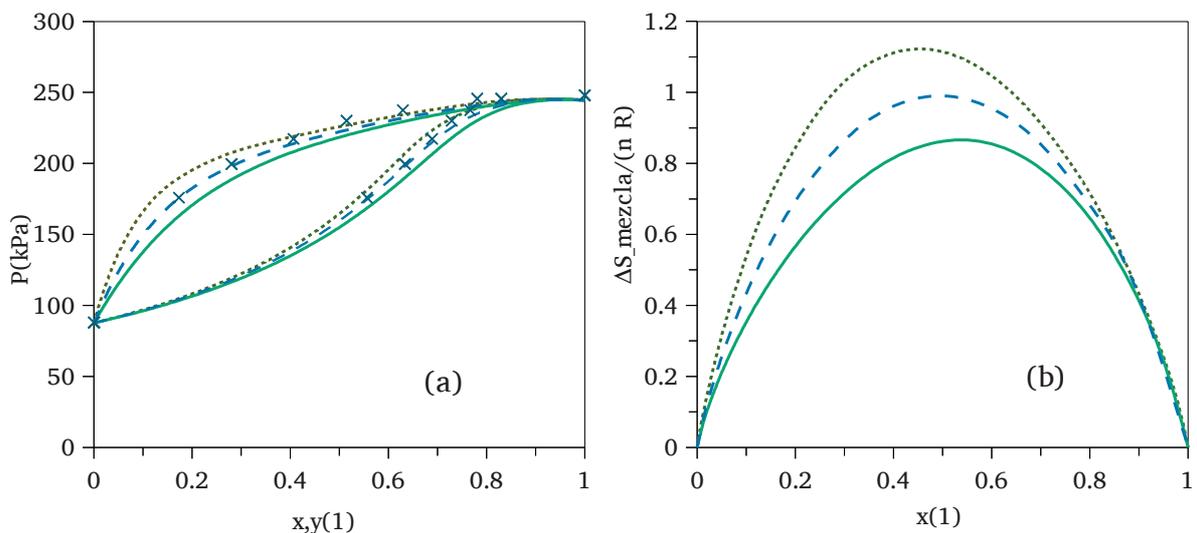
Otro punto a destacar es la *anulación del efecto de los parámetros de no azar*. Esto se dará cuando  $\Delta g_{ij} \equiv 0$ , por lo que puede derivarse un valor de  $k_{ij}$  tal que se anula el efecto de  $\alpha_{ij}$  y es:

$$k_{ij} = \frac{\sqrt{g_{jj}}}{\sqrt{g_{ii}}} \quad (2.82)$$

Estrictamente esto sólo sucede a una temperatura o dos, dependiendo de la funcionalidad con la temperatura. Sin embargo, la existencia de un cruce entre los valores de  $g_{ij}$  y  $g_{ji}$  conduce a valores del cociente  $\tilde{q} \Delta g_{ij} / (RTV)$  demasiado exiguo, requiriendo entonces valores de  $\alpha_{ij}$  de una magnitud mayor a la acostumbrada. En principio, compuestos con energías de interacción similares no deberían presentar composiciones locales. Cabe destacar además, que mientras más parecidos sean  $g_{ij}$  y  $g_{ji}$ , menor será la desviación del  $k_{ij}$  de la unidad que anulará a su vez  $\alpha_{ij}$  o  $\alpha_{ji}$ . No obstante existen casos de mezclas de compuestos asociativos que presentan cruces entre sus valores de  $g$ , pero al mismo tiempo la parametrización requiere parámetros de no-azar debido a un alejamiento marcado de idealidad de la solución. Un caso en

particular se muestra en el capítulo 4, donde debido a la similaridad entre los  $g_{ii}$  de los grupos  $H_2O$  y  $ACOH$  condujo a un parámetro de no-aleatoriedad del orden de  $-20$ .

En el análisis que se ha presentado hasta este punto se han considerado siempre a los parámetros de no-azar como positivos, pero es válido cuestionar si los valores de estos pueden ser negativos. Para mostrar gráficamente estas cuestiones se considerará nuevamente el binario  $Xe + N_2O$ . Manteniendo el  $k_{Xe-N_2O}$  obtenido constante, la figura 2.4.a muestra la variación del equilibrio de fases al considerar desviaciones de  $\pm 1$  en los parámetros de no-azar. Los mismos se han mantenido simétricos por simplicidad. Lo primero es indicar que para  $\alpha_{Xe-N_2O} = \alpha_{N_2O-Xe} = 1$ , la presión total del sistema decae debido a una disminución de los coeficientes de actividad. Además, valores negativos de los parámetros de no-azar tienen el efecto inverso, aumentando la no idealidad de la mezcla.



**Figura 2.4:** Efecto de los parámetros de no-azar sobre (a) el equilibrio de fases y (b) entropía de la mezcla del sistema  $Xe-N_2O$ . (---) ajuste original. (—):  $\alpha_{Xe-N_2O} = \alpha_{N_2O-Xe} = 1$ . (·····):  $\alpha_{Xe-N_2O} = \alpha_{N_2O-Xe} = -1$ .

Cismondi y col.[79] alegan que los parámetros de no-azar deben ser positivos para conservar su sentido físico, que es la descripción de la desviación de la teoría de soluciones regulares mediante una predicción cualitativa de composiciones locales. Sin embargo los autores no aclaran por qué valores negativos de los parámetros de no-azar conducen a un modelo matemático, si bien consistente termodinámicamente, que pierde su sentido físico original. En este punto se intentará aclarar esta cuestión. La figura 2.4.b muestra la entropía de la mezcla vs. fracción molar de  $Xe$ . Para valores positivos de  $\alpha_{Xe-N_2O}$  y  $\alpha_{N_2O-Xe}$ , el efecto sobre la entropía de la mezcla es el esperado: la misma disminuye como consecuencia de un orden local. Por el contrario, valores negativos de  $\alpha_{Xe-N_2O}$  y  $\alpha_{N_2O-Xe}$  conducen a valores de entropía

de la mezcla mayores, superando el límite de la solución regular. Como se mencionó, la entropía debería ser mayor que en cualquier otra configuración local pues las moléculas se encuentran distribuidas de manera totalmente aleatoria. Este hecho es el que motiva la aseveración de Cismondi y col.[79] acerca de evitar valores negativos de los parámetros en cuestión.

Por esta razón durante el desarrollo de esta tesis se ha tratado siempre de evitar el ajuste de sistemas utilizando valores negativos para la contribución mencionada. A pesar de esto, existen sistemas que no son posibles de modelar satisfactoriamente sin el uso de parámetros de no-azar negativos, como por ejemplo  $H_2$ [80] + alcanos o incluso, sistemas de fenoles + agua e hidrocarburos tratados en el capítulo 4. Además, dado el carácter a contribución grupal de la GCA-EOS, en ocasiones la parametrización de una interacción binaria corrige desviaciones de otra interacción ajustada previamente. Por esta razón no es tan sencillo asegurar *a priori* que la inclusión de un valor negativo de alguno de los coeficientes de no-azar conlleve a un comportamiento como el descrito en la figura 2.4.b.

Como nota final de esta sección, todo el análisis que se ha hecho corresponde a las variables que afectan el término dispersivo. En las siguientes secciones, si bien se incluirán compuestos con asociación y/o definidos a contribuciones grupal, el análisis de cómo afecta cada parámetro el equilibrio de fases sigue siendo válido.

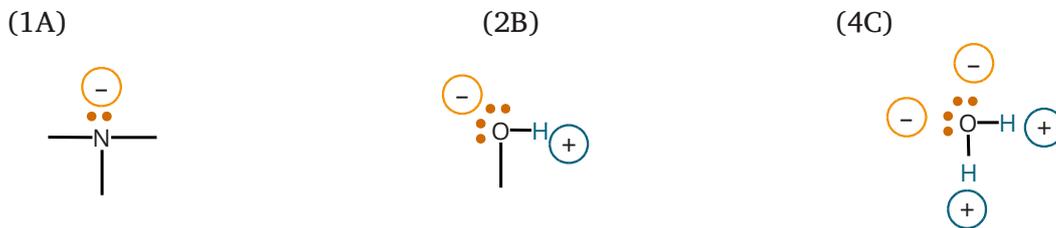
### 8.2.3. Inclusión de la contribución asociativa

La parametrización de estos compuestos moleculares no es tan directo como el caso de los inertes. Lo primero que se requiere es definir los esquemas de asociación posible. En otras palabras, se debe definir previamente los sitios activos, positivos y negativos, que tendrá la molécula. Dependiendo del esquema elegido, la fracción no asociada definida en la ecuación 2.38 tendrá o no una solución analítica en volumen y temperatura. Huang y Radosz[81] listan las configuraciones de sitios activos que pueden adoptar compuestos sencillos, junto a sus soluciones analíticas para la fracción no asociada. Los casos más comunes que pueden encontrarse son

- a) 1A: 1 sitio activo, como por ejemplo aminas terciarias, éteres y aldehídos. Es utilizado usualmente para modelar ácidos orgánicos[43][81][82].
- b) 2B: 2 sitios activos, negativo y positivo. Este enfoque es el más utilizado, sobre todo para alcoholes[24].

- c) 3B: dos sitios activos que pueden asociar con un tercero. Este modelo nunca ha sido utilizado dentro del marco de la GCA-EOS, aunque otros autores lo han usado para modelar metanol y amoníaco o aminas primarias[83].
- d) 4C: 4 sitios activos, agrupados de a pares (dos negativos y dos positivos). Dentro de este esquema cada sitio es indistinguible, comportándose como 2 grupos 2B. Este es el modelo usualmente dado para el agua o cualquier dialcohol.

La figura 2.5 ilustra la disposición de sitios en algunos grupos utilizados en esta tesis.



**Figura 2.5:** Esquemas de asociación más comunes en la GCA-EOS.

Una vez fijado el esquema de asociación, la ecuación de estado para un compuesto puro queda establecida como

$$P = \frac{RT}{v} \left[ \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right] - \frac{\frac{z}{2} q^2 g}{v^2} - \frac{RT}{2v} \mu \sum_{k=1}^M (1 - X_k) \quad (2.83)$$

donde  $\mu$  es el número de grupos que tenga el compuesto puro y  $M$  es el número de sitios activos de éste. La fracción no asociada del sitio  $k$  es calculada de acuerdo a la expresión correspondiente, obtenida a partir de la ecuación 2.38. En el enfoque actual de la GCA-EOS, todos los  $n$ -alcoholes poseen el mismo grupo OH tipo 2B, ( $\mu = 1$ ). El agua recibe un grupo tipo 4C ( $\mu = 1$ ) o dos grupos 2B ( $\mu = 2$ ). Dialcoholes como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, etc, tendrán dos grupos asociativos OH ( $\mu = 2$ ). Existen casos en donde la contribución asociativa es a contribución grupal, mientras que la contribución dispersiva es molecular. Un posible ejemplo de este tipo de parametrización sería el ajuste de metoxietanol o etanolamina si se requiere una descripción precisa de su presión de vapor. La parametrización de estos compuestos es análoga, con la salvedad de que la presión predicha por la ecuación de estado contempla la contribución de todos los NGA grupos asociativos:

$$P = \frac{RT}{v} \left[ \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right] - \frac{\frac{z}{2} q^2 g}{v^2} - \frac{RT}{2v} \sum_{i=1}^{NGA} \mu_i \sum_{k=1}^{M_i} (1 - X_k) \quad (2.84)$$

En todos estos casos, la contribución asociativa agrega dos parámetros por cada grupo asociativo. Puntualmente la evaluación del punto crítico de un compuesto asociativo requiere fijar 3 parámetros:  $d_c$ ,  $g_c$  y  $\Delta_c$ . Por esta razón las condiciones del punto crítico no son suficientes y uno de estos 3 grados de libertad requiere ser fijado.

Diferentes autores en general parametrizan modelos tipo SAFT ajustando en simultáneo densidades y presiones de vapor. En el caso de la GCA-EOS, la tabla de parámetros correspondiente a grupos inertes han sido obtenidos a partir del punto crítico + presión de saturación, por lo que no es posible aplicar este enfoque a los grupos asociativos.

La metodología propuesta por Soria y col.[77] consiste en utilizar información espectroscópica de la fracción no asociada del compuesto puro. De esta manera quedan fijados los parámetros asociativos, fijando el resto a las condiciones del punto crítico. Con este enfoque han sido parametrizados los grupos asociativos OH (común a todos los  $n$ -alcoholes y alcoholes cíclicos) y  $H_2O$ . Andreatta y col.[84] han seguido un camino similar para determinar los parámetros asociativos de ácidos orgánicos.

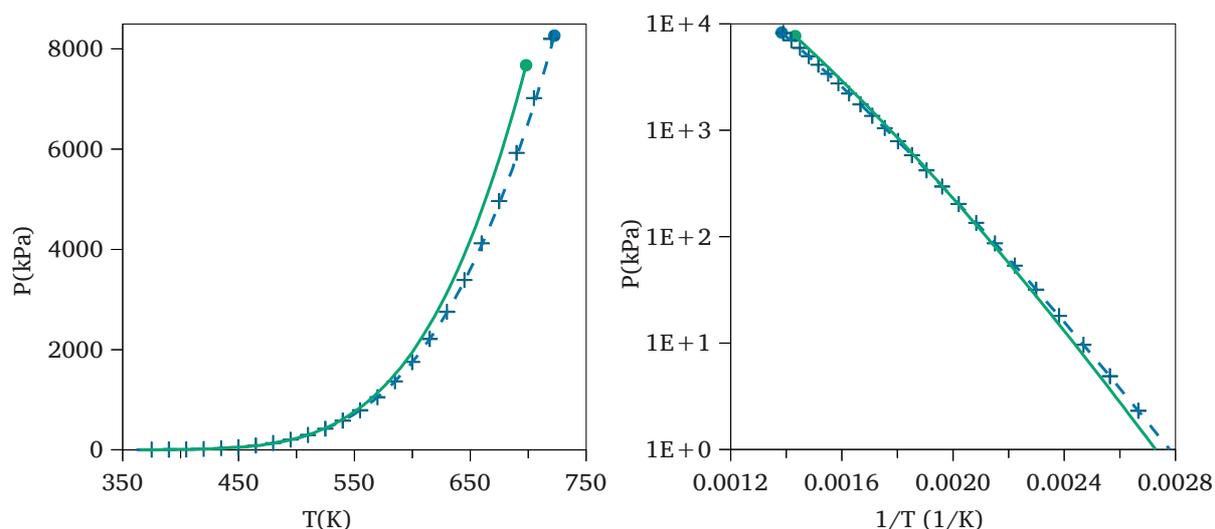
**Tabla 2.5:** Comparación de parámetros para etilenglicol. Los parámetros asociativos son los mismos que los reportados por Soria[77] para el grupo OH.

Grup. $j$	$\nu_{ji}$	$q_j$	$T_j^*(K)$	$g_j^*$ (atm cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	$g_j'$	$g_j''$	$d_{ci}$ (cm/mol <sup>1/3</sup> )	$\Delta T_r$	ARD(P)%
CH <sub>2</sub> OH	2	1.124	512.6	531330	-0.3211	-0.0168	3.7510 <sup>a</sup>	0.48-0.92	13%
MEG	1	2.248	720	495436	-0.2900	0	3.7384	0.48-0.92	3.1%
	ídem	ídem	ídem	495436	-0.3976	0.1177	3.7384	0.48-0.92	0.34%

<sup>a</sup>Obtenido a partir del punto normal de ebullición.

Como ejemplo de parametrización se mostrará el ajuste de la presión de vapor de etilenglicol (MEG). En este compuesto, la proximidad de los hidroxilos hace que no sea totalmente satisfactorio su modelado a contribución grupal, dando un error en la presión de vapor del 13% cuando la contribución dispersiva es obtenida combinando 2 grupos CH<sub>2</sub>OH. Para obtener su presión de vapor con mayor precisión, es posible modelar su contribución dispersiva con un enfoque molecular, pero manteniendo la contribución asociativa a contribución grupal. De esta manera, sólo resta calcular  $g_c$  y  $d_c$  a partir de las condiciones del punto crítico. La tabla 2.5 y figura 2.6 muestran el resultado del ajuste de la presión de vapor de MEG utilizando los parámetros reportados por Soria y col.[77] para los hidroxilos presentes. Las mis-

mas muestran en primer lugar el resultado de la predicción utilizando un enfoque a contribución grupal. A continuación el resultado de ajustar  $g_{\text{MEG}}$  como se describió para el  $\text{N}_2\text{O}$ . Como puede verse, el enfoque a contribución grupal provee un resultado cualitativamente correcto, a la vez que el  $d_c$  obtenido tanto a partir del punto normal de ebullición como del punto crítico son similares.



**Figura 2.6:** Comparación presión de vapor de MEG saturado. Símbolos: puntos generados con la correlación provista por la base DIPPR. Línea rayada: ajuste a partir del punto crítico y presión de vapor. Línea continua: predicción a contribución grupal.

El uso de datos experimentales espectroscópicos de fracción no asociada es una manera robusta de fijar los valores de los parámetros de asociación pero sin embargo, esta información no suele estar disponible. En el caso de no ser posible fijar  $\epsilon_{\text{OH}}$  y  $\kappa_{\text{OH}}$ , matemáticamente es factible fijar tanto  $g_c$  como  $d_c$  en su lugar, convirtiendo los parámetros asociativos en ajustables. En particular, fijar el  $d_c$  es relativamente sencillo y seguro, ya que es una medida del tamaño molecular, relacionado directamente con el volumen molar del compuesto. Además, el volumen (o densidad) molar es una propiedad disponible en la literatura para la mayoría de los compuestos o en su defecto de fácil medición. Una razón más para fijar el valor del  $d_c$  es la sensibilidad que suele mostrar el comportamiento de fases, sobre todo el ELL. Además el  $d_c$  será el mismo, sea cual fuere el enfoque seguido (molecular/contribución grupal) dada la naturaleza del término de volumen libre empleado.

Con este enfoque Pereda[85] desarrolló una correlación en base al trabajo de Vera y col. [86]. La misma compara los volúmenes molares a 298 K,  $v_{@298}$ , obtenidos de la base de datos de DIPPR[74] y los volúmenes reducidos de van der Waals ( $r$ ) a fin de obtener los paráme-

tros de segmento de área ( $q$ ) de grupos pertenecientes a líquidos iónicos. El resultado es una correlación casi lineal, exceptuando los compuestos asociativos de bajo peso molecular, los cuales se desvían de esta tendencia siendo los ácidos orgánicos los más notables. Los compuestos asociativos que poseen una contribución no-polar importante, como  $n$ -alcoholes de alto peso molecular, se aproximan asintóticamente a los valores predichos por la correlación. La correlación propuesta sigue la forma

$$r = 0.04 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] v_{@298} \quad (2.85)$$

que empleando luego la correlación de Espinosa y col.[87] para estimar el  $d_c$  de un compuesto a partir de  $r$  la expresión final queda

$$d_c = 0.6889 \left[ \frac{\text{mol}^{0.0795}}{\text{cm}^{0.2381}} \right] (v_{@298})^{0.4128} \quad (2.86)$$

En el caso de MEG, su densidad molar a 298 K es 55.9 mol/cm<sup>3</sup>[74], por lo que su  $d_c$  es de 3.6263 cm/mol<sup>1/3</sup>. En este caso la resolución de las condiciones del punto crítico arrojan  $g_c = 417784 \text{ atm cm}^6/\text{mol}^2$  y  $\Delta_c = 49.07 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . La dependencia con la temperatura de estas estará dada por la presión de vapor. No hay *a priori* una sola manera de fijar los parámetros asociativos cuando no hay información sobre la fracción no asociada. Es posible, por ejemplo fijar los valores de  $\epsilon$  y  $\kappa$  de manera que  $g'' \equiv 0$  como es el caso para la mayoría de los componentes inertes, empero esta opción es totalmente arbitraria. Alternativamente pueden suponerse valores para  $\epsilon$  o  $\kappa$  basados en compuestos con grupos asociativos con alguna similitud. Incluso puede pensarse en el uso de equilibrio de fases binario del compuesto asociativo. En particular los coeficientes de actividad a dilución infinita del componente asociativo en un compuesto inerte brindan información sobre cómo está asociado el compuesto puro[88].

Otro posible camino es el seguido por Aparicio-Martínez y Hall[89], quienes luego de ajustar presión y densidad de saturación de un compuesto, reescalan parámetros repulsivo y atractivo al punto crítico y presión de vapor, conservando los parámetros asociativos. Este procedimiento lo evalúan para las ecuaciones de estado CPA-SRK, CPA-PR, SAFT y PC-SAFT, con el fin de lograr modelar el *locus* crítico de mezclas de agua + gases. Se trata de un enfoque interesante que tiene como punto menos sólido el hecho de poder obtener buenos resultados de correlación sólo por tener suficientes parámetros ajustables, en desmedro del sentido físico de los mismos.

Un enfoque alternativo que puede además complementar la parametrización junto con el  $d_c$  obtenido a partir de la correlación propuesta, es el de Elliot y col. [90]. Los autores sugieren fijar el  $Z_c$  predicho por la ecuación de estado para el compuesto en cuestión haciendo que el cambio que produce la asociación al pasar de un compuesto monómero al asociado predicho por la ecuación de estado, sea igual a la experimental. Los autores sugieren utilizar el  $Z_c$  de un compuesto homomorfo, de manera de tener en cuenta el cambio posible en esta variable debido a la forma de la molécula. La relación que proponen es:

$$\frac{Z_c}{Z_c^{\text{homo}}} = \frac{Z_c^{\text{EdE} + \text{asoc}}}{Z_c^{\text{EdE}}} \quad (2.87)$$

donde  $Z_c$  es el valor experimental del compuesto asociativo a parametrizar;  $Z_c^{\text{homo}}$  es el valor experimental de compuesto homomorfo inerte (generalmente un hidrocarburo);  $Z_c^{\text{EdE} + \text{asoc}}$  es el valor predicho por la ecuación de estado considerando asociación; y  $Z_c^{\text{EdE}}$  es el valor predicho sin considerar asociación para el homomorfo, constante dada por la ecuación 2.72. Los compuestos homomorfos son elegidos en general de manera tal que la relación entre los  $Z_c$  esté dado sólo por la asociación y no los efectos de la forma de la molécula. De esta manera, el homomorfo de agua sería metano; el homomorfo de metanol, etano; el homomorfo de 1-propanol, etilenglicol o etanolamina sería *n*-butano; y el de ácido acético, isobutileno. Si bien este método no ha sido utilizado para parametrizar la GCA-EOS, es interesante la comparación entre este enfoque y el utilizado actualmente. La tabla 2.6 compara los  $Z_c$  de algunos compuestos asociativos y sus respectivos homomorfos. Si bien algunos de los componentes listados reciben un enfoque a contribución grupal, se listan simplemente a modo de comparación. Los valores experimentales fueron tomados de la base de datos de DIPPR. Los cálculos fueron realizados resolviendo el punto crítico predicho de cada compuesto a partir de su configuración. Los parámetros de alcoholes fueron obtenidos de Soria y col. [77] mientras que para el MEG se utilizó el tercer set de la tabla 2.5. En el caso de fenol, los parámetros utilizados fueron obtenidos en el marco de esta tesis como se discute en el capítulo 4. Como puede observarse, los alcoholes en general siguen la tendencia esperada, con diferencias entre el 1% – 4%. La mayor diferencia ocurre para fenol, cuya parametrización está basada la metodología propuesta por Pereda para fijar el  $d_c$  y presenta una desviación más importante que los alcoholes. También vale mencionar que el error del volumen crítico del fenol reportado en la base de datos es aproximadamente un 10%, lo que contribuye a la desviación encontrada. Este es el punto débil de este enfoque, ya que como se mencionó en la sección

8.1.2, los compuestos asociativos suelen tener un punto crítico elevado y en ocasiones el mismo no puede ser medido debido a degradación térmica. Aún así, en casos donde se debe hacer una parametrización completa de un nuevo compuesto o grupo, este tipo de información puede resultar como guía inicial.

**Tabla 2.6:** Comparación de factores de compresibilidad críticos de algunos compuestos asociativos y relación con sus homomorfos. En todos los casos,  $Z_c^{\text{homo,EdE}} = 0.35895$ , correspondiente a la ecuación 2.72.

Comp.	$Z_c$	Homomorfo	$Z_c^{\text{homo}}$	$Z_c / Z_c^{\text{homo}}$	$Z_c^{\text{EdE}}$	$(Z_c / Z_c^{\text{homo}})^{\text{EdE}}$	error%
Metanol <sup>a</sup>	0.222	Etano	0.279	0.80	0.294	0.82	-2.9%
1-Propanol <sup>a</sup>	0.252	<i>n</i> -Butano	0.274	0.92	0.332	0.92	-0.49%
MEG	0.262	<i>n</i> -Butano	0.274	0.96	0.331	0.92	3.7%
2-Propanol <sup>b</sup>	0.258	2-Metilpropano	0.278	0.93	0.323	0.90	3.0%
Fenol <sup>c</sup>	0.243	Tolueno	0.264	0.92	0.354	0.99	-7.1%

<sup>a</sup>Parámetros de Soria y col.[77]

<sup>b</sup>El grupo alcohol secundario (CHOH) fue aproximado cambiando el  $q$  del alcohol primario (CH<sub>2</sub>OH) parametrizado por Soria y col.[77]

<sup>c</sup>Capítulo 4 de la presente tesis.

Si bien hay varias alternativas para obtener estimaciones iniciales de los parámetros asociativos cuando no se cuenta con datos de la fracción no asociada, la decisión final sobre qué parámetros usar estará basada en los resultados obtenidos a través del ajuste de propiedades de compuesto puro y/o mezclas.

#### 8.2.4. Mezclas de compuestos asociativos

Distintas metodologías han sido desarrolladas a fin de evaluar el comportamiento de mezclas sin ajustar esta interacción. Elliot y col.[91] proponen una regla de combinación para la fuerza de asociación cruzada similar a la ecuación 2.12:

$$\Delta_{12} = \sqrt{\Delta_1 \Delta_2} \quad (2.88)$$

que en el marco de la GCA-EOS, se convierte en la siguiente regla de combinación para el volumen y energía de asociación:

$$\kappa_{ki, lj} = \sqrt{\kappa_{ki, li} \kappa_{kj, lj}} \quad (2.89)$$

$$\epsilon_{ki, lj} = \frac{\epsilon_{ki, li} + \epsilon_{kj, lj}}{2} \quad (2.90)$$

Otros autores proponen distintas reglas de mezclado, simplemente intercambiando qué parámetro ( $\epsilon$  o  $\kappa$ ) recibe una media aritmética y cual geométrica[92]. Es posible mencionar una alternativa propuesta por Reynoso-Lopez y col.[93] para el modelo de asociación Two State:

$$\kappa_{ki,lj} = \text{mín}(\kappa_{ki,li}, \kappa_{kj,lj}) \quad (2.91)$$

la cual es justificada por los autores asumiendo que el impedimento estérico para asociar está dominado por el de menor volumen.

Las reglas mencionadas han probado efectividad para mezclas binarias de compuestos que presentan polaridad similar resultando en una autoasociación simétrica como es el caso de mezclas de compuestos oxigenados. En general, los distintos autores que han utilizado ecuaciones de estado de la familia SAFT, ajustan el comportamiento de fases a partir de parámetros de interacción dispersivos[91][94][95]. La regla de combinación correspondiente a las ecuaciones 2.89 y 2.90 ha sido utilizada con éxito en parametrizaciones previas de la GCA-EOS para modelar mezclas de ácidos, alcoholes y agua[96].

La principal limitación de estas reglas de combinación aparece cuando en la mezcla existen compuestos que no autoasocian, pero son capaces de solvatar. En estos casos, la metodología usual es ajustar los parámetros de asociación cruzada a datos de equilibrio binario. En casos de mezclas de componentes asociativos y solvatables, Folas y col.[97] sugieren reducir el número de parámetros ajustables, utilizando la regla dada por la ecuación 2.90 con una energía nula para el compuesto que no tiene capacidad de autoasociar, lo que resulta en

$$\epsilon_{ki,lj} = \frac{\epsilon_{ki,li}}{2}$$

mientras el volumen de asociación permanece como parámetro ajustable. Sin embargo, esta regla carece de utilidad para modelar sistemas como cloroformo y acetona, donde ninguno de los componentes es capaz de autoasociar individualmente, pero son capaces de solvatar en mezcla.

El enfoque planteado en esta tesis sigue, en general, al de Soria y col.[77] para obtener la asociación cruzada entre los grupos alcohol y agua. Los autores hallaron que las reglas de combinación mostradas en las ecuaciones 2.89 y 2.90 eran suficientes para predecir con éxito el ELV de metanol + agua, pero fallaba en la representación del coeficiente de partición de alcoholes en sistemas ternario de estos, con agua e hidrocarburos. En este sentido ajustaron la fuerza de asociación cruzada entre estos grupos para representar el ELV de metanol y agua a alta temperatura y el coeficiente de distribución de etanol entre *n*-hexano y agua, logrando buenos resultados en la correlación y predicción de ELV + ELL de *n*-alcoholes + agua y ELL de estos con hidrocarburos. Las parametrizaciones tratadas en los capítulos 3 al 6 obtienen

sus parámetros asociativos a partir del ajuste de equilibrio de fases en general binario. Se indican además aquellos casos particulares en donde fue necesario incorporar información ternaria.

### 8.3. Parametrización de compuestos grupales

La parametrización de este tipo de compuestos es la que más varía respecto de los modelos termodinámicos tradicionales. Esto es debido a que las interacciones entre distintos grupos no sólo afectan una familia de componentes, sino mezclas de distintos tipos de componentes. Podemos dividir los casos entonces en dos: si se requiere o no la definición de un parámetro de grupo puro.

En el caso de disponer previamente de los parámetros de grupo puro donde lo único que resta es la definición de las interacciones binarias ( $k_{ij}^*$ ,  $k'_{ij}$  y  $\alpha_{ij}$ ), el problema es similar a parametrizar modelos a contribución grupal como ASOG o UNIFAC. La diferencia principal con respecto a mezclas moleculares es que se requieren ahora no datos de un set binario en particular, sino compuestos que tengan presentes los grupos funcionales en cuestión. Aún así, el efecto de los parámetros de interacción es el mismo que en el caso molecular descrito en la sección 8.2, con la salvedad de que las interacciones serán entre grupos.

#### 8.3.1. Obtención de parámetros de grupo puro

La obtención de parámetros de grupo puro *suele* requerir la representación de la presión de vapor una familia de compuestos, más el equilibrio de fases de mezclas binarias. Ejemplo de caso excluyente es la parametrización de compuestos de muy baja volatilidad, como los aceites vegetales, cuya presiones de vapor son prácticamente nula. Espinosa[98] detalla el procedimiento de obtención de los parámetros del grupo triglicérido.

Se planteará a continuación un resumen que puede servir de utilidad a la hora de parametrizar a partir de presión de vapor de componentes puros y equilibrio binario. Primero es necesario recordar que para un compuesto puro no asociativo representado grupalmente, la ecuación 2.70 que representa la presión es aún válida. Sin embargo, el  $g_i$  del compuesto en cuestión estará definido por la ecuación 2.27:

$$g_m = \sum_{j=1}^{NG} \theta_j \sum_{k=1}^{NG} \frac{\tau_{kj} \theta_k g_{kj}}{\sum_{l=1}^{NG} \tau_{lj} \theta_l} \quad (2.27)$$

donde ahora el subíndice “m” hace referencia a la *mezcla de grupos*, mas no de componentes. Además, inicialmente es natural considerar nulos los parámetros de no aleatoriedad, por lo que en etapas iniciales:

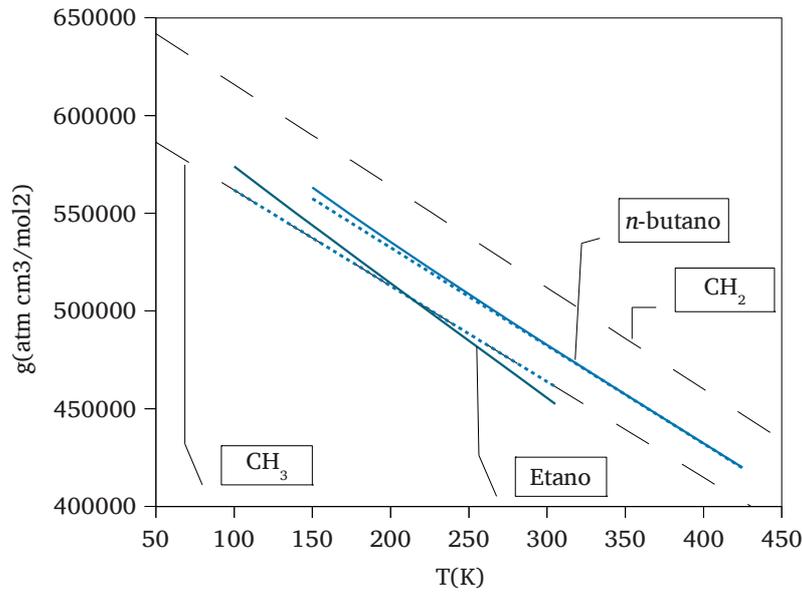
$$g_m = \sum_{j=1}^{NG} \theta_j \sum_{k=1}^{NG} \theta_k g_{kj} \quad (2.31)$$

Simultáneamente, es posible definir el compuesto en cuestión de manera molecular y obtener sus parámetros correspondientes como muestra en la sección 8.2.1. Dado que la contribución de *volumen libre* tiene un enfoque molecular, al representar la presión de vapor de un compuesto, esta contribución será exactamente la misma. Por lo tanto, se tiene que obtener la siguiente igualdad a fin de obtener la misma presión de vapor con ambos enfoques:

$$g_{m, \text{molec}} = g_{m, \text{grup}}$$

donde los parámetros del  $g_{m, \text{molec}}$  son obtenidos mediante las ecuaciones 2.73 y 2.76. Esto posibilita obtener el  $g$  de un compuesto que represente su presión de vapor sin tener que resolver la igualdad de fugacidades para cada evaluación de la función objetivo expresada mediante la ecuación 2.65. Para ilustrar un ejemplo, la figura 2.7 compara el  $g$  con enfoque grupal del etano (construido a partir de 2 grupos  $\text{CH}_3$ ): y  $n$ -butano (a partir de 2 grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ) con el enfoque molecular de cada uno. El  $g$  molecular de  $n$ -butano fue determinado como se propone en la sección 8.2, mientras que el resto fue obtenido a partir de la tabla original de Skjold-Jørgensen[32]. Las líneas rayadas inferior y superior marcan la contribución individual de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ .

En el caso del etano, el tamaño de la molécula y la proximidad de grupos  $\text{CH}_3$  hace que no sea posible obtener una buena representación de su presión de vapor de manera grupal, lo que se manifiesta en la diferencia entre los valores de  $g$ . En cambio  $n$ -butano sí es bien representado a contribución grupal con esta parametrización, mostrando un  $g$  obtenido a partir de un enfoque grupal casi idéntico al obtenido directamente de la presión de vapor. Aún así, el  $g$  de etano obtenido con el enfoque grupal se aproxima significativamente al requerido para representar la presión de vapor (algo similar se mostró en la sección anterior para MEG, aunque este compuesto sea asociativo). Esto muestra que el ajuste de la presión de vapor de un compuesto creado a partir de sólo un grupo funcional puede brindar información importante sobre la magnitud de la interacción atractiva individual de determinado grupo.



**Figura 2.7:** Comparación entre  $g(T)$  obtenido a través de un enfoque molecular (—) y grupal (· · ·) entre etano y *n*-butano. Se muestra además las contribuciones individuales de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ .

### 8.3.2. Obtención de valores iniciales robustos para la definición de un nuevo grupo

Supóngase que se desea parametrizar un nuevo grupo funcional llamado “X”. El mismo puede estar unido a un carbono alifático, cíclico o aromático. Pueden definirse en principio ciertos pasos a modo de guía.

1. **Definir cómo será representado el grupo.** Debido a la cercanía de grupos polares se puede alterar la factibilidad de la parametrización a contribución grupal. Por esta razón, a diferencia de UNIFAC, en el marco de la GCA-EoS suelen elegirse grupos funcionales que tengan adosados grupos parafínicos.
  - a) Si por ejemplo, se trata de un grupo terminal unido a una **cadena carbonada**, usualmente será  $\text{CH}_2\text{X}$ , como por ejemplo los grupos alcohol ( $\text{CH}_x\text{OH}$ ), amina primaria ( $\text{CH}_x\text{NH}_2$ ), tiofenos ( $\text{CH}_x\text{SH}$ ), etc; si se trata de un compuesto cíclico, será análogo: *c*- $\text{CHX}$ , como por ejemplo alcoholes cíclicos (*c*- $\text{CHOH}$ ) o aminas cíclicas (*c*- $\text{CHNH}_2$ ). No obstante, si el grupo funcional es muy polar, es posible incluso elegir dos carbonos adyacentes, como por ejemplo el grupo alcohol mostrado por Fredenslund y col.[58] utilizando una temprana tabla de parámetros de UNIFAC ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), o el grupo ácido carboxílico definido recientemente por Andreatta y col.[84] ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

Cuando el grupo es intermedio, suele tomarse sólo un carbono de los unidos al grupo polar y el grupo quedaría definido como  $-\text{CH}_2\text{X}-$ . Ejemplos en este caso son el grupo éter ( $\text{CH}_x\text{O}$ ), aminas secundarias y terciarias ( $\text{CH}_x\text{NH}$  y  $\text{CH}_x\text{N}$ ). Vale resaltar que en estos casos, los carbonos unidos a ambos lados del grupo polar se verán afectados por éste. Esto indica que en realidad debería considerarse un grupo mayor, como por ejemplo  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  en el caso de un éter. Empero esto quitará flexibilidad al enfoque a contribución grupal usado en algunos casos, por lo tanto, la decisión final será un compromiso entre flexibilidad y factibilidad del modelado.

- b) En caso de **compuestos aromáticos**, en principio todos los miembros del anillo intercambiarán entre sí. Sin embargo, en el marco de UNIFAC y la GCA-EOS, ciertos derivados han sido definidos mediante grupos aromáticos especiales. Así, benceno está constituido por 6 grupos ACH, donde el prefijo “A” inicial caracteriza cada grupo aromático. Luego los derivados alquílicos reciben los grupos  $\text{ACCH}_3$  y  $\text{ACCH}_2$  reemplazando entre 1 y 6 de los grupos bencénicos. Aparecen luego sustitutos polares para aromáticos clorados (ACCl) o fenoles (ACOH).

Todo esto marca cómo se evaluará tanto el área superficial del grupo,  $q_x$ , como el número de grupos en cada componente y por lo tanto, el valor de  $g_{xx}$ .

2. **Obtener los  $g_{\text{molec}}$  para todos los compuestos involucrados en la familia a parametrizar.** Este se hace ajustando la presión de vapor de cada componente como se describió en la sección 8.2. Siempre es útil disponer de una buena base de datos de presión de vapor de diversos componentes para probar el ajuste del grupo en cuestión. Por otro lado es conveniente utilizar compuestos con la mínima cantidad de grupos posible, a fin de reducir el número de interacciones a parametrizar. Por ejemplo, si se desea parametrizar un grupo unido a una cadena parafínica, la opción ideal es la familia de compuestos derivados de los  $n$ -alcanos. Pero no compuestos ramificados ya que agregan el grupo  $\text{CHCH}_3$ .

En el caso de un grupo terminal unido a una cadena carbonada, buscar información sobre la presión de vapor de un compuesto formado tan sólo por dos grupos  $\text{CH}_2\text{X}$ . El parámetro de área de éste será simplemente  $2 \cdot q_{\text{CH}_2\text{X}}$ . Como se mostró para etano y MEG, el valor de  $g$  obtenido a partir de su presión de vapor es del mismo orden de magnitud que el del grupo puro brindando un buen valor inicial. Además, pueden

haber casos en que la presión de vapor queda bien representada por dos grupos iguales. Por ejemplo, el grupo amina primaria cuya parametrización se muestra en el capítulo 5, fue obtenido exclusivamente a partir de la presión de vapor de etilendiamina.

3. **Definir la función objetivo.** En este caso, la función objetivo es la diferencia entre el  $g_{\text{molec},i}$  de cada compuesto obtenido a partir de la presión de vapor y el calculado con la ecuación 2.31:

$$\text{F.O.} = \sum_{j=1}^{NSat} \sum_{i=1}^{NC} \left( g_{\text{molec},i}(T_j) - g_{\text{grup},i}(T_j) \right)^2 \quad (2.92)$$

Se puede pensar en  $g_{\text{molec}}$  como una propiedad *pseudoexperimental*, ya que se supone que sirve para reproducir fielmente la presión de vapor experimental de cada compuesto.

4. Optimizar la función objetivo definida en la expresión 2.92. Las variables de ajuste disponibles son los parámetros de grupo puro ( $g_{ii}^*$ ,  $g_{ii}'$  y  $g_{ii}''$ ) y los parámetros de interacción entre éste y el resto de los grupos involucrados ( $k_{ij}^*$ ,  $k_{ij}'$ ). No obstante, en esta instancia los parámetros de interacción son fijados en sus valores por defecto:  $k_{ij}^* = 1$ ,  $k_{ij}' = 0$ . Utilizar  $g_{ii}''$  sólo en el caso de que la dependencia con la temperatura requiera una curvatura pronunciada.
5. En caso de no obtener resultados satisfactorios, se realizan optimizaciones sucesivas, incluyendo el resto de los parámetros.

### 8.3.3. Modelado de datos de equilibrio de mezclas

Habiendo obtenido buenos parámetros iniciales a partir de los compuestos puros, se debe realizar un chequeo de las propiedades de mezclas. Si la predicción del equilibrio de mezclas a partir del ajuste de presión de vapor no es satisfactorio, se ejecutará una optimización de la función objetivo definida por la ecuación 2.65 incluyendo este tipo de información. Si el equilibrio de fases no es correlacionado de manera correcta, en esta etapa de parametrización pueden agregarse como parámetro ajustable los no incluidos en la parametrización anterior.

Para el cálculo de la presión de vapor de componente grupales, Skjold-Jørgensen [57] sugiere modificar el  $d_c$  del compuesto en cuestión para representar exactamente un punto de la presión de vapor. Sin embargo, en etapas de parametrización de nuevos grupos, este parámetro debe ser mantenido constante. Si se permitiese reajustar el  $d_c$  en cada evaluación de la función objetivo, el valor de  $g$  a ajustar se moverá libremente pudiendo llegar a tomar valores poco realistas dentro del marco de la GCA-EOS. En todo caso, sí es posible considerarlo una variable de ajuste, siempre y cuando este parámetro quede acotado en el rango que el error experimental en el punto crítico lo permite. La evaluación de este rango se muestra en la sección siguiente.

Como ejemplo de definición de un grupo dispersivo de compuestos no asociativos, en el capítulo 5 se muestra la parametrización de alquilaminas primarias, secundarias y terciarias. En dicho capítulo se describe tanto el ajuste como las consideraciones hechas al tomar a las alquilaminas primarias y secundarias como no asociantes.

#### 8.3.4. Compuesto grupales asociativos

En el caso de parametrizar compuestos asociativo como agua o alcoholes en mezclas con compuestos inertes, los parámetros de ajuste son únicamente las interacciones binarias dispersivas que se mostraron anteriormente. Por esto, la estrategia de parametrización no será distinta a la explicada en la sección 8.3. En cambio, la parametrización de sistemas que contemplen asociación cruzada requerirán evaluar energía y volumen de asociación entre distintos grupos como en la sección 8.2.4

El ajuste de compuestos que están definidos de manera grupal tanto en sus términos dispersivo como asociativo, seguirá los lineamientos mostrados en las secciones anteriores, puesto que los parámetros mantienen su sentido físico a contribución grupal. Ejemplos de parametrización que involucren el ajuste en simultáneo de parámetros de interacción dispersivos y asociativos se muestran en los siguientes capítulos.

La definición de grupos dispersivos nuevos cuando la asociación sí está presente se muestra en el capítulo 4, con la definición del grupo fenol. En este caso, los pasos seguidos son los mismos que los mostrados en la secciones 8.2.3 y 8.3. Se discute en dicho capítulo además la no utilización del punto crítico de compuestos fenólicos para obtener el diámetro crítico de estos compuestos, dada la incertidumbre de dicho dato experimental.

#### 8.4. Error en la estimación del $d_c$ a partir del punto crítico

En la estimación de los parámetros de grupo puro, es importante tener en cuenta que el punto crítico es una variable medida que tiene un error asociado. Para sustancias sencillas y/o de interés, este punto se conoce con gran precisión. Por ejemplo, el error en la presión y temperatura crítica del  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que reporta DIPPR[74] es menor que el 0.2%, pero para compuestos de alto punto crítico suele haber una incertidumbre ha tener en cuenta.

Aplicando una propagación de error sobre la ecuación 2.74, se obtiene el error asociado del  $d_c$ :

$$e_{dc} = \left| \frac{\partial d_c}{\partial T_c} \right| e_{T_c} + \left| \frac{\partial d_c}{\partial P_c} \right| e_{P_c} \quad (2.93)$$

de donde se deriva la siguiente dependencia:

$$e_{dc} = \frac{d_c}{3 T_c} e_{T_c} + \frac{d_c}{3 P_c} e_{P_c} = \frac{d_c}{3} (e_{\text{rel } T_c} + e_{\text{rel } P_c}) \quad (2.94)$$

donde  $e_\xi$  es el error absoluto de la variable  $\xi$ , y  $e_{\text{rel } \xi} = \frac{e_\xi}{\xi}$ . El conocimiento de este error permite establecer qué tan crítico es el valor del  $d_c$ . El error asociado al  $d_c$  permite conocer *a priori* qué tanta libertad puede dársele a este parámetro a la hora de parametrizar un compuesto *molecular*. En el caso de parametrizar una familia de compuestos definiendo un nuevo grupo funcional, conocer este error también es importante. Esto se debe a que con frecuencia los compuestos a ser representados con este enfoque tienen un punto crítico más elevado, con un error asociado mayor o en ocasiones, desconocido por descomponerse la sustancia antes de alcanzar condición crítica.

En el caso de compuestos asociativos, al no existir solución analítica análoga a las ecuaciones 2.72–2.74 no es posible obtener una expresión simple sobre la propagación de este error. Esto hace que en principio, el error deba estimarse en base a la solución de ecuaciones del punto crítico para las cotas máxima y mínima. Por ejemplo, los errores reportados para las condiciones del punto crítico del MEG en la base de datos de DIPPR, es de  $\pm 6$  K y 1.5 MPa para  $T_c$  y  $P_c$ , respectivamente. Si se mantienen los parámetros asociativos de OH de Soria y col., la resolución de las condiciones del punto crítico de MEG brinda un  $d_c$  en el rango (3.62, 3.85)  $\text{cm}/\text{mol}^{1/3}$ . En este caso particular el  $d_c$  fijado con el método de Pereda entra en este rango de validez del punto crítico. Sin embargo, esto no necesariamente será el caso de cualquier compuesto.

## 9. Conclusiones

En este capítulo se presentaron conceptos básicos del equilibrio de fases. Se introdujo la ecuación de estado GCA-EOS como modelo termodinámico flexible y robusto para la representación del equilibrio de fases de mezclas presentes en biorrefinerías y procesos derivados. Se describió la ecuación de van der Waals con el fin de trasladar conceptos básicos a veces no tenidos en cuenta a la hora de parametrizar modelos perteneciente a la familia de la SAFT.

Se listan además los criterios para la inicialización y obtención de los parámetros de la GCA-EOS desarrollados en la presente tesis, al tratar los sistemas estudiados en los capítulos 3 al 6. Si bien estas técnicas no deben tomarse como guía rígida sobre cómo parametrizar este modelo, deberían servir como estrategia de parametrización para el tratamiento del equilibrio de fases de nuevos sistemas.

# Capítulo 3. Mezclas de hidrocarburos aromáticos, alcoholes y agua

## 1. Introducción

Los compuestos aromáticos están presentes en una gran cantidad de aplicaciones industriales. Juegan un rol primario en síntesis química y procesos farmacéuticos debido a su alta reactividad. Además, los compuestos aromáticos y derivados son utilizados, no solamente como materia prima, sino también como solventes. Son químicos importantes en polímeros esenciales en la industria textil como el poliéster y nylon. Además, el mencionado incremento en el interés en el diseño de biorrefinerías y biocombustibles requiere el desarrollo de herramientas de predicción termodinámicas capaces de predecir el equilibrio de fases de mezclas asociativas que contengan hidrocarburos aromáticos.

Diversos autores han estudiado sistemas binarios de estos compuestos con agua utilizando un modelo termodinámico tipo SAFT. Suresh y Elliot fueron los primeros en evaluar el impacto del modelo de autoasociación del agua, con 2, 3 y 4 sitios asociativos, sobre el equilibrio líquido-líquido (ELL) utilizando la ESD-EOS. Si bien ha sido mostrada la solvatación entre el anillo aromático y agua a través de datos espectroscópicos[99], los autores no consideraron la asociación cruzada entre estos compuestos alegando una reducción en la cantidad de parámetros ajustables. Los autores muestran buenos resultados en la correlación de solubilidades mutuas de agua con benceno, tolueno y etilbenceno para temperaturas superiores a 350 K, aunque no proveen información sobre las capacidades a temperaturas cercanas al punto de fusión del agua.

Folas y col.[97] y Oliveira y col.[100] utilizaron la CPA para modelar varias de estas mezclas, obteniendo excelente calidad en la correlación de la solubilidad de agua en la fase hidrocarburo, fallando luego en la descripción de la dependencia con la temperatura de la so-

lubilidad del hidrocarburo en la fase acuosa. Por otro lado, Tsivintzelis y col. [101] compararon el desempeño de los modelos *SPC-SAFT* y *NRHB* frente a los sistemas agua + benceno y agua + etilbenceno. El modelo *NRHB* obtiene mejores resultados en la correlación de la solubilidad mutua, aunque muestra cierta divergencia a altas temperaturas. Al igual que la *CPA*, ambos modelos muestran desviaciones en la dependencia con la temperatura de la solubilidad del hidrocarburo en agua. En general se le ha dado más atención a solubilidad de agua en hidrocarburos dada su importancia en muchas aplicaciones industriales [97]-[102]. Sin embargo, este no es el caso cuando se requiere predecir la pérdida de hidrocarburos en corrientes acuosas en soluciones de alcanolaminas y glicoles o en aplicaciones ambientales [103]. En el caso del procesamiento de biomasa se requiere conocer las concentraciones en fase acuosa, mientras que para los biocombustibles es necesario conocer las composiciones en la fase hidrocarburo. Por esta razón, la optimización de parámetros para correlacionar el modelo *GCA-EOS* se realizó minimizando los errores en ambas fases para desarrollar un modelo robusto para la exploración y diseño de procesos.

Los autores de los trabajos citados utilizando los modelos *CPA*, *SPC-SAFT* y *NRHB* tomaron la presencia de solvatación entre el agua y la nube electrónica  $\pi$  del anillo aromático. A tal efecto, consideraron una interacción asociativa cruzada entre los sitios electropositivos del agua y el anillo aromático como electronegativo. De esta manera los tres modelos lograron correlacionar la solubilidad de agua en estos compuestos, pero logrando una representación cualitativa de la solubilidad de los hidrocarburos en agua. En el caso de la *GCA-EOS*, la inclusión de este efecto permitió una correlación y predicción precisas de la solubilidad mutua en un rango amplio de temperatura.

En cuanto a mezclas constituidas por alcoholes normales e hidrocarburos aromáticos, Folas y col. [102] correlacionaron el equilibrio líquido-vapor (ELV) de metanol y etanol con benceno y tolueno utilizando la *CPA*, mientras Grenner y col. [104] estudiaron mezclas binarias de *BETX* con *n*-alcoholes desde etanol hasta 1-nonanol utilizando los modelos *SPC-SAFT* y *NRHB*. Folas y col. evaluaron además la capacidad para predecir los coeficientes de distribución de metanol y etanol en mezclas ternarias con agua y benceno o tolueno. Mostrando que la *CPA* es capaz de predecir correctamente el comportamiento de metanol en mezclas ternarias mientras que en el caso de etanol, la descripción es cualitativa. Al igual que para agua, Brinkley y Gupta [105] y Van Ness y col. [106] encontraron evidencias claras de la formación de enlaces tipo puente-H entre alcoholes y moléculas aromáticas. Folas y col. y Grenner y

col. despreciaron esta contribución, aunque admitieron puede ser de importancia a temperaturas bajas y/o en soluciones diluidas de alcoholes en hidrocarburos aromáticos. Más tarde, Genner y col.[107] tomaron en cuenta la asociación cruzada entre etanol y benceno. En esta tesis esta interacción sí fue considerada dado que se tiene interés en desarrollar un modelo válido en un amplio rango de temperaturas.

En este capítulo se presenta la extensión de la GCA-EOS a sistemas que contengan BETX, alquilbencenos, agua y alcoholes. El objetivo inicial de este trabajo es desarrollar un modelo capaz de predecir el comportamiento de fases de mezclas de combustibles y biocombustibles. En ese contexto ya se ha realizado una revisión de parámetros de interacción entre agua y alcoholes con hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados y aromáticos por Soria en su tesis doctoral[73].

## 2. Extensión de la GCA-EOS a compuestos aromáticos

La extensión efectuada de la tabla de parámetros de la GCA-EOS está basada en la parametrización de trabajos anteriores[62],[77], ajustando sólo los parámetros de interacción con hidrocarburos aromáticos, sin modificación de parámetros previos, para poder correlacionar estos sistemas. En este capítulo se reportan los parámetros ajustados en este trabajo junto con los requeridos para esta tarea, obtenidos de trabajos anteriores. Las tablas 3.1 y 3.2 reportan las energías de grupo puro y sus correspondientes parámetros de interacción y de no-aleatoriedad. La tabla 3.3 muestra los parámetros requeridos por la contribución asociativa. En estas tablas se reporta el tipo de datos experimentales utilizado para correlacionar cada set de parámetros, y referencia a parámetros de trabajos anteriores.

**Tabla 3.1:** Parámetros de interacción dispersiva utilizados en este capítulo.

$i$	$q_i$	$T_i^*$	$g_i^*$	$g_i'$	$g_i''$	Referencia
CH <sub>3</sub>	0.848	600.00	316910	-0.9274	0	[32]
CH <sub>2</sub>	0.540	600.00	356080	-0.8755	0	[32]
CHCH <sub>3</sub>	1.076	600.00	303749	-0.876	0	[32]
ACH/AC	0.400/0.285	600.00	723210	-0.606	0	[32]
ACCH <sub>3</sub> /ACCH <sub>2</sub>	0.968/0.660	600.00	506290	-0.8013	0	[32]
CH <sub>3</sub> OH	1.432	512.60	547425	-0.6195	0.2488	[77]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.972	514.00	438929	-0.6945	0.1448	[77]
H <sub>2</sub> O	0.866	647.13	964720	-1.2379	1.0084	[77]

**Tabla 3.2:** Parámetros de interacción dispersiva entre grupos aromáticos.

Grupo		$k_{ij}^*$	$k_{ij}'$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$	Tipo de datos experimentales
$i$	$j$					
H <sub>2</sub> O	ACH <sup>∞</sup>	0.91	-0.056	2	4	ELL benceno-agua
	ACCH <sub>3</sub> <sup>∞</sup>	1.04	0	0	0	ELL m-xileno + agua
	ACCH <sub>2</sub> <sup>∞</sup>	1	-0.090	1	0	ELL etilbenceno-agua
	ACH	0.95	-0.0869	6	0	ELLV agua + benceno y ELL agua + etanol + benceno
CH <sub>3</sub> OH	ACH	0.9523	-0.050	0.1	0.2	ELV benceno-metanol
	ACCH <sub>3</sub> /ACCH <sub>2</sub>	1.01	0	1	0	ELV <i>p</i> -xileno-metanol
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ACH	0.9576	-0.050	0.1	0.1	ELV benceno-etanol + ELL agua + etanol + benceno
	ACCH <sub>3</sub> /ACCH <sub>2</sub>	1	0	1	0	ELV <i>p</i> -xileno-etanol + ELL agua + etanol + tolueno
CH <sub>2</sub> OH	ACH	0.96	0	0	0	ELV benceno-propanol o butanol
	ACCH <sub>3</sub>	1.04	0	2	0	ELV <i>p</i> -xileno + propanol o butanol
	ACCH <sub>2</sub>	1.04	0	2	0	ELV etilbenceno + butanol y pentanol

**Tabla 3.3:** Parámetros de interacción cruzada para anillos aromáticos, agua y alcoholes.

Grupo $i$	Sitio $k$	Grupo $j$	Sitio $l$	$\epsilon_{ki,lj}/R$ (K)	$\kappa_{ki,lj}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	Tipo de datos experimentales
Anillo aromático (AR)	(-)	H <sub>2</sub> O	(+)	1760	0.23	ELL benceno-agua
		OH	(+)	1740	0.30	ELV benceno + metanol y benceno + etanol

En parametrizaciones previas[62][77] se encontró que las interacciones binarias de entre los grupos alcano (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, etc) contenidos en compuestos completamente insolubles en agua (*n*-butano, *n*-hexano, etc.), cuando éstos se hallan infinitamente diluidos, son distintos de las interacciones regulares. Por ejemplo: una mezcla de *n*-hexano, 1-butanol y agua, en el contexto de la GCA-EOS será modelada con una interacción única entre los grupos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>, tanto del hexano como del 1-butanol con el grupo H<sub>2</sub>O. Este set de interacciones predice correctamente el sistema agua + 1-butanol y cualitativamente la baja solubilidad mutua de *n*-hexano y agua. Sin embargo las mezclas binarias de hidrocarburos y agua, o mezclas ternarias como la ejemplificada anteriormente pero con muy bajo contenido de alcohol, donde los grupos alcano y H<sub>2</sub>O están muy diluidos en las fases acuosa y orgánica respectivamente, el parámetro de interacción entre los grupos alcano y H<sub>2</sub>O es distinto a fin de poder correlacionar y predecir la su solubilidad mutua con agua. Siguiendo este enfoque, los parámetros de interacción H<sub>2</sub>O-ACH<sup>∞</sup>, -ACCH<sub>3</sub><sup>∞</sup> y -ACCH<sub>2</sub><sup>∞</sup> deben ser utilizados cuando se utilice este modelo para cualquier aplicación que requiera una predicción muy precisa de la solubilidad mutua de agua con hidrocarburos aromáticos. De otro modo, los parámetros a utilizar son los

de interacción comunes a cualquier compuesto aromático con agua total o parcialmente soluble. Con los grupos regulares, si bien esta baja solubilidad mutua entre hidrocarburos y agua no es predicha con precisión, sí predice el incremento en solubilidad por el agregado de un co-solvente como se mostrará en la sección 3.3.

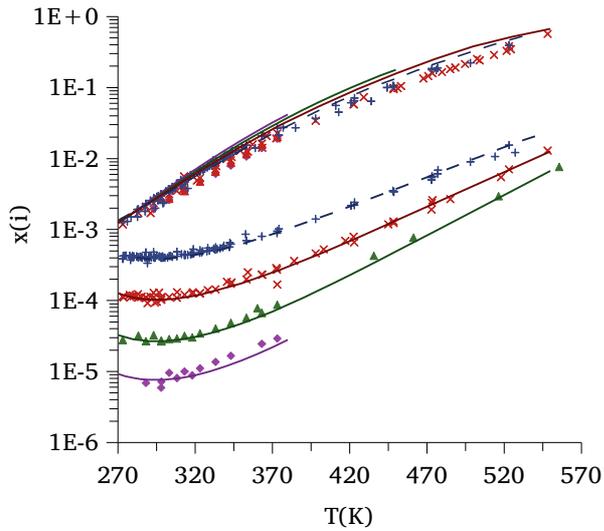
### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Agua + BETX y alquilbencenos

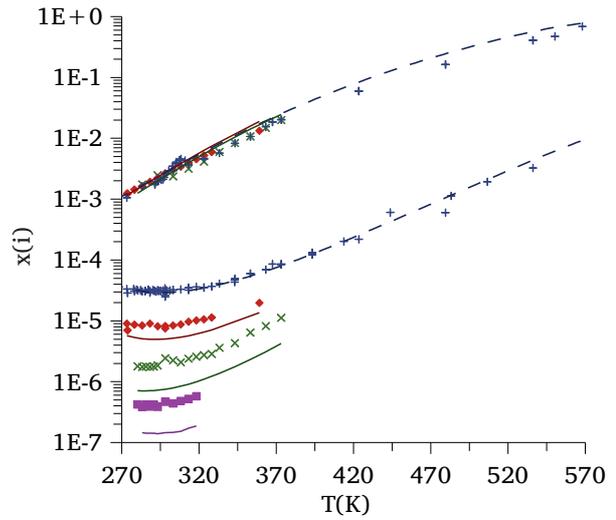
La tabla 3.4 lista los resultados para cada sistema binario agua + hidrocarburo aromático evaluados en este capítulo, tanto correlación como predicción. La misma reporta rangos de temperatura y presión cubiertos, el número de datos de cada set, las desviaciones obtenidas con la GCA-EOS, y la referencia a los datos experimentales. Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los resultados en correlación de benceno, *m*-xileno y etilbenceno, y predicciones de solubilidad mutua entre agua y otros BETX y alquilbencenos más pesados. Como puede verse, tanto la correlación como la predicción obtenida para los bencenos metil-sustituídos es buena, mientras que los alquilbencenos presentan una desviación a medida que el tamaño de la cadena aumenta. La solubilidad de agua en la fase no-polar sin embargo, presenta desviaciones a temperaturas mayores a 450 K. Un análisis de sensibilidad paramétrica sobre el modelado de estos sistemas mostró que esta desviación es causada por el  $d_c$  del agua.

**Tabla 3.4:** Errores en la correlación y predicción de la solubilidad mutua de hidrocarburos aromáticos y agua.

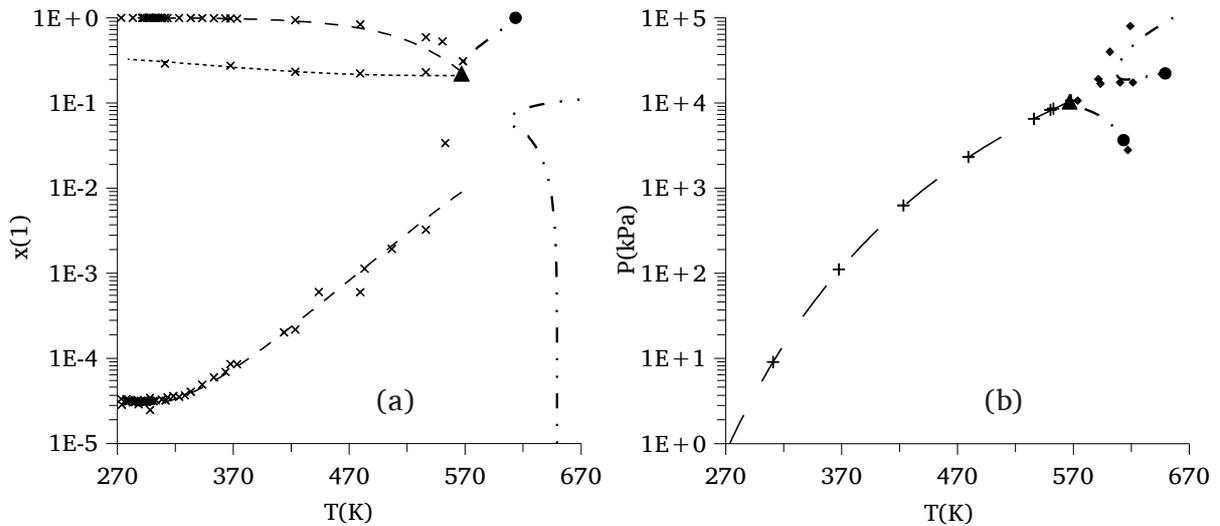
Hidrocarburo	T(K)	P(kPa)	Error en $x_{HC}$		Error en $x_{agua}$		Nº de puntos	Referencia
			AAD	ARD%	AAD	ARD%		
Correlación								
Benceno	273-553	30-9500	1.3E-04	7	4.6E-03	11	114	[108][109]
<i>m</i> -Xileno	273-544	101-8000	8.5E-05	9.8	2.5E-02	56	36	[108]
Etilbenceno	273-510	10-10680	2.1E-05	20	1.50E-02	21	74	[108][110][111]
Predicción								
Tolueno	273-548	101-8600	1.5E-03	11	3.1E-02	29	139	[108][109][112]
<i>o</i> -Xileno	273-318	101	1.1E-05	33	4.9E-04	27	9	[108]
<i>p</i> -Xileno	273-555	2.4-10000	2.7E-05	17	1.0E-02	35	46	[108][109][113]
1,2,3-trimetilbenceno	288-318	101	6.8E-06	64	-	-	4	[108]
1,2,4-trimetilbenceno	288-319	101	1.9E-06	22	-	-	4	[108]
1,3,5-trimetilbenceno	288-373	101	2.2E-06	16	6.3E-03	70	21	[108]
<i>n</i> -Propilbenceno	273-359	101	3.5E-06	37	-	-	15	[108]
Isopropilbenceno	288-353	101	1.0E-05	69	2.6E-04	7	21	[108]
<i>n</i> -Butilbenceno	280-373	101	2.3E-06	66	-	-	18	[108]
<i>m</i> -Dietilbenceno	310-582	101-11700	2.3E-04	38	9.6E-02	55	6	[108][114]
<i>n</i> -Pentilbenceno	280-318	101	2.9E-7	65	-	-	11	[108]
<i>n</i> -Hexilbenceno	278-318	101	8.8E-7	83	-	-		[108]



**Figura 3.1:** Solubilidad mutua de agua y metilbencenos. (+) benceno, (x) tolueno, ( $\blacktriangle$ ) *p*-xileno, ( $\blacklozenge$ ) 1,3,5-trimetilbenceno [108][109][112][113]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 3.2:** Solubilidad mutua de agua y alquilbencenos. (+) etilbenceno, ( $\blacklozenge$ ) *n*-propilbenceno, (x) *n*-butilbenceno, ( $\blacksquare$ ) *n*-pentilbenceno [108]–[112]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.

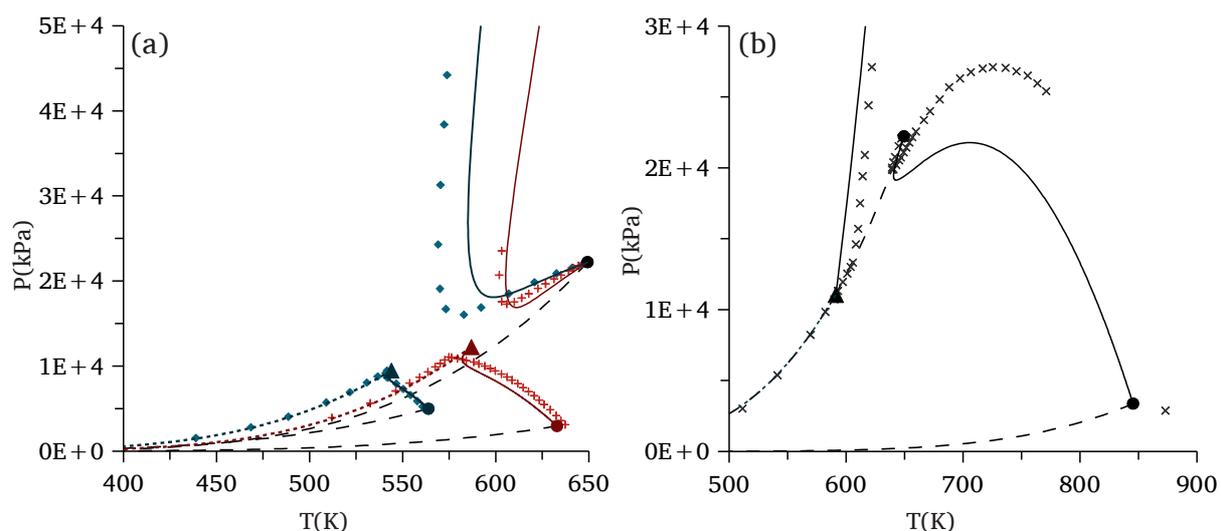


**Figura 3.3:** Equilibrio de fases del sistema etilbenceno(1) + agua(2). (a) Proyección  $T$ - $x$  y (b) proyección  $PT$  [108][110]: (---) Solubilidad mutua correlacionada con la GCA-EOS. (- · -) Predicción de la fase vapor [110], (- · ·) locus crítico [114] y (—) presión del ELLV. ( $\bullet$ ) Puntos críticos predichos de cada componentes. ( $\blacktriangle$ ) Punto crítico terminal del ELLV.

La figura 3.3 muestra la proyección en *presión-temperatura* y *composición-temperatura* del equilibrio de fases de los sistemas agua + etilbenceno, obtenidas con el software de cálculo GPEC [115]. Es posible ver que además de lograr una buena correlación de las solubilidades mutuas, también es posible predecir el tipo de sistema en cuestión, con un error aproximado de 30 K en la predicción del mínimo punto crítico final superior (UCEP). E. Brunner y col.

[116] midieron este tipo de datos para una serie de sistemas constituidos por agua e hidrocarburos aromáticos. Los autores muestran que los sistemas binarios constituidos por hidrocarburos de un anillo aromático y agua exhiben un comportamiento tipo III en agua, al igual que los sistemas binarios de *n*-alcanos y agua[117]. Por otra parte, muestran que si el hidrocarburo aromático posee dos o más anillos aromáticos, el sistema presenta un comportamiento tipo II. La GCA-EOS es capaz de predecir este tipo de comportamiento, como se muestra en figura 3.4 los sistemas agua + benceno, 1,3,5-trimetilbenceno y fenantreno.

La tabla 3.5 muestra una comparación entre los resultados de la GCA-EOS y los cuatro modelos anteriormente citados, que toman en cuenta explícitamente los efectos de asociación. En estos trabajos, se utilizaron diferentes sets de datos experimentales y rangos de temperatura que los presentados en esta tesis. Por esta razón, en dicha tabla se muestra las desviaciones producto del modelado con la GCA-EOS en el mismo rango presentado por los autores antes mencionados además del rango completo cubierto en este capítulo. Es importante remarcar que es difícil hacer una comparación justa entre un modelo molecular y uno a contribución grupal. En la GCA-EOS se están usando los mismos parámetros para todos los compuestos listados en las tablas en las tablas 3.4 y 3.5. Además, en el caso del sistema agua + tolueno, los datos experimentales utilizados para correlacionar los parámetros de interacción de la CPA no fueron incluidos en la parametrización presentada en este capítulo.



**Figura 3.4:** Proyección  $PT$  del diagrama de fases de los sistemas agua + hidrocarburo aromático[116]. (a) (◆) benceno y (+) 1,3,5-trimetilbenceno. (b) (+) fenantreno. Líneas continuas y punteadas: locus crítico y ELLV predicho por la GCA-EOS a partir del ajuste de solubilidades mutuas de los sistemas mostrados en la tabla 3.4. Líneas rayadas: predicción de las presiones de vapor de los hidrocarburos. (●) Puntos críticos predichos de cada componente. (▲) Punto crítico terminal del ELLV.

**Tabla 3.5:** Comparación de la precisión de los modelos GCA-EOS, CPA, ESD, NRHB y *SPC-SAFT* en sistemas binarios de hidrocarburos aromáticos y agua para rangos de temperatura equivalente.

HC	T(K)	ARD( $x_{HC} / x_{agua}$ )						Rango completo (K)	GCA (todos los sets)
		ESD 2B	ESD 3B	CPA	NRHB	<i>SPC-SAFT</i>	GCA		
Benceno	313–473	9.7/17	13/15	–	–	–	7/12	273–553	7/11
	273–473	–	–	19/5.3	–	–	7/13		
	280–540	–	–	–	17/3.6	18/18	8.5/15		
Tolueno	273–473	–	–	23/5.1	–	–	9.1/31 <sup>a</sup>	273–548	11/29
Etilbenceno	368–536	27/30	20/24	–	–	–	35/31	273–510	20/21
	303–568	–	–	47/6.5	–	–	16/23		
	280–540	–	–	–	17/3.6	18/18	30/30		
<i>m</i> -Xileno	398–473	18/17	23/37	–	–	–	9.5/95	273–544	9.8/56
	373–473	–	–	8.3/3.7	–	–	8.6/97		

<sup>a</sup> Predicción

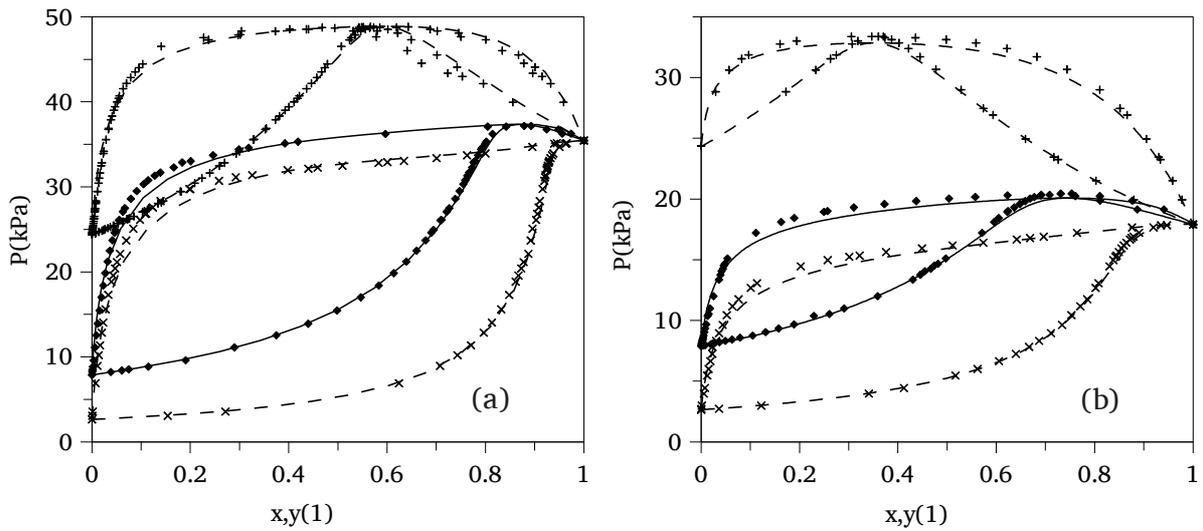
### 3.2. Alcoholes + BETX

La tabla 3.6 lista los resultados de correlación y predicción obtenidos para todos los sistemas binarios de *n*-alcoholes e hidrocarburos aromáticos estudiados en este trabajo. Se reporta de manera similar a la tabla anterior, rangos de temperatura y/o presión, número de datos de cada sistema empleados, las desviaciones obtenidas con el modelo y la referencia a los datos experimentales. La figura 3.5 ilustra el resultado de correlación y predicción de ELV de binarios de metanol o etanol con BETX. Por otro lado, las figuras 3.6 y 3.7 muestran la predicción del ELV del binario tolueno + 1-butanol y 1-pentanol. El modelo logra predecir a contribución grupal el equilibrio de fases y localización de los azeótropos.

Sistemas binarios de *n*-alcoholes + benceno han sido también correlacionados con la ESD[118], CPA[119], NRHB y *SPC-SAFT*[107]. La tabla 3.7 muestra una comparación entre las desviaciones respecto de los datos experimentales de la GCA-EOS y las desviaciones reportadas de los modelos mencionados. En este caso, ninguno de los sets de datos mostrados fue utilizado durante la correlación de la GCA-EOS. También puede verse que las extrapolaciones tienen una calidad similar a los ajustes de los modelos mencionados. Por otro lado, Grenner y col.[107] mostraron que tanto la NRHB como *SPC-SAFT* son capaces de predecir sin parámetros de interacción binaria el sistema etanol + benceno con buena precisión siendo la predicción de la *SPC-SAFT* mejor, con una AAD de 0.46 K en temperatura y  $4 \cdot 10^{-3}$  en la fracción molar del vapor.

**Tabla 3.6:** Errores en correlación y predicción del equilibrio binario de 1-alcoholes + hidrocarburos aromáticos con la GCA-EOS.

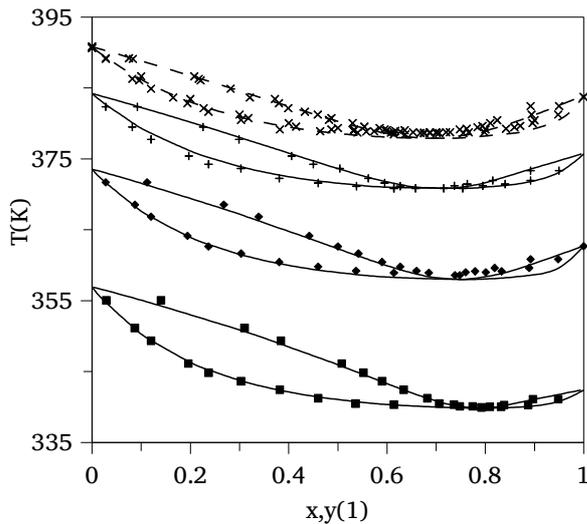
Compuesto		T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			T o P	$y_1$		
Correlación							
Metanol	Benceno	313	24–49	2.8 <sup>P</sup>	38	75	[120]
		326–311	45	0.12 <sup>T</sup>	4.6	25	[121]
Etanol	<i>p</i> -Xileno	313	3–35	4.3 <sup>P</sup>	2.2	42	[120]
		313	24–33	1.5 <sup>P</sup>	2.3	24	[120]
1-Propanol	Benceno	341–351	101	0.07 <sup>T</sup>	–	11	[122]
		313	3–18	3.8 <sup>P</sup>	5.1	32	[120]
1-Butanol	<i>p</i> -Xileno	318	7–26	0.6 <sup>P</sup>	2.3	11	[123]
		350–370	101	0.16 <sup>T</sup>	6.2	7	[124]
1-Butanol	Tolueno	313	3–8	0.95 <sup>P</sup>	1.2	17	[120]
		373	64–86	2.3 <sup>P</sup>	1.7	9	[125]
	<i>p</i> -Xileno	313	2–4	1.6 <sup>P</sup>	3.6	11	[120]
Predicción							
Metanol	Benceno	293–493	10–417	1.6 <sup>P</sup>	3.9	92	[126][127][128][129] [130][131][132]
		353–303	31–101	0.27 <sup>T</sup>	21	88	[121][133][134] [135][136]
	Tolueno	313	8–37	4.1 <sup>P</sup>	13	42	[120]
	336–384	101	0.4 <sup>T</sup>	13	141	[137][138][139][140] [141]	
Etanol	<i>m</i> -Xileno	337–411	101	0.22 <sup>T</sup>	1.2	13	[134]
		Etilbenceno	337–409	101	0.15 <sup>T</sup>	0.9	13
	Benceno	318323	27–51	1.8 <sup>P</sup>	2.7	35	[142][143][144]
		305–408	24–446	0.1 <sup>T</sup>	5.6	51	[143][145][146]
1-Propanol	Tolueno	313	8–18	3.4 <sup>P</sup>	35	40	[120]
		351–411	101	0.3 <sup>T</sup>	2.9	26	[147][148]
	Etilbenceno	351–409	101	0.5 <sup>T</sup>	7	25	[148][149]
		Benceno	313–348	7–90	1.5 <sup>P</sup>	6.8	44
2-Metil-1-propanol	Tolueno	313	7–11	1.1 <sup>P</sup>	1.7		[120]
		370–411	101	0.17 <sup>T</sup>	1.3	23	[153]
	Benceno	350–402	101–253	0.3 <sup>T</sup>	8.3	112	[154]
1-Butanol	Benceno	333–353	15–50	1.4 <sup>P</sup>	16	45	[155]
		298–318	1–30	1.4 <sup>P</sup>	0.4	26	[120][123][156]
	Tolueno	350–423	91–293	0.2 <sup>T</sup>	6.4	85	[157][158][159][160]
1-Pentanol	Tolueno	313, 363	3–63	1.2 <sup>P</sup>	1.9	35	[120][161]
		340–391	27–101	0.16 <sup>T</sup>	2.8	86	[125][162][157][163]
	Etilbenceno	396–391	101	0.11 <sup>T</sup>	2.2	23	[163]
	Benceno	313	1–25	3.0 <sup>P</sup>	–	24	[152]
1-Pentanol	Tolueno	303–383	1–100	3.5 <sup>P</sup>	2.8	100	[164]
		Etilbenceno	402–411	101	0.2 <sup>T</sup>	5.2	15



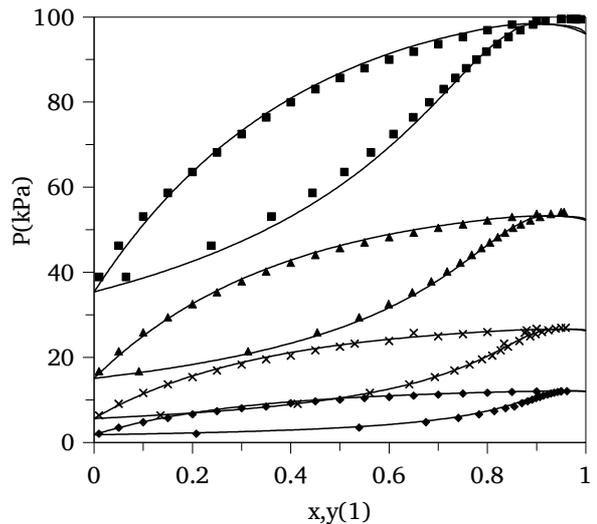
**Figura 3.5:** (a) ELV del sistema metanol(1) + (×) benceno, (◆) tolueno y (+) *p*-xileno a 313.15 K[120][127]. (b) ELV del sistema etanol(1) + (×) benceno, (◆) tolueno y (+) *p*-xileno a 313.15 K[120]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.

**Tabla 3.7:** Comparación de la precisión de la GCA-EOS, NRHB, *SPC-SAFT* y CPA en sistemas alcohol + benceno.

Alcohol	$T(K)$	$P(kPa)$	(ARD( $P$ )% y AAD( $T$ ) en datos isobáricos e isotérmicos) / AAD( $y$ )				
			NRHB	SPC-SAFT	CPA (1997)	ESD	GCA
Metanol	373, 413, 453, 493	312-5760	-	-	2.14 / 0.013	2.1 / -	1.7 / 0.014
Etanol	324-335	53	0.14 / 0.011	0.16 / 0.008	-	-	0.18 / 0.015
	298	12-16	-	-	1.23 / 0.008	-	1.10 / 0.015



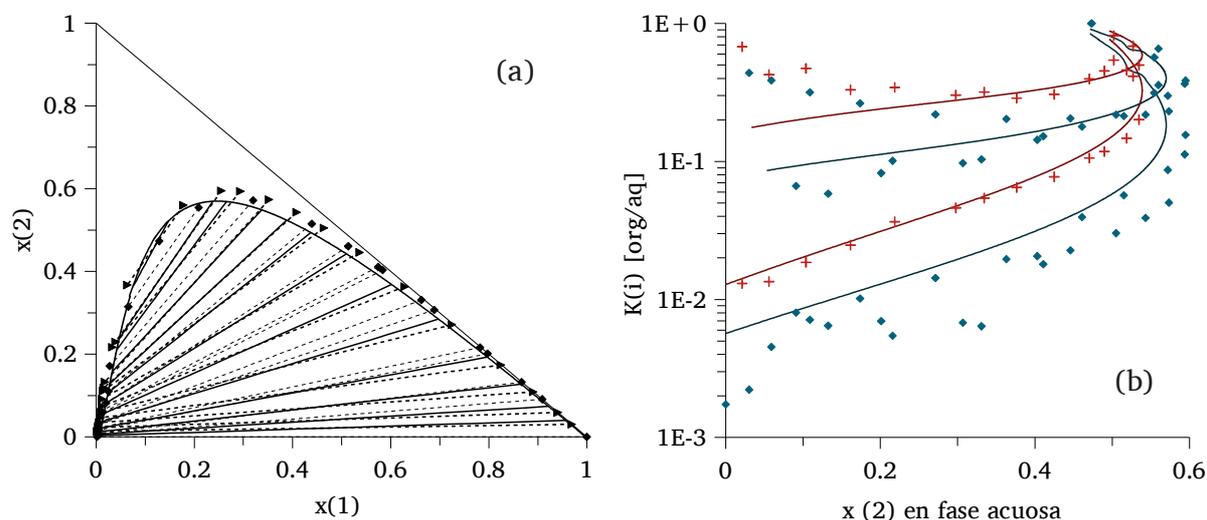
**Figura 3.6:** ELV del sistema tolueno(1) + 1-butanol(2) a (■) 27, (◆) 53, (+) 80 y (×) 100 kPa[125][162]-[164]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



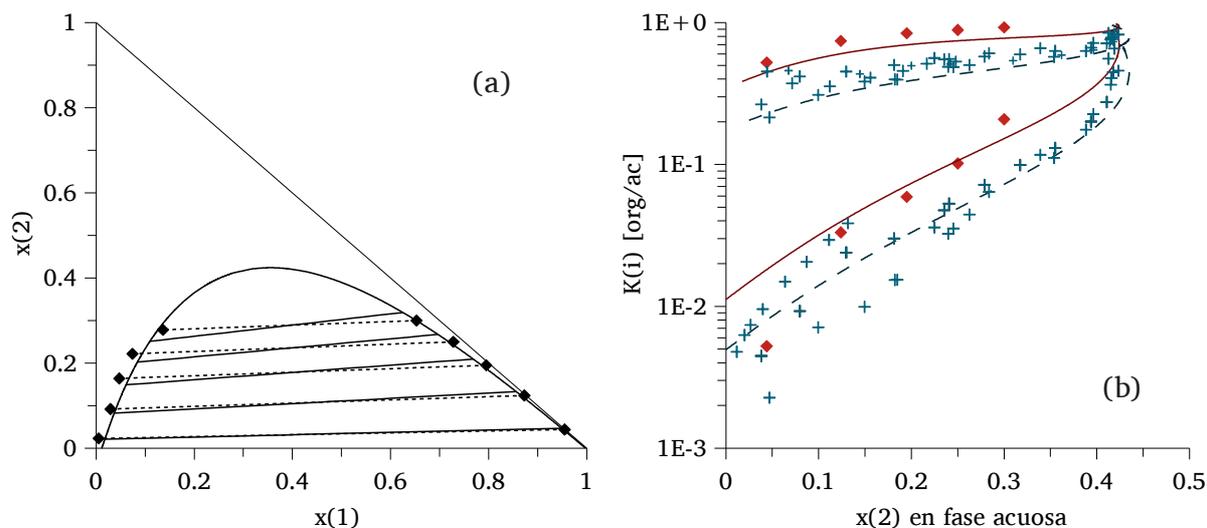
**Figura 3.7:** ELV del sistema tolueno(1) + 1-pentanol(2) a (◆) 323.15, (×) 343.15, (▲) 363.15 y (■) 383.15 K[164]. Líneas: predicción del modelo.

### 3.3. Sistemas ternario de BTEX + agua y *n*-alcoholes

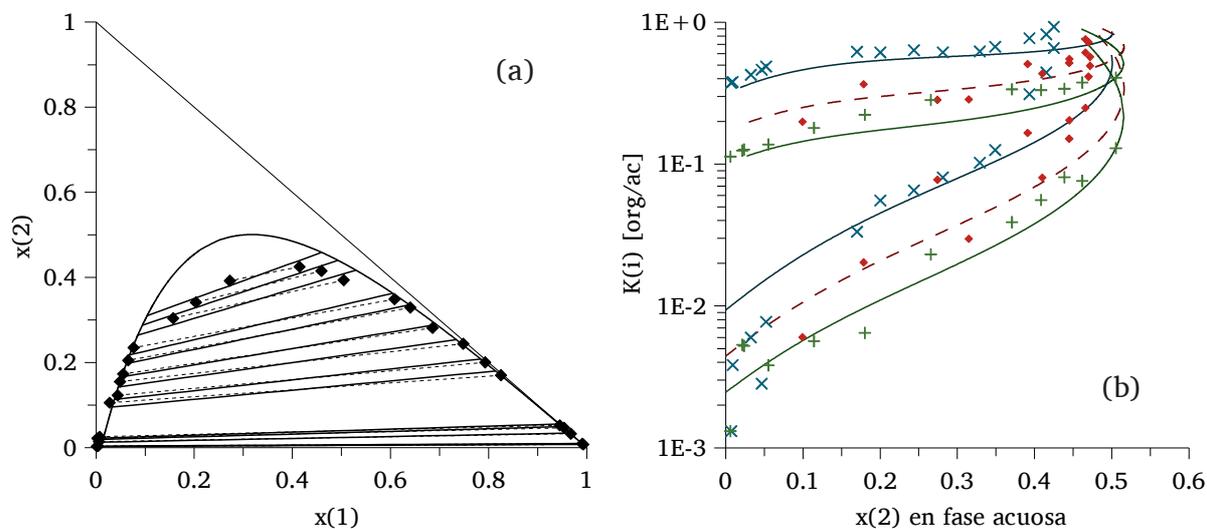
La predicción de datos ternarios, basada en los parámetros ajustados a partir de datos binarios, da buenos resultados del coeficiente de partición de alcoholes entre las fases hidrocarburo y acuosa. Sin embargo, la curva binodal muestra una desviación importante cerca del *punto de pliegue*. Por esta razón algunos sets de datos de equilibrio ternario fueron incluidos en la parametrización mientras que otros se utilizaron para chequear la capacidad predictiva del modelo, no sólo a diferentes temperaturas sino con diferentes compuestos. Los datos utilizados para correlacionar fueron los sistemas de agua y etanol con benceno o tolueno a 298 K. Las figuras 3.8 y 3.9 muestran la predicción y correlación de ELL ternario de agua + metanol/etanol + benceno, junto con los coeficientes de partición del alcohol y agua. Por otra parte, la figura 3.10 muestra la predicción del equilibrio ternario a 333.15 K y los coeficientes de partición del sistema agua + etanol + tolueno a 272.2 , 298.2 y 333 K. En estas figuras pueden verse que los datos experimentales son algo dispersos, aunque las predicción de la GCA-EOS sigue la tendencia. Finalmente, la figura 3.11 ilustra la predicción de la curva binodal y coeficientes de partición del sistema agua + 1-butanol + tolueno.



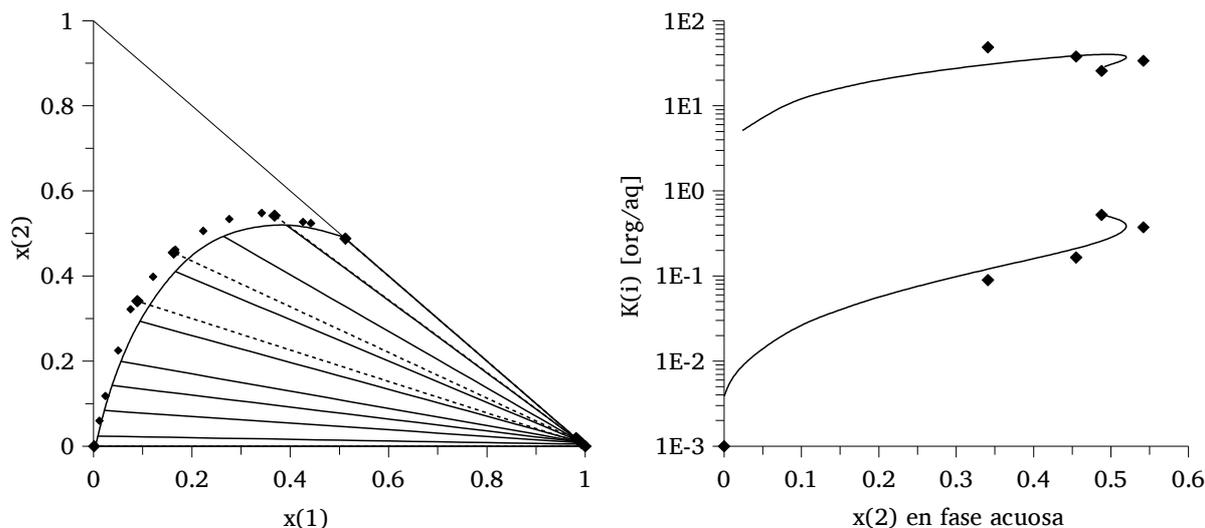
**Figura 3.8:** (a) ELL del sistema agua(1) + metanol(2) + benceno(3) a 303.15 K [165][166]. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales. (b) Coeficientes de partición entre las fases orgánica y acuosa de metanol(superior) y agua(inferior) a (+) 303.15 y (◆) 333.15 K. Línea continua: predicción del modelo.



**Figura 3.9:** (a) ELL del sistema agua(1) + etanol(2) + benceno(3) a 328.15 K[167]. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales. (b) Coeficientes de partición de etanol(superior) y agua(inferior) entre la fase orgánica y líquida a (+) 298.15 y (◆) 328.15 K[167]-[172]. Línea rayada y continua: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 3.10:** (a) ELL del sistema agua(1) + etanol(2) + tolueno(3) a 323.15 K. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales[173]. Línea sólida: predicción. (b) Coeficientes de partición de etanol(superior) y agua(inferior) a (+) 278.15, (◆) 298.15 y (×) 323.15 K[173]-[175]. Línea rayadas y continua: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 3.11:** (a) ELL del sistema agua(1) + 1-butanol(2) + tolueno(3) a 323.15 K[175]. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales. Línea sólida: predicción. (b) Coeficientes de partición de etanol(superior) y agua(inferior) a 298.15 K.

## 4. Conclusiones

La GCA-EOS ha sido aplicada a un número de sistemas complejos de importancia en la industria petroquímica y gas natural, en los campos de productos naturales y procesamiento de alimentos. En este capítulo se presentó una extensión del modelo a mezclas que involucren hidrocarburos aromáticos, agua y alcoholes, la GCA-EOS es capaz de correlacionar y predecir los datos experimentales de manera exitosa, si bien existe cierta desviación en la solubilidad de agua en hidrocarburos a temperaturas mayores a 450 K. Los parámetros fueron obtenidos con el mismo enfoque seguido por Soria y col.[77], diferenciando las interacciones de los parámetros hidrocarburo-agua, dependiendo del contexto de dilución en que se encuentran los grupos. Hasta donde se pudo constatar, los sistemas que involucran alcoholes e hidrocarburos aromáticos no presentan zonas de inmiscibilidad líquido-líquido si bien varios de ellos presentan azeótropos, no se trata de sistemas de difícil representación. Los datos de sistemas ternarios involucrados en este capítulo presentan en ocasiones un comportamiento disperso. Si bien fue posible captar el comportamiento de los mismos, existe una ligera desviación del coeficiente de partición de etanol entre la fase hidrocarburo y acuosa.



# Capítulo 4. Extensión de la GCA-EoS a compuestos fenólicos

## 1. Introducción

Como se mencionó en el capítulo anterior, los compuestos aromáticos son muy importantes en diversos ámbitos industriales. Los compuestos fenólicos son derivados de éstos y están presentes en síntesis química y procesos farmacéuticos debido a su gran reactividad. Además, estos compuestos y diferentes derivados pueden ser usados no sólo como reactivos sino como solventes. Una gran cantidad de derivados fenólicos surgen de la fermentación[13] así como también la pirólisis[176] de biomasa para producir bioetanol u otros biocombustibles. Además, el fenol y derivados son contaminantes de efluentes acuosos en industrias como refinerías y manufacturas petroquímicas, coqueo, gasificación de carbón y procesamiento de madera[177].

Debido a su alta no-idealidad, los sistemas que involucran compuestos fenólicos han sido modelados en general utilizando modelos de  $G^E$ [178][179][180][181]. Más recientemente se han aplicado modelos termodinámicos que toman en cuenta las interacciones tipo puente hidrógeno. Por ejemplo, Yu y Chen[182] utilizaron la SAFT-EOS para correlacionar el equilibrio líquido-líquido (ELL) de fenol + hidrocarburos. Yakoumis y col.[119] correlacionaron el equilibrio líquido-vapor (ELV) de fenol + algunos hidrocarburos utilizando la CPA-EOS. Mota y col. [183] y Queimada y col.[184] utilizaron también la CPA, obteniendo nuevos parámetros para fenol y derivados para correlacionar la solubilidad de compuestos naturales en agua. Por su parte, Tumakaka y col.[185] utilizaron la PC-SAFT para modelar el comportamiento de fases del sistema agua + fenol, incluyendo equilibrio sólido-líquido, ELV y ELL. Más tarde, Klauck y col.[186] y Martin y col.[187][188] llevaron a cabo un análisis más amplio, midiendo y correlacionando ELV y ELL de varios sistemas binarios y ternarios de fenol y derivados con agua e hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los autores utilizaron la

ESD-EOS[91] y compararon sus resultados con los modelos NRTL y UNIQUAC, siendo el primero el mejor en cuanto a capacidades predictivas.

En el marco de la GCA-EOS el grupo fenólico ACOH ha sido definido dos veces anteriormente. La primera corresponde a Schmelzer y col.[189], quienes emplearon la GC-EOS original de Skjold-Jørgensen[32], que no considera asociación, para modelar el ELV de fenol con hidrocarburos aromáticos y alifáticos. De acuerdo a los autores, esta parametrización fue hecha considerando sólo el ELV, brindando buenos resultados a altas presiones.

Más tarde, Espinosa y col.[190] redefinieron el grupo dispersivo ACOH esta vez utilizando la GCA-EOS con el mismo grupo asociativo OH definido por Hernán Gros y col.[24]. En ese contexto, los autores muestran una buena representación del ELV de hidrocarburos aromáticos, alifáticos y agua con fenol, aunque no reportaron resultados sobre ELL. Fornari y col.[191] utilizaron esta parametrización obteniendo buenos resultados para modelar la solubilidad de derivados fenólicos de peso molecular elevado en CO<sub>2</sub>, pero para otorgar flexibilidad al modelo, incorporaron una funcionalidad del  $d_c$  de los solutos con la densidad del solvente.

Dado que uno de los principales objetivos de este trabajo es el modelado de mezclas presentes en biorrefinerías, es necesaria una completa representación del equilibrio de fases de compuestos fenólicos que permita representar simultáneamente tanto ELV como ELL con un solo set de parámetros. Por esta razón, una nueva definición del grupo dispersivo ACOH fue realizada de manera acorde a los nuevos grupos asociativos introducidos al modelo recientemente[62][77][192]. En este contexto, se les ha asignado a los compuestos fenólicos no solamente un grupo asociativo AOH en representación del hidroxilo presente, sino también un grupo asociativo *anillo aromático* (AR) de acuerdo al trabajo realizado con hidrocarburos aromáticos.

## 2. Modelado termodinámico

El mismo fue llevado a cabo en etapas, comenzando por sistemas de fenoles + hidrocarburos aromáticos, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. Los sistemas que involucran hidrocarburos alifáticos y agua fueron agregados a continuación, como se mostrará en secciones siguientes.

## 2.1. Fenoles + hidrocarburos aromáticos

Esta nueva parametrización de compuestos fenólicos comenzó con una revisión de los parámetros ajustables disponibles. Estos compuestos están constituidos por dos tipos de grupos dispersivos: ACH/ACCH<sub>x</sub> y ACOH. En cuanto a la contribución asociativa, en el capítulo 3 se determinaron los parámetros de asociación cruzada entre los grupos hidroxilo y anillo aromático, sobre la base de datos experimentales de alcoholes alifáticos e hidrocarburos aromáticos. En el caso de fenoles, esta interacción no pudo mantenerse igual. Esto está justificado en parte debido a la distinta acidez de los alcoholes alifáticos y fenoles [193]. Con esta premisa, fue definido un nuevo grupo asociativo para los hidroxilos aromáticos, AOH, perteneciente a los compuestos fenólicos. Hasta donde se logró constatar, no existen datos de la fracción no asociada de estos, por lo que los parámetros de autoasociación fueron mantenidos iguales a los del OH alifático. Sin embargo, fue necesario reajustar la interacción entre el grupo asociativo AR y el hidroxilo aromático para reproducir con el menor error posible el ELV del sistema binario benceno + fenol, llegando a valores de asociación cruzadas mayores que los entre los grupos AR y OH alifático.

Por último, debido a la conocida influencia del diámetro crítico,  $d_c$ , en el cálculo del equilibrio de fases —sobre todo en el ELL— durante la parametrización no se obtuvo a partir del punto crítico como es habitual: el error experimental en la presión crítica genera un rango de error demasiado importante en el valor del  $d_c$ . De esta manera durante la etapa de parametrización, el  $d_c$  de fenol fue obtenido mediante la correlación de Pereda [85] mostrada en el capítulo 2, utilizando el volumen molar a 298 K obtenido de la base de datos de DIPPR [74].

Con este enfoque, los parámetros a ajustarse son la energía dispersiva del grupo ACOH ( $g_{\text{ACOH}}$ ) y su parámetro de interacción con el grupo ACH ( $k_{\text{ACH-ACOH}}$ ) y la asociación cruzada AR-AOH. Los parámetros de no-aleatoriedad ( $\alpha_{\text{ACH-ACOH}}$  y  $\alpha_{\text{ACOH-ACH}}$ ) no fueron tenidos en cuenta en la parametrización ya que mostraron tener un efecto despreciable en el equilibrio de fases de hidrocarburos aromáticos + fenoles. Para correlacionar estos parámetros se incluyó además de datos de presión de vapor (PV) de fenol y binarios fenol + benceno, información sobre la PV de 4-metilfenol y ELV de algunos metilbencenos y metilfenoles. Esto suma a las variables de optimización las interacciones ACOH-ACCH<sub>3</sub>. Los resultados de la parametrización se muestran en las tablas 4.1–4.3.

**Tabla 4.1:** Parámetros dispersivos del grupo ACOH.

Grupo <i>i</i>	$q_i$	$T_i^*(K)$	$g_i^*$ (atm cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	$g_i'$	$g_i''$	Fuente
ACOH	0.680	600	852819	-0.0011	0.2685	PV de fenol y 4-metilfenol, + ELV de benceno + fenol y derivados metil sustituidos.

**Tabla 4.2:** Parámetros de interacción binaria para el grupo ACOH con los grupos tratados en este capítulo.

Grupo		$k_{ij}^*$	$k_{ij}'$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$	Fuente
<i>i</i>	<i>j</i>					
ACOH	ACH	0.883	0	0.0	0.0	pv de fenol y 4-metilfenol, + ELV benceno + fenol y derivados metilsustituidos.
	ACCH <sub>3</sub>	1.0238	0	5.0	5.0	
	ACCH <sub>2</sub>	1.1915	0	7.5	7.5	ELV fenol + <i>n</i> -propilbenceno.
	ACCH	1.6690	0	2.3	3.5	ELV fenol + isopropilbenceno.
	CH <sub>3</sub>	0.855	0.090	27.0	-2.51	ELV + ELL de <i>n</i> -alcanos + fenol.
	CH <sub>2</sub>	0.985	-0.0932	8.0	23.3	
H <sub>2</sub> O	ACOH	1.1002	0.0855	2.77	-22.5	pv de fenol y 4-metilfenol, + elv benceno + fenol y derivados metilsustituidos.
	ACCH <sub>2</sub> /ACCH	1.057	-0.09	7.7	0	ELL de agua + 4-acetileno y agua + fenol + etilbenceno

**Tabla 4.3:** Parámetros de interacción cruzada para el grupo asociativo AOH

Grupo <i>i</i>	Sitio <i>k</i>	Grupo <i>j</i>	Sitio <i>l</i>	$\epsilon_{ki, lj}/R$ (K)	$\kappa_{ki, lj}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	Fuente
AOH	(+)	AR	(-)	2200	1.0169	pv de fenol y 4-metilfenol, + ELV benceno + fenol y derivados metilsustituidos.
AOH	(+/-)	H <sub>2</sub> O	(-/+)	2585	0.6335	ELV y ELL de agua + fenol; ELL de agua + fenol + benceno.

La tabla 4.4 muestra los errores en la correlación y predicción de PV de los compuestos fenólicos tratados en este capítulo. La correlación de *n*-alquilfenoles y su equilibrio binario con alquilbencenos fue realizada luego de la parametrización de la interacción entre el grupo ACOH y los grupos alcano, discutida en la siguiente sección. Las figuras 4.1 y 4.2 muestran resultados de la PV de algunos de estos compuestos. Como puede apreciarse en la tabla 4.4, se obtiene en general una aceptable representación para la mayoría de los compuestos, aunque aparecen desviaciones entre isómeros dependiendo de la posición del sustituyente. Puesto que la contribución grupal no diferencia entre estos compuestos, todo el peso recae en la

contribución al volumen libre de la energía de Helmholtz a través del  $d_c$ . Para el grupo de compuestos incluidos en la predicción este parámetro es fijado para reproducir un punto de la curva de presión de vapor, usualmente el punto normal de ebullición ( $T_n$ ). En el caso de 4-metilfenol, si bien durante la parametrización del grupo ACOH su  $d_c$  fue mantenido igual al valor predicho en función de su volumen molar, la representación de su presión de vapor requiere reajustar su  $d_c$  a  $T_n$  como el resto de los alquilfenoles. De esta manera el error en la representación de su PV cambia del 14% al 3.1% con un cambio en el  $d_c$  del 1%. Por otra parte, si bien el algoritmo permite elegir cualquier punto de saturación para calcular el  $d_c$ , se decidió utilizar solamente la  $T_n$  como estándar dado que es una propiedad comúnmente disponible en la literatura. Por su parte, los bencenodiolos no fueron incluidos en el proceso de parametrización debido a que generaban desviaciones en las PV del resto de los fenoles, sobre todo a bajas temperaturas. En la presente parametrización se logró una buena representación de su PV, desde su  $T_n$  hasta las cercanías de su punto crítico. Sin embargo, las predicciones de desvían de los datos experimentales por debajo de los 480 K.

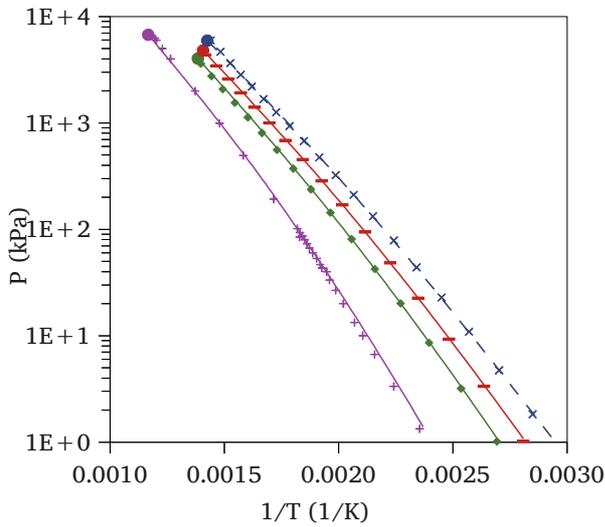
**Tabla 4.4:** Resultados de correlación y predicción de presiones de vapor de compuestos fenólicos

Compuesto	$T_c$ (K)	$d_c$ (cm/mol <sup>1/3</sup> )	$\Delta T_r$	ARD(P) %	Referencia
Correlación					
Fenol	694.2	4.3799	0.48-0.95	1.9	[74]
4-Metilfenol	704.6	4.7214/4.7663 <sup>a</sup>	0.51-0.96	14/3.1	[74]
Predicción					
1,2-bencenodiol	800.0	4.6640 <sup>a</sup>	0.49-0.94	4.9	[194]
1,3-bencenodiol	836.0	4.4661 <sup>a</sup>	0.51-0.97	7.2	[194]
2-Metilfenol	697.6	4.8387 <sup>a</sup>	0.48-0.96	3.3	[74]
3-Metilfenol	705.8	4.7648 <sup>a</sup>	0.48-0.96	2.5	[74]
2,3-Dimetilfenol	722.8	5.1352 <sup>a</sup>	0.48-0.97	3.7	[74]
2,4-Dimetilfenol	707.6	5.1828 <sup>a</sup>	0.50-0.96	2.4	[74]
2,5-Dimetilfenol	706.9	5.1813 <sup>a</sup>	0.53-0.90	5.7	[74]
2,6-Dimetilfenol	701.0	5.2531 <sup>a</sup>	0.49-0.96	4.6	[74]
3,4-Dimetilfenol	729.8	5.0682 <sup>a</sup>	0.50-0.96	4.1	[74]
3,5-Dimetilfenol	715.6	5.1070 <sup>a</sup>	0.52-0.97	3.4	[74]
2-Etilfenol	703.0	5.0943 <sup>a</sup>	0.50-0.95	5.4	[74]
3-Etilfenol	716.4	4.9996 <sup>a</sup>	0.50-0.95	1.9	[74]
4-Etilfenol	716.4	5.0028 <sup>a</sup>	0.50-0.95	2.4	[74]
2-Isopropilfenol	703.0 <sup>b</sup>	5.3674 <sup>a</sup>	0.53-0.70	6.6	[195]
4-Isopropilfenol	722.0	5.2637 <sup>a</sup>	0.54-0.70	4.2	[195]
2-sec-Pentilfenol	730.0	5.9385 <sup>a</sup>	0.54-0.69	3.0	[195]

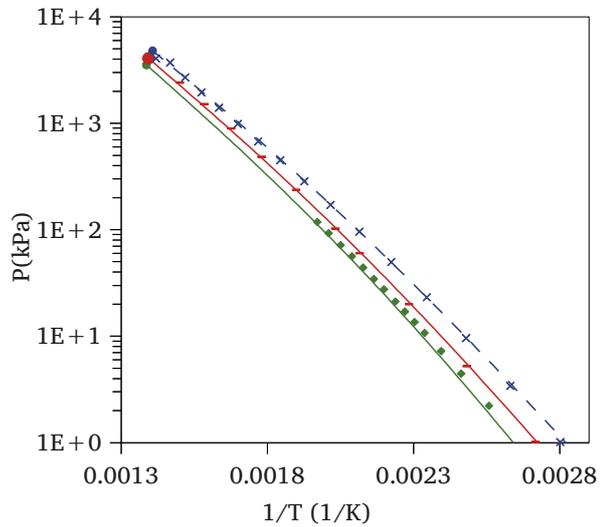
<sup>a</sup> Ajustado para reproducir  $T_n$ .

<sup>b</sup> Obtenido a partir del método de Joback[69].

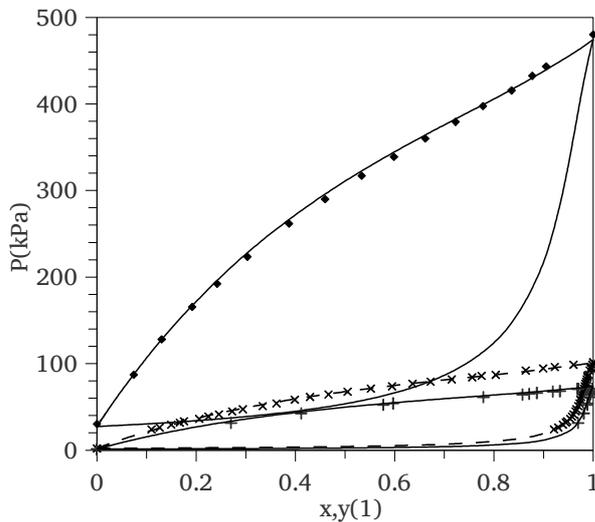
Con respecto al equilibrio de fases binario, se logra una representación aceptable del ELV como puede verse en las figuras 4.3–4.6 y la tabla 4.5, con un error promedio del orden de 2% para datos isotérmicos y 0.3% para datos isobáricos, lo cual es frecuente en sistemas por su comportamiento de fases cercano a la idealidad.



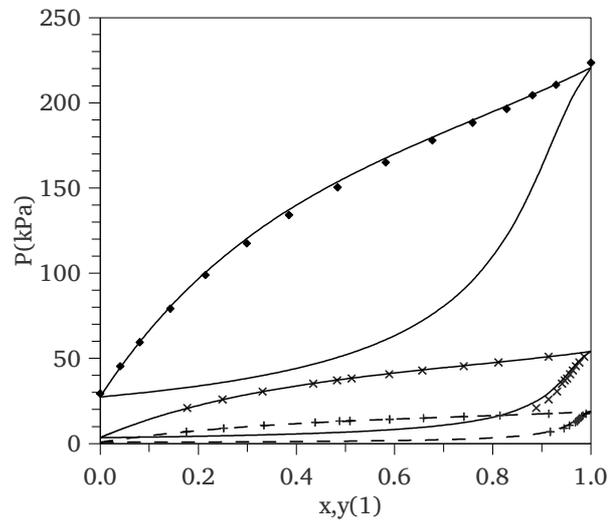
**Figura 4.1:** Presión de vapor de compuestos fenólicos. (×) Fenol, (–) 3-metilfenol, (◆) 3,5-dimetilfenol y (+) 1,3-bencenodiol[74],[194]. (●) Punto crítico predicho. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 4.2:** Presión de vapor de algunos alquilfenoles. (×) 4-metilfenol, (–) 4-etilfenol y (◆) 4-isopropilfenol[74][195]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 4.3:** ELV del sistema benceno(1) + fenol(2) a (+) 343.15, (×) 353.15 y (◆) 418.68 K[178][197][200]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



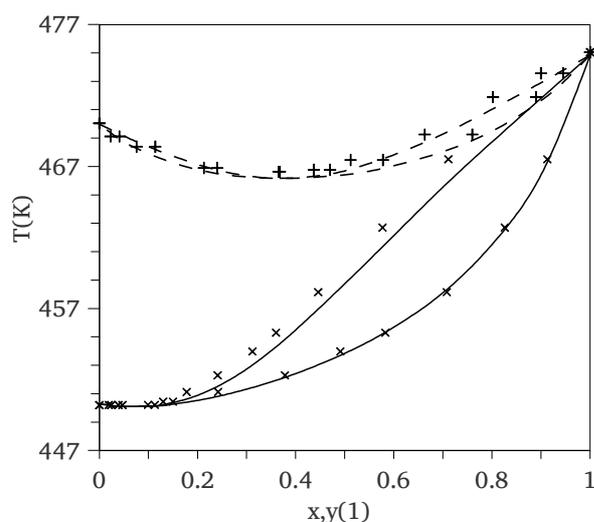
**Figura 4.4:** ELV del sistema tolueno(1) + fenol(2) a (+) 333.15, (×) 363.15 y (◆) 418.68 K[178][179]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.

Por último, los fenoles sustituidos en la posición 2 merecen cierta atención. Los isómeros asimétricos tienen en general, un momento dipolar mayor que su par simétrico, lo que los con-

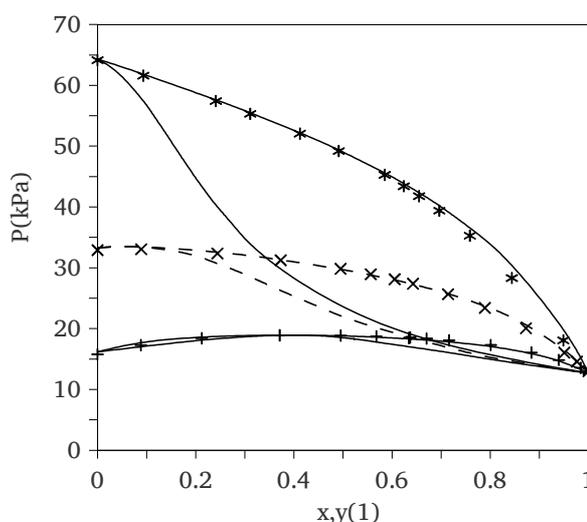
duce a tener una ligeramente menor PV, como sucede por ejemplo con *o*-xileno vs. *m*- y *p*-xileno, metil-*n*-propiléter vs. dietiléter o etil-*n*-butilamina vs. di-*n*-propilamina. Este no es el caso de los compuestos fenólicos, exhibiendo un decrecimiento de 10 K en  $T_n$  en el caso de 2-metilfenol, 20 K para 2-etilfenol y 30 K para 1,2-bencenodiol vs. sus respectivos isómeros simétricos. Esto conduce a un  $d_c$  mayor que, como se muestra en la tabla 4.4, conlleva a diferentes predicciones del equilibrio de fases entre estos y otros compuestos. La diferencia entre las presiones de vapor de estos compuestos puede ser entendido como un efecto estérico de los sustituyentes sobre el grupo AOH, disminuyendo su probabilidad de asociarse. Esto indica que para poder obtener una mejor representación del equilibrio de fases de estos compuestos se requiere una definición diferente de la contribución grupal de los mismos, exclusiva para estos grupos como proponen Cháfer y col. [196]

**Tabla 4.5:** Errores en correlación y predicción en sistemas binarios de hidrocarburos aromáticos y fenoles.

Compuesto		T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			T o P	$y_1$		
Correlación							
Benceno	Fenol	353	2-101	1.4 <sup>P</sup>	0.12	28	[197]
Tolueno	Fenol	333	7-210	2.4 <sup>P</sup>	0.42	11	[179]
1,2,4-Trimetilbenceno	Fenol	393	13-25	0.8 <sup>P</sup>	-	13	[198]
1,2,4,5-Tetrametilbenceno	4-Metilfenol	466-473	101	0.1 <sup>T</sup>	2.0	12	[199]
<i>n</i> -Propilbenceno	Fenol	393	21-54	0.9 <sup>P</sup>	-	12	[198]
Isopropilbenceno	Fenol	393	13-40	0.9 <sup>P</sup>	-	12	[198]
Predicción							
Benceno	Fenol	343,414	1-442	1.8 <sup>P</sup>	-	26	[178][200]
Benceno	3-Metilfenol	355-433	101	1.1 <sup>T</sup>	-	9	[201]
Tolueno	Fenol	363	7-51	1.5 <sup>P</sup>	1.0	11	[179]
Tolueno	Fenol	417	45-2010	0.8 <sup>P</sup>	-	13	[178]
Tolueno	Fenol	326-446	13,101	0.4 <sup>T</sup>	1.0	27	[202][203]
Tolueno	2-Metilfenol	333,363	5-44	5.1 <sup>P</sup>	0.8	18	[179]
Tolueno	3-Metilfenol	333,363	5-44	2.1 <sup>P</sup>	0.4	25	[179]
Tolueno	4-Metilfenol	333,363	5-44	0.80 <sup>P</sup>	0.4	23	[179]
Etilbenceno	Fenol	393,403	18-82	2.3 <sup>P</sup>	-	24	[198]
<i>n</i> -Propilbenceno	Fenol	403	15-45	0.7 <sup>P</sup>	-	12	[198]
Isopropilbenceno	Fenol	403	15-45	0.8 <sup>P</sup>	-	13	[198]
Isopropilbenceno	Fenol	361-451	13,15,101	0.3 <sup>T</sup>	6.9	25	[202][204][205]
1,2,4-Trimetilbenceno	Fenol	403	19-34	0.9 <sup>P</sup>	0.9	13	[198]
1,2,3-Trimetilbenceno	2-Metilfenol	428,443	36-86	2.0 <sup>P</sup>	5.2	12	[199]
<i>n</i> -Butilbenceno	Fenol	393,403	13-24	1.3 <sup>P</sup>	2.6	26	[198]
<i>n</i> -Butilbenceno	2-Metilfenol	454-464	101	0.2 <sup>T</sup>	5.5	15	[206]
1,2,4,5-Tetrametilbenceno	2-Metilfenol	467-475	101	0.1 <sup>T</sup>	1.5	9	[206]
4-Isopropiltolueno	4-Metilfenol	450-475	101	0.03 <sup>T</sup>	4.5	11	[206]
Fenol	3-Metilfenol	397-407	13	0.3 <sup>T</sup>	3.3	5	[207]
2-Metilfenol	3-Metilfenol	401-408	13	0.4 <sup>T</sup>	7.2	3	[208]
2-Metilfenol	1,2-Bencenodiol	423,438,453	7-51	2.1 <sup>P</sup>	4.0	29	[209]



**Figura 4.5:** ELV del sistema 4-metilfenol + (+) 1,2,4,5-tetrametilfenol y (x) 4-Isopropiltolueno a 101 kPa[199][206]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 4.6:** ELV del sistema fenol(1) + (\*) etilbenceno(2), (x) *n*-propilbenceno y (+) *n*-butilbenceno a 393.15 K[198]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.

## 2.2. Fenoles + hidrocarburos alifáticos

El equilibrio de fases de fenol + hidrocarburos alifáticos, a diferencia del correspondiente con aromáticos, no se comporta idealmente y presenta en general regiones de inmiscibilidad líquido-líquido. Los parámetros disponibles para correlacionar estos sistemas con las interacciones entre los grupos dispersivos ACOH y  $\text{CH}_x$ .

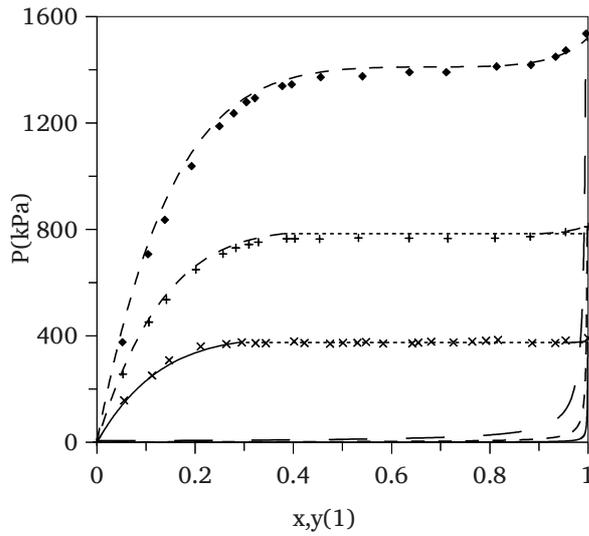
Como se puede apreciar en la tabla 4.2, esta parametrización requirió valores grandes de los parámetros de no-aleatoriedad para lograr representar el equilibrio de fases. Los resultados del ajuste y predicción de sistemas de fenol + hidrocarburos alifáticos se muestran en las tablas 4.6 y 4.7. Los mismos son aún satisfactorios, si bien los errores en ELV son mayores que en el caso de hidrocarburos aromáticos, alrededor del 4% y 0.6% para datos isotérmicos e isobáricos, respectivamente. Las figuras 4.7 y 4.8 ilustran la predicción y correlación del ELV de *n*-butano y *n*-decano con fenol, mientras la figura 4.9 muestra el comportamiento de fases del sistema *n*-heptano + fenol, mostrando una buena descripción del ELV + LL. La calidad de la predicción el punto crítico líquido-líquido decrece al incrementar la longitud de la cadena aunque se predice cualitativamente la presencia de un mínimo en temperatura para *n*-heptano. Además, la predicción de la solubilidad mutua es correcta en todos los casos, como muestra la figura 4.10.

**Tabla 4.6:** Errores en correlación del equilibrio binario de *n*-alcanos + fenol.

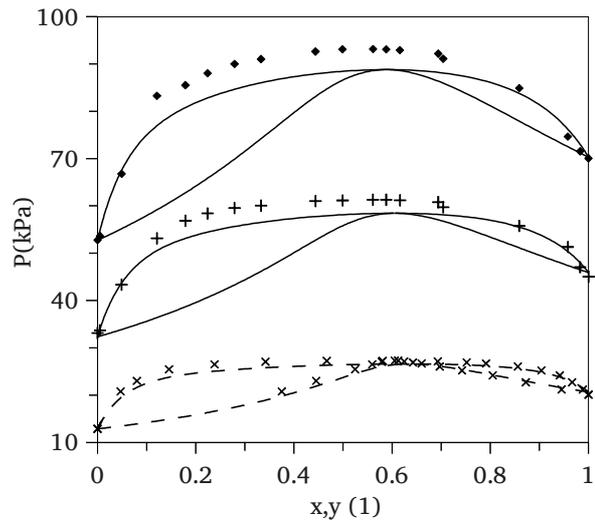
Compuesto		T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			T o P	y <sub>1</sub>		
Equilibrio líquido-vapor							
Fenol	<i>n</i> -Butano	343,373	256-1550	2.1 <sup>P</sup>	-	38	[210]
Fenol	<i>n</i> -Decano	393	19-26	4.2 <sup>P</sup>	3.2	15	[197]
Equilibrio líquido-líquido							
Compuesto		T(K)	P(kPa)	AAD(ARD%) x <sub>ij</sub>		Nº de puntos	Referencia
1	2			1 en 2	2 en 1		
<i>n</i> -Hexano	Fenol	306-326	100	2.1E-2(6.8)	2.1E-2(7.9)	29	[211][212]
<i>n</i> -Octano	Fenol	302-330	101	1.9E-2(5.6)	2.4E-2(7.9)	48	[213] [187]
<i>n</i> -Decano	Fenol	311-335	101	3.3E-2(21)	4.4E-2(16)	12	[197]

**Tabla 4.7:** Errores en predicción del equilibrio binario de *n*-alcanos + fenoles.

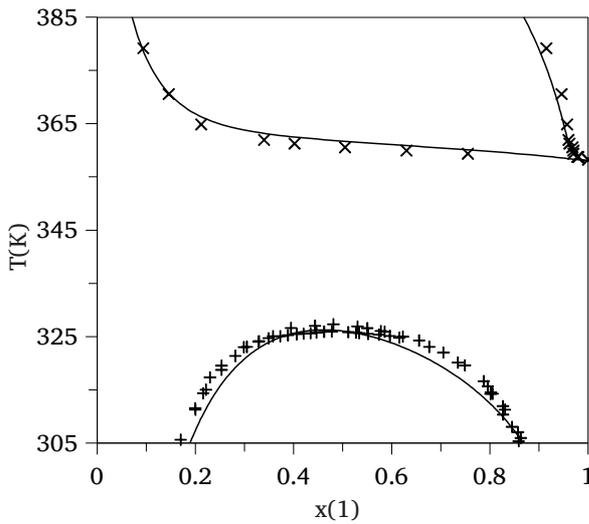
Compuesto		T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			T o P	y <sub>1</sub>		
Equilibrio líquido-vapor							
<i>n</i> -Butano	Fenol	313	157-391	2.6 <sup>P</sup>	-	26	[210]
<i>n</i> -Heptano	Fenol	359-379	67	0.2 <sup>T</sup>	0.8	10	[214]
<i>n</i> -Octano	Fenol	383	9-65	4.6 <sup>P</sup>	0.7	12	[197]
<i>n</i> -Octano	Fenol	455-498	101	0.7 <sup>T</sup>	11.0	17	[215]
<i>n</i> -Octano	2-Metilfenol	333,363	7-31	8.2 <sup>P</sup>	0.5	26	[179]
<i>n</i> -Octano	3-Metilfenol	333,363	5-32	16 <sup>P</sup>	0.3	30	[179]
<i>n</i> -Octano	4-Metilfenol	399-475	101	0.3 <sup>T</sup>	1.4	23	[215]
<i>n</i> -Decano	Fenol	418,433	33-93	4.8 <sup>P</sup>	-	34	[199]
<i>n</i> -Decano	2-Metilfenol	428,445	67-106	1.4 <sup>P</sup>	2.2	24	[199]
Fenol	<i>n</i> -Dodecano	453-490	101	0.7 <sup>T</sup>	11	11	[206]
2-Metilfenol	<i>n</i> -Dodecano	428,458	18-93	3.2 <sup>P</sup>	5.0	34	[199]
Equilibrio líquido-líquido							
Compuesto		T(K)	P(kPa)	AAD(ARD%) x <sub>ij</sub>		Nº de puntos	Referencia
1	2			1 en 2	2 en 1		
<i>n</i> -Pentano	Fenol	307-330	101	3.6E-2(8.5)	4.0E-2(15)	11	[211]
<i>n</i> -Heptano	Fenol	305-327	101	2.6E-2(8.0)	2.6E-2(8.5)	52	[213] [216]



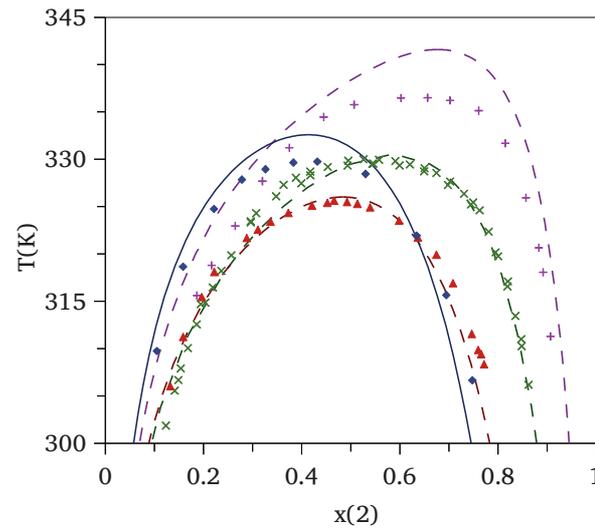
**Figura 4.7:** ELV del sistema *n*-butano(1) + fenol(2) a (×) 313.15, (+) 343.15 y (◆) 373.15 K[210]. Líneas rayadas: correlación; líneas continuas: predicción; líneas punteadas: predicción del ELLV. El modelo predice un UCST a 372.5 K.



**Figura 4.8:** elv del sistema *n*-decano(1) + fenol(2) a (×) 393.15, (+) 418.15 y (◆) 433.15 K[197][199]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



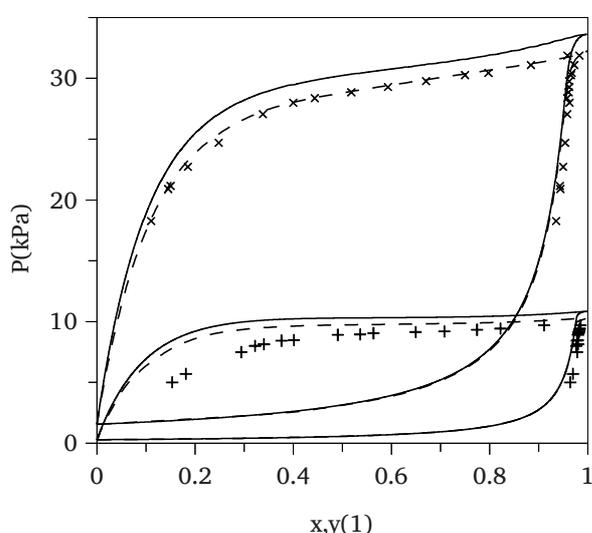
**Figura 4.9:** Equilibrio de fases del sistema *n*-heptano(1) + fenol(2). (×) ELV a 67 kPa[214]; (+) ELL a 101 kPa[213][216]. Líneas: predicción del modelo.



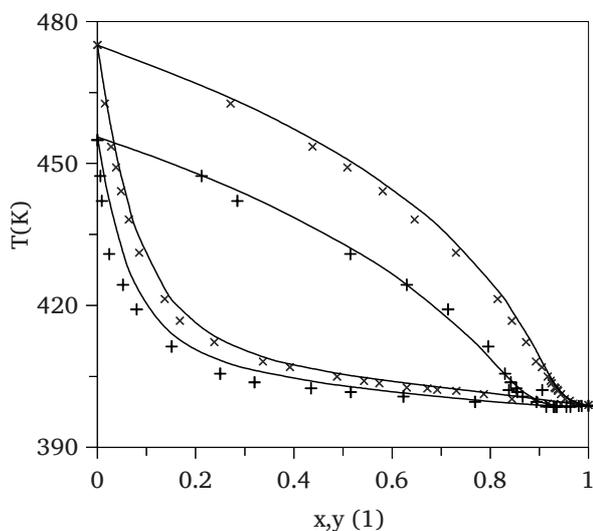
**Figura 4.10:** ELL de un *n*-alcano(1) + fenol(2). (◆) *n*-pentano, (▲) *n*-hexano, (×) *n*-octano y (+) *n*-decano. [187][197][211]-[213] Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.

El ELV de sistemas que involucran alquilfenoles e hidrocarburos alifáticos es totalmente predictivo. En general se logran predicciones aceptables, pero aparecen algunas desviaciones en el ELV a bajas temperaturas como puede verse en la tabla 4.7 y figura 4.11, debido principalmente al uso de la  $T_n$  de *n*-octano para obtener su  $d_c$ . Como se mencionó anteriormente, es posible fijar el  $d_c$  de cualquier compuesto a un punto de saturación más cercano a los datos experimentales, con lo cual, el error promedio total del ELV de metilfenoles + *n*-octano

decrece de 15% a 5.2% para los datos isobáricos mostrados en la tabla 4.7. Pero como también se mencionó, sólo un valor del  $d_c$  es usado para cada compuesto en este capítulo. Otro inconveniente respecto al equilibrio de fases entre alquilfenoles y  $n$ -alcanos es la aparición de una región de inmiscibilidad líquido-líquido a temperaturas en las cuales, según la información experimental disponible, no existe. Esto genera ciertas fallas en la predicción de sistemas ternarios que se discutirá en la sección 2.4. Este problema surge en los modelos a contribución grupal cuando los parámetros de ciertos grupos que han sido obtenidos en un contexto en particular, son usados para extrapolar a diferentes condiciones y/o mezclas. De acuerdo a los grupos dispersivos tratados en este capítulo, las referencias sobre las cuales fueron ajustados los parámetros de interacción entre alquilfenoles y  $n$ -alcanos en la GC-EOS original[32] apuntan a datos, en general, sobre los 360 K. El ELV predicho de fenoles e hidrocarburos alifáticos es aceptable a temperaturas similares como muestra la figura 4.12, mientras que los rangos de inmiscibilidad predichos ocurren debajo de los 320 K. Este hecho sugiere que se requiere una futura revisión del equilibrio de fases de hidrocarburos alifáticos + aromáticos a bajas temperaturas.



**Figura 4.11:** ELV del sistema  $n$ -octano(1) + 3-metilfenol a (+) 333.15 y ( $\times$ ) 363.15 K[179]. Línea sólida: predicción del modelo. Línea rayadas: ajuste de  $n$ -octano a un punto de saturación cercano a los datos experimentales.



**Figura 4.12:** ELV de los sistemas  $n$ -octano(1) + (+) fenol(2) y ( $\times$ ) 4-metilfenol(2) a 101 kPa[215]. Líneas: predicción del modelo.

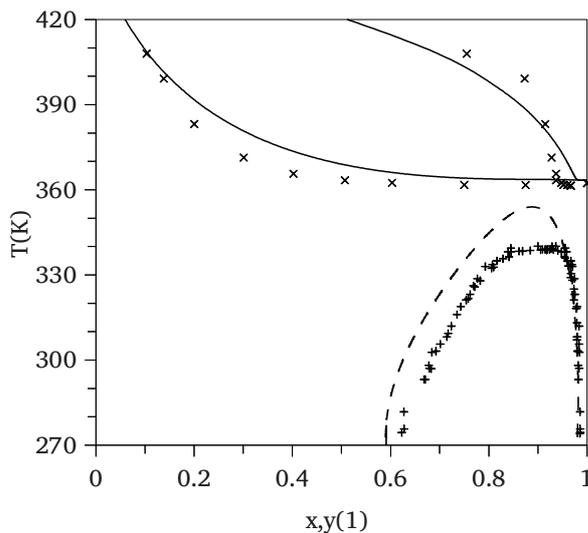
### 2.3. Fenoles + agua

Puesto que el agua siempre está presente en el procesamiento de biomasa, la representación del equilibrio de fases de sistemas acuosos que contengan fenoles es muy importante. En este contexto, el modelado del equilibrio multifásico de sistemas que involucren agua + fe-

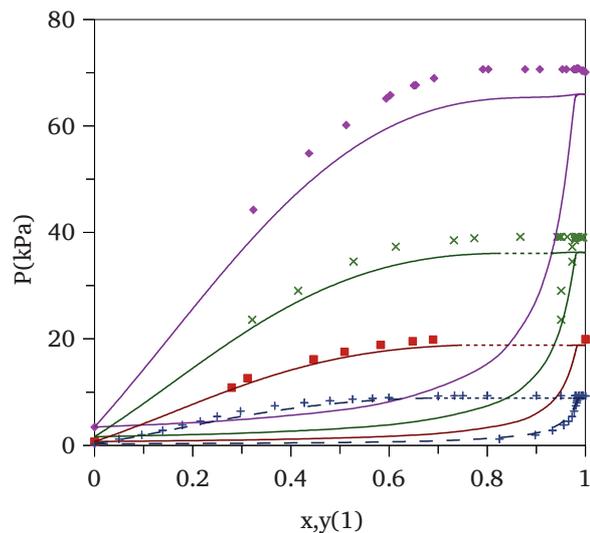
noles ha sido un reto importante. Los parámetros ajustables son las interacciones dispersivas y asociativas entre los grupos ACOH/AOH y H<sub>2</sub>O. El sistema fenol + agua fue parametrizado incluyendo información de sistemas ternarios, los cuales se analizarán en la sección siguiente. Los parámetros de interacción y asociación cruzada obtenidos se listan en las tablas 4.2 y 4.3, respectivamente, donde al igual que para el caso de fenol + *n*-alcanos, se requirió un valor importante del parámetro  $\alpha_{\text{ACOH-H}_2\text{O}}$ , para poder lograr una buena descripción de la solubilidad mutua de fenol y agua. Por otro lado, el valor de la energía de asociación cruzada,  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O, AOH}}$  es menor que la reportada por Soria y col. para agua + *n*-alcoholes, pero cercana a la regla de Elliot definida por la ecuación 2.90.

**Tabla 4.8:** Errores en correlación del equilibrio binario de agua(1) + fenoles(2).

Compuesto 2	T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
			T o P	y <sub>1</sub>		
Equilibrio líquido-vapor						
Fenol	317	0.2-9	7.3 <sup>P</sup>	1.1	22	[217]
Equilibrio líquido-líquido						
Compuesto 2	T(K)	P(kPa)	AAD(ARD%) x <sub>ij</sub>		Nº de puntos	Referencia
			1 en 2	2 en 1		
Fenol	274-340	101	8.0E-2(9.9)	5.3E-3(20)	72	[218]
4-Etilfenol	298-455	101-1100	2.1E-2(3.0)	1.2E-2(85)	28	[219]



**Figura 4.13:** Equilibrio de fases del sistema agua(1) + fenol: (+) ELL a 101 kPa[218], (x) ELV a 67 kPa[223]. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente.



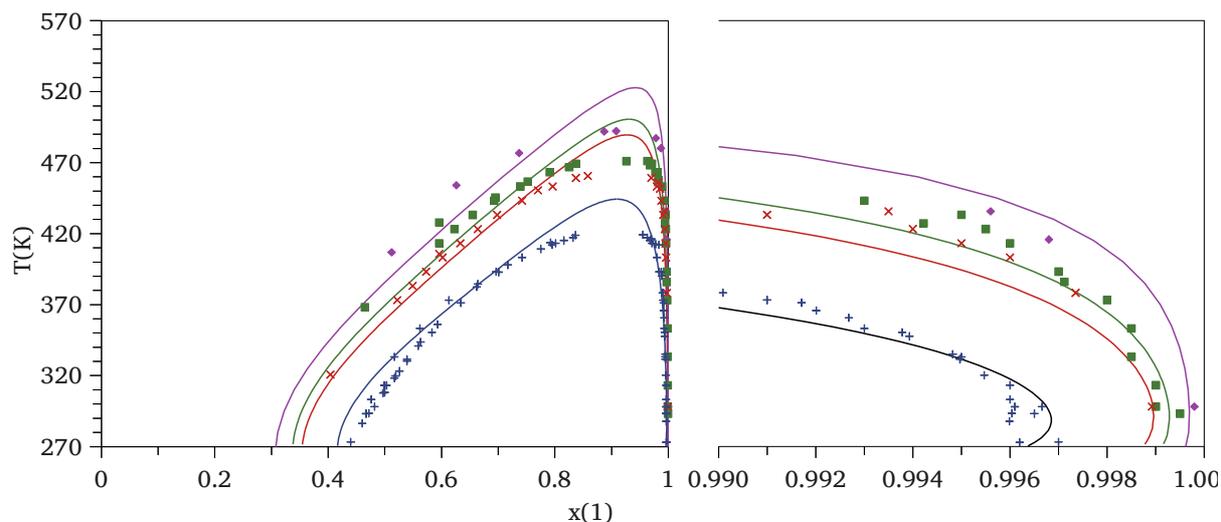
**Figura 4.14:** ELV del sistema agua(1) + fenol(2) a (+) 317.3, (■) 333.15, (x) 348.15 y (◆) 363.15[179] [217][220]. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. Línea punteada: predicción del ELLV.

**Tabla 4.9:** Errores en predicción del equilibrio binario de agua(1) + compuestos fenoles(2).

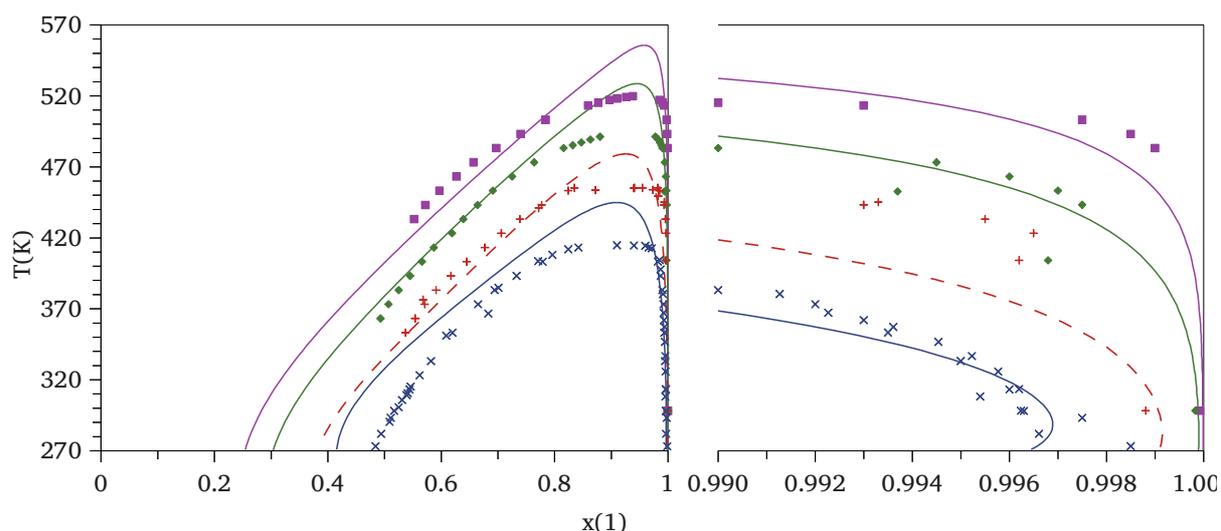
Compuesto 2	T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
			T o P	$y_1$		
Equilibrio líquido-vapor						
Fenol	333,348, 363	11-69	8.0 <sup>P</sup>	-	20	[179][220]
Fenol	329,348,363	14-70	7.1 <sup>P</sup>	0.1		[221]
Fenol	328-397	15	0.8 <sup>T</sup>	-	15	[204]
Fenol	327-342	20,66,101	1.6 <sup>T</sup>	14	48	[222][223][224]
3-Metilfenol	333,363	11-70	12 <sup>P</sup>	-	13	[179]
Equilibrio líquido-líquido						
Compuesto 2	T(K)	P(kPa)	AAD(ARD%) $x_{ij}$		Nº de puntos	Referencia
			1 en 2	2 en 1		
Metilfenoles <sup>a</sup>	273-435	101-1000	5.2E-2 (8.7)	4.0E-3(30)	185	[218]
Dimetilfenoles <sup>a</sup>	298-510	101-3200	4.3E-2(7.6)	8.8E-3(44)	181	[219]
2-Etilfenol <sup>a</sup>	298-487	101-2100	7.0E-2(9.3)	2.5E-3(43)	9	[219]
Trimetilfenoles <sup>a</sup>	298-537	101-5000	5.3E-2(8.1)	1.2E-2(57)	75	[219]
Etilmetilfenol <sup>a</sup>	298-538	101-5100	8.1E-2(13)	1.7E-2(51)	85	[219]
<i>n</i> -Propilfenoles <sup>a</sup>	298-513	101-3300	4.7E-2(6.4)	8.4E-3(42)	39	[219]
Isopropilfenoles <sup>a</sup>	298-513	101-3300	9.2E-2(12)	7.4E-3(76)	18	[219]
2,3,5,6-Tetrametilfenol	491-568	101-8000	0.16(27)	3.2E-3(40)	5	[219]
4- <i>n</i> -Butilfenol	298-520	101-3700	5.1E-2(6.6)	2.9E-3(67)	21	[219]

<sup>a</sup> Error promedio de todos los isómeros.

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran el equilibrio de fases de agua + fenol, el cual exhibe el mismo comportamiento que otros compuestos polares + agua, donde el primero tiene una solubilidad baja en agua, mientras ésta es mucho más soluble en la fase orgánica. Como puede verse, existe un desvío absoluto en la solubilidad de agua en fenol de aproximadamente 0.08 que no pudo disminuirse al ajustar en simultáneo ELV y ELL. Si se desea mejorar la descripción de la solubilidad mutua en desmedro del ELV, es posible aumentar la asociación cruzada, disminuyendo simultáneamente el parámetro  $k_{\text{ACOH-H}_2\text{O}}$ , lo conlleva a un error en la predicción del ELV entre el 15 y 20%. Las tablas 4.8 y 4.9 listan los errores en correlación y predicción de ELV y ELL de agua + el resto de los alquil-fenoles. El error en el ELV es elevado debido que una desviación existente en la PV predicha del agua pura (del orden de 5.7% en presión) a la temperatura de los datos experimentales, como puede verse en la figura 4.14. Es posible reajustar el  $d_c$  del agua para ajustar  $T_n$ , aunque no es una práctica recomendable por tratarse de un compuesto molecular, además de que afecta la predicción del ELL.



**Figura 4.15:** ELL de agua(1) + metilfenoles(2). (+) 3-metilfenol, (x) 3,4-dimetilfenol, (■) 3,5-dimetilfenol, (◆) 3,4,5-trimetilfenol[218][219]. Líneas: predicción del modelo.



**Figura 4.16:** ELL de agua(1) + alquilfenol(2). (x) 4-metil-, (+) 4-etil-, (◆) 4-*n*-propil- y (■) 4-*n*-butilfenol[218][219]. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente.

Los sistemas que involucran metilfenoles son predichos al igual que en la sección anterior. Por otro lado, el resto de los alquilfenoles son predichos a partir del ajuste en simultáneo del ELL de agua + 4-etilfenol, a fin de definir la interacción  $H_2O-ACCH_2$ . Las figuras 4.15 y 4.16 muestran el desempeño de la GCA-EOS en sistemas de agua + algunos compuestos fenólicos que aparecen en la tablas 4.8 y 4.9. Las figuras 4.15 y 4.16 ilustran además que la mayor fuente de error en las descripción del la solubilidad de los metilfenoles surge en las cercanías del UCST. La presente parametrización predice cualitativamente el cambio en la solubilidad mutua al aparecer sustituyentes alquílicos, excepto para algunos isómeros. Como se mencio-

nó en la sección 2.1, la única manera que este modelo termodinámico tiene para diferenciar estos isómeros es el  $d_c$  el cual de la tabla 4.5, se observa que es muy similar entre 3-metil- y 4-metilfenol, dado que ambos tienen la misma PV. Debido a esto, la predicción del ELL de mezclas binarias de estos compuestos y agua son prácticamente idénticas, mientras que los datos experimentales indican que el agua es un poco más soluble en 4-metilfenol que en sus isómeros.

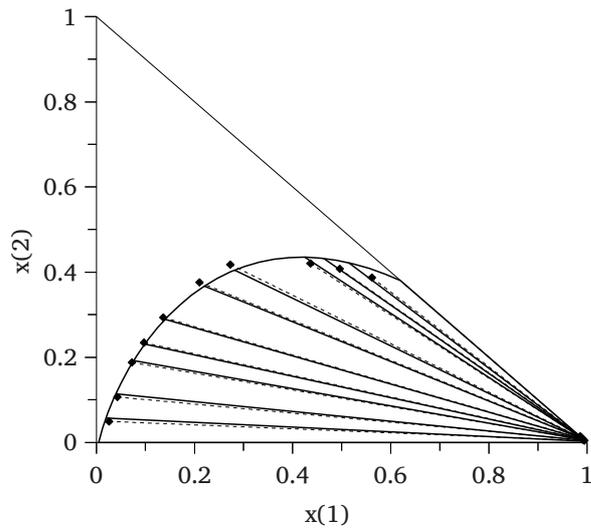
## 2.4. Fenoles + hidrocarburos + agua

Los sistemas que involucran agua, hidrocarburos aromáticos y fenol son mostrados en las figuras 4.17–4.20. La tabla 4.10 muestra el errores en composición de los sistemas correlacionados y predichos calculados a partir de un flash isotérmico. La alimentación a cada flash consistió en una media aritmética de las composiciones experimentales de cada fase. Los sistemas utilizados en la correlación incluyen agua + fenol + benceno para fijar la interacción H<sub>2</sub>O-ACOH. El sistema agua + fenol + etilbenceno fue utilizado para la interacción ACCH<sub>2</sub>. Los errores en la composición de hidrocarburos en la fase acuosa son altos dado que los parámetros utilizados para estos sistemas son los adecuados para mezclas multicomponente parcialmente solubles, como fueron definidas en el capítulo 3. En el caso de metil- y etilfenoles, la alimentación es calculada asumiendo que la fase acuosa es agua pura para calcular la alimentación. El desempeño general de la GCA-EOS de estos sistemas es cualitativamente correcto, pero nuevamente aparecen desviaciones en la predicción de la solubilidad de los compuestos orgánicos en agua en el caso de los isómeros sustituidos en la posición 2.

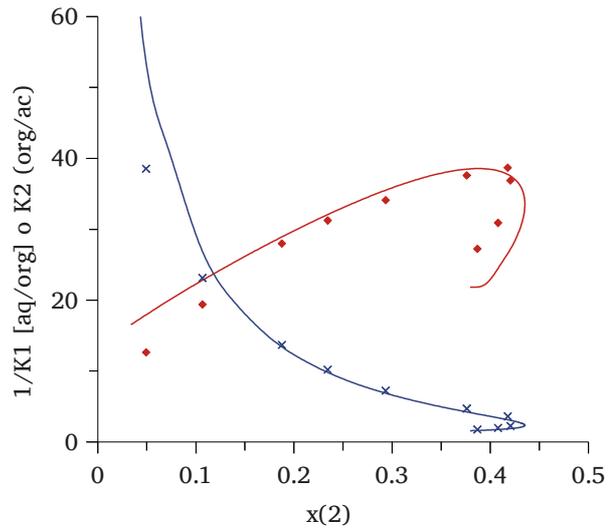
**Tabla 4.10:** Errores en correlación y predicción de sistemas ternarios que involucran agua(1) + un fenol(2) y un hidrocarburo(3).

Componente		T (K)	AAD(ARD%) de $i$ en $j^a$				Nº de puntos	Referencia
2	3		1 in I	2 in I	2 in II	3 in II		
Correlación								
Fenol	Benceno	298	1.3E-2(6.6)	1.2E-2(5.2)	6.5E-4(7.8)	1.4E-3(291)	10	[225]
Fenol	Etilbenceno	298	1.6E-2(8.3)	1.2E-2(4.9)	7.6E-4(12)	6.6E-5(33)	8	[225]
Predicción								
Fenol	Tolueno	298,323	4.2E-2(15)	2.5E-2(7.2)	-	-	25	[187]
Fenol	Isopropilbenceno	293	1.6E-2(68)	5.6E-3(7.2)	3.3E-3(241)	3.3E-5(120)	11	[226]
Metilfenoles <sup>b</sup>	Tolueno	298,323	3.3E-2(11)	2.4E-2(5.2)	-	-	72	[187]
Metilfenoles <sup>b</sup>	Etilbenceno	298,323	2.5E-2(15)	1.9E-2(4.5)	-	-	82	[187]

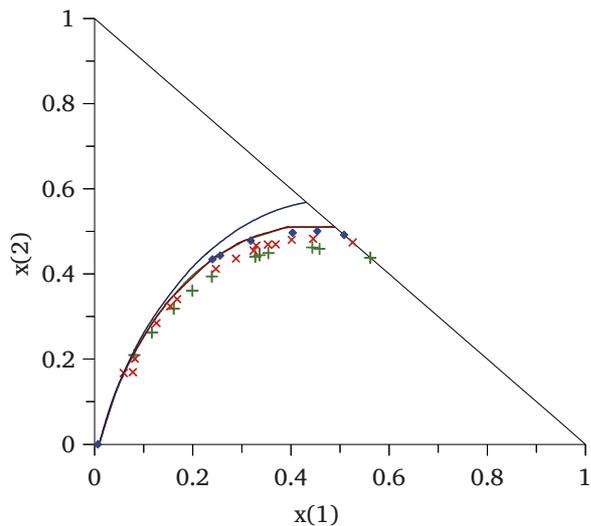
<sup>a</sup> I y II se refieren a la fase orgánica y acuosa, respectivamente. <sup>b</sup> Se reportan todos los isómeros juntos.



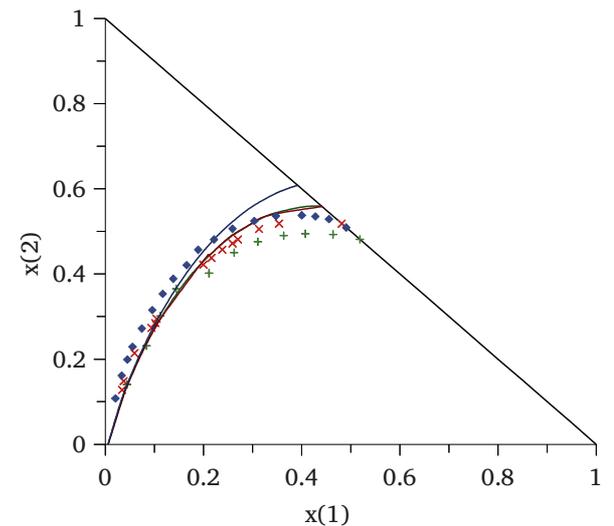
**Figura 4.17:** ELL del sistema agua(1) + fenol(2) + benceno(3) a 298 K. Símbolos y línea punteada: líneas de unión experimentales. Líneas sólidas: correlación de la GCA-EOS.



**Figura 4.18:** Coeficientes de partición entre la fase orgánica y acuosa de (×) agua y (◆) fenol correspondiente a la figura 4.17. Por claridad, se muestra el inverso de coeficiente de agua.



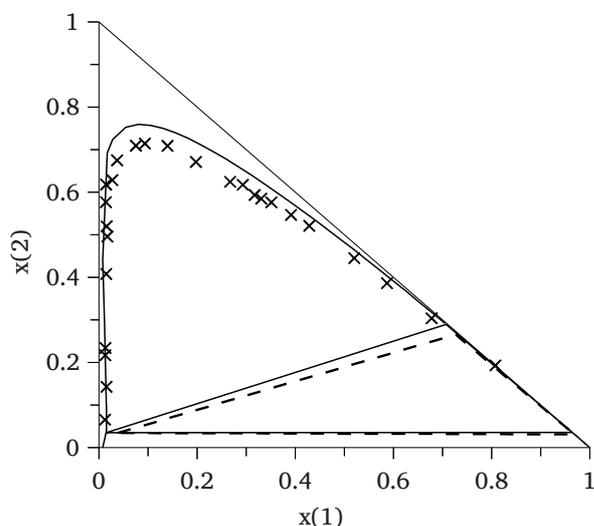
**Figura 4.19:** ELL de los sistemas agua(1) + metilfenoles(2) + tolueno(3) a 323.15 K. (◆) 2-metil-, (×) 3-metil- y (+) 4-metilfenol. Líneas: predicción de la fase orgánica. Como se menciona en el texto, las líneas de 3-metil- y 4-metilfenol son prácticamente idénticas.



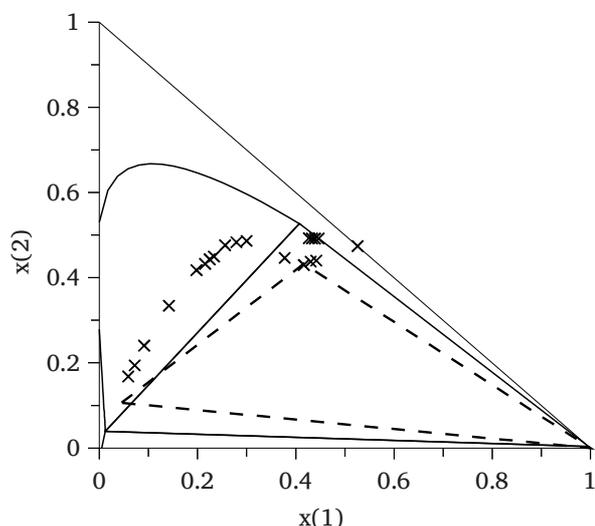
**Figura 4.20:** ELL de los sistemas agua(1) + metilfenoles(2) + etilbenceno(3) a 323.15 K. (◆) 2-metil-, (×) 3-metil- y (+) 4-metilfenol. Líneas: predicción de la fase orgánica. Como se menciona en el texto, las líneas de 3-metil- y 4-metilfenol son prácticamente idénticas.

Los sistemas ternarios que involucran *n*-alcanos, fenol y agua exhiben un comportamiento de fases particular, con presencia de tres fases líquidas en equilibrio en un rango particular de composición. Esto se debe a que los tres sistemas binarios muestran rangos de inmiscibilidad líquido-líquido que luego se encuentran en una región del espacio de composiciones ternario. No fue posible el cálculo de errores para estos sistemas dado que los autores no proveen información de las líneas de unión. La GCA-EOS logra predecir este tipo de comportamiento,

en particular con precisión para el sistema agua + fenol + *n*-heptano como puede verse en la figura 4.21. Las predicciones de sistemas con metilfenoles no son enteramente satisfactorias como puede verse en la figura 4.22. Esto se debe principalmente al rango de inmiscibilidad predicho por la GCA-EoS para *n*-alcanos y metilfenoles, detallado en la sección 2.2. Al mismo tiempo, desviaciones en la predicción de los binarios agua + metilfenoles pueden afectar el desempeño del modelo en estos sistemas, aunque este efecto debería ser mínimo puesto que los errores en la solubilidad mutua de fenol y metilfenoles con agua son similares.



**Figura 4.21:** ELL(L) del sistema agua(1) + fenol(2) + *n*-heptano a 323.15 K. Símbolos y línea rayada: regiones de dos y tres fases líquidas, respectivamente. Líneas sólidas: predicción del modelo.



**Figura 4.22:** ELL(L) del sistema agua(1) + 3-metilfenol(2) + *n*-heptano a 323.15 K. Símbolos y línea rayada: regiones de dos y tres fases líquidas, respectivamente. Líneas sólidas: predicción del modelo.

### 3. Conclusiones

La GCA-EoS ha sido aplicada al modelado termodinámico de sistemas complejos de importancia en la industria química y petroquímica, en los campos que involucran compuestos naturales y procesamiento de biomasa. En este capítulo el modelo termodinámico ha sido extendido a mezclas que involucran fenol y derivados alquílicos con diferentes hidrocarburos y agua. La GCA-EoS logra correlacionar y predecir el equilibrio de fases adecuadamente, aunque aparecen ciertas fallas como los rangos de inmiscibilidad entre metilfenoles e hidrocarburos alifáticos. Este hecho justifica una futura revisión del equilibrio de fases de estos compuestos a temperaturas menores a los 350 K, que no fueron incluidas en la parametrización

original. Otro inconveniente encontrado está relacionado con los fenoles sustituidos en la posición 2, para la cual se requiere una definición distinta a contribución grupal a fin de lograr una representación completa de su equilibrio de fases.

# Capítulo 5. Sistemas nitrogenados I: aminas + hidrocarburos y alcoholes

## 1. Introducción

Las aminas y derivados son compuestos orgánicos nitrogenados muy importantes en la industria, con aplicaciones muy diversas que van desde la fabricación de nylon, tinturas, desinfectantes e insecticidas, hasta antioxidantes, compuestos farmacéuticos, cosméticos y alimenticios. En el contexto de las biorrefinerías, estos compuestos aparecen con el procesamiento de biomasa de origen proteico, como residuos de la industria alimenticia. La hidrólisis de los distintos aminoácidos presentes en la biomasa proteínica produce alquilaminas de distintos pesos moleculares[21]. Es de esperarse que la producción de biodiesel aumente la generación de residuos proteicos los cuales pueden ser aprovechados para producir distintos derivados nitrogenados de importancia como diaminas, amidas y aminoácidos esenciales. En el caso de empleo de aceites no comestibles como el de jatropha pueden obtenerse biopesticidas y aminoácidos sin fines alimenticios. Este tipo de productos de alto valor agregado puede mejorar la factibilidad económica de cultivos destinados a biocombustibles de gran escala[14]. Por otra parte, alquilaminas de baja volatilidad han sido propuestas como solventes alternativos al empleo de NaOH en la producción de biodiesel, debido a que no forman jabones y son más sencillas de recuperar[227]. Además, el uso de aminas ha sido propuesta como aditivos antioxidantes para aumentar la estabilidad del biodiesel almacenado. Por otra parte, el procesamiento de la biomasa conduce a la generación de grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, sea la fermentación durante la producción de bioetanol, tratamiento térmico para generar biocrudos o gas de síntesis, que deberá ser removido. La remoción de gases ácidos es una tecnología ampliamente estudiada en el contexto de gas natural, utilizando usualmente soluciones acuosas de alcanolaminas a tal fin.

En cuanto al modelado termodinámico, se han aplicación con anterioridad modelos tipo SAFT para modelar los efectos de asociación en mezclas de aminas. Por ejemplo, Huang y Radosz[81] modelaron presiones de vapor de alquilaminas y anilina utilizando distintos esquemas de asociación: 3B y 2B para aminas primarias y secundarias, respectivamente; y un esquema sin asociación para las terciarias. Posteriormente[44] modelaron el ELV de metil-, dimetil- y dietilamina con  $Cl_4C$ . Gross y Sadowsky[95] siguieron un enfoque similar, modelando la presión de vapor y densidad de alquilaminas con la PC-SAFT, sin incluir mezclas binarias. Por su parte, Kaarsholm y col.[228] extendieron la CPA-EOS a mezclas binarias de metil-, etil- y dietilamina con alcanos, alcoholes y agua, comparando sus resultados con la SRK-EOS original. Kaarsholm y col. lograron una buena representación de todo los sistemas excepto los acuosos, siendo la CPA mejor que SRK sólo para sistemas de metilamina + *n*-butano y *n*-hexano a temperaturas muy bajas. Más tarde, Avlund y col.[229] correlacionaron presión de vapor y el equilibrio líquido-líquido (ELL) de alcanolaminas con hidrocarburos, sin hacer diferencia entre los sitios asociativos activos provistos por los grupos amino y alcohol. Estos autores lograron una aceptable descripción de la solubilidad mutuas, fallando en la dependencia de la misma con la temperatura al igual que en el caso de hidrocarburos aromáticos tratado en el capítulo 2. Por su parte, Grenner y col.[230] evaluaron las capacidades de los modelos SPC-SAFT y ESD para correlacionar el equilibrio líquido-vapor (ELV) de ciclohexilamina y ELL de anilina con alcanos y alquenos.

Dentro de los modelos termodinámicos tipo SAFT que siguen un enfoque a contribución grupal, Rozmus y col.[231] modelaron el equilibrio de fases de alquilaminas con alcanos y alcoholes utilizando la GC-PPC-SAFT. Éste es un modelo molecular cuyos parámetros se presentan sobre la base de un enfoque de contribución de grupos, lo que otorga cierto carácter predictivo a la ecuación. Para conservar un enfoque predictivo para mezclas, proponen evaluar un parámetro de interacción binaria,  $k_{ij}$ , a partir de datos de *pseudo*-energías de ionización[232]. Con esta metodología los autores logran una buena representación del equilibrio de fases alquilaminas + alcanos, obteniendo resultados menos satisfactorios en sistemas binarios con alcoholes.

A diferencia del enfoque seguido en este trabajo, todos los autores citados han supuesto que las alquilaminas son capaces de autoasociar. Si bien esto es correcto, como se discutirá en la siguiente sección, la contribución asociativa de las alquilaminas es significativamente menor comparada con alcoholes.

El objetivo específico de este capítulo es estudiar la capacidad de la GCA-EOS para representar el equilibrio de fases de alquilaminas con alcanos y *n*-alcoholes. Sin embargo, el objetivo general es extender la GCA-EOS al modelado de sistemas nitrogenados derivados del procesamiento de biomasa y absorción de CO<sub>2</sub>.

## 2. Capacidad asociativa de las alquilaminas

La capacidad del agua y alcoholes de asociar tiene un efecto marcado tanto en las propiedades de compuesto puro, como en el equilibrio de fases. En el caso del amoníaco y derivados como las alquilaminas, si bien este efecto está presente, es mucho menos importante que en los alcoholes. Tómense por ejemplo compuestos con un peso molecular y forma similar como *n*-butano, *n*-propilamina y 1-propanol. Los puntos de ebullición normales de estos compuestos son 273, 327 y 370 K[74], con una diferencia de 48 K entre el *n*-butano y *n*-propilamina y 97 K entre el primero y 1-propanol. Si se compara además las propiedades de las *n*-alquilaminas con aldehídos análogos, se encuentra que tienen propiedades muy similares entre sí como se muestra en la tabla 5.1, siendo sólo metilamina la que más se diferencia. Los aldehídos no pueden formar enlaces puente-H dado que no tienen un átomo de H activo. De esto se deduce que por más que las aminas sean capaces de asociar, ésta no influye de manera significativa en las propiedades de los compuestos puros.

**Tabla 5.1:** Comparación de propiedades selectas de aldehídos y *n*-alquilaminas.

	<i>M</i>	<i>T<sub>c</sub></i> (K)	<i>P<sub>c</sub></i> (atm)	<i>T<sub>n</sub></i> (K)	$\delta$ (D)
Formaldehído	30	408	65.04	254	2.3
Metilamina	31	430	73.62	267	1.3
Acetaldehído	44	466	54.77	294	2.7
Etilamina	45	456	55.47	290	1.2
1-Propanal	58	504	48.56	321	2.5
<i>n</i> -Propilamina	59	497	46.78	321	1.2

Por último en este análisis se incluye una comparación del ELV experimental de *n*-heptano con *n*-butilamina y butanal[233][234], mostrados en la figura 5.1. Como se mencionó en el capítulo 2, la fracción no asociada del componente polar juega un papel importante en la coeficiente de actividad a dilución infinita de éste en el compuesto inerte[235]. Sin embargo, la figura 5.1 muestra que ésta propiedad termodinámica no varía significativamente entre butanal y *n*-butilamina, inclusive, el comportamiento de fases en ambos binarios es muy si-

milar. De esto puede concluirse que el efecto de la capacidad de asociar de la butilamina sobre el ELV no es significativo. Esto motiva a tratar las todas las alquilaminas como compuestos con capacidad de solvatación, pero no autoasociativos.

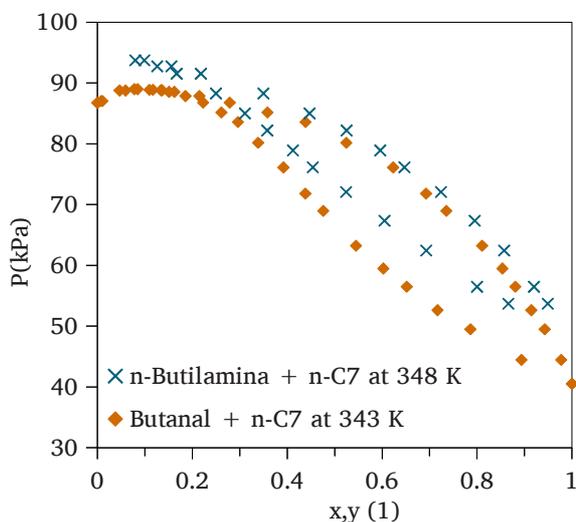


Figura 5.1: Comparación del ELV de *n*-heptano(1) + compuesto polar. (♦) butanal a 343 K[233]. (x) *n*-butilamina a 343 K[234].

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Sistemas de alquilaminas + *n*-alcanos

Una vez fijada como nula la autoasociación de las alquilaminas, se prosiguió a la definición de los nuevos grupos amina primaria ( $\text{CH}_x\text{NH}_2$ ), secundaria ( $\text{CH}_x\text{NH}$ ) y terciaria ( $\text{CH}_x\text{N}$ ). Estos fueron parametrizados siguiendo algunas de las metodologías introducidas en el capítulo 2. En particular, el grupo  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  fue obtenido directamente a partir de la presión de vapor de etilendiamina, mientras que el equilibrio binario de alquilaminas e hidrocarburos sólo fue utilizado para evaluar las interacciones binarias ( $k^*$ ,  $k'$  y  $\alpha$ ). Los parámetros energéticos de metilamina fueron obtenidos a partir de su presión de vapor, por tratarse de un grupo de base molecular. En el caso de aminas secundarias, todos sus parámetros fueron obtenidos a partir de ajuste simultáneo de presión de vapor y ELV con hidrocarburos, utilizando como valores iniciales los parámetros de aminas primarias. Las aminas terciarias en cambio fueron ajustadas a partir de la presión de vapor de trimetilamina, dado que al estar totalmente sustituidas, cambian su naturaleza.

**Tabla 5.2:** Parámetros de grupo puro obtenidos para las alquilaminas en este capítulo

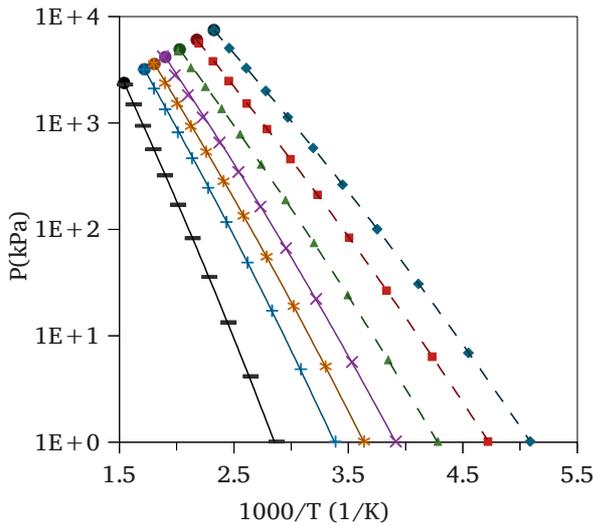
Grupo $i$	$q_i$	$T_i^*(K)$	$g_i^*$ (atm cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	$g_i'$	$g_i''$	Fuente
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	1.544	430.05	704426	-0.325	-0.2543	PV de Metilamina
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> /CHNH <sub>2</sub> /CNH <sub>2</sub>	1.236/0.942 /0.61	430.05	768254	-0.451	-0.0581	PV etilendiamina
CH <sub>3</sub> NH/CH <sub>2</sub> NH /CHNH	1.244/0.936 /0.624	430.05	738872	-0.7057	0	PV de aminas 2 <sup>a</sup> + ELV de amina 2 <sup>a</sup> + $n$ -alcano
CH <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> N	0.940/0.632	430.05	558335	-0.4789	0	PV de trimetilamina

**Tabla 5.3:** Parámetros de interacción binaria para los grupos alquilamino.

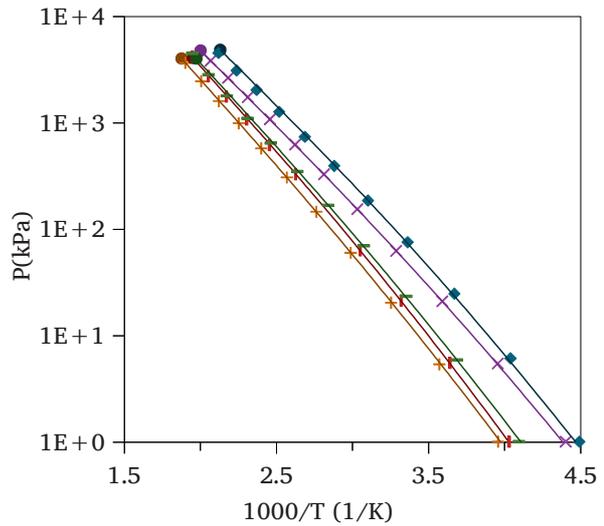
Grupo $i$	Grupo $j$	$k_{ij}^*$	$k_{ij}'$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$	Fuente
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.8705	-0.0227	1.2736	1.2736	ELV de Metilamina + $n$ -alcano
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> /CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> /CHNH <sub>2</sub>	0.8608	-0.0219	1.0	1.0	ELV de amina 1 <sup>a</sup> + $n$ -alcano
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> /CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH/CH <sub>2</sub> NH /CHNH	0.9242	0.0675	0.9574	0.957	PV de aminas 2 <sup>a</sup> + ELV de amina 2 <sup>a</sup> + $n$ -alcano
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> N	1	0	0	0	-
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> /CHNH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> NH/CHNH	1.020	0	0	0	ELV de etil- + dietilamina
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> N	1.067	0.0409	0	0	ELV de metil- + trimetilamina

La tabla 5.2 reporta los parámetros para los grupos amino obtenidos en este trabajo. La tabla 5.3 contiene los parámetros de interacción binaria entre los grupos amino y alcano, junto con los parámetros de no-aleatoriedad. La tabla 5.4 presenta las desviaciones en la correlación y predicción de presiones de vapor lograda con los parámetros de las tablas 5.2 y 5.3. Para este tipo de datos, se generaron diez puntos para cada alquilamina con la ecuación correspondiente de la base de datos DIPPR[74], entre una presión mínima de 1 kPa y el punto crítico, salvo para  $s$ -butil- y diisopropilamina, dado que el rango de datos experimentales que reporta DIPPR no cubre esa presión. Estos resultados son ilustrados en las figuras 5.2–5.5. Por último las tabla 5.5 y 5.6 lista las desviaciones en la correlación y predicción de ELV. Las figuras 5.6–5.9 comparan datos de ELV seleccionados de la tabla 5.5 y 5.6. Como puede verse, el desprecio de la capacidad de autoasociar de las alquilaminas no parece afectar las capacidades de la GCA-EOS para correlacionar o predecir equilibrio de fases de estos sistemas. Otro punto a remarcar es que los parámetros de cada grupo amino fueron obtenidos a partir de aminas lineales, mientras que los sistemas que involucran aminas ramificadas o unidas a un carbón secundario o terciario son obtenidas cambiando el parámetro de área,

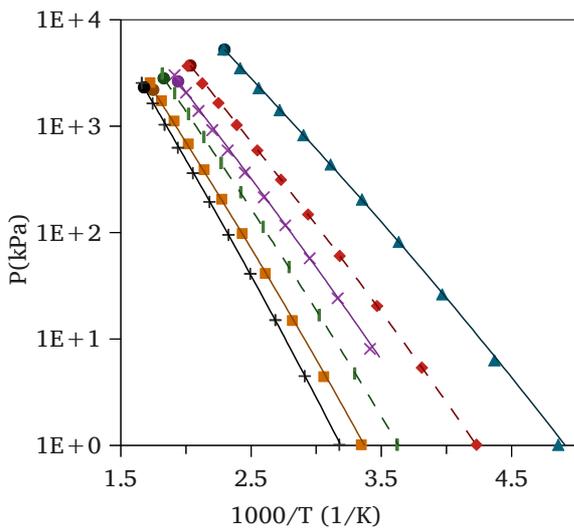
$q$ . Esta es la metodología empleada en general en la GCA-EOS[32][24] para modelar grupos orgánicos polares, empero en los parámetros de interacción binaria de compuestos asociativos como alcoholes primarios y secundarios con  $n$ -alcanos son distintos. En este caso se logró una aceptable predicción del equilibrio de fases de alquilaminas ramificadas y/o de carbono secundario y terciario +  $n$ -alcanos utilizando un único set de parámetros.



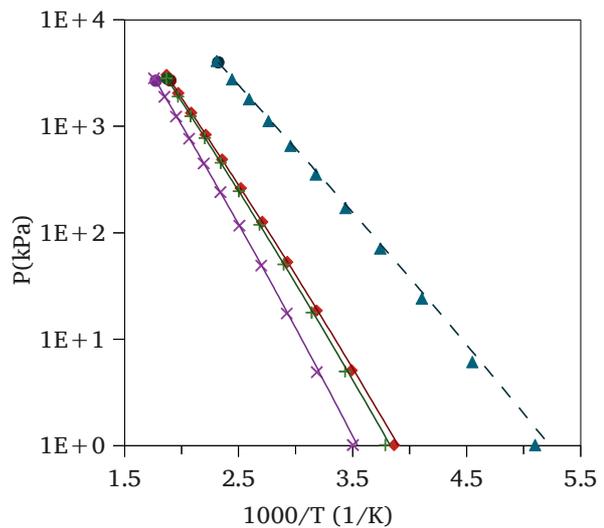
**Figura 5.2:** Presión de vapor de alquilaminas lineales. (◆) Metilamina, (■) etilamina, (▲)  $n$ -propilamina, (×)  $n$ -butilamina, (\*)  $n$ -pentilamina, (+)  $n$ -hexilamina, (-)  $n$ -nonilamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencias: ver tabla 5.4



**Figura 5.3:** Presión de vapor de alquilaminas primarias ramificadas. (◆) Isopropilamina, (×)  $t$ -butilamina, (-)  $s$ -butilamina, (|) isobutilamina y (+)  $t$ -pentilamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencia: ver tabla 5.4



**Figura 5.4:** Presión de vapor de alquilaminas secundarias. (▲) Dimetilamina, (◆) dietilamina, (×) diisopropilamina, (|) di- $n$ -propilamina, (■) diisobutilamina, (+) di- $n$ -butilamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencia: ver tabla 5.4.



**Figura 5.5:** Presión de vapor de alquilaminas terciarias. (▲) Trimetilamina, (◆) trietilamina, (+) dimetil- $n$ -butilamina y (×) tetrametilendiamina. Líneas rayadas y sólidas: correlación y predicción, respectivamente. (●) Punto crítico predicho. Referencia: ver tabla 5.4.

**Tabla 5.4:** Parámetros de compuestos puro de las alquilaminas tratadas en este capítulo, y errores en la predicción de las presiones de vapor.

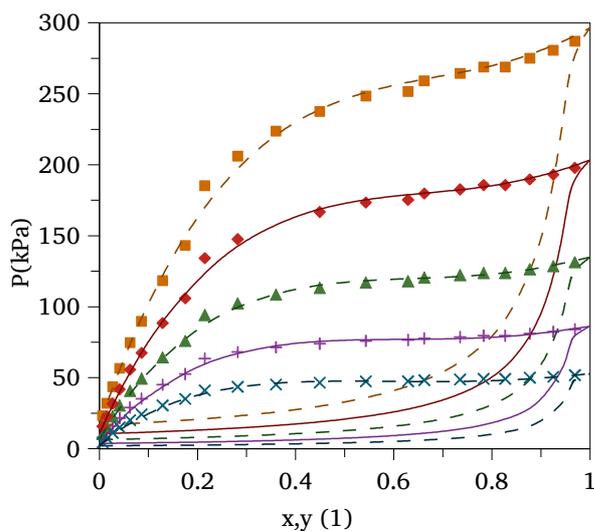
Alquilamina	$T_c$ (K)	$d_c$ (cm/mol <sup>1/3</sup> )	$\Delta T_r$	ARD( $P$ ) %	Referencia
Correlación					
Metilamina	430.05	3.4996	0.46-1	0.4	[74]
Etilendiamina	593.2	4.1235	0.48-0.99	2.9	[74]
Etilamina	456.15	3.8655	0.46-0.95	1.5	[74]
<i>n</i> -Propilamina	496.95	4.2329	0.47-0.95	1.5	[74]
<i>t</i> -Butilamina	483.9	4.2876	0.47-0.95	1.7	[74]
Dietilamina	496.6	4.6218	0.45-0.97	2.9	[74]
Di- <i>n</i> -propilamina	550	5.2477	0.49-0.99	4.1	[74]
Trimetilamina	433.25	4.2933	0.60-0.99	0.7	[74]
Predicción					
Isopropilamina	471.9	4.2205	0.47-0.95	3.6	[74]
<i>n</i> -Butilamina	531.9	4.5604	0.48-0.95	3.3	[74]
Isobutilamina	531.9	4.5504	0.48-0.95	1.6	[74]
<i>s</i> -Butilamina	514.3	4.5529	0.47-0.95	2.9	[236][237]
<i>n</i> -Pentilamina	555.0	4.8739	0.50-0.95	1.9	[74]
<i>t</i> -Pentilamina	526.0	4.6275	0.48-0.95	1.8	[74]
<i>n</i> -Hexilamina	584.0	5.1474	0.51-0.95	3.4	[74]
<i>n</i> -Nonilamina	648.0	5.8972	0.54-0.95	3.6	[74]
Dimetilamina	437.2	3.9704	0.51-0.99	2.4	[74]
Diisopropilamina	523.1	5.2641	0.56-0.95	4.6	[236][238]
Di- <i>n</i> -butilamina	602.3	5.7587	0.48-0.99	3.3	[74]
Diisobutilamina	580	5.7889	0.52-0.97	5.1	[236][238]
Trietilamina	535.1	5.2500	0.50-0.97	2.7	[74]
Dimetil- <i>n</i> -butilamina	538	5.2079	0.50-0.95	3.7	[74]
Tetrametilendiamina	569	5.3862	0.50-0.95	4.5	[74]

**Tabla 5.5:** Errores en correlación de ELV de alquilaminas + *n*-alcanos.

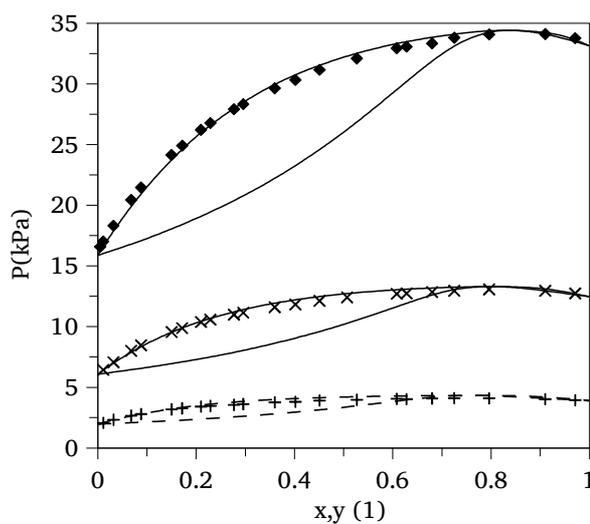
Compuesto		$T$ (K)	$P$ (kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			$P$	$y_1$		
Metilamina	<i>n</i> -Butano	288	180-315	1.1	-	21	[239]
Metilamina	<i>n</i> -Hexano	253, 273, 293	5-287	3.2	-	63	[240]
Etilamina	<i>n</i> -Hexano	253, 293	2-114	5	-	50	[239]
<i>n</i> -Propilamina	<i>n</i> -Hexano	253, 273	4-13	3.8	-	44	[241]
<i>n</i> -Butilamina	<i>n</i> -Heptano	328, 348	23-93	0.5	0.8	28	[234]
Dietilamina	<i>n</i> -Hexano	333	8-12	1	0.1	6	[242]
Di- <i>n</i> -propilamina	<i>n</i> -Hexano	333	2-7	0.4	0.2	7	[242]
Metilamina	Trimetilamina	233, 293	92-137, 188-292	1.4	-	40	[243]
Etilamina	Dietilamina	283	17-47	2.1	-	9	[244]

**Tabla 5.6:** Errores predichos por la GCA-EOS para los sistemas alquilaminas + *n*-alcanos.

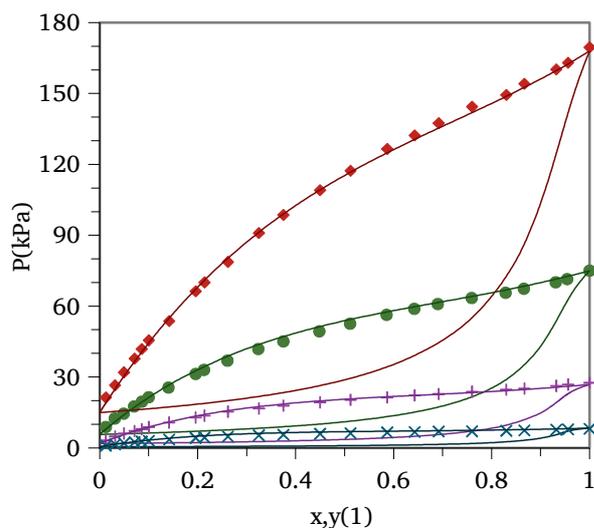
Compuesto		<i>T</i> (K)	<i>P</i> (kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			<i>T</i> o <i>P</i>	<i>y</i> <sub>1</sub>		
Metilamina	<i>n</i> -butano	233-273	45-182	4 <sup><i>P</i></sup>	-	66	[239]
Metilamina	<i>n</i> -Hexano	263, 283	7-98	2.8 <sup><i>P</i></sup>	-	42	[240]
Etilamina	<i>n</i> -Butano	218-293	2-209	3 <sup><i>P</i></sup>	-	98	[239]
Etilamina	<i>n</i> -Hexano	233, 273	0.5-49	8.2 <sup><i>P</i></sup>	-	50	[239]
<i>n</i> -Propilamina	<i>n</i> -Hexano	293-343	16-212	1.3 <sup><i>P</i></sup>	-	128	[239], [241]
<i>n</i> -Propilamina	<i>n</i> -Hexano	283-333	16-256	3.4 <sup><i>P</i></sup>	-	105	[241]
<i>n</i> -Butilamina	<i>n</i> -Hexano	333	83-64	4.1 <sup><i>P</i></sup>	0.5	7	[242]
<i>n</i> -Butilamina	<i>n</i> -Hexano	283-323	6-56	1.3 <sup><i>P</i></sup>	-	100	[245]
<i>t</i> -Butilamina	<i>n</i> -Hexano	283-343	10-232	4.1 <sup><i>P</i></sup>	0.5	147	[242]
<i>n</i> -Hexilamina	<i>n</i> -Hexano	333	69-18	1.5 <sup><i>P</i></sup>	1.5	6	[242]
Dimetilamina	<i>n</i> -Hexano	233- 293	1-185	4.5 <sup><i>P</i></sup>	-	63	[243]
Dietilamina	<i>n</i> -Heptano	308, 328	11-100	1.2 <sup><i>P</i></sup>	0.2	14	[234]
Diisopropilamina	<i>n</i> -Hexano	333	50-73	0.8 <sup><i>P</i></sup>	0.7	7	[242]
Trimetilamina	<i>n</i> -Hexano	223-293	1-185	3.8 <sup><i>P</i></sup>	-	63	[246]
Trietilamina	<i>n</i> -Hexano	333	40-74	0.8 <sup><i>P</i></sup>	0.5	7	[242]
Trietilamina	<i>n</i> -Heptano	333, 353	30-39	0.4 <sup><i>P</i></sup>	0.5	38	[234]
Metilamina	Trimetilamina	253, 273	39-55,	1.5 <sup><i>P</i></sup>	0.9	52	[243]
<i>n</i> -Propilamina	Dietilamina	297, 348	32-42, 193-250	0.5 <sup><i>P</i></sup>	-	40	[247]
Isopropilamina	Diisopropilamina	305-354	101	1.3 <sup><i>T</i></sup>	0.7	14	[248]
Dietilamina	Di- <i>n</i> -propilamina	329-381	101	0.8 <sup><i>T</i></sup>	1.3	20	[249]
Dietilamina	Diisopropilamina	329-354	101	0.7 <sup><i>T</i></sup>	2.4	19	[249]



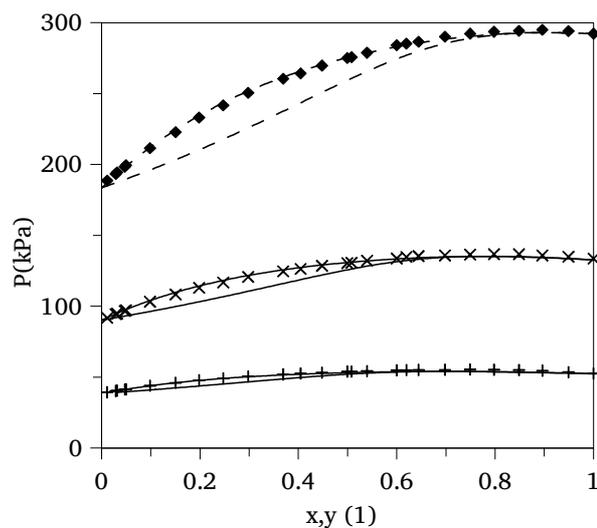
**Figura 5.6:** ELV del sistema metilamina(1) + *n*-hexano(2) a (×) 253.15, (+) 263.15, (▲) 273.15, (◆) 283.15 y (■) 293.15 [240]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 5.7:** ELV del sistema *n*-propilamina(1) + *n*-hexano(2) a (+) 253.15 K, (×) 273.15 K y (◆) 293.15 K [239][241]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 5.8:** ELV del sistema dimetilamina(1) + *n*-hexano(2) a (×) 253.15, (+) 273.15, (●) 283.15 y (◆) 293.15 [243]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 5.9:** ELV del sistema metilamina(1) + trimetilamina(2) a (×) 253.15, (+) 273.15 y (◆) 293.15 [243]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.

### 3.2. Alquilaminas + alcoholes

En el caso de los sistemas binarios que contienen alquilaminas y alcoholes, sí es necesario considerar la asociación cruzada. Los detalles de este razonamiento se discutirán luego. La tabla 5.7 y 5.8 muestran los parámetros de interacción dispersiva y asociativa entre los grupos amino y alcohol, respectivamente, resultado de la correlación de los sistemas presentados en la tabla 5.9. Vale notar que junto con la necesidad de contar con la asociación cruzada entre los grupos asociativos OH y NH<sub>x</sub> ( $x = 0, 1$  y  $2$ ), no fue necesario el ajuste de parámetros de interacción entre los grupos dispersivos CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>NH<sub>y</sub> ( $y = 0, 1$  y  $2$ ). Esto quiere decir que para representar el equilibrio de fases de *n*-alcoholes (a partir de 1-propanol) y cualquier amina, sea primaria, secundaria o terciara, el número de parámetros ajustados es 2 por tipo de amina: energía y volumen de asociación correspondiente. Esto se contradice con la aseveración de Rozmus y col. [231] quienes afirman que las capacidades predictivas de la GCA-EOS se muestran mejores que las de la GC-PPC-SAFT por tener un *gran número* parámetros ajustables. Por su parte, los sistemas que involucran metanol y etanol, sí requieren un parámetro de interacción con los grupos amino. Esto es común con en el marco de la GCA-EOS para el primero compuesto de la serie, pero es remarcable que tampoco requirió el empleo de parámetros de no-aleatoriedad para su correlación. La tabla 5.10 muestra los desvíos en la predicción de sistemas binarios no incluidos en la parametrización.

**Tabla 5.7:** Parámetros de interacción dispersivos entre los grupos alquilamino y 1-alcohol.

Grupo <i>i</i>	Grupo <i>j</i>	$k_{ij}^*$	$k_{ij}'$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	1	0	0	0
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.97	0	0	0
	CH <sub>2</sub> OH	1	0	0	0
CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> OH	1.1897	0.031	0	0
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	0	0	0
	CH <sub>2</sub> OH	1	0	0	0
CH <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> OH	1.2	0	0	0
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	0	0	0
	CH <sub>2</sub> OH	1	0	0	0

**Tabla 5.8:** Parámetros de asociación cruzada entre los grupos alcohol y amino.

Grupo <i>i</i>	Sitio <i>k</i>	Grupo <i>j</i>	Sitio <i>l</i>	$\epsilon_{ki, lj}/R(K)$	$\kappa_{ki, lj}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
HO	( + )	NH <sub>2</sub>	( - )	2967	0.6857
		NH	( - )	3708	0.04089
		N	( - )	3775	0.02926

**Tabla 5.9:** Errores en la correlación del equilibrio de fases de *n*-alquilaminas y alcoholes primarios.

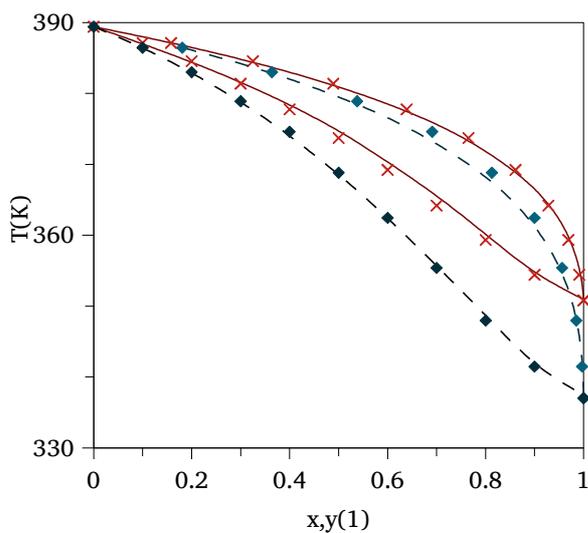
Compuesto		<i>T</i> (K)	<i>P</i> (kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			<i>P</i> o <i>T</i>	<i>y</i> <sub>1</sub>		
<i>n</i> -Butilamina	1-Propanol	318	9-26	1.8 <sup><i>P</i></sup>	2	10	[250]
<i>n</i> -Butilamina	1-Butanol	353-388	101	0.3 <sup><i>P</i></sup>	1.6	10	[251]
Metanol	Etilendiamina	337-386	99	0.2 <sup><i>T</i></sup>	0.8	10	[252]
<i>n</i> -Butilamina	Etanol	313	16-23	0.1 <sup><i>P</i></sup>	0.6	8	[253]
1-Propanol	Di- <i>n</i> -propilamina	298	2-4	1.1 <sup><i>P</i></sup>	0.4	8	[254]
1-Butanol	Di- <i>n</i> -butilamina	393-428	101	0.4 <sup><i>T</i></sup>	1.2	8	[251]
Dietilamina	Metanol	298, 399	14-30, 693-735	1.8 <sup><i>P</i></sup>	1.1	37	[255]
1-Propanol	Trietilamina	343	35-55	1.1 <sup><i>P</i></sup>	-	22	[256]
1-Butanol	Trietilamina	363	81-104	1.3 <sup><i>P</i></sup>	-	13	[256]
Metanol	Trietilamina	293	8-13	3.8 <sup><i>P</i></sup>	-	20	[257]

Las figuras 5.10 a 5.15 comparan correlación y predicción de sistemas seleccionados de las tablas 5.9 y 5.10. En general, el comportamiento de fases de estos sistemas no se aparta demasiado de la idealidad. Los sistemas de aminas primarias + *n*-alcoholes presentan una desviación negativa cuando estas están infinitamente diluidas, con un valor del coeficiente de actividad de la amina predicho por la GCA-EOS del orden de 0.3. En cambio, coeficientes de actividad de los alcoholes a dilución infinita tienen un valor entre 0.5 y 1, dependiendo del alcohol. Desde el punto de vista de los modelos tipo SAFT, esto explica por qué a pesar de poder despreciarse la capacidad de autoasociar de las aminas en mezclas de compuestos inertes, sí es necesario considerar la asociación cruzada. Según lo mencionado, se ve que los

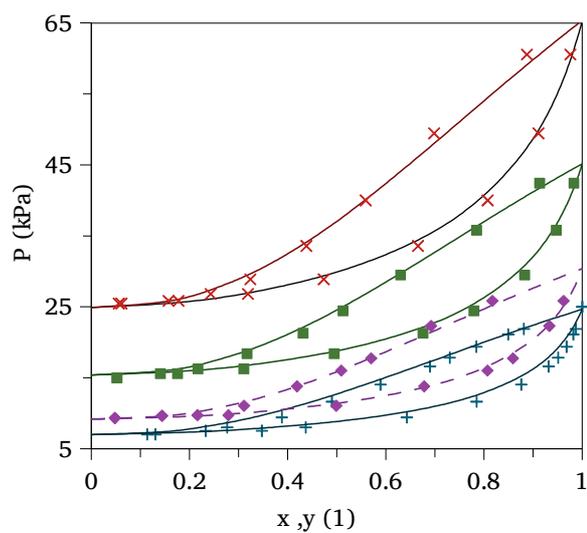
alcoholes cuando se encuentran diluidos en un medio amínico se hayan en un estado confor-  
table, cuando esta condición suele marcar el máximo de no idealidad para sistemas binarios  
asociativo + inerte. Por el contrario, cuando la amina se encuentra infinitamente diluida  
siente una interacción mucho más fuerte en un medio alcohólico respecto de un medio amí-  
nico, disminuyendo su fugacidad. Esto explica la disminución de su coeficiente de actividad  
a dilución infinita respecto de la solución ideal. En sistemas que contienen *n*-alcoholes +  
aminas secundarias, el incremento en la cadena parafínica debilita el decrecimiento del coe-  
ficiente de actividad de la amina. El comportamiento de fases resultante es aún ideal, pre-  
sentando un rango de volatilidad muy estrecho como puede verse en la figura 5.13, o inclu-  
so doble azeotropía como muestra en la figura 5.12. Por último, cuando la amina es tercia-  
ria, la solución se comporta prácticamente de manera ideal o con una leve desviación posi-  
va, lo que se debe principalmente al aumento de la concentración de grupos parafínicos.

**Tabla 5.10:** Errores en la predicción del equilibrio de fases de alquilaminas + alcoholes primarios.

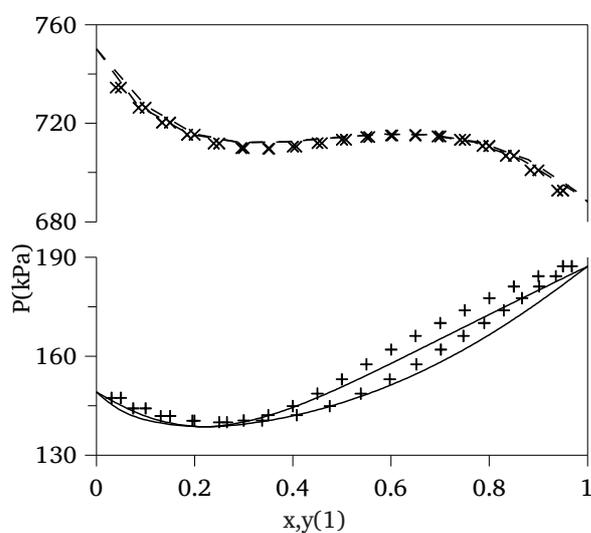
Compuesto		<i>T</i> (K)	<i>P</i> (kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			<i>P</i> o <i>T</i>	<i>y</i> <sub>1</sub>		
Metanol	<i>n</i> -Butilamina	341-351	101	0.4 <sup>T</sup>	1.3	9	[258]
Etanol	Etilendiamina	357-381	99	0.4 <sup>T</sup>	1.5	10	[252]
<i>n</i> -Propilamina	1-Propanol	318	42-83	4.5 <sup>P</sup>	-	16	[259]
<i>n</i> -Butilamina	1-Propanol	313, 328-338	15-62	3.0 <sup>P</sup>	1.3	29	[250][253]
<i>n</i> -Butilamina	1-Butanol	313	3-21	11 <sup>P</sup>	5.5	8	[260]
Dimetilamina	Metanol	293-313	99-119	4.7 <sup>P</sup>	-	16	[261]
Metanol	Dietilamina	329-339	101	0.2 <sup>T</sup>	1.4	45	[258][262]
Metanol	Di- <i>n</i> -propilamina	337-370	99	0.5 <sup>T</sup>	1.5	10	[252]
Dietilamina	Etanol	313	19-50	2 <sup>P</sup>	1.9	9	[253]
Etanol	Di- <i>n</i> -propilamina	351-373	99	0.3 <sup>T</sup>	0.8	10	[252]
1-Propanol	Di- <i>n</i> -propilamina	303-318	4-10	0.8 <sup>P</sup>	0.6	38	[254]
Di- <i>n</i> -propilamina	1-Propanol	380-372	101	0.2 <sup>T</sup>	2.2	8	[263]
Metanol	Trietilamina	338-356	101	0.2	1.6	18	[257]
Trietilamina	1-Propanol	353, 363	57-104	0.9 <sup>P</sup>	-	32	[261]
Trietilamina	1-Butanol	338, 352	13-70	0.7 <sup>P</sup>	-	13	[261]



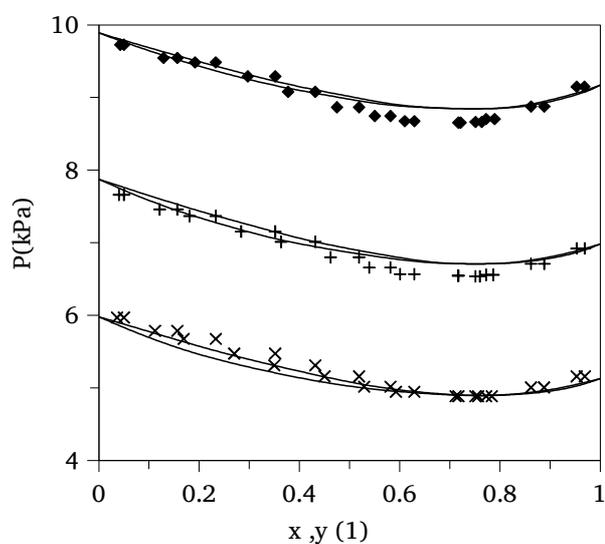
**Figura 5.10:** ELV de los sistemas (◆) metanol(1) y (×) etanol(1) + etilendiamina(2) a 98.5 kPa[252]. Líneas: predicciones de la GCA-EOS.



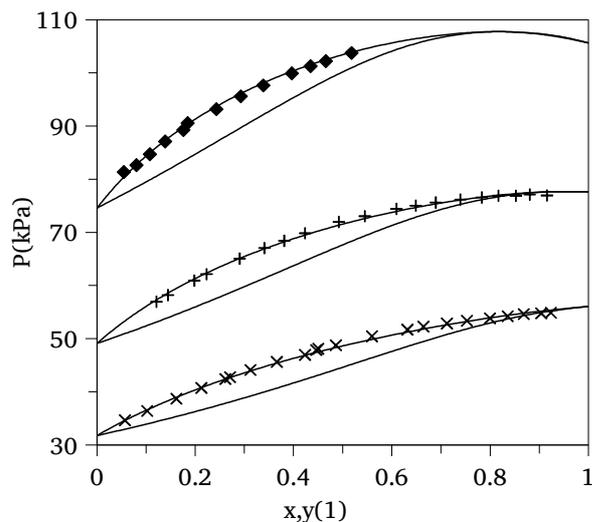
**Figura 5.11:** ELV del sistema *n*-butilamina(1) + 1-propanol(2) a (+) 313.15, (◆) 318.15, (■) 328.15 y (×) 338.15 [250][253]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



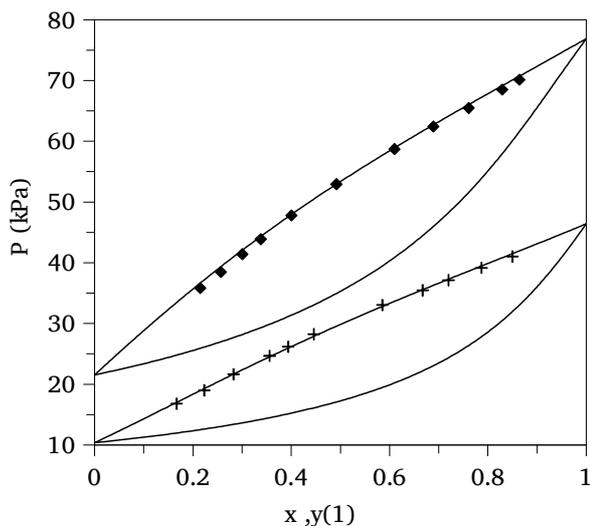
**Figura 5.12:** ELV del sistema dietilamina(1) + metanol(2) a (+) 348.09 y (×) 398.58 K [258][262]. Líneas rayadas y continuas: correlación y predicción, respectivamente.



**Figura 5.13:** ELV del sistema di-*n*-propilamina(1) + 1-propanol(2) a (×) 308.15 (+) 313.15 (◆) 318.15 K [254]. Líneas: predicción de la GCA-EOS.



**Figura 5.14:** ELV del sistema trietilamina(1) + 1-propanol(2) a ( $\times$ ) 343.2, (+) 353.25 y ( $\blacklozenge$ ) 363.4 K [256]. Líneas: predicciones del modelo.



**Figura 5.15:** ELV del sistema trietilamina(1) + 1-butanol(2) a (+) 337.9 y ( $\blacklozenge$ ) 352.95 K [256]. Líneas: predicciones del modelo.

## 4. Conclusiones

En este capítulo se ha extendido la GCA-EOS al modelado de sistemas con alcanos, alquilaminas y *n*-alcoholes, definiendo nuevos valores de interacción dispersivos para los grupos amino, junto a parámetros de asociación cruzada para con el grupo asociativo alcohol. Se ha logrado una representación aceptable de las presiones de vapor de alquilaminas y de todos los sistemas binarios reportados. Se ha mostrado como, si bien es sabido que las aminas son capaces de formar puente hidrógeno, el desprecio de esta contribución no afecta el equilibrio de fases entre éstas y compuestos inertes como alcanos. Mientras que por el contrario, sí se requiere tomar en cuenta la asociación cruzada entre éstas y alcoholes.



# Capítulo 6. Sistemas nitrogenados II: Alquilaminas + agua e hidrocarburo + alcanolamina + agua

## 1. Introducción

A diferencia de las mezclas alquilaminas + *n*-alcoholes, las aminas pueden presentar miscibilidad parcial con agua. Lo que caracteriza a las aminas es la aparición de un punto crítico terminal de baja temperatura (LCEP), por ejemplo, a 270 K para di-*n*-propilamina y a 292 K para trietilamina. Este efecto atribuido al aumento de la formación de enlaces puente-H[264], como a su basicidad[230].

Diferentes autores han modelado sistemas acuosos con compuestos amínicos con ecuaciones de estado que toman en cuenta los efectos de asociación. Kaarsholm y col.[228] estudiaron la capacidad correlativa de la CPA-EOS en mezclas de alquilaminas y agua. Estos autores trataron a las aminas primarias y secundarias como autoasociantes, y compararon diferentes reglas de combinación para las interacciones asociativas cruzadas entre agua y aminas. Su conclusión final es que el desempeño de la CPA en estos sistemas no es enteramente satisfactorio, inclusive ajustando directamente la energía de asociación cruzada. Por su parte, Grenner y col.[230] modelaron sistemas acuosos de ciclohexilamina y anilina, y sistemas ternarios de estos con hidrocarburos. Los autores reportan resultados superiores de la ESD-EOS en la capacidad correlativa del ELV y ELL de agua con estos compuestos nitrogenados. Si bien ambos modelos fallan en la predicción de los ternarios hidrocarburo + ciclohexilamina + agua, logran predecir la aparición de 3 fases líquidas en los sistemas hidrocarburo + anilina + agua. Por otro lado, Grenner y col.[107] modelaron los binarios dietilamina y piridina + agua comparando la SPC-SAFT con la NRHB. Los autores concluyen que ambos modelos fallan

tanto en la predicción de sistemas acuosos de alquilaminas y los correlacionan, no sin dificultad. Más tarde, Avlund y col.[229] compararon el desempeño de la CPA y la SPC-SAFT en el equilibrio de fases de sistemas binarios de alcanolaminas, agua e hidrocarburos. Los autores reportan un desempeño bueno de ambos modelos para correlación, destacando la necesidad de un parámetro de interacción alto entre las alcanolaminas y agua.

Un enfoque más cercano al de contribución grupal, pero que mantiene base molecular para los compuestos es el aplicado por Mac Dowell y col.[265][266] para modelar sistemas binarios de aminas primarias y alcoholes + agua, utilizando luego los mismos parámetros asociativos para modelar el equilibrio de fases de soluciones acuosas de monoetanolamina (MEA). De esta manera disminuyen el número de parámetros a determinar pero mantienen un grado de libertad para correlacionar sistemas binarios. Los autores reportan resultados aceptables del ELV de aminas y MEA + agua, más una buena descripción de la alta solubilidad de agua en *n*-hexilamina, pero fallando en la fase conjugada y sin predecir la existencia del LCEP correspondiente.

En el capítulo anterior se extendió la GCA-EOS a mezclas de alcanos, alquilaminas y alcoholes, logrando una buena capacidad predictiva. Por otra parte, la parametrización de estos sistemas permite la predicción de sistemas que involucran soluciones acuosas de alcanolaminas. Estos compuestos son solventes de gran importancia industrial, siendo utilizadas en el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con gases ácidos, reguladores de pH en productos higiénicos, intermediarios en elaboración de tensioactivos y catalizadores. El modelado de soluciones acuosas de estos compuestos permitió el desarrollo de un proyecto para predecir las pérdidas de hidrocarburos en unidades de absorción de gases ácidos. En este capítulo se plantea una ampliación del modelo a sistemas acuosos de alquilaminas, y utilizando el mismo set de parámetros el modelo es aplicado a la predicción de la solubilidad de hidrocarburos en soluciones acuosas de alcanolaminas.

## **2. Modelado termodinámico**

### **2.1. Sistemas binarios de alquilaminas y agua**

Las tablas 6.1 y 6.2 listan los parámetros obtenidos de sistemas binarios de alquilaminas y agua, requeridos por las contribuciones atractiva y asociativa de la GCA-EOS, respectivamente. La tabla 6.3 muestra los resultados de correlación de ELV y ELL de estos sistemas. Éstas reportan rangos de temperatura y presión, referencia de los datos, número de datos experi-

mentales utilizados de dicha fuente y desviación relativa en la correlación. La tabla 6.4 muestra, de manera similar, la capacidad predictiva del modelo. En el caso del ELL, sólo algunos datos de la solubilidad de agua en la fase orgánica fueron correlacionados, evitando los datos cerca del LCEP. Esto hace que por ejemplo, el error reportado para la solubilidad de agua en trietilamina pase de 19% a 71% al considerar el rango completo de temperatura. Esto es similar a lo ocurrido con la solubilidad mutua de algunos fenoles sustituidos y agua mostrado en el capítulo 4. La figura 6.1 ilustra el ELV correlacionado y predicho de etilendiamina y agua a distintas presiones, abarcando el rango 325 – 423 K. La figura 6.2 compara ELV de aminas primarias + agua. Como puede observarse, la GCA-EOS es capaz de predecir a contribución grupal el cambio en el comportamiento de fases entre etil-, *n*-propil- y *n*-butilamina.

**Tabla 6.1:** Parámetros de interacción binaria del grupo dispersivo de la GCA-EOS entre alquilaminas y agua.

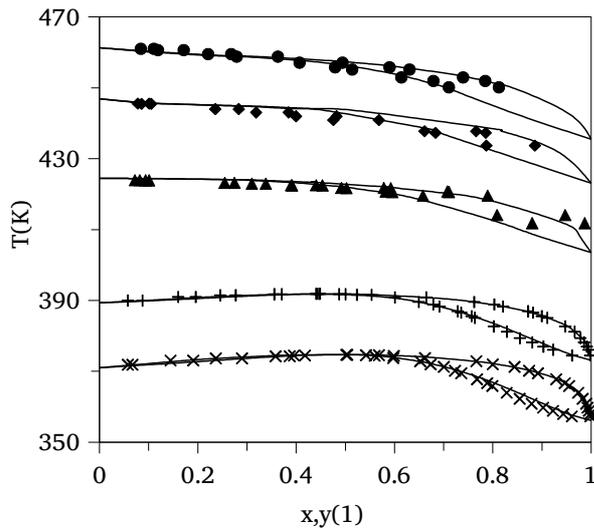
Grupo		$k_{ij}^*$	$k_{ij}'$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$	Fuente
$i$	$j$					
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1.212	0	2.5	2.5	ELV de etilendiamina (EDA) y agua
CHNH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1.269	0	2.5	2.5	ELV isopropilamina + agua
CH <sub>2</sub> NH	H <sub>2</sub> O	1.264	-0.023	1.5	2	ELV + ELL aminas 2 <sup>a</sup> + agua
CH <sub>2</sub> N	H <sub>2</sub> O	1.450	-0.095	3.5	1.3	ELV + ELL trietilamina + agua

**Tabla 6.2:** Parámetros de asociación cruzada entre grupos amino y agua.

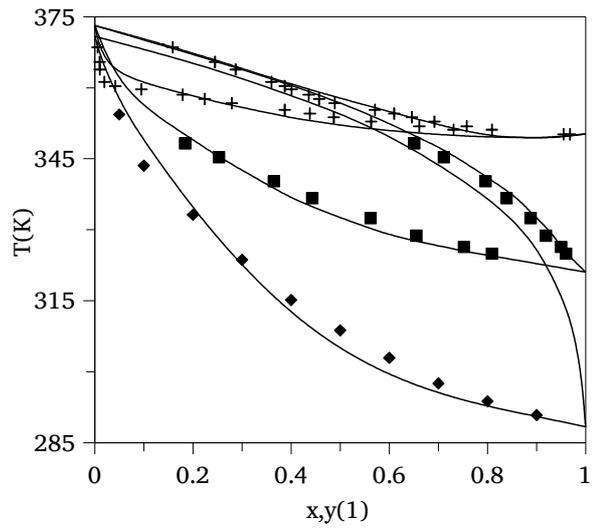
Grupo $i$	Sitio $k$	Grupo $j$	Sitio $l$	$\epsilon_{ki,j}/R(K)$	$\kappa_{ki,j}(\text{cm}^3/\text{mol})$	Fuente
H <sub>2</sub> O	( + )	NH <sub>2</sub>	( - )	2531	0.1346	ELV de EDA + agua
		NH	( - )	2761	0.0900	ELV + ELL aminas 2 <sup>a</sup> + agua
		N	( - )	2794	0.0460	ELV + ELL trietilamina + agua

**Tabla 6.3:** Errores en correlación de equilibrio binario de alquilaminas + agua.

Compuesto		$T(K)$	$P(\text{kPa})$	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			$T$ o $P$	$\Delta y_1\%$		
Equilibrio líquido-vapor							
Agua	EDA	326-343	13	0.1 <sup>T</sup>	0.8	13	[267]
Dietilamina	Agua	330	52-104	1.7 <sup>P</sup>	0.9	11	[268]
Di- <i>n</i> -propilamina	Agua	283	1.5-2	1.9 <sup>P</sup>	-	9	[269]
Metildietilamina	Agua	320	23-56	3 <sup>P</sup>	1.4	22	[270]
Trietilamina	Agua	273	2-3	2.7 <sup>P</sup>	1.1	9	[271]
Equilibrio líquido-líquido							
Compuesto		$T(K)$	$P(\text{kPa})$	Error de $x$ de 2 en 1		Nº de puntos	Referencia
1	2			AAD	ARD%		
Di- <i>n</i> -propilamina	Agua	301-326	101	0.08	15	4	[272]
Trietilamina	Agua	308-333	101	0.03	19	3	[272]



**Figura 6.1:** ELV del sistema agua(1) + etilendiamina (EDA)(2)[267][280][281] a (×) 53.3, (+) 101.3, (▲) 273, (◆) 464 y (●) 665 kPa. Líneas: predicción de la GCA-EOS.



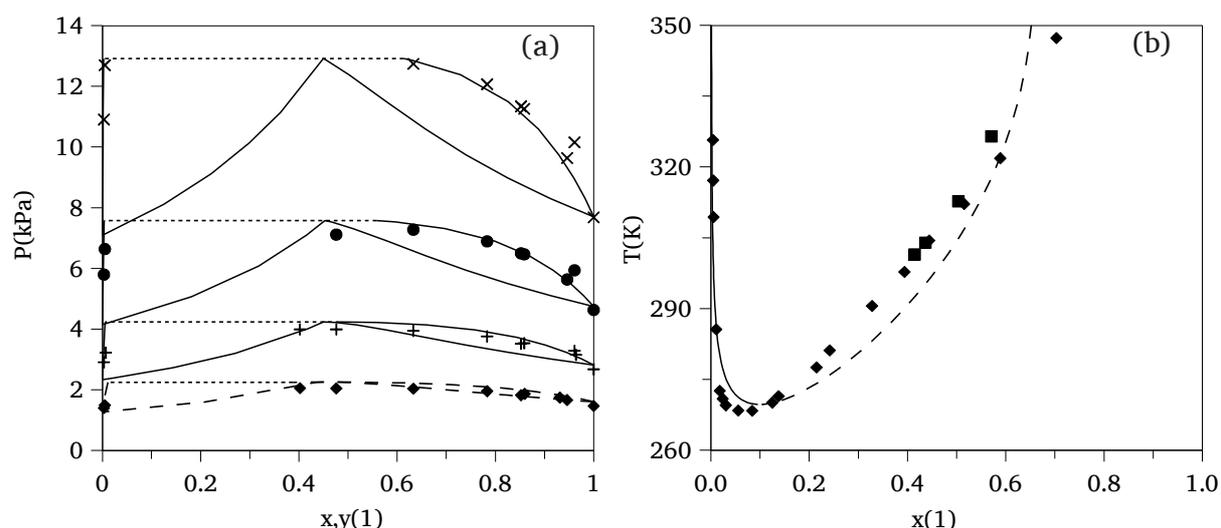
**Figura 6.2:** ELV de alquilaminas(1) + agua(2).[244] [273][274] (◆) Etilamina a 93.3 kPa, (■) *n*-propilamina y (+) *n*-butilamina a 101 kPa. Líneas: predicciones del modelo. El  $d_c$  de todos los compuestos ha sido ajustado a su temperatura de ebullición normal.

**Tabla 6.4:** Errores en predicción de equilibrio binario de alquilaminas + agua.

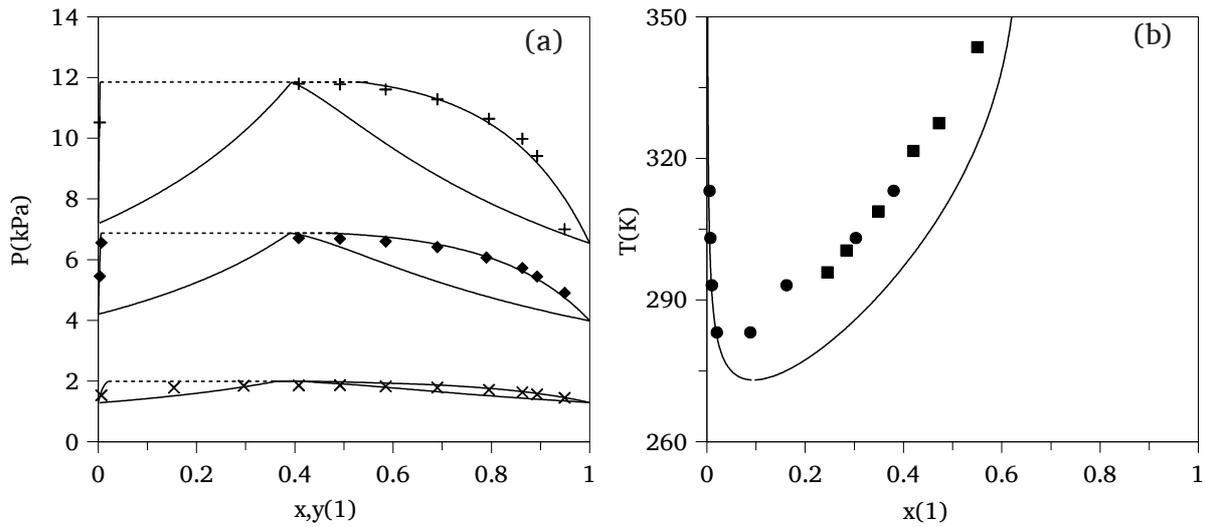
Compuesto		T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			T o P	$\Delta y_1\%$		
Equilibrio líquido-vapor							
Etilamina	Agua	287-354	80	1.1 <sup>T</sup>	4.3	10	[244]
		286-354	93	0.8 <sup>T</sup>	-	10	[244]
<i>n</i> -Propilamina	Agua	325-348	101	0.4 <sup>T</sup>	1.9	8	[273]
Isopropilamina	Agua	308-367	101	0.3 <sup>T</sup>	1.6	16	[248]
<i>n</i> -Butilamina	Agua	350-369	101	0.5 <sup>T</sup>	17	16	[274]
<i>s</i> -Butilamina	Agua	344-364	101	0.2 <sup>T</sup>	5.5	13	[275]
Dietilamina	Agua	311, 322	19-79	2.0 <sup>P</sup>	0.6	22	[268]
Metil- <i>n</i> -butilamina	Agua	283-313	115	3.7 <sup>P</sup>	-	69	[276]
Agua	EBA	283-313	5-11	3.5 <sup>P</sup>	-	30	[277]
Di- <i>n</i> -propilamina	Agua	293-313	3-13	4.1 <sup>P</sup>	-	25	[269]
Metildietilamina	Agua	308	1-7	8.3 <sup>P</sup>	3.5	24	[270]
		313	8-42	5.2 <sup>P</sup>	-	17	[278]
Trietilamina	Agua	283, 291	4-8	1.9 <sup>P</sup>	1.2	18	[271]
		278, 288	1-7	8.9 <sup>P</sup>	-	30	[278]
		350-371	101	0.4 <sup>T</sup>	5.2	8	[279]
Agua	EDA	325-461	26-655	0.3 <sup>T</sup>	1.5	160	[267][280] [281]
Agua	MAPA	333-373	9-100	2.9 <sup>P</sup>	1.2	52	[282]
Agua	MEDA	324-389	13-101	0.4 <sup>T</sup>	0	40	[283]
Equilibrio líquido-líquido							
Compuesto		T(K)	P(kPa)	AAD(ARD%) $x_{ij}$		Nº de puntos	Referencia
1	2			1 en 2	2 en 1		
Agua	EBA	293-355	101	0.15(30)	1.5-10-3 (17)	11	[272][277]
Di- <i>n</i> -propilamina	Agua	271-347	101	0.012(74)	0.06(10)	12	[284]
Metildietilamina	Agua	313-350	101	0.01(42)	0.17(31)	9	[272]
Trietilamina	Agua	291-333	101	0.02(43)	0.34(71)	7	[272]

En cuanto a aminas secundarias, las figuras 6.3 y 6.4 muestran la correlación y predicción simultánea de ELL y ELV de di-*n*-propilamina y etil-*n*-butilamina con agua, respectivamente. Estas dos aminas son isómeros configuracionales, presentando prácticamente el mismo ELV con agua. Sin embargo, la solubilidad de agua en di-*n*-propilamina es menor a la misma en etil-*n*-butilamina. Al igual que los metilfenoles mencionados en el capítulo 4, desde el punto de vista de un enfoque a contribución grupal estos dos compuestos son indistinguibles, por lo que las contribuciones atractiva y asociativa son idénticas. Sin embargo, dado que la contribución al volumen libre de la GCA-EOS permanece molecular, el  $d_c$  de estos compuestos es distinto. En el caso de la di-*n*-propilamina, el modelo es capaz de correlacionar de manera aceptable la solubilidad de agua en la fase orgánica. Por el otro lado, el modelo es capaz de predecir el incremento en la solubilidad mutua de agua y etil-*n*-butilamina al mismo tiempo que predice una solubilidad de agua mayor en esta amina secundaria. Sin embargo, el aumento en la solubilidad es menor que el mostrado experimentalmente.

Finalmente, en el caso de aminas terciarias, la figura 6.5 muestra los resultados de ajuste y predicción de trietilamina + agua. En este sistema, el ELL es parte de la base de datos utilizados para correlación, mientras que el ELV es predicho. La figura 6.6 muestra la predicción del modelo del ELV de metildietilamina.



**Figura 6.3:** Sistema binario di-*n*-propilamina(1) + agua(2)[269][272][284]. (a) ELV a (◆) 283.15, (+) 293.15, (●) 303.15, (×) 313.15 K. (b) ELL a 101 kPa. Líneas rayadas: correlación; continuas: predicción; punteadas: ELV predicho. El  $d_c$  de la di-*n*-propilamina fue ajustado a  $5.2346 \text{ cm}^3/\text{mol}^{1/3}$  para fijar su presión de vapor a 283.15 K.

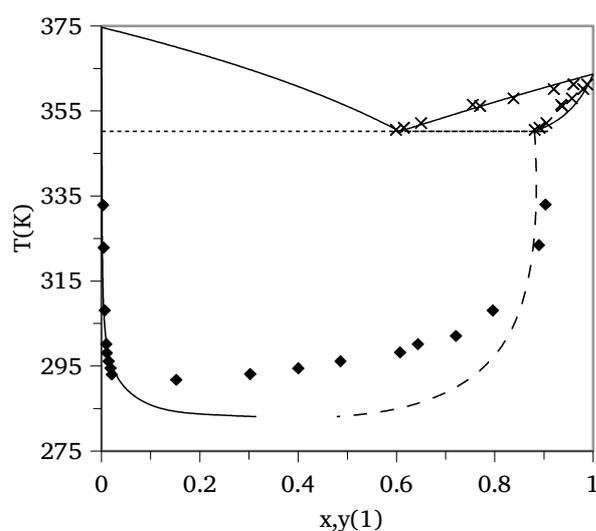


**Figura 6.4:** Sistema binario etil-*n*-butilamina(1) + agua(2)[272][277]. (a) ELV a (×) 298.15, (◆) 303.15, (+) 313.15, 313.15 K. (b) ELL a 101 kPa. Líneas rayadas: correlación; continuas: predicción; punteadas: ELLV predicho.

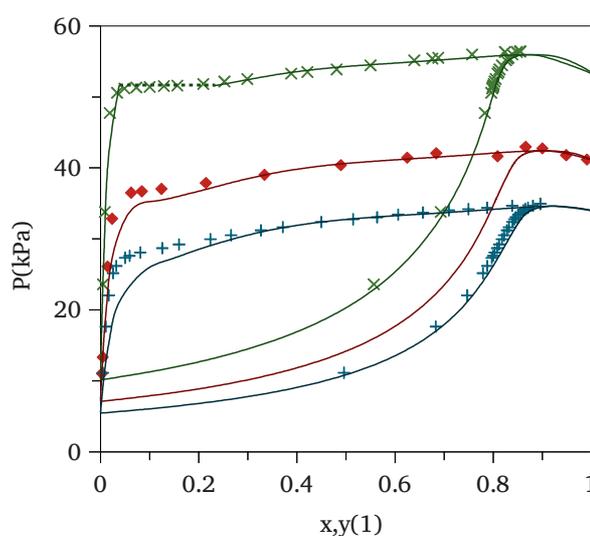
Cabe destacar que los parámetros de interacción mostrados en la tabla 6.1 son elevados, siendo que en general rondan la unidad. Los autores mencionados en la introducción han requerido en general parámetros de interacción elevados entre agua y alquilaminas. Karsholm y col.[228] presentan una interacción de 1.3 aproximadamente, para agua con etil y dietilamina. Grenner y col.[107] reportan parámetros de interacción de la misma magnitud para correlacionar agua + dietilamina con la NRHB-EOS y de 1.15 aproximadamente para la SPC-SAFT. A su vez, si bien Mac Dowell y col.[265] no reporta valores de parámetros de interacción, estos son fácilmente calculables a través de las energías de interacción reportadas dando parámetros de interacción dispersiva entre 1.15 y 1.05. Grenner y col.[230] reportan parámetros de interacción de 1.05 para la interacción dispersiva de agua con ciclohexilamina, y un parámetro de interacción de 1.9 para la asociación cruzada en el caso de la ESD-EOS.

Las alquilaminas presentan un comportamiento de fases inusual frente a compuestos orgánicos oxigenados. Por ejemplo, *n*-butilamina no presenta ELL con agua, en contraste con el alcohol equivalente, 1-butanol. Comparando a las aminas con aldehídos como se hizo en el capítulo 5, butanal también presenta ELL en mezclas con agua. Además, alquilaminas de mayor peso molecular sí presentan una franja de inmiscibilidad, pero exhiben el mismo tiempo un LCEP antes de la aparición de una fase sólida. Grenner y col.[230] atribuyen este hecho no solamente a la formación de enlaces puente-H sino también a la basicidad de las aminas,

que tiene un  $pK_a \sim 9$ [285], con la aparición de interacciones iónicas que ninguno de los modelos tipo SAFT mencionados posee. Esta solubilidad mutua alta, incluso con la presencia de una gran cantidad de grupos parafínicos, es la responsable de la aparición de parámetros de interacción elevados. Así mismo, la GCA-EOS se diferencia de los demás modelos citados en que es capaz de correlacionar y predecir ELV + ELL de alquilaminas y agua, gracias a su regla de mezclado.



**Figura 6.5:** ELL + LV del sistema trietilamina(1) + agua(2) a 101 kPa[272][279]. Líneas rayadas: correlación; línea continua: predicción; línea punteada: predicción del ELLV.



**Figura 6.6:** ELV del sistema metildietilamina(1) + agua a (+) 308.15, (♦) 313.15 y (×) 320.15 K[270][278]. Líneas: predicción del modelo; línea punteada: predicción del ELLV.

## 2.2. Solubilidad de hidrocarburos en soluciones acuosas de alcanolaminas

Las moléculas de alcanolaminas modeladas en este trabajo fueron construidas a contribución grupal. Por lo tanto, no se requieren parámetros extra para los términos atractivo y asociativo. La figura 6.7 muestra su descripción grupal dispersiva junto con los sitios activos para asociar de las alcanolaminas tratadas en esta sección.

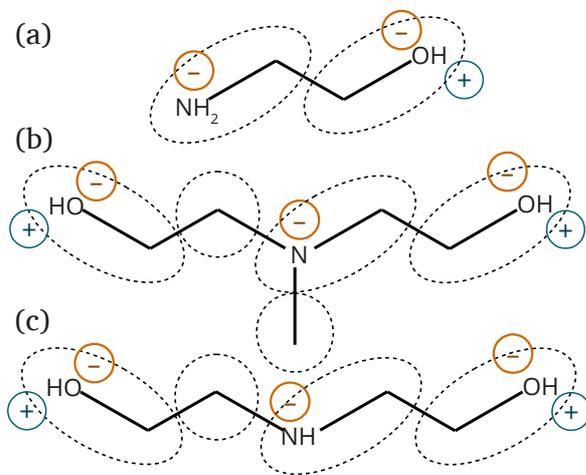
**Tabla 6.5:** Temperaturas y diámetros críticos de las alcanolaminas tratadas en esta sección.

Alcanolamina	$v_{@298}(\text{cm}^3/\text{mol})$	$T_c(\text{K})$	$d_c(\text{cm mol}^{-1/3})$	Referencia
MDEA	115.3	741.9	4.8894	[71]
DEA	96.24 <sup>a</sup>	736.6	4.5380	[74]
MEA	60.36	678.2	3.7426	[74]

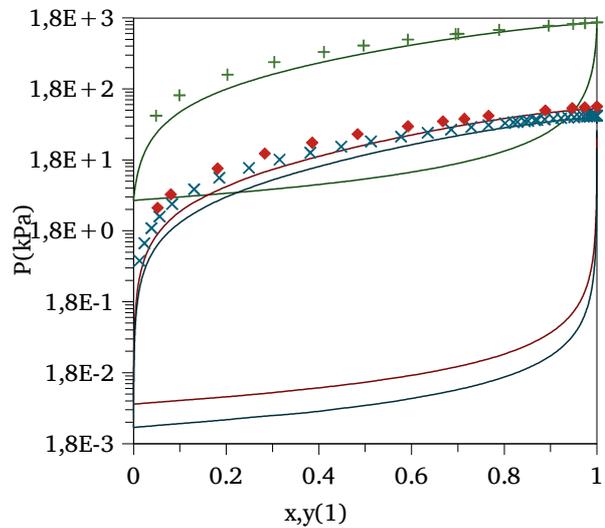
<sup>a</sup> Evaluado en su punto triple

**Tabla 6.6:** Errores en la predicción del ELV de agua + alcanolaminas.

Compuesto		T(K)	P(kPa)	ARD%		Nº de puntos	Referencia
1	2			T o P	y <sub>1</sub>		
Agua	MDEA	313-373	7-101	5.3 <sup>P</sup>	0.02	39	[282]
Agua	DEA	311-450	6.7	2.6 <sup>T</sup>	43	8	[286]
		365-473	0.6-1560	16 <sup>P</sup>	-	76	[287][288]
Agua	MEA	283-373	1-101	19 <sup>P</sup>	3.8	163	[282][289]
		362-471	67, 101	2.8 <sup>T</sup>	10.6	27	[286]
		298-364	0.2-69	31 <sup>P</sup>	-	62	[290][291]



**Figura 6.7:** Esquema de la representación a contribución grupal de las alcanolaminas tratadas en este trabajo. (a) Etanolamina (MEA), (b) metildietanolamina (MDEA) y (c) dietanolamina (DEA). Las líneas punteadas engloban los grupos dispersivos, mientras que los sitios activos de cada grupo asociativo están encerrados en círculos.



**Figura 6.8:** ELV del sistema agua(1) + DEA(2)[287][288] a (×) 365.15, (◆) 373.15 y (+) 473.15 K. Líneas: predicciones de la GCA-EOS.

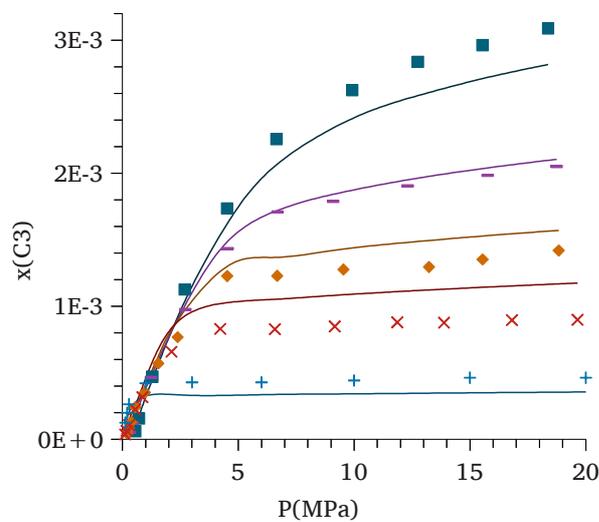
Con respecto a la contribución repulsiva de la GCA-EOS, dado que las alcanolaminas son compuestos de baja volatilidad, requieren un procedimiento adecuado para determinar su contribución al volumen libre. Como se mencionó en el capítulo 2, Pereda[292] propuso utilizar el volumen molar a 298 K en combinación con la correlación de Espinosa y col.[87] para estimar el  $d_c$  de líquidos iónicos. El volumen molar es una elección natural para cuantificar el  $d_c$  de compuestos, dado que esta propiedad toma en cuenta la diferencia en la configuración espacial que tendrá un aceite vegetal o una alcanolamina dependiendo de su polaridad y su configuración grupal. La tabla 6.5 reporta los valores  $T_c$  y  $d_c$  utilizados para modelar alcanolaminas en este capítulo. Los volúmenes molares y temperaturas críticas fueron ob-

tenidos de la base de datos de DIPPR[74], excepto la de la MDEA, que fue obtenida de Von-Nietherhausern y col.[71]. Utilizando este procedimiento para estimar el  $d_c$  de alcanolaminas, la GCA-EOS predice su presión de vapor con una AAD de 4, 0.2 y 0.1 kPa para MEA, DEA y MDEA, respectivamente, en el rango de temperatura de 350 – 473 K, típico de unidades de absorción. La tabla 6.6 muestra las predicciones de la GCA-EOS de los binarios de agua y alcanolaminas tratadas en este trabajo. En algunos casos, las desviaciones en la presión de vapor son importantes en la región de agua diluida. La figura 6.8 muestra las predicción del modelo del sistema binario agua + DEA. Con respecto a sistemas binarios de alcanos + alcanolaminas, de acuerdo a la información que se pudo recabar en la presente tesis, solamente se encontraron datos de ELL de *n*-heptano y MEA. Para este sistema la GCA-EOS subestima la solubilidad mutua experimental en un orden de magnitud, con un desvío absoluto de  $2.45 \cdot 10^{-3}$  y relativo del 92% en fracción molar para ambas fases.

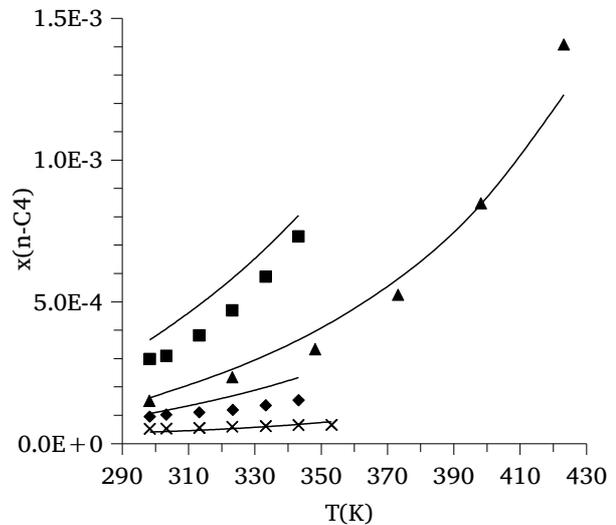
**Tabla 6.7:** Errores en la predicción de la solubilidad de *n*-alcanos en soluciones acuosas de alcanolaminas.

Hidrocarburo	Concentración de alcanolamina	T(K)	P(MPa)	Error en solubilidad		Nº de puntos	Referencia
				AAD	ARD %		
Equilibrio líquido-vapor							
Etano	25-50wt% MDEA	283-403	0.1-13	2.9E-04	22%	51	[293],[294]
	5-35wt% DEA	283-398	0.2-13	1.2E-04	11%	49	[293],[295]
	18wt% MEA	298-398	0.1-13	1.6E-04	22%	34	[295]
Propano	25-50wt% MDEA	273-423	0.1-19	7.1E-05	12%	58	[293],[296]
	35wt% DEA	298	0.5-0.8	1.1E-04	34%	3	[293]
<i>n</i> -Butano	35wt% MDEA	298-423	0.1-0.5	1.9E-05	14%	19	[297]
Equilibrio líquido-líquido							
Propano	35wt% MDEA	273-348	1-19.6	1.3E-04	21%	37	[296]
	0-100wt% MEA	313	1.7	1.9E-3	40%	11	[295],[298]
<i>n</i> -Butano	35wt% MDEA	298-423	0.4-21	4.0E-05	9.9%	43	[297]
Equilibrio líquido-líquido-vapor							
Etano	25, 50 wt% MDEA	283-303	3-6	4.1E-04	22%	10	[293]
	35 wt% DEA	283-305	3-4.9	2.3E-04	14%	6	[293]
Propano	25-50 wt% MDEA	273-371	0.5-4.4	1.3E-04	17%	21	[293],[296]
	35 wt% DEA	298-333	0.9-2.1	1.34E-04	28%	4	[296]
<i>n</i> -Butano	25-50 wt% MDEA	298-423	0.2-4.2	6.4E-05	22%	18	[293],[297]
	35 wt% DEA	298-343	0.5-0.8	1.3E-05	10%	6	[293]
<i>n</i> -Pentano	25, 50 wt% MDEA	298-343	0.5	1.2E-05	12%	12	[293]
	35 wt% DEA	298-343	0.5	1.1E-05	26%	5	[293]
<i>n</i> -Hexano	25, 50 wt% MDEA	298-353	0.5	2.2E-05	33%	8	[293]
	35 wt% DEA	298-353	0.5	9.8E-06	52%	4	[293]

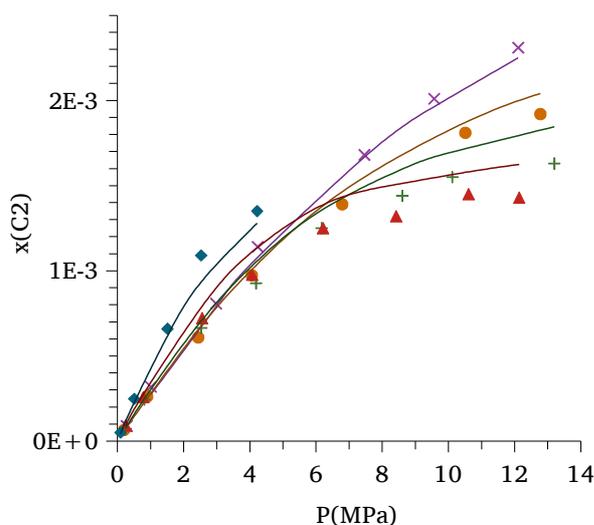
La predicción de la solubilidad de hidrocarburos en soluciones acuosas de alcanolaminas en base a los resultados del capítulo anterior y de Soria y col. [77] es un gran reto. En general la solubilidad de alcanos en estas soluciones es superior en un orden de magnitud con respecto al agua pura. Además, la dependencia con la temperatura de ésta es mucho más pronunciada. Excepto por los datos medidos por Mokrauri y col. [293], toda la información recopilada de soluciones de alcanolaminas reportan la concentración de éstas en molaridad. Para obtener valores en fracción molar se utilizaron información de  $V^E$  provista por Zuñiga-Moreno y col. [299] y Lee y col. [300].



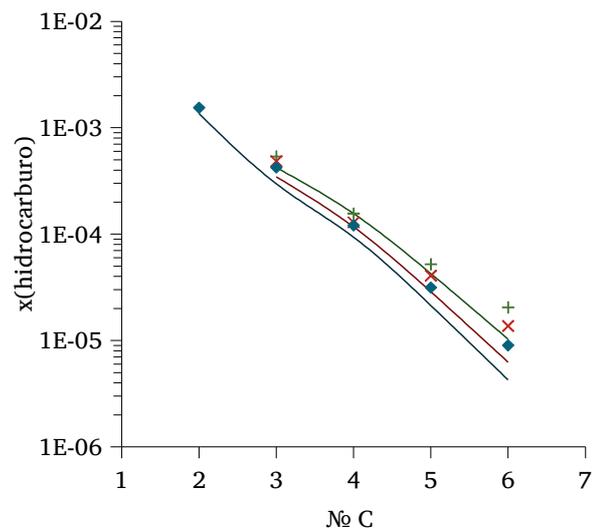
**Figura 6.9:** Solubilidad de propano en una solución acuosa de MDEA al 35% en peso [293] a (+) 273.15, (x) 348.15, (◆) 373.15, (-) 398.15 y (■) 423.15 K. Líneas: predicción de la GCA-EOS.



**Figura 6.10:** Predicción de la solubilidad de *n*-butano en condición de equilibrio trifásico a distintas concentraciones de MDEA [293][296][301]: (x) agua pura; (◆) 25%, (▲) 34.5% y (■) 50% (p).



**Figura 6.11:** Predicción de la solubilidad de etano en una solución acuosa de DEA al 30% (p). Datos experimentales [295] a (◆) 298.15, (▲) 323.15, (+) 348.15, (●) 373.15 y (x) 398.15 K.



**Figura 6.12:** Variación de la solubilidad de hidrocarburos en una solución acuosa de DEA al 35% (p) [293] a (◆) 298.15, (x) 313.15 y (+) 333.15 K.

La tabla 6.7 lista las predicciones logradas de la solubilidad de alcanos en soluciones acuosas de alcanolaminas. El modelo predice correctamente la baja concentración de los hidrocarburos en estas soluciones. Es importante resaltar la excelente capacidad del modelo para predecir la solubilidad de hidrocarburos en agua, fundando las bases de este trabajo. La figura 6.9 muestra la predicción del ELV + ELL del sistema propano + agua + MDEA, mientras la figura 6.10 ilustra la precisión del modelo para predecir la solubilidad de *n*-butano para distintas concentraciones de MDEA en solución acuosa. El modelo logra captar el cambio en la dependencia con la temperatura junto con la variación en la concentración de MDEA. La figura 6.11 reporta la solubilidad de etano en una solución acuosa de DEA al 30% a varias temperaturas, donde el modelo cualitativamente predice la existencia de un punto de inversión en el efecto de la temperatura sobre la solubilidad a 6 MPa, a una temperatura de 373 K. La figura 6.12 muestra la solubilidad de *n*-alcano en una solución acuosa de DEA al 35% en peso desde etano hasta *n*-hexano a tres temperaturas. Como se ve, el modelo capta cualitativamente la disminución típica de la solubilidad al aumentar el tamaño de la cadena parafínica, aunque la precisión parece disminuir con el aumento del número de carbonos, si bien un error del 50% puede considerarse aceptable cuando se trabaja con solubilidades del orden de  $10^{-5}$ .

### 3. Conclusiones

En este capítulo la GCA-EOS fue aplicada al modelado del equilibrio de fases de sistemas binarios de agua con alquilaminas y alcanolaminas, y la solubilidad de *n*-alcanos en soluciones acuosas de éstas últimas. El modelo mostró una buena capacidad predictiva para los sistemas de agua + alquilaminas luego del ajuste de parámetros. En base a este trabajo, lo suministrado en el capítulo anterior y el trabajo de Soria y col. [77], se predijo el equilibrio de fases de soluciones acuosas de alcanolaminas, logrando predecir la baja solubilidad de *n*-alcanos en soluciones acuosas de MEA, DEA y MDEA con alta precisión.



# Capítulo 7. Columnas de destilación trifásicas

## 1. Introducción

En contraste con las refinerías de petróleo tradicionales, en las biorrefinerías pueden aparecer también mezclas acuosas además de varios compuestos naturales, que deben ser removidos para obtener combustible. Por otro lado, cuando estos combustibles poseen una cadena parafínica, pueden mostrar inmiscibilidad con algunos de los compuestos presentes. Por ejemplo, en el proceso de producción de biodiesel la glicerina y éste son parcialmente insolubles. Otro ejemplo es la producción de etanol a partir de la fermentación de biomasa, donde además de etanol son producidos alcoholes superiores y otros compuestos orgánicos oxigenados como butanol[18], el cual presenta inestabilidad líquido-líquido con agua cuando este se concentra. Es en estos casos de equilibrio de fases complejo, cuando se manifiesta la necesidad de disponer, además de módulos de simulación adecuados, con un modelo termodinámico que sea capaz de predecir esta condición de equilibrio, con el fin de lograr representar los coeficientes de distribución de los componentes a separar.

Como parte de la presente tesis, se ha desarrollado un módulo de simulación de columnas de destilación trifásicas. El mismo está basado en el algoritmo de Fredenslund y col.[58], aplicado al caso de estudio de este capítulo. Como ejemplo se muestra la simulación de una columna de separación de metanol de una corriente del proceso supercrítico de producción de biodiesel. La GCA-EOS ha mostrado su capacidad para representar equilibrio de fases en este tipo de mezclas[26][27][302]. Específicamente, Cotabarren y col.[303] han presentado una revisión de la tabla de parámetros de este modelo para su aplicación específica en biorrefinerías de biodiesel.

## 2. Columnas de destilación trifásicas

### 2.1. Breve reseña bibliográfica

Varios algoritmos de destilación en mezclas que presentan equilibrio líquido-líquido (ELL) han sido desarrollados en los últimos años. Entre los primeros se puede mencionar los métodos *plato a plato*, que resuelven el sistema de ecuaciones a través de flashes sucesivos, siguiendo una solución por *sustitución directa* como el propuesto por Briř y col.[304][305]. y Pucci y col.[306]. Como este cálculo requiere conocimiento de las etapas con presencia de ELL, proponen primero un cálculo a reflujo infinito, que además sirve para estimar el número de etapas mínimo. Una ventaja de estos métodos es que si bien requieren un conocimiento previo de las zonas de inmiscibilidad, son robustos para llegar a la solución. Como contrapartida, requieren muchas iteraciones para converger por tratarse de métodos de primer orden[307].

El método *Interno-Externo* (Inside-Out, en inglés) ideado por Boston y Sullivan[308] y extendido a columnas trifásicas por Boston y Shah[309], reemplaza las ecuaciones de equilibrio y entalpía por modelos simples, mientras que las variables primarias, composición y temperatura, son reemplazadas por las variables de este nuevo modelo, que son independientes entre sí o en algunos casos poco interactuantes. Una característica de este método es que puede converger con malas condiciones iniciales[307].

Kovach y Seider[310] implementaron un método de *homotopía-continuación* para simular columnas trifásicas. La homotopía es creada a partir de una evaluación del set de ecuaciones como valor inicial, mientras se aplican métodos de continuación para la trayectoria entre éste y la solución deseada. Se trata en general de métodos efectivos para problemas difíciles que pueden encontrar múltiples estados estacionarios con relativa facilidad, pero en el caso de destilación azeotrópica pueden surgir inconvenientes si la trayectoria de la homotopía no es seguida en detalle[307].

Los métodos mencionados siguen en general enfoques de primer orden para la resolución del sistema de ecuaciones. Dentro de los métodos de segundo orden, Buzzi Ferraris y Morbidelli[311] formularon el sistema completo de ecuaciones de manera análoga al planteo de Naphtali y Sandholm[312] para tres fases en equilibrio. El principal problema de esta formulación radica en que la inserción y/o eliminación de una segunda fase requiere también

conocer *a priori* la zona de la columna donde existen tres fases en equilibrio, sumado al aumento en el tamaño del sistema de ecuaciones a resolver.

Existe una alternativa atractiva a esta formulación originalmente introducida por Niedzwiecki y col.[313] La misma consiste en considerar un coeficiente de distribución promedio, de un componente entre las dos fases líquidas y el vapor. Esto posibilita el uso de cualquier algoritmo convencional, que recibe la misma información que un algoritmo bifásico para dar el siguiente paso de convergencia. El planteo original de Niedzwiecki y col. permite la simulación de sistemas donde sólo uno o unos pocos compuestos distribuyen entre las dos fases líquidas. Las composiciones de cada fase son obtenidas mediante un flash líquido-líquido en las etapas donde hay inmiscibilidad. Varios autores aplicaron este concepto para resolver el sistema de ecuaciones correspondiente junto con métodos de primer orden[311][314][315]. Baden y Michelsen[316], aplicaron este método junto con el enfoque de segundo orden, utilizando test de estabilidad de fases para verificar la presencia de ELL al calcular los coeficientes de distribución. La evaluación de la estabilidad de las fases en cada etapa de equilibrio, si bien aumenta el costo computacional, evita tener que conocer la zona donde habrá inmiscibilidad. Dependiendo del resultado del test de estabilidad, el coeficiente de distribución es evaluado de manera convencional si es estable, o caso contrario por medio de una fase líquida global. Cairns y Furzer[307] y Georgoulaki y Korchinsky[317] hacen una revisión detallada de los distintos métodos disponibles en la literatura, a la vez que presentan las ecuaciones básicas de cálculo de estabilidad, isoactividad en caso de presencia de ELL y ecuaciones de balance de la columna. Georgoulaki y Korchinsky a su vez simulan y comparan resultados de columnas de deshidratación de alcoholes utilizando hidrocarburos como agente de arrastre. Algunos autores[318][319] han utilizado este enfoque para evaluar luego la dinámica y esquemas de control de columnas trifásicas, multiplicidad de estados estacionarios y valores de reflujo crítico en columnas de este tipo.

## **2.2. Desarrollo del algoritmo de simulación**

El enfoque del coeficiente de distribución promedio fue el elegido para desarrollar un algoritmo de simulación debido a su relativa simplicidad. Se usó la versión simplificada de Fredenslund y col.[58][320] como algoritmo base de simulación de la columna para incorporar la posibilidad de existencia de dos fases líquidas. Éste considera flujos molares constantes de las fases líquida y vapor, ignorando los balances entálpicos en cada etapa. Si bien el caudal de líquido total es constante, los caudales de una u otra fase líquida pueden aparecer o desa-

parecer en función de su composición global. Se selecciona este esquema debido a que su implementación es relativamente simple y el problema bajo estudio cumple los requisitos para su aplicación.

Las ecuaciones requeridas para la extensión del cálculo de una columna bifásica a una trifásica se muestran a continuación. Se define un caudal global de líquido como la suma de cada fase líquida individual:

$$\bar{L} = L^I + L^{II}$$

donde los superíndices I y II hacen referencia a las dos fases líquidas en equilibrio. La fracción molar promedio del componente  $i$  se define entonces como

$$\bar{x}_i \bar{L} = x_i^I L^I + x_i^{II} L^{II} \quad \forall i = NC \quad (7.1)$$

De la condición de isofugacidad surge la definición del coeficiente de fugacidad promedio para la fase líquida global:

$$\Phi_i^V y_i = \Phi_i^{LI} x_i^I = \Phi_i^{LII} x_i^{II} = \bar{\Phi}_i^L \bar{x}_i$$

lo cual determina los coeficientes de distribución del componente  $i$  entre el vapor y la fase líquida  $j = I$  ó  $II$ :

$$K_i^{(j)} = \frac{y_i}{x_i^{(j)}} = \frac{\Phi_{ij}^{L(j)}}{\Phi_i^V} \quad (7.2)$$

El coeficiente de distribución promedio se define de forma análoga:

$$\bar{K}_i = \frac{y_i}{\bar{x}_i} = \frac{\bar{\Phi}_i^L}{\Phi_i^V} \quad (7.3)$$

Por medio de las ecuaciones 7.1, 7.2 y 7.3 se halla el coeficiente de fugacidad promedio:

$$\frac{1}{\bar{\Phi}_i^L} = \frac{\beta}{\Phi_i^{LI}} + \frac{1-\beta}{\Phi_i^{LII}} \quad (7.4)$$

donde  $\beta = L^I/\bar{L}$ , es la fracción líquida de la fase I. La expresión 7.4 representa una media armónica entre los coeficientes de fugacidad del componente  $i$  entre las fases I y II ponderada con la fracción de cada fase. Por extensión, el coeficiente de distribución es:

$$\frac{1}{\bar{K}_i} = \frac{\beta}{K_i^I} + \frac{1-\beta}{K_i^{II}} \quad (7.5)$$

Es interesante recalcar, que para igual o semejante fracción de las fases, el  $\bar{K}_i$  es menor que la media aritmética entre los dos coeficientes.

El algoritmo de la columna requiere la evaluación de distintas derivadas del coeficiente de fugacidad para poder dar un paso de convergencia. La derivada del  $\bar{\Phi}_i^L$  es

$$\frac{\partial \ln \bar{\Phi}_i^L}{\partial \xi} = -\bar{\Phi}_i^L \left[ \frac{-\beta}{(\Phi_i^{LI})^2} \frac{\partial \Phi_i^{LI}}{\partial \xi} - \frac{(1-\beta)}{(\Phi_i^{LII})^2} \frac{\partial \Phi_i^{LII}}{\partial \xi} + \left( \frac{1}{\Phi_i^{LI}} - \frac{1}{\Phi_i^{LII}} \right) \frac{\partial \beta}{\partial \xi} \right] \quad (7.6)$$

donde  $\xi$  es una variable genérica que representa  $T$  o  $\bar{x}_i$ . La obtención de estas derivadas requiere conocer las derivadas de la fugacidad de los componente en cada fase, y de la fracción de fase líquida, respecto de la variable en cuestión. La derivada del coeficiente fugacidad es fácilmente calculable a partir de la regla de la cadena:

$$\frac{\partial \Phi_i^{(j)}}{\partial \bar{x}_i} = \sum_{k=1}^{NC} \frac{\partial \Phi_i^{(j)}}{\partial x_k^{(j)}} \frac{\partial x_k^{(j)}}{\partial \bar{x}_i} \quad (7.7)$$

donde las derivadas de la fugacidad del componente  $i$  en cada fase respecto de la composición en cada una, se obtienen de variables ya calculadas al resolver el flash. Para evaluarlas, Cairns y Furzer[307] recurren a los sistemas de ecuaciones planteados al resolver el flash para calcular la separación de fases: isofugacidad, definición de  $\bar{x}_i$  (ec. 7.1) y suma de las fracciones molares. Para  $\xi = T$ :

$$\begin{cases} \Phi_i^{LI} \frac{\partial x_i^I}{\partial T} - \Phi_i^{LII} \frac{\partial x_i^{II}}{\partial T} = -x_i^I \frac{\partial \Phi_i^I}{\partial x_i^I} + x_i^{II} \frac{\partial \Phi_i^{II}}{\partial x_i^{II}} \\ \beta \frac{\partial x_i^I}{\partial T} + (1-\beta) \frac{\partial x_i^{II}}{\partial T} + (x_i^I - x_i^{II}) \frac{\partial \beta}{\partial T} = 0 \\ \sum_{k=1}^{NC} \frac{\partial x_k^I}{\partial T} = 0 \end{cases} \quad i = 1..NC \quad (7.8)$$

Mientras que para  $\xi = \bar{x}_j$ , el sistema resulta en:

$$\begin{cases} \left( \Phi_i^{LI} + x_i^I \frac{\partial \Phi_i^{LI}}{\partial x_i^{LI}} \right) \frac{\partial x_i^I}{\partial \bar{x}_j} - \left( \Phi_i^{LII} + x_i^{II} \frac{\partial \Phi_i^{LII}}{\partial x_i^{LII}} \right) \frac{\partial x_i^{II}}{\partial \bar{x}_j} = 0 \\ \beta \frac{\partial x_i^I}{\partial \bar{x}_j} + (1-\beta) \frac{\partial x_i^{II}}{\partial \bar{x}_j} + (x_i^I - x_i^{II}) \frac{\partial \beta}{\partial \bar{x}_j} = \delta_{ij} \\ \sum_{k=1}^{NC} \frac{\partial x_k^I}{\partial \bar{x}_j} = 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} i = 1..NC \\ j = 1..NC \end{matrix} \quad (7.9)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la función Delta de Kronecker. La elección de la suma de las fracciones molares de la fase I es arbitraria, pudiendo intercambiarse de así desearlo. El cálculo de las derivadas de  $\bar{\phi}_i^L$  requiere entonces la resolución de  $NC + 1$  sistemas lineales de dimensión  $2 NC + 1$  cada uno. En un sistema ternario, esto se convierte en 4 sistemas de dimensión 7, mientras que un sistema cuaternario, son 5 sistemas de dimensión 9. Si bien esto puede incrementar el costo computacional, la resolución de los sistemas 7.8 y 7.9 debería ser poco demandante comparado con el cálculo de estabilidad y posterior flash necesario para conocer las composiciones de las fases. Además el sistema 7.8 es ralo, con lo que la aplicación de subrutinas que aprovechen esta cualidad podría ofrecer alguna ventaja para casos con un gran número de componentes.

Si bien en este trabajo se resolvió implementar el cálculo a caudal global constante, se muestran a fines de completitud las ecuaciones requeridas para los balances entálpicos. Cairns y Furzer no presentan las ecuaciones correspondientes para las entalpías, empero se trata de ecuaciones relativamente sencillas. Para los balances energéticos, la entalpía promedio de la fase líquida se define como:

$$\bar{L} \bar{h} = L^I h^I + L^{II} h^{II} \quad (7.10)$$

donde  $h^{(j)}$  representa la entalpía de la fase líquida  $j$ . Las derivadas requeridas por el algoritmo son:

$$\frac{\partial \bar{h}}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} (h^I - h^{II}) + \beta \frac{\partial h^I}{\partial T} + (1 - \beta) \frac{\partial h^{II}}{\partial T} \quad (7.11)$$

$$\frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{x}_i} = H_i^{gi} + \frac{\partial \beta}{\partial \bar{x}_i} (h^I - h^{II}) - \beta R T^2 \sum_{k=1}^{NC} \frac{\partial \ln \Phi_k^{LI}}{\partial T} \frac{\partial x_k^I}{\partial \bar{x}_i} - (1 - \beta) R T^2 \sum_{k=1}^{NC} \frac{\partial \ln \Phi_k^{LII}}{\partial T} \frac{\partial x_k^{II}}{\partial \bar{x}_i} \quad (7.12)$$

donde  $H_i^{gi}$  hace referencia a la entalpía del gas ideal. En la figura 7.1 se muestra el esquema de cálculo de los  $K_j$  implementado en esta tesis mientras en el Anexo B se muestra el código fuente correspondiente implementado en Fortran 90. El cálculo de chequeo de estabilidad fases y posterior flash sigue lo planteado por Michelsen[321][322], ya que es un método robusto de cálculo flash multifásico.

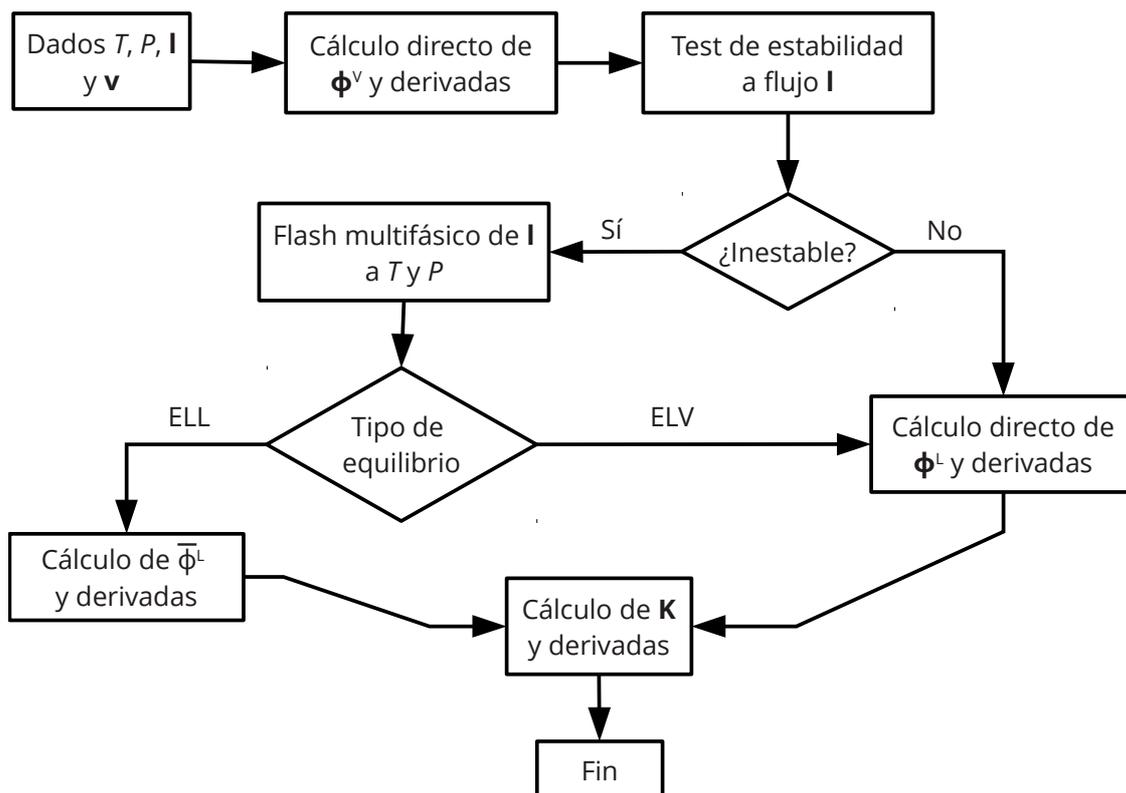


Figura 7.1: Diagrama de flujo de cálculo de coeficientes de distribución promedio y derivadas.

### 3. Simulación de una columna de despojo de metanol

#### 3.1. El proceso de obtención de biodiesel a partir de metanol supercrítico.

El biodiesel se produce industrialmente por la transesterificación de aceites vegetales con metanol. Dado que la reacción de transesterificación es reversible suele efectuarse con un exceso de metanol. El proceso de producción de biodiesel convencional y más difundido actualmente, se basa en la catálisis básica[323], el cual tiene un costo de capital relativamente bajo[7], llevándose a cabo a presión atmosférica y temperaturas moderadas. El mismo es sensible a la cantidad de agua y ácidos grasos libres presentes. Incluso un bajo contenido de agua puede dar lugar a la saponificación de los ésteres, reduciendo la eficiencia. [323] Debido a esto, el proceso suele requerir una etapa de pretratamiento para reducir el contenido de ácidos grasos y la concentración de agua en la alimentación[324]. Este pretratamiento sumado las etapas de lavado de biodiesel son las que encarecen el costo de producción.

Entre las alternativas propuestas está el proceso supercrítico, el cual lleva a cabo la etapa de reacción a elevada presión y temperatura. Bajo estas condiciones el metanol y el aceite son solubles y la velocidad de reacción aumenta considerablemente. Al mismo tiempo, el contenido de ácidos grasos libres no presenta problema ya que estos también reaccionan con el al-

cohol para formar ésteres. Este proceso tiene como contrapartida las condiciones extremas requeridas para producir la reacción de manera efectiva, aumentando los costos de capital. Existen actualmente alternativas de proceso que utilizan condiciones subcríticas para producir la reacción. Estas alternativas muestran menores velocidades de reacción, pero requieren condiciones menos extremas. Además, pueden proveer subproductos de valor agregado como mono- y diglicéridos[325].

Díaz y col.[7] propusieron un proceso de producción de biodiesel a partir de metanol supercrítico, el cual fue optimizado para mostrar su competitividad frente a la alternativa convencional. El esquema planteado incluye una columna de separación de metanol de los productos biodiesel y glicerina, utilizando vapor de agua como agente de arrastre. Se trata de una unidad interesante para el análisis de esta sección. La parte inferior a la alimentación funciona como una columna de despojo de metanol, donde el calor provisto por el hervidor es sustituido por una corriente de vapor de agua. Si bien funciona como agente de arrastre, ésta condensa plato a plato al irse evaporando el metanol. La parte superior funciona como una sección de rectificación de metanol convencional, pues acceden a ésta sólo éste y agua.

En esta sección se mostrarán los resultados de la simulación esta columna con el algoritmo desarrollado en este capítulo, utilizando oleato de metilo como principal constituyente del biodiesel. Los parámetros de interacción binaria son los provistos por Cotabarrén y col. [303], mostrados en las tablas 7.1 a 7.4. Este set de parámetros ha sido preparado específicamente para representar el equilibrio de fases de mezclas involucradas en la producción de biodiesel.

**Tabla 7.1:** Parámetros de energía atractiva de la GCA-EOS utilizados para la simulación de la columna de despojo de metanol. Fuente: Cotabarrén y col.[303]

$i$	$q_i$	$T_i^*$	$g_i^*$	$g_i'$	$g_i''$
CH <sub>3</sub>	0.848	600	316910	-0.9274	0
CH <sub>2</sub>	0.540	600	356080	-0.8755	0
CH <sub>2</sub> COO	1.42	600	831400	-1.093	0
CH <sub>3</sub> OH	1.432	512.6	816116	-0.3877	0
Glicerol	3.06	850	510302	-0.319	0
H <sub>2</sub> O	0.866	647.3	1383953	-0.2493	0

**Tabla 7.2:** Parámetros de interacción dispersiva utilizados para la simulación de la columna de despojo de metanol. Fuente: Cotabarrén y col.[303]

<i>i</i>	<i>j</i>	$k_{ij}^*$	$k_{ij}^l$	$\alpha_{ij}$	$\alpha_{ji}$
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> COO	0.869	0	0	0
	CH <sub>3</sub> OH	0.976	0	0	0
	Glicerina	0.85	0.05	25	0.59
	H <sub>2</sub> O	0.75	0	1.2	1.2
CH <sub>2</sub> COO	CH <sub>3</sub> OH	1	0	0	0
	Glicerina	1.1	0	0	0
	H <sub>2</sub> O	1.0657	-0.0369	0	0
CH <sub>3</sub> OH	Glicerina	1.03	0	0	0
	H <sub>2</sub> O	1.03	0	0	0
Glicerina	H <sub>2</sub> O	1.03	0	0	0

**Tabla 7.3:** Parámetros de asociación utilizados para la simulación de la columna. Fuente: Cotabarrén y col.[303]

Grupo	Sitio	Grupo	Sitio	$\epsilon_{ki,lj}/R$	$\kappa_{ki,lj}$
<i>i</i>	<i>k</i>	<i>j</i>	<i>l</i>	(K)	(cm <sup>3</sup> /mol)
COO	(-)	OH	(+)	2105	0.9916
OH	(-)	OH	(+)	2700	0.8621

**Tabla 7.4:** Propiedades de compuesto puro. Fuente: Cotabarrén y col.[303]

Compuesto	$T_c$ (K)	$d_c$ (cm/mol <sup>1/3</sup> )	$M$ (g/mol)
Oleato de metilo	764.0	7.9205	296
Metanol	512.5	3.6126	32
Glicerol	850.0	4.3977	92
Agua	647.1	2.7941	18

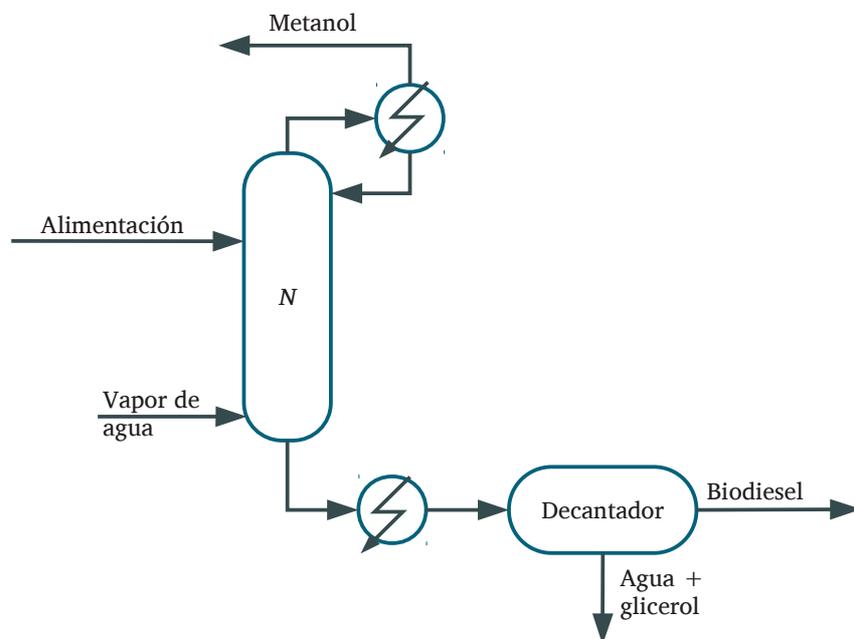
**Tabla 7.5:** Especificaciones de la columna de separación de metanol. Fuente: Díaz y col.[7] y Díaz[326].

Número de etapas ideales	10
Alimentación	4
Relación de reflujo	1.757
Destilado (kmol/h)	6.65
$P_{\text{cond}}$ (atm)	1.5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Constante a lo largo de la columna.

La figura 7.2 muestra un esquema de la columna y decantador. La alimentación consiste en una corriente bifásica de biodiesel + glicerina y remanentes de metanol provenientes de un tanque flash. Por el fondo se obtiene una corriente bifásica de, principalmente, biodiesel, glicerol y agua, que es enfriada y posteriormente decantada. La especificación de la columna mostradas en la tabla 7.5 fueron brindadas por Díaz[326]. Para este sistema, el algoritmo requirió 8 iteraciones externas para converger con un residuo en el sistema de ecuaciones menor a  $10^{-8}$ , utilizando la iniciación estándar del algoritmo (perfil lineal de temperatura y cau-

dales internos igual a la alimentación). La tabla 7.6 muestra el balance de materia resultado de la simulación, donde se alcanza una recuperación de metanol por tope del 96% y una concentración del mismo en el fondo de 0.4%, similar al reportado por Díaz [326]. La tabla 7.7 lista los perfiles de temperatura, caudal y composición promedio, mostrados en la figura 7.3 y 7.4. La simulación predice la volatilidad nula del oleato de metilo y glicerol, que hace que estos salgan totalmente por el fondo, mientras ascienden a la zona de rectificación sólo el metanol y agua. Esto provoca el marcado quiebre en el perfil de temperatura. La tabla 7.8 muestra los perfiles de composición individuales de cada fase, junto con su fracción de fase mostrados en la figura 7.5. La solubilidad de agua en la fase orgánica puede parecer alta, pero se condice con los datos experimentales a la temperatura del fondo [26]. La figura 7.6 ilustra los coeficientes de distribución de cada fase. Los coeficientes de oleato de metilo y glicerol son nulos en sus respectivas fases, pero muestran un aumento notable en la conjugada debido a su baja solubilidad mutua. Incluso, el coeficiente de distribución del metiloleato entre el vapor y la fase polar es aproximadamente la unidad, lo que indica simplemente que éste es tan poco soluble en el vapor como en esta fase.



**Figura 7.2:** Esquema de la columna de despojo de metanol.

**Tabla 7.6:** Balances de materia de la columna simulada.

Etapa	Alimentaciones:				Productos			
	10	4	Topo	Fondo				
Temperatura (°C)	126	133.2	75.92	128.2				
Presión (atm)	2	1.5	1.5	1.5				
Título	1	0	1	0				
Peso molecular (kg/kmol)	18	218.34	31.44	179.91				
Componentes	kmol/h	x%	kmol/h	x%	kmol/h	x%	kmol/h	x%
Oleato de metilo	0	0	33.881	65.72	0	0	33.881	53.58
Metanol	0	0	6.648	12.90	6.386	96.04	0.262	0.41
Glicerol	0	0	11.022	21.38	0	0	11.022	17.43
Agua	18.333	100	0	0	0.264	3.96	18.069	28.58
Total:	18.333		51.551		6.65		63.234	

**Tabla 7.7:** Perfiles de temperatura, composición y caudales de líquido y vapor de la columna.

N	T(°C)	Líquido total					Vapor				
		Caudal (kmol/h)	Fracción molar				Caudal (kmol/h)	Fracción molar			
			Biodiesel	Metanol	Glicerol	Agua		Biodiesel	Metanol	Glicerol	Agua
1	75.92	11.68	0.0000	0.9181	0.0000	0.0819	6.65	0.0000	0.9604	0.0000	0.0396
2	76.84	11.68	0.0000	0.8624	0.0000	0.1376	18.33	0.0000	0.9335	0.0000	0.0665
3	78.10	11.68	0.0000	0.7885	0.0003	0.2113	18.33	0.0000	0.8979	0.0000	0.1021
4	104.46	63.23	0.5358	0.2192	0.1744	0.0707	18.33	0.0000	0.8508	0.0002	0.1490
5	107.61	63.23	0.5358	0.1728	0.1744	0.1170	18.33	0.0000	0.7417	0.0002	0.2581
6	112.57	63.23	0.5358	0.1167	0.1744	0.1731	18.33	0.0000	0.5817	0.0002	0.4181
7	118.49	63.23	0.5358	0.0660	0.1744	0.2238	18.33	0.0000	0.3882	0.0003	0.6114
8	123.47	63.23	0.5358	0.0318	0.1745	0.2579	18.33	0.0001	0.2133	0.0004	0.7862
9	126.60	63.23	0.5358	0.0132	0.1745	0.2765	18.33	0.0001	0.0955	0.0005	0.9040
10	128.97	63.23	0.5358	0.0041	0.1743	0.2857	18.33	0.0001	0.0312	0.0006	0.9682

**Tabla 7.8:** Perfiles de composición líquida individual a lo largo de la columna.

N	$\beta$	Fracción molar							
		Líquido I				Líquido II			
		Biodiesel	Metanol	Glicerol	Agua	Biodiesel	Metanol	Glicerol	Agua
1	1.0	0.0000	0.9181	0.0000	0.0819	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	1.0	0.0000	0.8624	0.0000	0.1376	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	1.0	0.0000	0.7885	0.0003	0.2113	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.3225	0.0004	0.3107	0.5137	0.1753	0.7906	0.1756	0.0129	0.0209
5	0.3460	0.0003	0.2390	0.4835	0.2773	0.8192	0.1377	0.0108	0.0323
6	0.3716	0.0002	0.1559	0.4540	0.3899	0.8525	0.0935	0.0091	0.0449
7	0.3923	0.0001	0.0848	0.4322	0.4829	0.8816	0.0538	0.0081	0.0565
8	0.4051	0.0001	0.0397	0.4193	0.5409	0.9006	0.0265	0.0077	0.0652
9	0.4118	0.0001	0.0161	0.4129	0.5709	0.9108	0.0111	0.0076	0.0704
10	0.4149	0.0001	0.0050	0.4094	0.5855	0.9157	0.0035	0.0076	0.0732

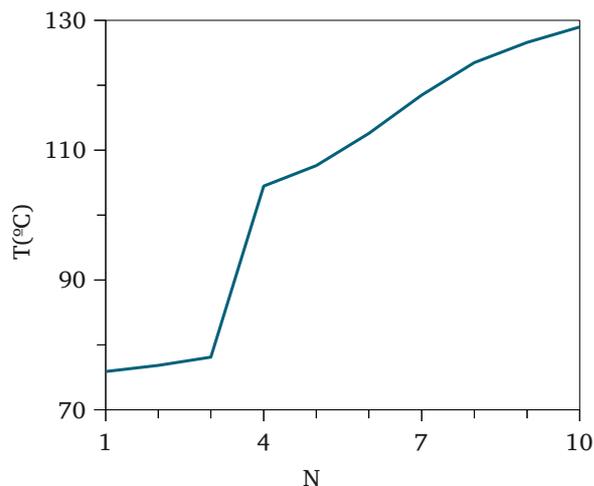


Figura 7.3: Perfil de temperatura.

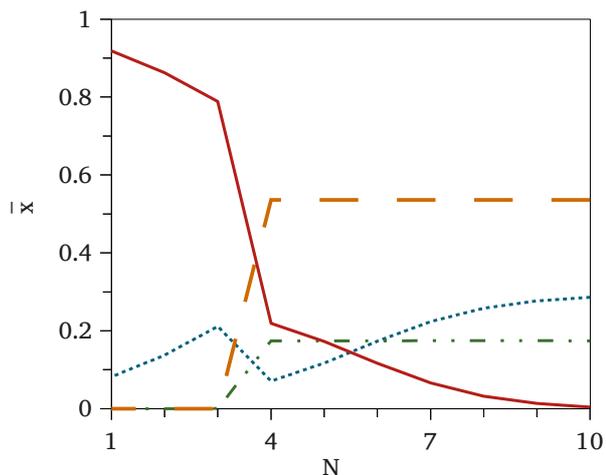


Figura 7.4: Perfil de composiciones promedio en el líquido. (---) Oleato de metilo, (—) metanol, (···) agua y glicerol (- · -).

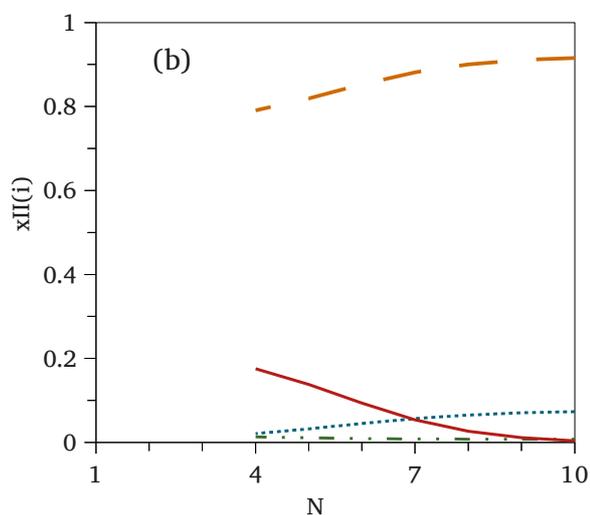
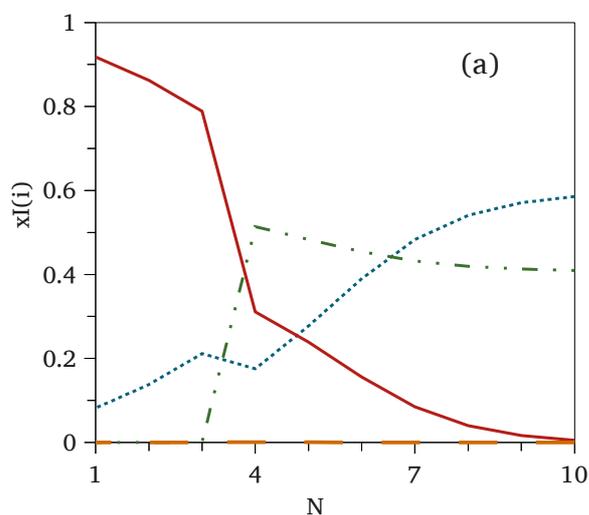


Figura 7.5: Perfiles de composición de cada fase líquida. (a) Fase polar (I); (b) fase orgánica(II). (---) Oleato de metilo, (—) metanol, (···) agua y glicerol (- · -).

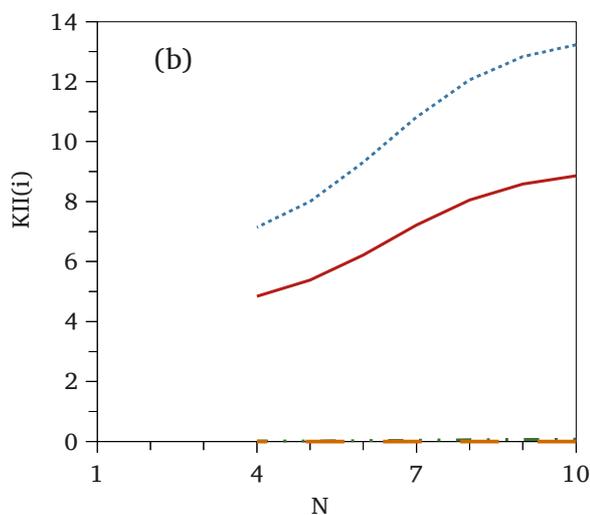
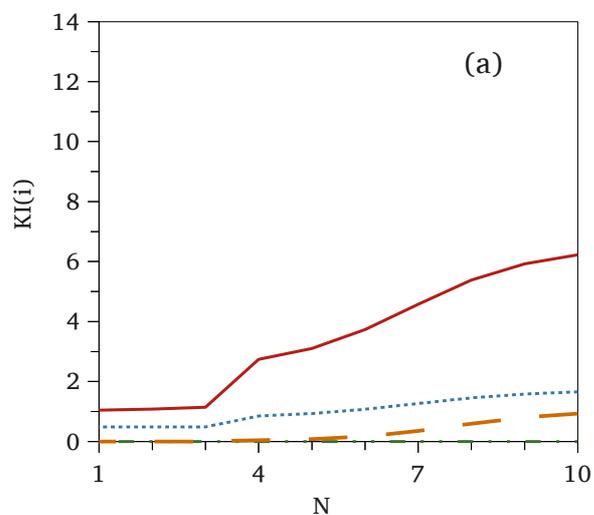


Figura 7.6: Coeficientes de distribución las fases polar (a) y no-polar (b). (---) Oleato de metilo, (—) metanol, (···) agua y glicerol (- · -).

En cuanto al decantador mostrado en la figura 7.2 es simulado mediante un flash líquido-líquido de la salida de la columna, previamente enfriada. Debido a que la mayoría del metanol ha sido removido y la presencia de agua en la mezcla, la solubilidad mutua de biodiesel y glicerina es mucho menor que a la salida del reactor. La tabla 7.9 muestra el balance de materia para el decantador, arrojando una cantidad de glicerina del 0.13% molar (0.041% en masa) en el biodiesel.

**Tabla 7.9:** Balances molares en el decantador.

	Alimentación		Productos			
			Tope		Fondo	
Temperatura (°C)	128.2		25		25	
Presión (atm)	1.5		1.5		1.5	
Peso molecular (kg/kmol)	179.91		292		46.26	
Componentes	kmol/h	x%	kmol/h	x%	kmol/h	x%
Oleato de metilo	33.881	53.58	33.754	98.53	Traza	0.00
Metanol	0.262	0.41	0.049	0.15	0.211	0.74
Glicerol	11.022	17.43	0.045	0.13	10.926	38.05
Agua	18.069	28.58	0.409	1.19	17.577	61.21
Total:	63.234		34.257		28.715	

## 4. Conclusiones

En este capítulo se mostró el desarrollo de un algoritmo de destilación trifásica a partir de un coeficiente de distribución promedio entre las fases líquidas y el vapor. A diferencia de otros enfoques, el elegido no requiere conocimiento *a priori* de las etapas en las que aparece una separación de fases líquidas, ya que hace un chequeo de estabilidad para el caudal total de líquido en cada evaluación del coeficiente de distribución. Se mostraron las ecuaciones básicas para el cálculo de éste coeficiente y derivadas, necesarias para la solución del sistema de ecuaciones por el método de Naphtali–Sandholm simplificado[58]. Queda pendiente la aplicación de todas las ecuaciones a una versión completa que considere los efectos entálpicos, evitando la simplificación de caudales constantes.

El algoritmo propuesto se utilizó para simular una columna de despojo de metanol, de un proceso supercrítico de producción de biodiesel. El presente ejemplo muestra la importancia de disponer de un modelo como la GCA-EOS que permite predecir simultáneamente ELV y

ELL y ELLV con un mismo set de parámetros. La columna propuesta por Díaz y col. [7] parece un equipo factible para la remoción de metanol por arrastre con vapor.

## Capítulo 8. Conclusiones generales

El incremento del precio del petróleo y sus derivados en los últimos años, sumado al conocido impacto ambiental de los mismos, hace emerger una vez más el interés por los biocombustibles. Hasta el presente, dos son los que han alcanzado madurez tecnológica y presencia en el mercado mundial: etanol, obtenido fundamentalmente de la caña de azúcar y el maíz (bioetanol); y los esteres metílicos de ácidos grasos, provenientes del aceite de soja y palma principalmente (biodiesel). Sin embargo, es de esperar que el incremento de la oferta de biocombustibles demande el desarrollo de otros productos derivados de la biomasa. Este nuevo panorama que se ha abierto en el campo de los combustibles líquidos, lleva implícito una nueva demanda en las tecnologías de separación y en la síntesis de nuevos procesos. Una característica distintiva de los biocombustibles es que debido a la presencia de oxígeno, tienen una naturaleza muy diferente a la de los hidrocarburos que se fraccionan o reconvierten en las refinerías y petroquímicas convencionales. Esto justifica la diferenciación de las biorrefinerías que demandan nuevos procesos de separación y modelos termodinámicos para la predicción de propiedades y para el cálculo del equilibrio entre fases.

Con esta premisa, durante el desarrollo de esta tesis se correlacionaron y predijeron datos experimentales de equilibrio de fases de manera exitosa, tanto en mezclas binarias como ternarias de mezclas que contemplan hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes y fenoles, alquilaminas y alcanolaminas, además de agua. Este trabajo implicó el desarrollo de distintos criterios para la inicialización y obtención de los parámetros del modelo elegido, la GCAEOS. Salvo algunas situaciones particulares, los resultados encontrados son satisfactorios como contribución al desarrollo de un paquete termodinámico robusto capaz de predecir ELV y ELL para diseño y simulación de biorrefinerías con un único set de parámetros.

Por otro lado, se logró una implementación exitosa del cálculo de la fracción no asociada por método de segundo orden, para la utilización del paquete termodinámico en módulos de simulación de procesos de manera eficiente. Al mismo tiempo, se desarrolló un algoritmo de

simulación de columnas de destilación trifásica, que no requiere conocimiento a priori de las etapas en las que aparece una separación de fases líquidas. El algoritmo propuesto se utilizó para simular una columna de despojo de metanol, de un proceso supercrítico de producción de biodiesel. Este proceso resulta factible para la remoción de metanol desde la perspectiva del equilibrio de fases, mientras que el agregado de agua funciona como prelavado de biodiesel. Desde el punto de vista práctico aún restan ensayos a escala banco para chequear problemas técnicos como formación de espuma.

## **1. Trabajo a futuro**

### **1.1. Ampliación de la tabla de parámetros de la GCA-EOS**

Si bien en esta tesis se ha ampliado la tabla de parámetros de la GCA-EOS a un número importante de sistemas, falta mucho trabajo para cubrir el resto de las familias de los grupos presentes en mezclas derivadas de la biomasa. A la tabla de parámetros actual resta la inclusión de algunas interacciones de grupos ya parametrizados como por ejemplo aminas y ácidos, éteres, aldehídos y cetonas; además de la inclusión de grupos faltantes como éteres cíclicos, aminas aromáticas (anilinas y piridinas) por citar algunos ejemplos de solventes. Además, aún resta la inclusión de los gases de importancia en el contexto citado en el capítulo 1 a la tabla de parámetros del modelo.

### **1.2. Equilibrio químico**

De las biorrefinerías mencionadas en el capítulo 1, todas requieren de al menos, una etapa de reacción química. Desde la transesterificación para producir biodiesel, pasando por la fermentación de biomasa para producir bioetanol, hasta la pirólisis, hidrólisis o gasificación. Por otra parte, dependiendo de las condiciones de operación, las reacciones químicas pueden darse en fase homogénea o heterogénea. Por ejemplo, el proceso supercrítico de producción de biodiesel puede llevarse a cabo la reacción bajo condiciones no tan extremas para mejorar la economía del proceso, haciendo que la reacción no se lleve a cabo en medio homogéneo sino que se segregaran dos o tres fases[25][327]. La gasificación de biomasa involucra varias reacciones en paralelo para producir gases combustibles tales como  $H_2$ ,  $CO$  y  $CH_4$ , además de otros inertes como  $N_2$  y  $CO_2$  y residuos[19]. Otro proceso relacionado con biorrefinerías es la producción de succinato de dietilo a partir de ácido succínico y etanol. Por ser una reacción limitada por el equilibrio químico, algunos autores proponen llevarla a cabo en una columna de destilación reactiva[328][329]. El ácido succínico obtenido por fer-

mentación es un co-producto en la producción de bioetanol y es considerado uno de los intermediarios químicos importante para una industria química sostenible[330][331]. En este contexto el objetivo se centraría en desarrollar modelos para predecir el equilibrio simultáneo de fases y químico de sistemas reactivos concernientes a biorefinerías.

### **1.3. Ampliación de la GCA-EOS a electrolitos: e-GCA-EOS**

Los compuestos electrolíticos están presentes en la mayoría de los procesos industriales. En el contexto de las biorefinerías, puede mencionarse los procesos de hidrólisis, la remoción de gases CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas con soluciones básicas, por citar algunos ejemplos. Con esta premisa, se estudiará la inclusión de una nueva contribución a la energía de Helmholtz de la GCA-EOS que considere el efecto de agregado de electrolitos al medio. El modelo total sería la contribución de cuatro términos: *repulsivo*, *atractivo*, *asociativo* y *eléctrico*. Ejemplos de contribuciones eléctricas están dadas por los modelos de Debye-Hückel[332][333], la modificación hecha por Pitzer[334] y la Aproximación de Esfera Promedio o MSA (del inglés, *Mean Spherical Approximation*),[335][336] para representar el cambio en las propiedades termodinámicas de una solución por la presencia de electrolitos a modelos termodinámicos tradicionales, a fin de modelar equilibrio de fases de sistemas que incluyan electrolitos fuertes y débiles.



## Apéndice A. Cálculo de la fracción no asociada

Se muestran a continuación las subrutinas de cálculo de la fracción no asociada del sitio  $i$ ,  $X_i$ , implementadas en Fortran90, a partir de lo propuesto por Michelsen[64].

```
!-----  
!      OptiNewton halla el valor máximo de la función Q :  
!  
!      Qmax = A/RT|assoc,eq.  
!  
subroutine OptiNewton(maxit,NTS,sm,Delta,rho,X,in)  
  implicit real*8 (a-h,o-z)  
!  
!      Parámetros de entrada de asociación  
  dimension delta(NTS,NTS),sm(NTS)  
!  
!      Parámetros de salida e intermedios  
  dimension X(NTS),Xnew(NTS),g(NTS),H(NTS,NTS),minXindx(1),indx(NTS)  
!  
!      Parámetros auxiliares  
  dimension Xold(NTS),DX(NTS),A(NTS,NTS),gnew(NTS),Hnew(NTS,NTS)  
!  
!      Cálculo inicial.  
  call Qfunction(NTS,X,sm,rho,Delta,Q,g,H)  
  im = 0  
!  
!      Comienzo del lazo de convergencia  
  do in = 1,maxit  
!  
!      Valores de variables auxiliares  
    im = 1 + im  
    A = H  
    DX = -g  
!  
!      Resolviendo sistema de ecuaciones lineales  
    call LUDcmp(A,NTS,NTS,indx,d)  
    call LUBksb(A,NTS,NTS,indx,DX)  
!      Reiniciando alfa  
    alpha = 1.D0  
!  
!      Calculando nuevo X  
  do i = 1,NTS  
    Xnew(i) = X(i) + alpha*DX(i)  
!      Si una fracción es negativa de disminuye pero no se hace 0  
    if(Xnew(i).LE.0.0)then  
      Xnew(i) = 2.D-1*X(i)  
    endif  
  enddo  
!  
!      Salida del lazo de convergencia si el error es menos que una tolerancia.  
  if(maxval(abs(alpha*DX)).LE.1.d-14)exit  
!  
!      Nuevo valor de Q:
```

```

2      call Qfunction(NTS,Xnew,sm,rho,Delta,Qnew,gnew,Hnew)
!
!      ¿Aumentó Q?
!      if(Qnew.GT.(Q + 1.D-14))then
3          Q = Qnew
          X = Xnew
          g = gnew
          H = Hnew

          else
!          Si no lo hizo, disminuye a la 1/3 del paso.
          alpha = alpha/3.
          im = im + 1
          goto 1

          endif
      enddo
!
      return
      stop
100    format(5(F10.8,2X))
endsubroutine
!-----
!      La subrutina Qfunction calcula el valor de la función Q, su gradiente y Hessiano para
!      el cálculo de segundo orden de la fracción no asociada, según lo sugerido por M. L. Mi-
!      chelsen, IECR 2002, 45, 8449-8453.
!
subroutine Qfunction(NTS,X,sm,rho,Delta,Q,g,H)
!
!
$$Q = \text{Sum}(sm(k) \cdot (\ln X(k) - X(k) + 1) - 1/2 \cdot \text{Sum}(\text{Sum}(sm(k) \cdot sm(l) \cdot \text{Delta}(k,l) \cdot X(l)/V), l=1, NST), k=1, NST)$$

!
!      = Q1 + Q2
!
!       $g(k) = sm(k)/X(k) - sm(k) - \text{Sum}(sm(k) \cdot sm(l) \cdot \text{Delta}(k,l) \cdot X(l)/V), l=1, NST)$ 
!
!      =  $sm(k)/X(k) - sm(k) - \text{SUMA}$ 
!
!       $"H"(k,l) = -(sm(k) + \text{SUMA})/X(k) \cdot d(k,l) - sm(k) \cdot sm(l) \cdot \text{Delta}(k,l)/V$ 
!
!      Donde: sm(k)      = es la cantidad de moles de sitios "k"
!      X(k)             = es la fracción de sitio "k" no asociada
!      Delta(k,l)      = fuerza de asociación entre sitios "k" y "l"
!      NST              = número de sitios totales
!      d(k,l)          = delta de Kronocker, = 1 si "l" = "k", sino = 0.
!      g(k)            = gradiente de Q en la dirección "k"
!      "H"(k,l)        = hessiano k,l
!
!      nota1: tomo a rho = 1/V donde V = vol total. Asume que son iguales porque los moles
!      están normalizados.
!
!      Francisco, febrero de 2010.
!
!      -----
!      Cada vez que se corta un cálculo mediante "ctrl+C", el programa corta casi siempre en
!      esta subrutina.
!      Eso indica que esta es un cuello de botella, por eso, comprimí el cálculo de las
!      variables Q, g y H en la menor cantidad de lazos posible. v-1.9.18
!
implicit real*8 (a-h,o-z)
implicit real*16 (a-h,o-z)
dimension X(NTS),sm(NTS),Delta(NTS,NTS),g(NTS),H(NTS,NTS)
!
!      Iniciación
!      Q1 = 0.0D0
!      Q2 = 0.0D0
!      g = 0.0D0
!      H = 0.0D0
!
!      Cálculo de Q1, gradiente y hessiano:
do k = 1,NTS
  do l = 1,NTS

    H(k,l) = -sm(k)*sm(l)*Delta(k,l)*rho

```

```
!      Nota: g(k) aún NO ES el gradiente_k. Fran 18/02/2010.
!      g(k) = g(k) - H(k,1)*X(1)
!      Atención, se cambió la ubicación de la división:
!      Q2 = Q2 + H(k,1)*X(k)*X(1)
!
!      enddo
!      H(k,k) = H(k,k) - (sm(k) + g(k))/X(k)
!      Para evitar elementos nulos en la diagonal.
!      if(H(k,k).EQ.0.0D0)H(k,k) = 1.0D-20
!      Primera contribución de Q
!      Q1 = Q1 + sm(k)*(dLOG(X(k)) - X(k) + 1.D0)
!
!      Ahora sí, g es el gradiente_k:
!      g(k) = sm(k)/X(k) - sm(k) - g(k)
!
!      enddo
!
!      Cálculo de Q. Atención, cambié la ubicación de la división por 2:
!      Q = Q1 + Q2/2D0
!
!      return
endsubroutine
!-----
```



## Apéndice B. Coeficientes de distribución promedio

Se presenta en esta sección el código fuente en Fortran 90, de cálculo del coeficiente de distribución promedio para el algoritmo de simulación de columnas trifásicas.

```
subroutine DistCoef(NC,NG,NSitios,ID,P,T,X,Y,ACT,DACT,dFugP,ZL,ZV,NF,indF,iVapor,w,sFas)
  implicit real*8(A-H,O-Z)
  parameter(NCM=15,NFM=4)
  dimension ACT(NCM),DACT(NCM,NCM),Y(NCM),X(NCM)
  dimension FLOW(NCM),FUGV(NCM),FUGL(NCM),DFUGTV(NCM),DFUGTL(NCM)
  dimension DFUGP(NCM),DFUGX(NCM,NCM),HX(NCM)
  dimension w(NFM,NCM),dlnPhiT(NFM,NCM),phi(NFM-1,NCM), dlnPhiX(NFM,NCM,NCM),
  dimension sFas(NFM),Z(NFM)
  real*8 lnPhi(NFM,NCM),K(NCM)
  dimension indF(NFM),indx(NFM)
!
!   xSum = sum(x(:NC))
!   Cálculo del coeficiente de fugacidad del líquido:
  flow(:NC) = x(:NC)
!   Se llama a un flash multifásico para evaluar la fase líquida
!   Para evitar problemas de convergencia por la presencia de ELLV (3 fases) en
!   la versión actual
!   de GC3, se aumenta la presión con la esperanza de que desaparezca cualquier
!   pequeña cantidad de V
!   presente, de modo que sólo hayan dos fases L:
  coef = 1.05
  Psup = coef*P
  sFas(:NFM) = 0D0
!
!   "w" almacena las fracciones molares de salida;
!   "Z" los factores de copresibilidad;
!   sFas las fracciones de cada fases;
!   indF es un vector con información del tipo de fase: -1 = vapor, 1 = líquido;
!   NF es obviamente el número de fases.
  call GC3(NC,NG,NSitios,T,Psup,flow,w(:NFM,:NCM),Z,sFas,indF,NF)
!
!   Este contador puede ser útil, si falla la convergencia de GC3 por la presencia de 3
!   fases: se aumenta Psup en tal caso y se vuelve a GC3.
  iVapor = 0
  indx(:NFM) = NFM
  do i = 1,NF
!
!     Básicamente, traslado el vapor a la última posición desde donde sea que le haya
!     tocado estar en GC3:
    if(indF(i).EQ.-1)then
!       La fase "i" es vapor:
      iVapor = 1
      indx(NF) = i
    elseif(iVapor.EQ.0)then
!       La fase "i" no es vapor, y no ha habido ninguna hasta ahora
```

```

    indx(i) = i
    else
!       Una fase anterior fue vapor.
        indx(i-1) = i
    endif
enddo
! El flash YA HECHO proporciona un buen valor inicial para ZL:
!   ...pero desde el momento en que usé Psup = coef*P, éste cambia. Lo bueno, es que
!   v = cte (aprox) y entonces Z(P) = Z(Psup)/coef (aprox):
Z(:NF) = Z(:NF)/coef
if(NF.EQ.1.OR.(NF.EQ.2.AND.iVapor.EQ.1))then

!       Presencia de sólo líquido o ELV (2 fases): el cálculo de la fugacidad es igual que en
!       la versión original:
        flow(:NC) = x(:NC)
        CALL GCEOS(NC,NG,NSitios,2,1,T,P,FLOW,lnPhi(1,:NCM),DFUGX,DFUGTL,DFUGP,Z(indx(1)), &
&         ID,1,IC)
!       Alteré el cálculo de K(i) más adelante porque para el caso de ELL, requiero el phi
!       (y no el ln(phi)).
        fugL(:NC) = dexp(lnPhi(1,:NC))
        ZL = Z(indx(1))

elseif(NF.EQ.3.OR.(NF.EQ.2.AND.iVapor.EQ.0))then
!       Presencia de ELL o ELLV. Se calculan los coeficientes de fugacidad de los líquidos
!       (de los vapores no). Debería excluir el caso NF = 3 ahora que GC3 sólo toma el
!       líquido.
        iGz = 2
        do i = 1,2

            ind = indx(i)
            flow(:NC) = w(ind,:NC)
            CALL GCEOS(NC,NG,NSitios,2,1,T,P,flow(:NCM),lnPhi(ind,:NCM), &
&         dlnPhiX(ind,:NCM,:NCM),dlnPhiT(ind,:NCM),DFUGP,Z(ind),iGz,1,IC)
            do k = 1, NC

                phi(ind, k) = dexp(lnPhi(ind, k))
                dPhiT(ind, k) = phi(ind, k)*dlnPhiT(ind, k)
                dPhiX(ind, k, k) = phi(ind, k)*dlnPhiX(ind, k, k)

            enddo
!       La matriz de derivadas de PHI no es simétrica, sólo la de ln(PHI)
            do k = 1, NC
                do j = k + 1, NC

                    dPhiX(ind, k, j) = phi(ind, k)*dlnPhiX(ind, k, j)
                    dPhiX(ind, j, k) = phi(ind, j)*dlnPhiX(ind, j, k)

                enddo

            enddo

enddo
!       Índice del vapor:
        iv = NF + 1 - iVapor
!       Fracción de fase líquida 1 sin el vapor (de haberlo):
        beta = sFas(indx(1))/(1 - sFas(indx(iv)))
!       Factor de compresibilidad promedio del líquido.
        ZL = beta*Z(indx(1)) + (1D0 - beta)*Z(indx(2))
!       Coeficiente de fugacidad promedio del líquido.
!       Schuil & Bool, Comp.Chem.Eng.9(1985)295-300.
        fugL(:NC) = 1D0 / (beta/phi(indx(1),:NC) + (1D0 - beta)/phi(indx(2),:NC))
!
!       Cálculo de derivadas de la composición de cada fase, y de la fracción de respecto
!       fase beta,de las composiciones globales y temperatura
!
!       1ros NC elementos de BT almacena dxI/dT
!       2dos NC elementos de BT almacena dxII/dT
!       Última elemento de BT almacena dBeta/dT
!       Lo mismo ocurre para Bx, pero almacena derivadas respecto de las NC composiciones
!       globales.
        call fugDeriv(NC,NF,indx,phi,dPhiT,dPhiX,w,beta,BT,Bx)
        do i = 1,NC
!

```



```

subroutine fugDeriv(NC,NF,indx,phiL,dPhiT,dPhiX,x,beta,BT,Bx)
!
!   Para detalles de las matrices involucradas, ver
!
!       B.P. Cairns y I.A. Furzer, Ind. Eng. Chem. 29 (1990) 1364-1382.
!
!   AT y Ax almacenan la matriz de coeficientes para calcular las derivadas respecto
!   de T y x
!
!   BT y Bx son el vector y la matriz independiente correspondientes a AT y Ax, respec.
!
!   Los resultados son devueltos en estos vectores. Los primeros NC elementos son las
!   derivadas de xI (i = 1, NC). Los segundos NC elementos, son las derivadas de xII
!   (i = NC + 1, 2NC). El último elemento es la derivada de la fracción de fase I (beta).
!
implicit real(8) (a-h, o-z)
parameter(NCM=15,NFM=4)

dimension phiL(NFM - 1, NCM), dPhiT(NFM - 1, NCM), dPhiX(NFM - 1, NCM, NCM), &
&          x(NFM, NCM), indx(NFM)

dimension Ax(2*NC + 1,2*NC + 1), AT(2*NC + 1,2*NC + 1), BT(2*NC + 1),      &
&          Bx(2*NC + 1, NC)

dimension iPivot(2*NC + 1)

do i = 1, NC

!   Elementos de la diagonales hasta NC
!
!   Coeficientes correspondientes a las derivadas de la composición en la fase
!   I respecto de T y x
AT(i,i) = phiL(indx(1),i)
Ax(i,i) = phiL(indx(1),i) + x(indx(1),i)*dPhiX(indx(1),i,i)

AT(NC + i, i) = beta
Ax(NC + i, i) = beta

!   Última fila: ecuación de derivada de la suma de las fracciones molares:
AT(2*NC + 1, i) = 1D0
Ax(2*NC + 1, i) = 1D0

!   Coeficientes correspondientes a las derivadas de la composición en la fase
!   II respecto de T y x
AT(i, NC + i) = -phiL(indx(2),i)
Ax(i, NC + i) = -phiL(indx(2),i) - x(indx(2),i)*dPhiX(indx(2),i,i)

AT(NC + i, NC + i) = 1D0 - beta
Ax(NC + i, NC + i) = 1D0 - beta

!
!   Última fila: ecuación de derivada de la suma de las fracciones molares:
AT(2*NC + 1, NC + i) = 0D0
Ax(2*NC + 1, NC + i) = 0D0

!
!   Última columna: coeficientes correspondientes a las derivadas de la fracción
!   de fase líquida I. Primeros NC elementos:
AT(i, 2*NC + 1) = 0D0
Ax(i, 2*NC + 1) = 0D0
!   Segundos NC elementos:
AT(i + NC, 2*NC + 1) = x(indx(1),i) - x(indx(2),i)
Ax(i + NC, 2*NC + 1) = AT(i + NC, 2*NC + 1)

!
!
!   Vector para derivada respecto de T:
BT(i) = -x(indx(1),i)*dPhiT(indx(1),i) + x(indx(2),i)*dPhiT(indx(2),i)
! y respecto de x:
Bx(i, :NC) = 0D0

!
BT(NC + i) = 0D0
Bx(NC + i,i) = 1D0

!
!   Elementos fuera de las diag.
do j = i + 1, NC

```

```

!      Coef para deriv de x de la fase I
AT(i,j) = 0D0
Ax(i,j) = x(indx(1),i)*dPhiX(indx(1),i,j)
!
      AT(j,i) = 0D0
      Ax(j,i) = x(indx(1),j)*dPhiX(indx(1),j,i)
!
      AT(NC + i, j) = 0D0
      Ax(NC + i, j) = 0D0
!
      AT(NC + j, i) = 0D0
      Ax(NC + j, i) = 0D0
!
      Para la fase II
AT(i, NC + j) = 0D0
Ax(i, NC + j) = -x(indx(2),i)*dPhiX(indx(2),i,j)
!
      AT(j, NC + i) = 0D0
      Ax(j, NC + i) = -x(indx(2),j)*dPhiX(indx(2),j,i)
!
      AT(NC + i, NC + j) = 0D0
      Ax(NC + i, NC + j) = 0D0
!
      AT(NC + j, NC + i) = 0D0
      Ax(NC + j, NC + i) = 0D0
!
      Bx(NC + i,j) = 0D0
      Bx(NC + j,i) = 0D0
!
      enddo
!
      Último elemento
      Bx(2*NC + 1, i) = 0D0
!
      enddo
!
      Último elemento
      AT(2*NC + 1, 2*NC + 1) = 0D0
      Ax(2*NC + 1, 2*NC + 1) = 0D0
!
      BT(2*NC + 1) = 0D0
!
      Resolución de las derivadas respecto de T:
      NDim = 2*NC + 1
      iPivot = 0
      call LUDcmp(AT,NDim,NDim,iPivot,dd)
      call LUBksb(AT,NDim,NDim,iPivot,BT)
!
      Resolución de las derivadas respecto de x:
      iPivot = 0
      call LUDcmp(Ax,NDim,NDim,iPivot,dd)
      do i = 1, NC
!
         call LUBksb(Ax,NDim,NDim,iPivot,Bx(:(2*NC + 1),i))
!
      enddo
!
      return
!
endsubroutine

```



# Apéndice C. Tablas de parámetros de la GCA-EoS utilizados en la presente tesis

## Parámetros de la GCA-EoS ajustados en esta tesis

En este apéndice se muestran todos los parámetros de la GCA-EoS utilizados en la presente tesis. La tabla C.1 lista los parámetros de grupo dispersivo puro con su respectiva referencia mientras que la tabla C.2 muestra los parámetros de interacción correspondiente. La tabla C.3 lista los parámetros de asociación cruzada y autoasociación definidos.

**Tabla C.1:** Parámetros de grupo puro a la contribución dispersiva de la GCA-EoS definidos en esta tesis.

Grupo $j$	$q_j$	$T_j^*(K)$	$g_j^*$ (atm cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	$g_j'$	$g_j''$
N <sub>2</sub> O	1.251	309.57	574480	-0.0151	-0.356
Xe	1.380	298.74	511655	-0.4711	0.1639
MEG	2.248	720	495436	-0.3976	0.1177
ACOH	0.680	600	852819	-0.0011	0.2685
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1.544	430.05	704426	-0.3250	-0.2543
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> /CHNH <sub>2</sub> /CNH <sub>2</sub>	1.236/0.924/0.61	430.05	768254	-0.4510	-0.0581
CH <sub>2</sub> NH/CHNH	0.936	430.05	738872	-0.7057	0
CH <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> N	0.94/0.632	430.05	558335	-0.4789	0

**Tabla C.2:** Parámetros de interacción binaria de la contribución dispersiva de la GCA-EOS obtenidos en esta tesis.

<i>i</i>	Grupo		$k_{ij}^*$	$k_{ij}'$	$a_{ij}$	$a_{ji}$
	<i>j</i>					
CH <sub>3</sub> OH		ACH	0.9523	-0.050	0.1	0.2
		ACCH <sub>3</sub> /ACCH <sub>2</sub>	1.01	0	1	0
		CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	0	0	0
		CH <sub>2</sub> NH	1.1898	0.031	0	0
		CH <sub>2</sub> N	1.20	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		ACH	0.9576	-0.050	0.1	0.1
		ACCH <sub>3</sub> /ACCH <sub>2</sub>	1	0	1	0
		CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.97	0	0	0
		CH <sub>2</sub> NH	1	0	0	0
		CH <sub>2</sub> N	1	0	0	0
CH <sub>2</sub> OH		ACH	0.96	0	0	0
		ACCH <sub>3</sub>	1.04	0	2	0
		ACCH <sub>2</sub>	1.04	0	2	0
		CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> NH/CH <sub>2</sub> N	1	0	0	0
ACOH		CH <sub>3</sub>	0.855	0.090	27.0	-2.51
		CH <sub>2</sub>	0.985	-0.0932	8.0	23.3
		ACH	0.883	0	0.0	0.0
		ACCH <sub>3</sub>	1.0238	0	5.0	5.0
		ACCH <sub>2</sub>	1.1915	0	7.5	7.5
		ACCH	1.6690	0	2.3	3.5
		H <sub>2</sub> O	1.1002	0.0855	-22.5	2.77
H <sub>2</sub> O		ACH <sup>∞</sup>	0.91	-0.056	2	4
		ACCH <sub>3</sub> <sup>∞</sup>	1.04	0	0	0
		ACCH <sub>2</sub> <sup>∞</sup>	1	-0.090	1	0
		ACH	0.95	-0.0869	6	0
		ACCH <sub>3</sub>	1	-0.072	0	0
		ACCH <sub>2</sub> /ACCH	1.057	-0.09	7.7	0
		CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.212	0	2.5	2.5
		CHNH <sub>2</sub>	1.269	0	2.5	2.5
		CH <sub>2</sub> NH	1.264	-0.023	2	1.5
		CH <sub>2</sub> N	1.450	-0.095	1.3	3.5
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0.8705	-0.0227	1.2736	1.2736
		CH <sub>3</sub> N	1.067	0.0409	0	0
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> /CHNH <sub>2</sub> /CNH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CH	0.8608	-0.0219	1.0	1.0
		CH <sub>2</sub> NH/CHNH	1.02	0	0	0
CH <sub>2</sub> NH/CHNH		CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CH	0.9242	0.0675	0.9574	0.9574
CH <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> N		CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	1	0	0	0

**Tabla C.3:** Parámetros asociativos de la GCA-EoS definidos en esta tesis.

Grupo $i$	Sitio $k$	Grupo $j$	Sitio $l$	$\epsilon_{ki,lj}/R$ (K)	$\kappa_{ki,lj}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
OH	(+)	AR	(-)	1740	0.30
	(+)	NH <sub>2</sub>	(-)	2967	0.6857
	(+)	NH	(-)	3708	0.04089
	(+)	N	(-)	3775	0.02926
H <sub>2</sub> O	(+)	AR	(-)	1760	0.230
	(+)	AOH	(-)	2585	0.6335
	(+)	NH <sub>2</sub>	(-)	2531	0.1346
	(+)	NH	(-)	2761	0.0900
	(+)	N	(-)	2794	0.0460
AOH	(+/-)	AOH	(+/-)	2759	0.8709
	(+)	AR	(-)	2200	1.0169



# Bibliografía

1. Renewables 2011. Global Status Report., **2012**, <http://www.ren21.net/>
2. Evolución del Mercado de Biocombustibles en la Argentina, **2011**, <http://www.cader.org.ar/global/img/evolucion-del-Mercado-de-biocombustibles-en-la-argentina.zip>
3. K. Srirangan, L. Akawi, M. Moo-Young, C. Perry Chou. *Appl. Energy*, **2012**, *100*, 172-186.
4. C. Carere, R. Sparling, N. Cicek, D. Levin. *Int. J. Mol. Sci.*, **2008**, *9*, 1342-1360.
5. S. Saka, D. Kusdiana. *Fuel*, **2001**, *80*, 225-231.
6. D. Kusdiana, S. Saka. *Fuel*, **2001**, *80*, 693-698.
7. M. S. Diaz, S. Espinosa, E. A. Brignole. *Energy & Fuels*, **2009**, *23*, 5587-5595.
8. S. Saka, Y. Isayama. *Fuel*, **2009**, *88*, 1307-1313.
9. S. Saka, Y. Isayama, Z. Ilham, X. Jiayu. *Fuel*, **2010**, *89*, 1442-1446.
10. G.D Soto, A.R. Vélez, P.E. Hegel, G.D.B. Mabe, S Pereda.3. Supercritical Alcoholysis of Sunflower Wet Sludge to Produce Fatty Esters, 10th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF 2012), **2012**.
11. G.D. Soto, P.E. Hegel, C. Popovich, C. Damiani, S. Pereda, P. Leonardi.. Biodiesel Production from Microalgae by Supercritical Methanolysis, 10th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF 2012), **2012**.
12. Y. Lin, S. Tanaka. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2006**, *69*, 627-642.
13. J. Lee. *J. Biotechnol.*, **1997**, *56*, 1-24.
14. S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2010**, *14*, 578-597.
15. W.S. Nøvaes, S.H.M. Caixeta, P.V.P Selvam, H.P.A. Santos, G.B. Costa. Fuel Ethanol from Brazilian Biomass: Economic Risk Analysis Based on Monte Carlo Simulation Techniques, 4º Encontro de Energia no Meio Rural, **2002**.
16. P.A. Pfeifer, G. Bonn, O. Bobieter. *Biotechnol. Letters*, **1984**, *6*, 541-546.
17. H.B. Klinke, A.B. Thomsen, B.K. Ahring. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2004**, *66*, 10-26.
18. L.A. Hazelwood, J.-M. Daran, A.J.A. van Maris, J.T. Pronk, J. R.Dickinson. *Appl. Environ. Microbiol.*, **2008**, *74*, 2259-2266.
19. A.K. Rajvanshi, "Biomass Gassification". Alternative Energy in Agriculture, capítulo 4, Editores: D. Yogi Goswami. CRS Press, 1ª Ed. **1986**, 83-102.
20. D.W. Griffin, M.A. Schultz. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **2012**, *31*, 219-224.
21. A.A. Castro Vega, L.I. Rodríguez Varela, J.D. Díaz Velásquez. *Ing. Investig.*, **2007**, *27*, 41-50.
22. M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran. *Fuel*, **2012**, *95*, 263-271.
23. S. Blanco-Rosete, C. Webb. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2008**, *2*, 331-342.
24. H.P. Gros, S.B. Bottini, E.A. Brignole. *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, *116*, 535-544.
25. P.E. Hegel, A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole. *Fluid Phase Equilib.*, **2008**, *266*, 31-37.

26. A.E. Andreatta, R. Lugo, J.-C. Hemptine, E.A. Brignole, S.B. Bottini. *Fluid Phase Equilib.*, **2010**, 296, 75-81.
27. P. Valle, A.R. Velez, P.E. Hegel, G.D.B. Mabe, E.A. Brignole. *J. Supercrit. Fluids*, **2010**, 54, 61-70.
28. S. Espinosa, S.B. Bottini, E.A. Brignole. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 3024-3033.
29. O. Ferreira, E.A. Macedo, E.A. Brignole. *J. Food Eng.*, **2005**, 70, 579-587.
30. S. Espinosa, S. Díaz, T. Fornari. *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, 231, 197-210.
31. J.D. van der Waals. "Die Kontinuität des Flüssigen und Gasförmigen Zustands", Tesis doctoral, University of Lieden, **1873**.
32. S. Skjold-Jørgensen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 110-118.
33. A.E. Andreatta, T.M. Soria, F.A. Sanchez, S. Pereda, S.B. Bottini. Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in Biorefineries – THERMO/OS+LC, 12th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (PPEPPD2010), **2010**.
34. H. Renon, J.M. Prausnitz. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1968**, 14, 135-144.
35. D.S. Abrams and J.M. Prausnitz. *AIChE J.*, **1975**, 21, 116-128.
36. Å. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", ELSEVIER, 1ª Ed. **1977**.
37. G. Soave. *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, 27, 1197-1203.
38. D.-Y. Peng, D.B. Robinson. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1976**, 15, 59-64.
39. M.-J. Huron, J. Vidal. *Fluid Phase Equilib.*, **1979**, 3, 255-271.
40. J.M. Mollerup. *Fluid Phase Equilib.*, **1986**, 25, 323-237.
41. M.L. Michelsen. *Fluid Phase Equilib.*, **1990**, 60, 47-58.
42. D.S.H. Wong, S.I.A. Sandler. *AIChE J.*, **1992**, 38, 671-680.
43. W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Rados. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 1709-1721.
44. S.H. Huang, M. Radosz. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 11994-2005.
45. R. Boyle, "New Experiments Physico-Mechanicall, Touching the Spring of the Air, and its Effects", Oxford, 1 Ed. **1660**.
46. J.B. West. *J. Appl. Physiol.*, **2005**, 98, 31-39.
47. J.-L. Gay-Lussac. *Ann. Chim.*, **1802**, 43, 137 [reprinted in William Francis Magie, ed., A Source Book in Physics (New York: McGraw-Hill, 1935)].
48. A. Avogadro. *Journal de Physique*, **1810**, 73, 58-76.
49. J.C. Maxwell, "Theory of Heat", Longmans, Green and Co., 2 Ed. **1908**.
50. A. Gil-Villegas, A. Galindo, P.J. Whitehead, S.J. Mills, G. Jackson, A.N. Burgess. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 4168-4186.
51. J. Gross, G. Sadowski. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1244-1260.
52. K.-H. Lee, M. Lombardo, S.I. Sandler. *Fluid Phase Equilib.*, **1985**, 21, 177-196.
53. J.P.M. Trusler, "The Virial Equation of State". Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, capítulo , Editores: J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White, Jr.. Elsevier, 1ª Ed. **2000**, 36-40.
54. T. Boublík. *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 471-472.
55. G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leeland. , **1971**, 54, 1523-1525.
56. N.F. Carnahan, K.E. Starling. *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51, 635-636.
57. S. Skjold-Jørgensen. *Fluid Phase Equilib.*, **1984**, 16, 317-351.
58. Å. Fredenslund, J. Gmehling, M.L. Michelsen, P. Rasmussen, J.M. Prausnitz. *Ind. Eng. Chem., Process Des.*

- Dev.*, **1977**, *16*, 450-462.
59. A. Bondi. *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441-451.
  60. M.S. Wertheim. *J. Stat. Phys.*, **1984**, *35*, 35-47.
  61. M.L. Michelsen, E.M. Hendriks. *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, *180*, 165-174.
  62. T.M. Soria, A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini. *Fluid Phase Equilib.*, **2011**, *302*, 1-9.
  63. S.P. Tan, H. Adidharma, M. Radosz. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 203-208.
  64. M.L. Michelsen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 8449-8453.
  65. M.L. Michelsen, E.M. Hendriks. *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, *180*, 165-174.
  66. J.A. Barker. *Australian J. Chem.*, **1953**, *6*, 207.
  67. C. Tsonopoulos, J.L. Heidman. *Fluid Phase Equilib.*, **1986**, *29*, 391-414.
  68. A.L. Lydersen, "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds", University of Wisconsin, Coll. Eng., 1<sup>a</sup> Ed. **1955**.
  69. K.G. Joback, R.C. Reid. *Chem. Eng. Commun.*, **1987**, *57*, 233-243.
  70. G.M. Wilson, D.M. VonNiederhausern, N.F. Giles. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, *47*, 761-764.
  71. D.M. VonNiederhausern, G.M. Wilson, N.F. Giles. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 1990-1995.
  72. D.M. VonNiederhausern, G.M. Wilson, N.F. Giles. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 1986-1989.
  73. T.M. Soria. "Termodinamica en Biorefinerías: Producción de Bioetanol y Alconaftas", Tesis doctoral, PLAPIQUI/UNS, **2012**.
  74. DIPPR801-Database. Thermophysical Properties Database., **1998**, <http://www.aiche.org/dippr/>
  75. A. Anderko, "Cubic and Generalized Van der Waals Equations". Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, capítulo , Editores: J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White, Jr.. Elsevier, 1<sup>a</sup> Ed. **2000**, 92-95.
  76. I.M.A. Fonseca, L.Q. Lobo. *Fluid Phase Equilib.*, **1995**, *113*, 127-138.
  77. T.M. Soria, F.A. Sánchez, S. Pereda, S.B. Bottini. *Fluid Phase Equilib.*, **2010**, *296*, 116-124.
  78. P.M. Mathias, W. Copeman. *Fluid Phase Equilib.*, **1983**, *13*, 81-108.
  79. M. Cismondi, J. Mollerup, E.A. Brignole, M.S. Zabaloy. *Fluid Phase Equilib.*, **2009**, *281*, 40-48.
  80. S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole. *Fluid Phase Equilib.*, **2002**, *194-197*, 493-499.
  81. S.H. Huang, M. Radosz. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, *29*, 2284-2294.
  82. O. Ferreira, T. Fornari, E.A. Brignole, S.B. Bottini. *Lat. Am. Appl. Res.*, **2003**, *33*, 307-312.
  83. M. Kaarsholm, S.O. Derawi, M.L. Michelsen , G.M. Kontogeorgis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 4406-4413.
  84. A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini. Thermodynamic Modeling of Mono- And Dicarboxylic Acids with Hydrocarbons. *Comunicación personal*, **2012**.
  85. S. Pereda. *Comunicación personal*, **2009**.
  86. J.H. Vera, S.G. Sayegh, G.A. Ratcliff. *Fluid Phase Equilib.*, **1977**, *1*, 113-135.
  87. S. Espinosa, T. Fornari, S. B. Bottini, E. A. Brignole. *J. Supercr. Fluids*, **2002**, *23*, 91-102.
  88. O. Ferreira, E.A. Macedob, S.B. Bottini. *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, *227*, 165-176.
  89. S. Aparicio-Martínez, K.R. Hall. *Fluid Phase Equilib.*, **2007**, *254*, 112-125.
  90. J.R. Elliott, S.J. Suresh, M.S. Donohue. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, *29*, 1476-1485.
  91. S.J. Suresh, J.R. Elliott. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, *31*, 2783-2794.
  92. S.O. Derawi, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, E.H. Stenby. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 1470-1477.
  93. R. Reynoso-Lopez, P. Téllez-Arredondo, M. Medeiros. *Fluid Phase Equilib.*, **2010**, *297*, 98-106.
  94. G.K. Folas, J. Gabrielsen, M.L. Michelsen, E.H. Stenby, G.M. Kontogeorgis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*,

- 3823-3833.
95. J. Gross, G. Sadowski. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, *41*, 5510-5515.
  96. O. Ferreira a, E.A. Macedo, E.A. Brignole. *J. Food Eng.*, **2005**, *70*, 579-587.
  97. G.K. Folas, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, E.H. Stenby. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 1527-1535.
  98. S. Espinosa, G.M. Foco, A. Bermúdez, T. Fornari. *Fluid Phase Equilib.*, **2000**, *172*, 129-143.
  99. S. Suzuki, P.G. Green, R.E. Bumgarner, S. Dasgupta, W.A. Goddard III, G.A. Blake. *Science*, **1992**, *257*, 942-945.
  100. M.B. Oliveira, J.A.P. Coutinho, A.J. Queimada. *Fluid Phase Equilib.*, **2007**, *258*, 58-66.
  101. I. Tsivintzelis, A. Grenner, I.G. Economou, G.M. Kontogeorgis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 5651-5659.
  102. G.K. Folas, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, E.H. Stenby. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 1516-1526.
  103. F.A. Sánchez, T.M. Soria, A.H. Mohammadi, D. Richon, E.A. Brignole. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 7085-7092.
  104. A. Grenner, G.M. Kontogeorgis, N. von Solms, M.L. Michelsen. *Fluid Phase Equilib.*, **2007**, *258*, 83-94.
  105. R.L. Brinkley, R.B. Gupta. *AIChE J.*, **2001**, *47*, 948-953.
  106. H.C. van Ness, J. van Winkle, H.H. Richtol, H.B. Hollinger. *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, 1483-1494.
  107. A. Grenner, I. Tsivintzelis, I.G. Economou, C. Panayiotou, G.M. Kontogeorgis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 5636-5650.
  108. M. Góral, B. Wiśniewska-Gocłowska, A. Mączyński. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2004**, *33*, 1159-1188.
  109. F.-Y. Jou, A.E. Mather. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, *48*, 750-752.
  110. J.L. Heidman, C. Tsonopoulos, C.J. Brady, G.M. Wilson. *AIChE J.*, **1985**, *31*, 376-384.
  111. C. Coquelet, A. Valtz, D. Richon. *J. Chem. Thermodyn.*, **2008**, *40*, 942-948.
  112. A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon. *J. Chem. Thermodyn.*, **2007**, *39*, 426-432.
  113. W.A. Pryor, R.E. Jentoft. *J. Chem. Eng. Data*, **1963**, *6*, 36-37.
  114. Z. Alwani, G.M. Schneider. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1969**, *73*, 294-301.
  115. Gpbal Phase Equilibrium Calculations (GPEC), **2011**, <http://phasety.com/1/proyectos/gpec/>
  116. E. Brunner, M.C. Thies, G.M. Schneider. *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *39*, 160-173.
  117. E. Brunner. *J. Chem. Thermodyn.*, **1990**, *22*, 335-353.
  118. S.J. Suresh, J.R. Elliott. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, *30*, 524-532.
  119. I.V. Yakoumis, G.M. Kontogeorgis, E.C. Voutsas, D.P. Tassios. *Fluid Phase Equilib.*, **1997**, *130*, 31-47.
  120. P. Oracz, G. Kolasinska. *Fluid Phase Equilib.*, **1987**, *35*, 253-278.
  121. K. Strubl, P. Voňka, V. Svoboda and R. Holub. *Collect Czech. Chem. Commun.*, **1973**, *38*, 468-476.
  122. B.H. Carroll, J.H. Mathews. *J. Am. Chem. Soc.*, **1924**, *46*, 30-36.
  123. I. Brown, F. Smith. *Austr. J. Chem.*, **1957**, *12*, 407.
  124. A.G. Morachevsky, C.T. Chen. *Zh. Fiz. Khim.*, **1961**, *1*, 2335.
  125. A.N. Gorbunov, M.P. Susarev, I.M. Balashova. *Zh. Prikl. Khim.*, **1968**, *41*, 312.
  126. A. Niini. *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **1940**, *A55*, 2.
  127. S.C. Lee. *J. Phys. Chem.*, **1931**, *35*, 3558-3582.
  128. A.G. Morachevsky, E.G. Komarova. *Vestn. Leningrad. Univ. 12, Ser. Fiz. Khim.*, **1957**, *1*, 118.
  129. W. Jost, H. Roeck W. Schoroeder, L. Sieg, H.G. Wagner. *Z. Phys. Chem.*, **1957**, *10*, 133.
  130. K.L. Butcher, M.S. Medani. *J. Appl. Chem.*, **1968**, *18*, 100-107.
  131. S.-C. Hwang, R.L. Robinson. *J. Chem. Eng. Data*, **1977**, *22*, 319-325.

132. A. Iguchi. *Kagaku Sochi*, **1978**, *20*, 66.
133. R. Fritzweiler, K.R. Dieterich. *Beih. Angew. Chem. U. Fabr. Heft*, **1933**, *4*.
134. L.S. Budantseva, T.M. Lesteva, M.S. Nemtsov. *Zh. Fiz. Khim.*, **1975**, *49*, 260.
135. J. Coca, J.J. Pis. *J. Chem. Eng. Data*, **1979**, *24*, 103-105.
136. J. Triday, A. Andrade, F. Aguirre. *Scientia*, **1978**, *43*, 1.
137. B.C.Y. Lu. *Can. J. Technol.*, **1957**, *34*, 468-472.
138. D.E. Burke, G.C. Williams, C.A. Plank. *J. Chem. Eng. Data*, **1964**, *9*, 212-214.
139. M. Benedict, C.A. Johnson, E. Solomon. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **1945**, *41*, 371.
140. K. Kojima, M. Hirata. *Kagaku Kogaku*, **1960**, *24*, 214.
141. J. Ocon, G. Tojo, L. Espada. *An. Quim.*, **1969**, *65*, 641.
142. I. Brown, F. Smith. *Austr. J. Chem.*, **1954**, *7*, 1954.
143. V.T. Zharov, A.G. Morachevsky. *Zh. Prikl. Khim.*, **1963**, *36*, 2397.
144. A.G. Morachevsky, V.T. Zharov. *Zh. Prikl. Khim.*, **1963**, *36*, 277.
145. S.R.M. Ellis, J.M. Thwaites. *Birmingham Univ. Chem. Engr.*, **1955**, *6*, 78.
146. R.L. Nielsen, J.H. Weber. *J. Chem. Eng. Data*, **1959**, *4*, 145-151.
147. L.K. Yakushina, V.A. Koshelkov. *Zh. Prikl. Khim.*, **1976**, *49*, 658.
148. A. Galska-Krajewska. *Rocz. Chem.*, **1966**, *40*, 863.
149. S.R.M. Ellis, J.M. Spurr. *Brit. Chem. Eng.*, **1961**, *6*, 92.
150. V.V. Udovenko, T.F. Mazanko. *Izv. Vyssh. Uchem. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, **1972**, *15*, 1654.
151. S.J. Fu, B.C.-Y. Fu. *J. Appl. Chem.*, **1966**, *16*, 324-366.
152. J.M. Rhodes, T.A. Griffin, M.J. Lazzaroni, V.R. Bhethanabotla, S.W. Campbell. *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, *179*, 217-229.
153. A. Galska-Krajewska. *Rocz. Chem.*, **1967**, *41*, 609.
154. Y. Mauduit, M. Enjalbert. *Chim. Ind., Genie Chim.*, **1969**, *102*, 965.
155. J. Lněničková and I. Wichterle. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1977**, *42*, 1907.
156. B.B. Allen, S.P. Lingo, W.A. Felsing. *J. Phys. Chem.*, **1939**, *43*, 1939.
157. R.S. Mann, L.W. Shemilt, M. Waldichuk. *J. Chem. Eng. Data*, **1963**, *8*, 1963.
158. S. Saito. *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Lenlyu Hokoku*, **1969**, *15*, 397.
159. S.V. Vijayaraghavan, P.K. Deshpande, N.R. Kuloor. *Indian J. Technol.*, **1965**, *3*, 267.
160. S. Yerazunis, J.D. Plowright, F.M. Smola. *AIChE J.*, **1964**, *10*, 660-665.
161. V. Seetharamaswamy, V. Subrahmanyam, C. Chiranjivi, P. Dakshinamurty. *J. Appl. Chem.*, **1969**, *19*, 258-262.
162. Z. Gropsianu, J. Kyri, R. Gropsianu. *Studii si Cercetari Stiintifici. Ser. Stiinte Chim.*, **1957**, *4*, 73.
163. Z. Lisicki, A. Galska-Krajewska. *Rocz. Chem.*, **1966**, *40*, 873.
164. L.Y. Sadler, D.W. Luff, M.D. McKinley. *J. Chem. Eng. Data*, **1971**, *16*, 446-451.
165. M.B. Gramajo de Doz, C.M. Bonatti, N. Barnes, H.N. Sólomo. *J. Chem. Thermodyn*, **2001**, *33*, 1663-1667.
166. V.V. Udovenko, T.F. Mazanko. *Zh. Fiz. Khim.*, **1963**, *37*, 2324.
167. A.G. Morachevsky, V.P. Belousov. *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.*, **1958**, *13*, 117.
168. S.F. Taylor. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *1*, 461-473.
169. E.R. Washburn, V. Hnizda, R. Vold. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 3237-3244.
170. K.A. Vateressian, M.R. Fenske. *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, *28*, 928-933.

171. W.D. Bancroft, S.D. Hubbard. *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, *64*, 347-353.
172. Y.-C. Chang, R.W. Moulton. *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, *45*, 2350.
173. K. Řičná, J. Matouš, J.P. Novák V. Kubíček. *Collect. Czech. Chem. Com.*, **1989**, *54*, 581-585.
174. P.I. Mondain-Monval, J. Quiquerez. *Bull. Soc. Chim. Fr. Mem.*, **1940**, *7*, 240-253.
175. T.M. Letcher, P.M. Siswana. *Fluid Phase Equilib.*, **1992**, *74*, 203-217.
176. S.C. Moldoveanu. *Tech. Inst. Anal. Chem.*, **2010**, *28*, 419-470.
177. C. Yang, Y. Jiang, L. Zhang, Y. Qian. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 2107-2109.
178. B. Nienhaus, U. Limbeck, R. Bolts, A.B. de Haan, S.H. Niemann, J. Gmehling. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, *43*, 941-948.
179. M. Klauck, A. Grenner, K. Taubert, A. Martin, R. Meinhardt, J. Schmelzer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 5119-5126.
180. A. Książczak, J. J. Kosński. *Fluid Phase Equilib.*, **1990**, *59*, 291-308.
181. K. Řehák, J. Matouš, J.P. Novfák. *Fluid Phase Equilib.*, **1995**, *109*, 113-119.
182. M.-L. Yu and Y.-P. Chen. *Fluid Phase Equilib.*, **1994**, *94*, 149-165.
183. F.L. Mota, A.J. Queimada, S.P. Pinho, E.A. Macedo. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 5182-5189.
184. A.J. Queimada, F.L. Mota, S.P. Pinho, E.A. Macedo. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 3469-3476.
185. F. Tumakaka, I.V. Prikhod'ko, G. Sadowski. *Fluid Phase Equilib.*, **2007**, *260*, 98-104.
186. M. Klauck, A. Grenner, K. Taubert, A. Martin, R. Meinhardt, J. Schmelzer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 5119-5126.
187. A. Martin, M. Klauck, K. Taubert, A. Precht, R. Meinhardt, J. Schmelzer. *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, *56*, 733-740.
188. A. Martin, M. Klauck, Andreas Grenner, R. Meinhardt, D. Martin, J. Schmelzer. *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, *56*, 741-749.
189. J. Schmelzer, S.-O. Obst, K. Sünhel. *Fluid Phase Equilib.*, **1991**, *69*, 193-207.
190. S. Espinosa, S. Díaz, T. Fornari. *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, *231*, 197-210.
191. T. Fornari, A. Chafer, R.P. Stateva, G. Reglero. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 8147-8156.
192. F.A. Sánchez, S. Pereda, E.A. Brignole. *Fluid Phase Equilib.*, **2011**, *306*, 112-123.
193. M.A. Fox, J.K. Whitesell. "Química Orgánica". Pearson Educación, 2ª Ed. **2000**, pp. 305-306.
194. D.M. VonNiederhausern, G.M. Wilson, Neil F. Giles. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 1986-1989.
195. T. N. Nesterova, A. G. Nazmutdinov, V. S. Tsvetkov, A. M. Rozhnov, I. Yu. Roshchupkina. *J. Chem. Thermodyn.*, **1990**, *22*, 365-377.
196. J. Gmehllng. *J. Chem. Eng. Data*, **1982**, *27*, 371-373.
197. A.R. Martin, C.M. George. *J. Chem. Soc (London)*, **1933**, , 1413-1416.
198. A. Cháfer, T. Fornari, R.P. Stateva, A. Berna, J. García-Reverter. *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, *52*, 116-121.
199. A. Anderko. *J. Chem. Thermodyn.*, **1990**, *21*, 731-738.
200. A.Ja. Aarna, T. Kaps, S. Malanowski. *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem. Geol.*, **1970**, *19*, 36.
201. L. Piatti. *Z. Phys. Chem*, **1930**, *152*, 36.
202. V.P. Mozgovaya, V.N. Kiva, V.S. Bogdanov. , **1978**, *52*, 485.
203. H. G. Drickamer, G. G. Brown, R. R. White. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **1945**, *41*, 555.
204. V.N. Kiva, A.A. Lebedeva, G.A. Kirichenko, V.P. Mozgovaya. *Zh. Fiz. Khim.*, **1971**, *45*, 734.
205. S. Byk and R.G. Stroiteleva. *Zh. Fiz. Khim.*, **1956**, *30*, 2451.

- 
206. A.Ja. Aarna, T.K. Kaps. *Trudy Tallinskovo Politechn. Inst. Ser. A.*, **1970**, 285, 3.
207. V.N. Vostrikova, T.V. Komarova, S.A. Reshetov, V. Vinogradova. *Khim. Prom. (Moscow)*, **1978**, 5, 345.
208. V.N. Vostrikova, T.V. Komarova, O.B. Sobolev. *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **1980**, 83, 2118.
209. S.-M. Hwang, M.-J. Lee, H.Lin. *Fluid Phase Equilib.*, **2000**, 172, 183-196.
210. K. Sühnel, S.-O. Obst, J. Schemlzer, K. Quitzsich. *Chem. Techn.*, **1991**, 43, 155-157.
211. R. Vondrecek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1937**, 9, 168.
212. H. Matsuda, K. Ochi, K. Kojima. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 184-189.
213. H. Matsuda, M. Fujita, and K. Ochi. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 1076-1080.
214. G.Ya. Kolyuchkina, V.S. Timofeev, L.A. Serafimov.. *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.*, **1972**, 78, 1.
215. Z.L. Taylor Jr., R. E. Wingard. *J. Chem. Eng. Data*, **1968**, 13, 301-304.
216. A. Martin, M. Klauck, Andreas Grenner, R. Meinhardt, D. Martin, and J. Schmelzer. *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 741-749.
217. R. Weller, H. Schubert, E. Leibnitz. *J. Prakt. Chem.*, **1963**, 21, 234.
218. M. Góral, D.G. Shaw, A. Mączyński, B. Wiśniewska-Gocłowska. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2011**, 40, 03302-1-46.
219. M. Góral, D.G. Shaw, A. Mączyński, B. Wiśniewska-Gocłowska. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2011**, 40, 03303-1-60.
220. G.Ya. Kolyuchkina, V.S. Timofeev, L.A. Serafimov.. *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.*, **1972**, 3, 78.
221. J.B. Ferguson, W.S. Funnell. *Trans. Roy. Soc. Canada. Sektion III*, **1924**, 18, 122.
222. F.A.H. Schreomemakers. *Z. Phys. Chem.*, **1900**, 35, 459.
223. A.P. Karavaeva, G.N. Koshel, L.M. Galiaskarova. *Osnovnoi Organ. Sintez I Neftekhim.*, **1975**, 3, 98.
224. H. Brusset. *Gaynes. Comp. Rend.*, **1953**, 236, 1663.
225. J.R. Álvarez González, E.A. Macedo, M.E. Soares, A.G. Medina. *Fluid Phase Equilib.*, **2006**, 26, 289-302.
226. A. Pop, G. Weiß, A. Vanyolos. *Stud. Univ. Babes-Bolyai. Ser. Chem.*, **1967**, 2, 49.
227. L. Zhang, W. Guo, D. Liu, J. Yao, L. Ji, N. Xu, E. Min. *Energ. Fuel.*, **2007**, 22, 1353-1357.
228. M. Kaarsholm, S.O. Derawi, M.L. Michelsen, G.M. Kontogeorgis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 4406-4413.
229. A.S. Avlund, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 7441-7446.
230. A. Grenner, J. Schmelzer, N. von Solms, G.M. Kontogeorgis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 8170-8179.
231. J. Rozmus, J.-C. de Hemptinne, P. Mougin. *Fluid Phase Equilib.*, **2011**, 303, 15-30.
232. D. Nguyen-Huynh, J.-P. Passarello, Pascal Tobaly, J.-C. de Hemptinne. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 8847-8858.
233. R. Eng, S.I. Sandler. *J. Chem. Eng. Data*, **1984**, 29, 156-161.
234. T.T. Letcher, J.M. Bayles. *J. Chem. Eng. Data*, **1971**, 16, 266-271.
235. O. Ferreira, E.A. Macedo, S.B. Bottini. *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, 227, 165-176.
236. K.N. Marsh, C.L. Young, D.W. Morton, D. Ambrose, C. Tsionopoulos. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, 51, 305-314.
237. V. Majer, V. Svoboda, J. Koubek, J. Pick. *Collect. Czech.*, **1979**, 44, 3521-3528.
238. L. Pětroš, V. Majer, J. Koubek, V. Svoboda, J. Pick. *Collect. Czech. Commun.*, **1979**, 44, 3533-3540.
239. H. Wolff, A. Hoepfner, H.M. Hoepfner. *Ber. Businges. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 410-417.
240. H. Wolff, A. Hoepfner. *Z. Elektrochem.*, **1962**, 66, 149-159.
241. H. Wolff, A. Shadiakhy. *Fluid Phase Equilib.*, **1983**, 11, 267-287.
-

242. J.L. Humphrey, M. van Winkle. *J. Chem. Eng. Data*, **1967**, *12*, 526-531.
243. H. Wolff, R. Wuertz. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt Am Main)*, **1969**, *67*, 115.
244. H.J. Bittrich. *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg*, **1966**, *8*, 127.
245. H. Wolff, H. Landeck, H.-P. Frerichs, E. Wolff. *Fluid Phase Equilib.*, **1995**, *109*, 245-263.
246. H. Wolff, R. Wuertz. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1968**, *72*, 101-110.
247. R. Srivastava B.D. Smith. *J. Chem. Eng. Data*, **1986**, *31*, 94-99.
248. V.M. Komarov, B.K. Krichevtsov. *Zh. Prikl. Khim.*, **1969**, *42*, 2772.
249. J.M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluce, J. Lanz. *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, *45*, 867-871.
250. S.D. Pradhan. *Indian J. Technol.*, **1979**, *17*, 324.
251. V.M. Komarov, B.K. Krichevtsov. *Zh. Prikl. Khim.*, **1966**, *39*, 2836-2838.
252. M. Kato, H. Tanaka. *J. Chem. Eng. Data*, **1989**, *34*, 203-206.
253. M.K. Dutta-Choudhury. *Indian J. Chem.*, **1976**, *14A*, 553-556.
254. S. Villa, R. Garriga, P. Pérez, M. Gracia, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, *231*, 211-220.
255. R. Srivastava, B.D. Smith. *J. Chem. Eng. Date*, **1985**, *30*, 308-313.
256. J.L. Copp, T.J.W. Findlay. *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, *56*, 13-22.
257. K.W. Chun, K. W. R.R. Davison. *J. Chem. Eng. Data*, **1972**, *17*, 307-310.
258. K. Nakanishi, H. Shirai, T. Minamiyama. *J. Chem. Eng. Data*, **1967**, *12*, 591-594.
259. E. Kristóf, I. Ország, F. Ratkovics, *J. Chem. Thermodyn.*, **1981**, *13*, 557-562.
260. F. Ratkovics, J. Liszi, M. Laszlo, B. Szeiler, J. Devay. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **1973**, *77*, 249-265.
261. W. Niepel, J.P. Novak, J. Matous. *Sobr J. Chem. Zvesti.*, **1972**, *26*, 44.
262. A. Aucejo, S. Loras, R. Muñoz, J. Wisniak, H. Segura. *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, *42*, 1201-1207.
263. B.K. Krichevtsov, V.M. Komarov. *Zh. Prikl. Khim.*, **1970**, *43*, 295-301.
264. J.R. Elliot, C.T. Lira. "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics". Prentice Hall, 12<sup>a</sup> Ed. **2007**, pp. 529-531.
265. N. Mac Dowell, F.E. Pereira, F. Llovel, F.J. Blas, C.S. Adjiman, G. Jackson, A. Galindo. *J. Phys. Chem B*, **2011**, *115*, 8155-868.
266. N. Mac Dowell, F. Llovel, C.S. Adjiman, G. Jackson, A. Galindo. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *49*, 1883-1899.
267. F. Rivenq. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1963**, -, 1606.
268. J.L. Copp, D.H. Everett. *Discuss. Faraday Soc.*, **1953**, *15*, 174-188.
269. R.R. Davidson. *J. Chem. Eng. Data*, **1968**, *13*, 348-351.
270. J.L. Copp. *Trans. Faraday Soc.*, **1955**, *51*, 1056-1961.
271. R. Kohler. *Monatsh.*, **1951**, *82*, 91.
272. R.R. Davidson, W.H. Smith Jr., D.W. Hood. *J. Chem. Eng. Data*, **1960**, *5*, 420-423.
273. V. Ragani, L. Zanderighi, R. Santi. *Atti. Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Natur.*, **1968**, *14*, 537.
274. M. Hirata, M. Suda, T. Hakuta, K. Nagahama. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1969**, *2*, 143.
275. V.M. Komarov, B.K. Krichevtsov. *Zh. Prykl. Khim. (Leningrad)*, **1970**, *43*, 112.
276. V.M. Komarov, B.K. Krichevtsov. *Zh. Prykl. Khim.*, **1966**, *39*, 2834-2835.
277. E.A. Rashkovskaya, T.V. Mozharova. *Ukr. Khim. Zh.*, **1963**, *29*, 1029.
278. K.W. Chun, J.C. Drummond, R.R. Davison. *J. Chem. Eng. Data*, **1973**, *18*, 169-173.
279. R.R. Davison, W.H. Smith. *J. Chem. Eng. Data*, **1969**, *14*, 296-298.

- 
280. K.W. Chun, T.C. Clinkscales, R.R. Davison. *J. Chem. Eng. Data*, **1971**, *16*, 443-446.
281. R. Cigna, G. Luizzo. *Ann. Chim. (Rome)*, **1967**, *57*, 38.
282. I. Kim, H.F. Svendsen, E. Børresen. *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, *53*, 2521-2531.
283. J.D. Olson. *Fluid Phase Equilib*, **2001**, *185*, 209-218.
284. R.W. Hobson, R.J. Hartman, E.W. Kanning. *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 2094-2095.
285. M.A. Fox, J.K. Whitesell. "Química Orgánica". Pearson Educación, 2ª Ed. **2000**, pp. 97-100.
286. Z. Cai, R. Xie, Z. Wu. *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, *41*, 1101-1103.
287. S. Horstmann, P. Mougín, F. Lecomte, K. Fischer, J. Gmehling. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, *47*, 1496-1501.
288. W.V. Wilding, L.C. Wilson, G.M. Wilson. *Am. Inst. Chem. Eng.*, **1991**, *1*, 6-23.
289. A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi. *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, *4*, 2312-2316.
290. H. Touhara, S. Okazaki, F. Okino, H. Tanaka. *J. Chem. Thermodyn.*, **1982**, *14*, 145-156.
291. A. Nath, E.J. Bender. *J. Chem. Eng. Data*, **1983**, *28*, 370-375.
292. S. Pereda. , *Comunicación personal*, .
293. S. Mokraoui, A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon. Mutual solubility of hydrocarbons and amines, GPA RR-195, Tulsa, OK, January, **2008**.
294. F.-Y. Jou, J.J Carroll, A.E. Mather, F.D. Otto. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, *43*, 781-784.
295. A.E. Mather, K.N. Marsh. *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, *41*, 1210.
296. J.J. Carroll, F.-Y. Jou. *AIChE J.*, **1992**, *38*, 511-520.
297. F.-Y. Jou, J.J Carroll, A.E. Mather, F.D. Otto. *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, *116*, 407-413.
298. F.-Y. Jou, H.-J. Ng, J.E. Critchfield, A.E. Mather. *Fluid Phase Equilib.*, **2002**, *194-197*, 825-830.
299. A. Zuniga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, J.M. Bernal-García, G.A. Iglesias-Silva. *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, *52*, 1988-1995.
300. M.-J. Lee, T.-K. Lin. *Thermochim. Acta*, **2002**, *386*, 111-118.
301. S. Mokraoui, C. Coquelet, A. Valtz, P.E. Hegel, D. Richon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 9257-9262.
302. P.E. Hegel, A.E. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole. *Fluid Phase Equilib.*, **2008**, *266*, 31-37.
303. N. Cotabarren, P.E. Hegel, S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole. Thermodynamic Model for Process Design, Simulation and Optimization in the Production of Biodiesel, IX Iberoamerican Conceference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Densign - EQUIFASE2012, **2012**.
304. Zh.A. Bril', A. S. Mozzuhukin, F.B. Petlyuk, and L.A. Serafimov. *Theo. Found. Chem Eng.*, **1974**, *8*, 327.
305. Zh.A. Bril' , A.S. Mozzuhukhin, F.B. Petlyuk, L.A. Serafimov. *Theo. Found. Chem. Eng.*, **1975**, *9*, 761-770.
306. A. Pucci, P. Mikitenko, L. Asselineau. *Chem. Eng. Science*, **1986**, *41*, 485-494.
307. B.P. Cairns, I.A. Furzer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, *29*, 1364-1382.
308. J.F. Boston, S. L. Sullivan. *Can. J. Chem. Eng.*, **1974**, *52*, 52-63.
309. J.F. Boston, V.B. Shah. An Algorithm for Rigorous Distillation Calculations with Two Liquid-Phases, AIChE Meeting, **1979**.
310. J.W. Kovach III, W.D. Seider. *Comput. Chem. Eng.*, **1987**, *11*, 593-605.
311. G. Buzzi Ferraris, M. Morbidelli. *AIChE J.*, **1981**, *27*, 881-888.
312. L.M. Naphtali, D.P. Sandholm. *AIChE J.*, **1971**, *17*, 148-153.
313. J.L. Niedzwiecki, R D. Springer, RG. Wolfe. *Chem. Eng. Prog.*, **1980**, *76*, 57-58.
314. J.A. Schuil, K.K. Bool. *Comp. Chem. Eng.*, **1985**, *9*, 295-300.
315. U. Block, B. Hegner. *AIChE J.*, **1976**, *22*, 582-589.
-

316. N. Baden, M.L. Michelsen. *Inst. Chem. Eng. Symp Ser.*, **1987**, *104*, A425.
317. A. Georgoulaki, W.J. Korchinsky. *ICHEME*, **1997**, *75*, 101-115.
318. C.J. Wang, D.S.H. Wong, I.-L. Chien, R.F. Shih, W.T. Liu, C.S. Tsai. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 2835-2843.
319. I.-L. Chien, C. J. Wang, D. S. H. Wong. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 468-478.
320. Å. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. A Group Contribution Method", ELSEVIER, 2<sup>a</sup> Ed. **1977**.
321. M.L. Michelsen. *Fluid Phase Equilib.*, **1982**, *9*, 1-19.
322. M.L. Michelsen. *Fluid Phase Equilib.*, **1982**, *9*, 21-40.
323. B. Freedman, E.H. Pryde and T.L. Mounts. *JAOCs*, **1984**, *61*, 1638.
324. J. Van Gerpen. *J. Fuel Process. Technol.*, **2005**, , 1097-1107.
325. G. Soto, G. Mabe, P. Hegel, S. Pereda E.A. Brignole. Catalyst-Free Production and Purification of Monoglycerides and Fatty Esters, IX Iberoamerican Conceference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design - EQUIFASE2012, **2012**.
326. M.S. Díaz. Comunicación Personal, *Comunicación personal*, **2012**.
327. P.E. Hegel, G.D.B. Mabe, S. Pereda, E.A. Brignole. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 6360-6365.
328. A. Orjuela, A. Kolah, X. Hong, C.T. Lira, D.J. Miller. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *50*, 9209-9220.
329. A. Orjuela, A. Kolah, X. Hong, C.T. Lira, D.J. Miller. *Sep. Pur. Technol.*, **2012f**, *88*, 151-162.
330. C. Delhomme, D. Weuster-Botza, F.E. Kühn.. *Green Chem.*, **2009**, *11*, 13-26.
331. J.M. Mollerup, M.L. Michelsen.. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2009**, , 163-207.
332. P. Debye, E. Hückel. *Physikalische Zeitschrift*, **1923**, *24*, 179-207.
333. J.M. Mollerup, M.L. Michelsen, "Thermodynamic Modes: Fundamental & Computational Aspects", Tie-Line Publications, 2<sup>a</sup> Ed. **2009**.
334. K.S. Pitzer, "Semi-empirical Equations for Pure and Mixed Electrolytes", McGraw-Hill International, 3<sup>a</sup> Ed. **1995**.
335. L. Blum. *Mol. Phys.*, **1975**, *30*, 1529-1535.
336. L. Blum, J.S. Høye. *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 1311-1316.