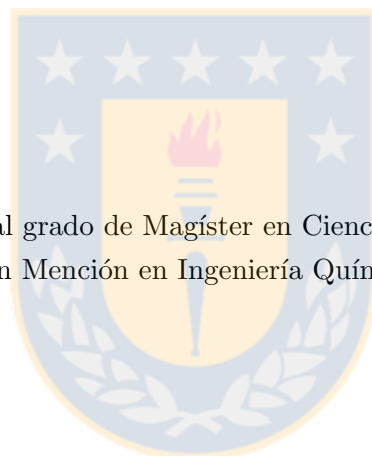




Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en
Ingeniería Química

“Comportamiento interfacial en mezclas polifásicas”



Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería
con Mención en Ingeniería Química

Ariel Gonzalo Hernández Sepúlveda

Concepción, Chile
Diciembre, 2016

Profesor Guía: Andrés Mejía Matallana
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Comisión interna: José Garrido Acuña
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Comisión externa: Claudio Faúndez Araya
Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Concepción

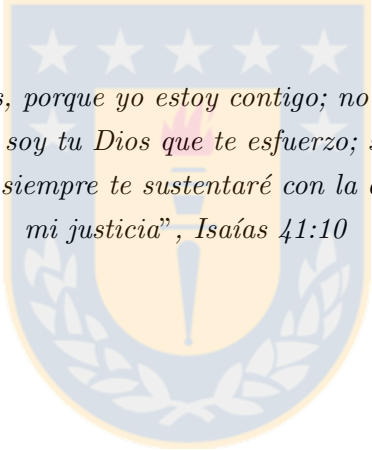
Agradecimientos y Reconocimientos

Agradezco a Dios por toda su ayuda, sin Él no hubiera sido capaz de finalizar esta etapa de estudios.

Gracias a mis padres y hermano por sus palabras de ánimo y por llevarme en sus oraciones.

Gracias al profesor Andrés por ser mi tutor. Gracias por su sabiduría teórica para llevar a cabo el presente trabajo. Gracias por sus palabras: “ Ariel, dale otra vuelta, ya saldrá”. Gracias profesor...

Gracias a la Marce por sus conversaciones en el laboratorio ya que me relajaban y me daban ánimo para seguir adelante.



“No temas, porque yo estoy contigo; no desmayes, porque yo soy tu Dios que te esfuerzo; siempre te ayudaré, siempre te sustentaré con la diestra de mi justicia”, Isaías 41:10

Reconocimiento especial para:

Proyecto FONDECYT No. 1150656 por su apoyo económico en este año.

*“La única vez que se debe
mirar hacia atrás en la vida,
es para ver lo lejos que hemos
llegado”*



Sumario

El conocimiento del equilibrio de fases en mezclas azeotrópicas es de gran importancia en la industria de los combustibles. La separación de estas mezclas en sus componentes puros se lleva a cabo mediante una destilación azeotrópica; técnica que consiste en el agregado de un componente adicional conocido como entrainer (agente de arrastre). El estudio de la mezcla multicomponente resultante una vez añadido el agente de arrastre, requiere conocer adecuadamente los equilibrios de fases líquido - vapor (VLE), líquido - líquido (LLE), y líquido - líquido - vapor (VLLE).

Cuando las fases homogéneas (condición isotrópica) están definidas correctamente, tiene sentido describir el comportamiento anisotrópico de la región interfacial. Las propiedades interfaciales como la tensión interfacial ¹ juegan un rol de gran importancia en una amplia variedad de procesos industriales, tales como destilación, extracción líquido - líquido y otros.

Debido a que la interfase está acotada por fases homogéneas en equilibrio, es necesario contar con un modelo capacitado para representar las condiciones homogéneas (límites de la interfase) e inhomogénea (interfase). Para llevar a cabo la representación del comportamiento interfacial en mezclas multicomponentes, se usó la teoría del gradiente (GT) acoplada a la ecuación de estado de Peng - Robinson (PR-EOS) y a las reglas de mezclado, de van der Waals (QMR) o a la regla modificada de Huron - Vidal (MHV). El cómputo de la tensión y de las propiedades interfaciales se desarrolló mediante la solución de una ecuación diferencial ordinaria (ODE) de segundo orden no lineal (para mezclas binarias) y de un sistema de dos ODEs de segundo orden no lineales (para mezclas ternarias). En los cálculos realizados se utilizó GT de manera predictiva y de ajuste, con el fin de reducir las desviaciones de la tensión con respecto a la información experimental.

Se analizaron las siguientes mezclas acuoso - alcohólicas: etanol + agua en VLE, mezclas alcohol (C_4 a C_8) + agua en LLE, y butanol + agua en VLLE. También se estudiaron las mezclas binarias en VLE: CO_2 con hidrocarburo (butano, decano), y la mezcla ternaria CO_2 + butano + decano. Respecto a sistemas en VLLE, adicional a la mezcla butanol + agua, se analizó la mezcla heptano + dimetilformamida, decano + dimetilformamida, y la mezcla ternaria agua + butanol + ciclohexano. Además de la mezclas anteriores, se estudiaron otros sistemas con la finalidad de ver el impacto del parámetro simétrico en la tensión interfacial, los cuales fueron: hexano + 2,5-dimetilfurano, metanol + butanol, y ciclohexano + tolueno.

El ajuste del parámetro simétrico de GT permitió disminuir la desviación en la tensión interfacial. De las mezclas en VLE, el sistema agua + etanol presenta una diferencia significativa en la desviación cuando se empleó un parámetro simétrico ajustado; se obtuvo una desviación del 1.84 % comparado con el 5.57 % calculado con un valor nulo del parámetro simétrico. Para los sistemas alcohol (C_5 a C_8) + agua se obtuvieron desviaciones estadísticas promedios del 39 %, 3.47 % y 0.81 % usando GT como enfoque predictivo, como enfoque de ajuste, y usando una correlación del parámetro simétrico, respec-

¹La palabra interfacial no existe en la Real Academia, sin embargo será empleada a lo largo de este trabajo, debido a que es usada por los grupos termodinámicos.

tivamente; el ajuste del parámetro simétrico (constante o correlación) disminuye considerablemente la desviación en la tensión. Finalmente, para la interfase V- L_α de la mezcla heptano + dimetilformamida se obtuvo una desviación en tensión del 3.62 % con un parámetro simétrico, significativamente menor al 11.86 % obtenido con GT de manera predictiva.

Como resultado del trabajo realizado, se puede concluir que:

- El cómputo de las propiedades interfaciales en las mezclas multicomponentes, puede ser obtenido mediante la solución de la ecuación de Euler - Lagrange, que para un sistema binario, se traduce en una ODE, mientras que para una mezcla ternaria, se transforma en un sistema de dos ODEs. La rapidez de convergencia del método numérico está sujeta a la técnica empleada para la solución de la(s) ecuación(es) a resolver: *técnica de Kou et al.* o *elección de la variable monótona*.
- La combinación de PR-EOS con QMR solamente fue capaz de representar el equilibrio de fases para una minoría de las mezclas estudiadas en esta tesis. El uso de una regla de mezclado avanzada como MHV, mejoró considerablemente los resultados del equilibrio de fases, en comparación a los obtenidos por QMR.
- El cómputo de la tensión interfacial es sensible al valor del parámetro simétrico. Para la mayoría de los sistemas en VLE y VLLE se observó que GT puede ser usada como un enfoque predictivo. En cambio para los sistemas en LLE, GT fue usada como un enfoque de ajuste con la finalidad de disminuir las desviaciones en la tensión interfacial.
- La determinación del comportamiento interfacial para sistemas en LLE es más eficaz mediante la aplicación de GT simplificada, debido a la sencillez de los cálculos y menor desviación de la tensión con respecto a la información experimental.
- El algoritmo de cálculo planteado para determinar el comportamiento interfacial de mezclas ternarias con parámetros simétricos no nulos (o a los más dos iguales a cero) fue aplicado satisfactoriamente para la mezcla CO_2 + butano + decano.
- En las mezclas multicomponentes analizadas, una adecuada predicción del equilibrio de fases, implica buenos resultados en la predicción de la tensión interfacial.
- El comportamiento de las propiedades en la zona interfacial, está directamente relacionado con la actividad interfacial, ya que ésta condición define la afinidad que pueda tener un componente por estar en mayor proporción (adsorción) o en menor proporción (desorción) en la región interfacial.

Tabla de Contenido

Sumario	iv
Índice de tablas	viii
Índice de figuras	ix
Nomenclatura	xv
1. Introducción	1
1.1. Importancia del comportamiento de fases e interfases en mezclas azeotrópicas	1
1.2. Estado del arte	3
1.3. Hipótesis	7
1.4. Objetivos	7
1.4.1. Objetivo general	7
1.4.2. Objetivos específicos	7
2. Equilibrio de fases	8
2.1. Reglas de mezclado	8
2.1.1. Regla de mezclado cuadrática (QMR)	9
2.1.2. Regla de mezclado de Huron - Vidal modificada (MHV)	11
2.2. Regla de las fases	15
2.3. Equilibrio líquido - vapor	16
2.4. Equilibrio líquido - líquido	19
2.5. Equilibrio líquido - líquido - vapor	21
3. Teoría del Gradiente cuadrado de van der Waals (GT)	24
3.1. Teoría sobre la tensión interfacial	24
3.2. Comportamiento interfacial	26
3.2.1. Sistemas bifásicos	26
3.2.2. Sistemas trifásicos	30
3.3. Proyecciones del comportamiento interfacial	35
3.3.1. Sistemas bifásicos	35
3.3.2. Sistemas trifásicos	39
3.4. Aplicación de GT	42
3.4.1. Fluido puro	42
3.4.2. Mezclas binarias	43
3.4.3. Mezclas ternarias	45

3.5.	Procedimiento numérico para el cálculo de propiedades interfaciales	50
3.5.1.	Mezclas binarias	52
3.5.2.	Optimización del parámetro simétrico	55
3.5.3.	Mezclas ternarias	57
4.	Sistemas polifásicos	61
4.1.	Parámetros de los componentes puros presentes en las mezclas	61
4.2.	Parámetros binarios utilizados en las mezclas y desviaciones estadísticas	64
4.3.	Sistemas en equilibrio líquido - vapor	69
4.3.1.	Etanol(1) + Agua(2)	69
4.3.2.	Hexano(1) + 2,5-DMF(2)	72
4.3.3.	Metanol(1) + Butanol(2)	74
4.3.4.	Ciclohexano(1) + Tolueno(2)	76
4.3.5.	CO ₂ (1) + Butano(2) + Decano(3)	78
4.4.	Sistemas en equilibrio líquido - líquido	84
4.4.1.	Butanol(1) + Agua(2)	84
4.4.2.	Pentanol(1)+ Agua(2)	86
4.4.3.	Hexanol(1) + Agua(2)	88
4.4.4.	Heptanol(1) + Agua(2)	89
4.4.5.	Octanol(1) + Agua(2)	91
4.5.	Sistemas en equilibrio líquido - líquido - vapor	94
4.5.1.	Butanol(1) + Agua(2)	94
4.5.2.	Heptano(1) + DMF(2)	98
4.5.3.	Decano(1) + DMF(2)	101
4.5.4.	Agua(1) + Butanol(2) + Ciclohexano(3)	104
4.6.	Transición de mojabilidad en la mezcla butanol(1) + agua(2)	108
5.	Conclusiones	117
	Bibliografía	119
A.	Procedimiento en Mathematica: Equilibrio de fases	125
A.1.	Cómputo del VLE en mezclas binarias	125
A.2.	Cómputo del VLE en mezclas ternarias	129
B.	Procedimiento en Mathematica: Comportamiento interfacial	134
B.1.	Técnica de elección de la variable monótona para $\beta_{12} = 0$	134
B.2.	Técnica de Kou et al. para $\beta_{12} = 0$	140
B.3.	Técnica de elección de la variable monótona para $0 < \beta_{12} < 1$	144
B.4.	Optimización de β_{12} en mezclas binarias	146

Índice de tablas

2.1. Grados de libertad en sistemas multicomponentes.	15
4.1. Parámetros críticos de los componentes puros presentes en las mezclas.	61
4.2. Parámetros de los componentes puros en la mezcla etanol + agua en VLE.	62
4.3. Parámetros de los componentes puros en la mezcla hexano + 2,5-DMF en VLE.	62
4.4. Parámetros de los componentes puros en la mezcla metanol + butanol en VLE.	62
4.5. Parámetros de los componentes puros en la mezcla ciclohexano + tolueno en VLE.	63
4.6. Parámetros de los componentes puros en la mezcla CO ₂ + butano + decano en VLE.	63
4.7. Parámetros de los componentes puros en las mezclas acuoso - alcohólicas en LLE.	63
4.8. Parámetros de los componentes puros en la mezcla butanol + agua en VLLE.	63
4.9. Parámetros de los componentes puros en las mezclas binarias alcano + DMF en VLLE.	64
4.10. Parámetros binarios para las mezclas en VLE.	64
4.11. Parámetros binarios según la regla de mezclado para los sistemas en LLE.	65
4.12. Parámetros binarios de tensión interfacial para los sistemas en LLE.	65
4.13. Parámetros binarios para los sistemas en VLLE.	65
4.14. Desviaciones estadísticas en propiedades de VLE y tensión interfacial para las mezclas.	66
4.15. Desviaciones estadísticas en propiedades de LLE para las mezclas.	66
4.16. Desviaciones estadísticas en la tensión interfacial para las mezclas en LLE.	66
4.17. Desviaciones estadísticas en el punto trifásico para las mezclas en VLLE.	68
4.18. Desviaciones estadísticas en la tensión interfacial para las mezclas en VLLE.	68
4.19. Propiedades termodinámicas en el punto crítico superior (UCEP).	109
A.1. Condiciones de entrada y salida para el cómputo del VLE en mezclas binarias.	125
A.2. Condiciones de entrada y salida para el cómputo del VLE en mezclas ternarias.	129
B.1. Condiciones de entrada y salida para el cómputo del comportamiento interfacial en mezclas binarias	134
B.2. Condiciones de entrada y salida para la optimización de β_{12}	146

Índice de figuras

2.1. Diagrama isotérmico e isobárico para una mezcla binaria.	16
2.2. Diagrama isotérmico e isobárico con azeótropo de desviación negativa.	17
2.3. Diagrama isotérmico e isobárico con azeótropo de desviación positiva.	17
2.4. Diagrama isotérmico e isobárico con azeótropo de desviación positiva y negativa.	17
2.5. VLE para un sistema ternario a T y P constantes.	19
2.6. Diagramas de solubilidad líquido - líquido a presión constante.	20
2.7. LLE para un sistema ternario a T y P constantes.	21
2.8. Diagramas de VLLE en sistemas binarios.	22
2.9. Diagrama isobárico y proyección del VLLE en sistemas ternarios.	23
3.1. Perfil general de la densidad interfacial para un fluido puro.	25
3.2. Representación de interfases en sistemas trifásicos.	31
3.3. Triángulo de Neumann	32
3.4. Régimen de mojabilidad parcial.	32
3.5. Régimen de mojabilidad total.	32
3.6. Transición de mojabilidad a lo largo de una línea trifásica.	33
3.7. Proyección concentración componente 1 - concentración componente 2 en sistemas bifásicos.	36
3.8. Proyección concentración de los componentes - espacio en sistemas bifásicos.	37
3.9. Proyección tensión interfacial de la mezcla - fracción molar en fase líquida para sistemas en VLE.	38
3.10. Proyección tensión interfacial de la mezcla - presión del equilibrio de fases para sistemas en VLE.	38
3.11. Proyección concentración componente 1 - concentración componente 2 en el punto heteroazeotrópico ($V-L_\alpha$).	39
3.12. Proyección concentración de los componentes - espacio en el punto heteroazeotrópico ($V-L_\alpha$).	40
3.13. Proyección tensión interfacial - fracción molar de la fase líquida para sistemas en VLLE.	40
3.14. Proyección tensión interfacial - presión del equilibrio de fases para sistemas en VLLE.	41
3.15. Proyección tensión interfacial - temperatura del punto heteroazeotrópico para sistemas en VLLE.	41
4.1. VLE isotérmico a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2) con QMR.	70
4.2. VLE isotérmico a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2) con MHV + Wilson.	70
4.3. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2).	70

4.4. Variación de la tensión interfacial con la presión a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2).	71
4.5. Variación de la tensión interfacial con la presión a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2)(Ampliación).	71
4.6. Proyección concentración - concentración a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{óptimo}$	71
4.7. Proyección concentración - espacio a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{óptimo}$	72
4.8. VLE isobárico a 0.94 bar para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2) con QMR.	73
4.9. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2).	73
4.10. Proyección concentración - concentración a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2) con $\beta_{12} = 0$	73
4.11. Proyección concentración - concentración a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2) con $\beta_{12} = \text{correlación}$	74
4.12. Proyección concentración componente 1 - espacio a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2).	74
4.13. VLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2) con QMR.	75
4.14. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2).	75
4.15. Variación de la tensión interfacial con β para la mezcla metanol(1) + butanol(2) a 298.15 K y $x_1 = 0.1090$	75
4.16. Proyección concentración - concentración a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2) con $\beta_{12} = 0$	76
4.17. Proyección concentración - espacio a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2) con $\beta_{12} = 0$	76
4.18. VLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) con QMR.	77
4.19. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2).	77
4.20. Proyección concentración - concentración a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) con $\beta_{12} = 0$	77
4.21. Proyección concentración - concentración a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) con $\beta_{12} = \text{óptimo}$	78
4.22. Proyección concentración componente 1 - espacio a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2).	78
4.23. VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) con QMR.	79
4.24. VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + decano(2) con QMR.	79
4.25. VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla butano(1) + decano(2) con QMR.	80
4.26. VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con QMR.	80
4.27. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) con QMR.	80
4.28. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + decano(2) con QMR.	81

4.29. Variación de la tensión interfacial con la presión a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con QMR.	81
4.30. Proyección concentración componente 1 - concentración componente 3 a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con $\beta_{ij} = 0$	81
4.31. Proyección concentración componente 2 - concentración componente 3 a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con $\beta_{ij} = 0$	82
4.32. Proyección concentración - espacio a 344.3 K para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con $\beta_{ij} = 0$	82
4.33. Proyección concentración del componente 1 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con varios valores de β_{ij}	82
4.34. Proyección concentración del componente 1 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con varios valores de β_{ij} (Ampliación).	83
4.35. Proyección concentración del componente 2 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con varios valores de β_{ij}	83
4.36. Proyección concentración del componente 3 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla CO ₂ (1) + butano(2) + decano(3) con varios valores de β_{ij}	83
4.37. LLE isobárico a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	84
4.38. LLE isobárico a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	84
4.39. Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	85
4.40. Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	85
4.41. Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$	85
4.42. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$	86
4.43. LLE isobárico a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	86
4.44. Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	86
4.45. Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	87
4.46. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	87
4.47. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación (Ampliación).	87
4.48. LLE isobárico a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	88
4.49. Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	88
4.50. Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	88
4.51. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	89
4.52. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación (Ampliación).	89
4.53. LLE isobárico a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	89
4.54. Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	90
4.55. Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	90

4.56. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	90
4.57. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación (Ampliación).	91
4.58. LLE isobárico a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	91
4.59. Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	91
4.60. Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	92
4.61. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación.	92
4.62. Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación (Ampliación).	92
4.63. Proyección concentración - concentración a 350 K y 1 atm para los sistemas alcanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación y MHV + NRTL.	93
4.64. Proyección composición - espacio a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) obtenido por Cárdenas et al. [16]	94
4.65. VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	95
4.66. VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	95
4.67. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	95
4.68. Variación de la tensión interfacial con la presión a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL.	96
4.69. Variación de la tensión interfacial con la presión a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con MHV + NRTL (Ampliación).	96
4.70. Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K y 3.78 kPa para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$	96
4.71. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_{α} - L_{β}) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K y 3.78 kPa con $\beta_{12} = 0$	97
4.72. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_{β}) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K y 3.78 kPa con $\beta_{12} = 0$	97
4.73. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_{α}) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K y 3.78 kPa con $\beta_{12} = 0$	97
4.74. VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2) con QMR.	98
4.75. VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2) con MHV + NRTL.	98
4.76. VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2) con MHV + NRTL (Ampliación).	99
4.77. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2) con MHV + NRTL.	99
4.78. Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K y 6.09 kPa para la mezcla heptano(1) + DMF(2) con $\beta_{12} = 0$ y $\beta_{12} =$ óptimo.	99
4.79. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_{α} - L_{β}) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = 0$	100
4.80. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_{β}) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = 0$	100

4.81. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V-L $_{\alpha}$) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = 0$	100
4.82. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V-L $_{\alpha}$) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = \text{óptimo}$	101
4.83. VLLE isotérmico a 353.15 K para la mezcla decano(1) + DMF(2) con QMR.	101
4.84. VLLE isotérmico a 353.15 K para la mezcla decano(1) + DMF(2) con MHV + NRTL.	102
4.85. Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla decano(1) + DMF(2) con MHV + NRTL.	102
4.86. Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K y kPa para la mezcla decano(1) + DMF(2) con $\beta_{12} = 0$	102
4.87. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L $_{\alpha}$ -L $_{\beta}$) para la mezcla decano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 0.63 kPa con $\beta_{12} = 0$	103
4.88. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V-L $_{\beta}$) para la mezcla decano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 0.63 kPa con $\beta_{12} = 0$	103
4.89. Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V-L $_{\alpha}$) para la mezcla decano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 0.63 kPa con $\beta_{12} = 0$	103
4.90. VLLE isobárico a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con MHV + NRTL.	104
4.91. Proyección concentración componente 2 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	105
4.92. Proyección concentración componente 3 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	105
4.93. Proyección concentración - espacio a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	105
4.94. Proyección concentración componente 2 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	106
4.95. Proyección concentración componente 3 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	106
4.96. Proyección concentración - espacio a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	106
4.97. Proyección concentración componente 2 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	107
4.98. Proyección concentración componente 3 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	107
4.99. Proyección concentración - espacio a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	107
4.100 Variación de la tensión interfacial V-L $_{\beta}$ con la composición líquida a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$	108
4.101 Diagrama de fases clase VI.	108
4.102 VLLE isotérmico a 350.02 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	109
4.103 VLE isotérmico a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	110
4.104 Transición de mojabilidad para la mezcla butanol(1) + agua(2).	110
4.105 Concavidad de la tensión interfacial con respecto a la temperatura trifásica para la mezcla butanol(1) + agua(2).	111

4.106	Variación de la tensión interfacial con la presión a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	111
4.107	Variación de la tensión interfacial con la presión a 350.02 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	112
4.108	Variación de la tensión interfacial con la presión a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR.	112
4.109	Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$	112
4.110	Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_α - L_β) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K con $\beta_{12} = 0$	113
4.111	Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_β) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K con $\beta_{12} = 0$	113
4.112	Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_α) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K con $\beta_{12} = 0$	113
4.113	Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 350.02 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$	114
4.114	Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_α - L_β) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 350.02 K con $\beta_{12} = 0$	114
4.115	Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_β) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 350.02 K con $\beta_{12} = 0$	114
4.116	Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_α) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 350.02 K con $\beta_{12} = 0$	115
4.117	Proyección concentración - concentración a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$	115
4.118	Proyección concentración - espacio a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$	115

Nomenclatura

Caracteres Alfabéticos

A	Área interfacial
A	Energía de Helmholtz
a	Densidad de energía de Helmholtz
a	Parámetro cohesivo en las EOSs cúbicas
b	Parámetro de covolumen en las EOSs cúbicas
c	Parámetro de influencia
C_0^{ij}	Función de correlación directa para una mezcla
C_0	Función de correlación directa para el componente puro
c_{ii}	Parámetro de influencia del componente puro i en mezcla
c_{ij}	Parámetro de influencia cruzado
F	Grados de libertad de la regla de Gibbs
G	Energía libre de Gibbs
g^E	Energía de exceso de Gibbs adimensional
k_B	Constante de Boltzmann
k_{ij}	Parámetro de interacción de QMR
n	Moles totales
n_c	Número de componentes
n_i	Moles del componente i
P	Presión
P_n	Componente normal del tensor de presión
P_t	Componente tangencial del tensor de presión
R	Constante universal de los gases
S	Entropía

T	Temperatura
U	Energía interna
V	Volumen

Símbolos Griegos

$\alpha(T)$	Función de cohesión térmica
α	Parámetro del modelo NRTL
α, β, γ	Fases arbitrarias
β_{ij}	Parámetro simétrico
Δz	Espesor de la interfase
Γ	Adsorción de Gibbs
γ	Coefficiente de actividad
Λ_{ij}	Parámetro del modelo de Wilson entre los componentes $i - j$
μ	Potencial químico
∇_{ρ}	Operador gradiente aplicado a coordenadas de concentración
Ω	Gran potencial termodinámico
ω	Factor acéntrico
ϕ	Coefficiente de fugacidad
π	Número de fases en equilibrio
ψ	Coefficiente de esparcimiento
ρ	Densidad
$\rho(z)$	Perfil de densidad
σ	Tensión interfacial
σ_{ij}	Tensión interfacial entre las fases $i - j$
τ_{ij}	Parámetro del modelo NRTL entre los componentes $i - j$
θ	Ángulos de contacto
ξ	Función implícita de la regla de mezcla MHV

Subíndices

c	Estado crítico
o	Estado hipotéticamente homogéneo

r Propiedad reducida

Superíndices

* Adimensional

0 Condición de equilibrio

\sim Propiedad molar

exp Experimental

l Fase líquida

ref Referencia

teo Teórico

v Fase vapor

Abreviaciones

AnP Punto aneotrópico

APACT Teoría de perturbación de cadena asociada anisotrópica

AzP Punto azeotrópico

CEP Punto crítico terminal

DMF Dimetilformamida

EOS Ecuación de estado

GT Teoría del gradiente cuadrado de van der Waals

LCEP Punto crítico terminal inferior

LLE Equilibrio líquido - líquido

LLLE Equilibrio líquido - líquido - líquido

MHV Regla de mezcla de Huron - Vidal modificada

ODE Ecuación diferencial ordinaria

PDE Ecuación diferencial parcial

PR Peng - Robinson

QMR Regla de mezcla cuadrática

SAFT Teoría estadística del fluido asociado

SP Punto estacionario

UCEP Punto crítico terminal superior



<i>vdW</i>	van der Waals
<i>VLE</i>	Equilibrio líquido - vapor
<i>VLLE</i>	Equilibrio líquido - líquido - vapor
<i>wp</i>	Punto transicional de mojabilidad
<i>WS</i>	Wong - Sandler
<i>2,5-DMF</i>	2,5-Dimetilfurano



Capítulo 1

Introducción

El siguiente capítulo describe la importancia de conocer correctamente el comportamiento de fases en mezclas azeotrópicas, con el objetivo posterior de lograr la separación en sus componentes puros. Además, debido a que las mezclas acuoso - alcohólicas forman parte de la mayoría de los sistemas heteroazeotrópicos, también se presenta la relevancia de conocer los equilibrios de fases líquido - vapor y líquido - líquido de las mismas. En la sección del estado del arte se presentan las investigaciones que se han realizado hasta la actualidad, con la metodología teórica empleada en esta tesis. Finalmente, se detallan las hipótesis y objetivos del trabajo.

1.1. Importancia del comportamiento de fases e interfases en mezclas azeotrópicas

Debido a los altos niveles de contaminación provocados por los combustibles derivados del petróleo es necesaria, con urgencia la sustitución de éstos por nuevas formas de energía. Una alternativa que ha tomado mucha fuerza en la actualidad es el uso de etanol como biocombustible, producido a través de la fermentación de los azúcares o del almidón extraído de la biomasa de ciertos cultivos y de los desechos orgánicos o forestales. Estas formas de materias primas permiten que el etanol también sea denominado como bioetanol [72].

Para que el etanol sea usado como combustible en automóviles, requiere ser mezclado con gasolina, donde una de las proporciones más frecuentes es de 85 % gasolina y 15 % etanol. Las ventajas del etanol como recurso renovable es que minimiza la dependencia de las importaciones de combustible y, si se le compara con los combustibles tradicionales, produce menos emisiones contaminantes de gases de efecto invernadero [72].

El proceso de fermentación produce un alcohol hidratado con un alto porcentaje en agua y, debido a que el agua, aunque esté en una cantidad pequeña es perjudicial para los motores de combustión interna porque provoca problemas de corrosión, es necesario emplear un proceso que permita aumentar la concentración de etanol hasta una condición lo más pura posible, dicho de otra forma, desarrollar un proceso para la obtención de etanol anhidro.

Para separar las mezclas se utilizan técnicas como la destilación convencional, en que se aprovecha la diferencia de los puntos de ebullición de los componentes puros, y será exitosa (mayor pureza del

destilado) en sistemas que presenten una diferencia significativa en sus puntos de ebullición. Una limitante de esta técnica son los sistemas azeotrópicos. El estado azeotrópico corresponde al caso en que las composiciones de las fases son idénticas a una condición dada de temperatura de ebullición o presión de saturación, en otras palabras, una mezcla líquida de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición, y que al pasar al estado vapor se comporta como un líquido puro, es decir, como un componente puro. Por ejemplo, la mezcla etanol + agua presenta un punto azeotrópico a una composición del 90 % de etanol, esto implicaría que con una técnica de destilación convencional sólo se podría obtener etanol con una pureza del 90 %, debido a esto se requiere una destilación particular para sistemas azeotrópicos ¹.

La técnica de destilación utilizada para separar azeótropos se conoce como destilación azeotrópica. Para remover la composición del azeótropo o aumentar la composición del mismo, se puede analizar la sensibilidad del azeótropo ante cambios en la presión [21]. Si la presión no afecta la composición del azeótropo se debe recurrir al uso de un componente adicional, denominado en inglés como entrainer, que significa agente de arrastre [7, 21]. La consecuencia del uso de este aditivo es que por ejemplo para una mezcla binaria, no bastará solamente con estudiar el equilibrio de fases del sistema binario, será necesario analizar el comportamiento de fases del sistema ternario resultante y de las respectivas mezclas binarias. Con la adición de este nuevo componente a la mezcla se busca que se forme como mínimo un azeótropo binario o ternario que facilite la separación de la mezcla.

Según la forma en que el entrainer realiza la separación de la mezcla en sus componentes puros, se tienen dos tipos de destilación azeotrópica, homogénea y heterogénea, en el primer caso, el entrainer no provoca una separación de las fases líquidas en la mezcla ternaria, en tanto que el segundo tipo se caracteriza porque el agente de arrastre induce una separación de las fases líquidas en la mezcla ternaria, lo cual conlleva a la formación de un equilibrio trifásico líquido - líquido - vapor (VLLE) o heteroazeótropo.

En resumen, la adición del entrainer a la mezcla ternaria, puede producir equilibrio trifásico (VLLE) con algún otro componente, en otras palabras, se pueden tener mezclas binarias con equilibrio heteroazeotrópico, o se puede formar una mezcla ternaria que presente VLLE. Por esta razón, el estudio del equilibrio trifásico en mezclas binarias y ternarias toma una gran importancia en los procesos de separación de mezclas azeotrópicas. Es relevante mencionar que las mezclas compuestas por agua, alcohol e hidrocarburo son casos típicos de heteroazeótropo [78], donde el entrainer es el hidrocarburo. La relevancia de estudiar estas mezclas ternarias, radica en que las mezclas acuoso - alcohólicas además juegan un rol importante en sistemas biológicos y farmacéuticos, donde efectos como la polaridad del agua y alcohol, la auto - asociación de agua y alcohol, así como la asociación transversal entre el agua y el alcohol son visibles en tales mezclas complejas [22].

El equilibrio de fases líquido - líquido (LLE) también toma relevancia en las mezclas compuestas por agua y alcohol, debido a que el conocimiento de su equilibrio de fases gobierna la eficiencia y eficacia de varios procesos en la industria química, por ejemplo en operaciones unitarias de transferencia de masa interfacial como extracción líquida, destilación extractiva y reacciones químicas interfaciales [4].

El estudio de los equilibrios de fases que forman el sistema es de gran importancia para el conocimiento de las propiedades interfaciales (tensión interfacial, perfiles interfaciales, espesor interfacial y la adsorción de Gibbs relativa de uno de los componentes), ya que la interfase corresponde a la zona que está siendo limitada por contornos homogéneos resultantes del equilibrio de fases. Los fenómenos

¹Durante muchos años, el proceso tradicional para la obtención de etanol puro a partir de la mezcla etanol + agua, ha sido una destilación azeotrópica utilizando el benceno como agente de arrastre [80].

interfaciales en sistemas líquido - líquido y líquido - vapor están presentes en procesos de separación tradicional como destilación o extracción. El comportamiento interfacial juega un rol clave en la industria de los adhesivos, pinturas, detergentes, surfactantes y en procesos desde un punto de vista biológico como por ejemplo, en películas delgadas, micelas, las microemulsiones, los lípidos, los cristales líquidos y los geles [18].

De los párrafos anteriores se puede destacar que el conocimiento del comportamiento interfacial para los sistemas en VLE, LLE y VLLE son de considerable interés en muchas aplicaciones técnicas. En estos casos, la concentración interfacial y su actividad interfacial, es decir, adsorción o enriquecimiento de uno de los componentes en la interfase, tiene un impacto importante en la transferencia de masa de especies a través de la región interfacial. Lamentablemente, los perfiles de concentración no pueden ser obtenidos experimentalmente, por esta razón, sería deseable disponer de un modelo teórico para llevar a cabo el cálculo de las propiedades interfaciales.

El objetivo de esta tesis es describir tanto el equilibrio de fases como propiedades interfaciales de mezclas azeotrópicas que presentan distintos tipos de equilibrios de fases. Se utilizará el modelo cúbico de ecuación de estado de Peng - Robinson (PR-EOS) [56] en conjunto a una regla de mezclado, con el fin de representar el equilibrio de fases de las mezclas multicomponentes. Se emplearán dos reglas de mezcla, de van der Waals (QMR) [37], y la regla modificada de Huron - Vidal (MHV) [48], la primera de fácil uso y capacitada para describir el equilibrio de fases en sistemas compuestos por componentes similares, donde las interacciones sean débiles, y la segunda, de una metodología de cálculo más compleja y capacitada para representar correctamente los sistemas azeotrópicos. Calculado el equilibrio de fases y definido los contornos de las interfases, se aplicará la teoría del gradiente cuadrado de van der Waals (GT) con el fin de obtener las propiedades interfaciales de las mezclas en estudio.

1.2. Estado del arte

Debido a la importancia industrial que presenta la tensión interfacial, sería valioso desde un punto de vista práctico conocer una aproximación o un modelo teórico que sea capaz de correlacionar o predecir la tensión interfacial en función de propiedades como la temperatura, presión y concentración. Uno de los enfoques teóricos que ha tenido mayor éxito corresponde a la teoría del gradiente, que originalmente fue desarrollada por van der Waals, y posteriormente reformulada por Cahn y Hilliard [8]. La teoría del gradiente permite describir la evolución continua de la densidad de energía de Helmholtz a lo largo de la interfase, y a partir de la aplicación de esta teoría se puede determinar la tensión interfacial y realizar el cómputo de los perfiles de concentración en la región interfacial. Una de las grandes ventajas que presenta GT es que se pueden usar ecuaciones de estado sencillas, con las cuales se puede determinar tanto el equilibrio de fases como el comportamiento de la tensión interfacial.

Con el paso de los años se han realizado una gran cantidad de investigaciones con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos por la teoría del gradiente, para ello varios autores han hecho uso de dos metodologías, usando diferentes ecuaciones de estado para representar lo mejor posible el equilibrio de fases, o combinando ecuaciones de estado sencillas con reglas de mezclado más sofisticadas, por ejemplo reglas de mezcla que incluyan modelos de energía libre de exceso de Gibbs.

La discusión que se presentará a continuación tiene como objetivo presentar los trabajos que se han realizado para describir el comportamiento interfacial en mezclas bifásicas y trifásicas, empleando PR-EOS y las reglas de mezclado QMR o MHV.

El primer trabajo que combinó GT con una ecuación de estado cúbica (PR-EOS) fue el realizado

por Carey et al. [10]. En esta publicación se presenta la aplicación de la combinación GT + PR-EOS en fluidos puros (alcanos y alcoholes). En el año 1979, Carey [9] analizó el comportamiento interfacial en sistemas multicomponentes polifásicos en VLE, LLE y LLE, mediante la combinación de PR-EOS con QMR. En este trabajo, Carey estudió las propiedades interfaciales en dos sistemas ternarios que son, hexano + octano + hexadecano, y heptano + agua + alcohol. Luego, en 1980 Carey et al. [11] describen el comportamiento interfacial para mezclas binarias compuestas por alcohol e hidrocarburo. En las tres investigaciones descritas anteriormente, para mezclas binarias y ternarias se usó GT como enfoque predictivo, es decir, un valor nulo para el parámetro simétrico (β_{ij}), adicionalmente, sólo para mezclas binarias se ajustó el parámetro simétrico con el fin de disminuir la desviación en la tensión interfacial y estudiar el impacto de este parámetro en los perfiles de concentración.

En 1991 Sahimi y Taylor [62] aplicaron GT + PR-EOS + QMR para mezclas binarias en VLE compuestas por CO₂ e hidrocarburos y, obtuvieron resultados satisfactorios tanto en el equilibrio de fases como en el cómputo de la tensión interfacial. Los autores utilizaron GT de manera predictiva.

En el año 1993, Cornelisse et al. [13, 14], usaron GT + PR-EOS + QMR y realizaron cálculos de tensión interfacial en fluidos puros, mezclas binarias y una mezcla ternaria (CO₂ + butano + decano). Posteriormente en el año 1997, Cornelisse aplicó GT + PR-EOS + QMR para determinar el comportamiento interfacial en mezclas polifásicas. Estudió las interfases de sistemas en VLE (alcohol + hidrocarburo, agua + metanol, y agua + etanol) y de sistemas en VLLE (agua + butanol, agua + hexano, benceno + agua, y hexano + etanol + agua). En los trabajos de 1993 y 1997, los autores ajustaron el parámetro simétrico de las mezclas binarias. Para la mezcla ternaria CO₂ + butano + decano se usaron valores nulos para los parámetros simétricos de las respectivas mezclas binarias, y en la mezcla hexano + etanol + agua se usaron los valores de β_{ij} ajustados en las mezclas binarias.

Miqueu et al. [51] publicaron en el año 2004 los resultados obtenidos de la aplicación de GT + PR-EOS + QMR para mezclas binarias y ternarias en VLE. Analizaron las mezclas binarias, CO₂ + hidrocarburo, N₂ + hidrocarburo, y CH₄ + hidrocarburo, y las ternarias, CO₂ + butano + decano, y N₂ + butano + tetradecano. Obtuvieron resultados favorables en los cálculos del equilibrio de fases, y para la representación del comportamiento interfacial, en mezclas binarias, ajustaron el parámetro simétrico y también usaron un valor nulo. En cambio, en las mezclas ternarias usaron $\beta_{ij} = 0$ para las respectivas mezclas binarias. Observaron que la metodología teórica empleada es capaz de predecir la tensión interfacial para la mayoría de las mezclas analizadas.

Respecto al uso de una regla de mezclado cuadrática combinada con GT y PR-EOS, los trabajos realizados por Carey et al. [9, 10, 11], Cornelisse et al. [12, 13, 14], Sahimi y Taylor [62], y Miqueu et al. [49, 51] han demostrado que GT en combinación con PR-EOS y QMR entregan excelentes resultados en los cálculos de la tensión interfacial para mezclas de dióxido de carbono con hidrocarburos. Sin embargo, algunas veces la combinación de ecuaciones de estado cúbicas, por ejemplo PR-EOS con QMR, entrega resultados sin sentido físico para mezclas polares [12], esto se debe a que QMR no está capacitada para predecir de manera adecuada el VLE en sistemas polares. Para un mayor detalle sobre las deficiencias de QMR se puede revisar la publicación de Anderko [2].

Las limitaciones que presenta GT para predecir la tensión interfacial en mezclas polares se pueden superar usando diferentes caminos. Uno de ellos podría ser el uso de ecuaciones de estado más sofisticadas (por ejemplo SAFT, APACT) capacitadas para mezclas complejas. Otra alternativa sería usar ecuaciones de estado cúbicas combinadas con reglas de mezclado mejoradas, por ejemplo, la regla de mezcla MHV propuesta por Michelsen [48] y la regla de mezclado de WS propuesta por Wong y Sandler [77]. La predicción del equilibrio de fases con las reglas recién mencionadas, mejora considera-

blemente si se le compara con QMR, esto se explica porque las reglas MHV y WS incorporan modelos de energía de exceso de Gibbs.

En el año 2004, Mejía [42] estudió el comportamiento interfacial para fluidos puros y mezclas binarias en VLE. Analizó mezclas compuestas por hidrocarburos, alcohol + hidrocarburo, y mezclas acuoso - alcohólicas donde el alcohol fue metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol. Para la descripción del comportamiento interfacial utilizó GT + PR-EOS + QMR, dado que no representaba de manera correcta los sistemas hexano + etanol, y agua con 1-propanol y 2-propanol, empleó la combinación de GT + PR-EOS + MHV, donde los modelos de actividad utilizados fueron Wilson y NRTL. En todas las mezclas estudiadas, el autor utilizó GT como un enfoque predictivo y de ajuste, con el fin de analizar de que si un ajuste en β_{ij} mejoraba los resultados de la tensión con respecto a la información experimental. Parte de los resultados obtenidos por Mejía también pueden ser revisados en [45].

En el año 2005, Mejía et al. [46] aplicaron GT + PR-EOS + QMR para predecir el comportamiento interfacial de la mezcla ternaria CO₂ + butano + decano y obtuvieron resultados coherentes con respecto a la información experimental y a los publicados por otros autores. En la publicación, también se analizan las mezclas acuoso - alcohólicas investigadas en [42], y con el fin de representar los sistemas agua + 1-propanol, y agua + 2-propanol usaron la combinación GT + PR-EOS + WS, donde emplearon los modelos de actividad de Wilson y NRTL.

De las publicaciones presentadas en los párrafos anteriores, se puede observar que la combinación de la teoría del gradiente con PR-EOS y QMR o con MHV ha sido aplicada para mezclas multicomponentes polifásicas. De las investigaciones descritas, sólo Cornelisse [12] describe el comportamiento interfacial de una mezcla ternaria (agua + hexano + etanol) en VLLE, empleando valores no nulos para los parámetros simétricos. La desventaja del trabajo de Cornelisse [12] es que no presenta un algoritmo de cálculo para la resolución numérica de las ecuaciones de GT en una mezcla ternaria cuando los parámetros simétricos son distintos de cero. Por otro lado, los autores Carey [9], Mejía et al. [46] y Miqueu et al. [49, 51] también investigan mezclas ternarias, pero en sus publicaciones no se describe una metodología numérica de cálculo para el caso de $\beta_{ij} \neq 0$, debido a que los autores usan valores nulos de los parámetros simétricos para la descripción interfacial de las mezclas ternarias. Además, de los trabajos anteriores se observa una escasez en la investigación de propiedades interfaciales para sistemas multicomponentes en LLE y VLLE. Es relevante mencionar que el estudio interfacial en sistemas ternarios trifásicos son escasos, incluso con otros modelos de ecuaciones de estado. Desde un punto de vista de la experimentación, existe una escasa información experimental de tensión interfacial para mezclas ternarias en VLLE ².

Continuando con la discusión del párrafo anterior, en los trabajos publicados se observa la aplicación de la teoría del gradiente como un enfoque de ajuste, sin embargo no se presenta un algoritmo de cálculo para llevar a cabo la optimización del parámetro simétrico en mezclas binarias.

En esta tesis se emplea la combinación GT + PR-EOS + QMR y la combinación con la regla de mezclado MHV para desarrollar el comportamiento interfacial para mezclas binarias en VLE, LLE y VLLE, además para una mezcla ternaria en VLE y otra en VLLE. El objetivo de este trabajo es estudiar la capacidad de predicción de GT en estos sistemas, o establecer parámetros simétricos óptimos con la finalidad de obtener resultados más favorables, respecto a la segunda observación, se presenta un fichero de cómputo donde se observa el algoritmo de cálculo para llevar a cabo la optimización del parámetro simétrico. También se propone una metodología numérica de cálculo en

²En la publicación de Murphy et al. [52] se pueden revisar los resultados experimentales de VLLE para 12 mezclas ternarias.

mezclas ternarias, para la resolución de las ecuaciones de GT cuando los parámetros simétricos son no nulos, además se presentan los resultados del algoritmo para la mezcla ternaria CO_2 + butano + decano; se usó la mezcla anterior debido a la sencillez, y porque el fin era analizar la factibilidad numérica del algoritmo planteado.



1.3. Hipótesis

- Es posible obtener una predicción consistente y simultánea del equilibrio de fases y comportamiento interfacial a través de la combinación de la teoría del gradiente de van der Waals y una ecuación de estado cúbica, extendida a mezclas mediante las reglas de mezclado QMR o MHV.
- Mediante la modificación de la regla de combinación del parámetro de influencia será posible mejorar el ajuste de la tensión interfacial experimental.
- Validar la predicción o ajuste de la teoría del gradiente cuadrado para sistemas en equilibrio líquido - líquido.
- El uso del programa Mathematica permitirá codificar de forma eficiente la teoría del gradiente.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Descripción consistente del comportamiento interfacial en mezclas multicomponentes polifásicas.

1.4.2. Objetivos específicos

- Determinar las propiedades interfaciales en mezclas multicomponentes (binarias y ternarias), mediante la solución de la ecuación de Euler - Lagrange.
- Analizar la sensibilidad del parámetro simétrico en el cómputo de la tensión interfacial para mezclas binarias.
- Analizar la factibilidad del algoritmo de cálculo planteado en esta tesis, para la aplicación de GT en mezclas ternarias con parámetros simétricos no nulos.
- Estudiar la capacidad de la teoría del gradiente en combinación con la ecuación de estado de Peng - Robinson y la regla de mezclado cuadrática o la regla de mezcla modificada de Huron - Vidal, para la caracterización del comportamiento interfacial en mezclas multicomponentes.

Capítulo 2

Equilibrio de fases

En el siguiente capítulo se describe la herramienta necesaria para llevar a cabo los cálculos del equilibrio de fases y posteriormente el cómputo de la tensión interfacial, es decir, se analizará la ecuación de estado junto a las reglas de mezclado empleadas en esta tesis. Finalmente, se presenta una descripción teórica de los distintos tipos de equilibrios que pueden ser apreciados en sistemas multicomponentes

2.1. Reglas de mezclado

Las ecuaciones de estado (EOS) corresponden a una herramienta de gran importancia en la industria química, debido a que a partir de un modelo matemático es posible realizar una descripción del equilibrio de fases tanto para un componente puro como para mezclas. Además, mediante el uso de las EOS es posible la obtención de una amplia variedad de propiedades termodinámicas.

Las EOS se pueden clasificar en cúbicas y no cúbicas. Las cúbicas tienen la ventaja de ser modelos matemáticos simples, esto facilitaría los cálculos de las propiedades de fluidos puros o mezclas. Por otro lado, los modelos no cúbicos presentan una mayor cantidad de parámetros, razón que los hace más complejos pero a la vez más precisos respecto a la predicción de propiedades.

Posterior al trabajo de van der Waals (1873), diferentes autores se han dedicado a realizar modificaciones a la ecuación de estado cúbica propuesta por van der Waals, con el fin de mejorar las predicciones en volumen, propiedades termofísicas y equilibrio de fases ¹.

La EOS utilizada en esta tesis corresponde a la ecuación de estado cúbica formulada en 1976 por Peng y Robinson [56], que en términos de la densidad se expresa como:

$$P = \frac{RT\rho}{1 - b\rho} - \frac{a\rho^2}{(1 + d_1b\rho)(1 + d_2b\rho)} \quad , \quad d_1 = 1 + \sqrt{2} \quad , \quad d_2 = 1 - \sqrt{2} \quad (2.1)$$

donde a y b son los parámetros cohesivo y covolumen, respectivamente, que para el compuesto puro están dados por:

$$a = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad , \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.2)$$

¹Una descripción detallada sobre las ecuaciones de estado, su extensión a mezclas y aplicación puede ser revisada en la publicación de Valderrama [70].

donde R es la constante universal de los gases, T_c y P_c son las propiedades críticas de temperatura y presión, respectivamente, y α es la función de cohesión térmica y se define como:

$$\alpha = 1 + m(1 - \sqrt{T/T_c})^2, \quad m = 0.37464 - 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (2.3)$$

donde m es una funcionalidad de ω , que denota el factor acéntrico.

Esta ecuación de estado (PR-EOS) se caracteriza por ser un modelo matemático sencillo, capaz de predecir el equilibrio líquido - vapor de fluidos puros y mezclas tanto a baja como alta presión. Sin embargo, presenta la falencia en la predicción de la densidad líquida.

Un aspecto relevante de las EOS cúbicas en general, es que pueden ser fácilmente extendidas a mezclas. En las subsecciones 2.1.1 y 2.1.2 se presentan las reglas de mezclado que se utilizaron en este trabajo.

2.1.1. Regla de mezclado cuadrática (QMR)

Un camino que ha sido ampliamente desarrollado con el propósito de extender las EOS a mezclas, es el uso de la regla de mezclado de van der Waals, también conocida como regla de mezclado cuadrática (QMR). Esta regla propone que los parámetros cohesivo y covolumen de la mezcla presentan una dependencia cuadrática de la composición dando origen a las siguientes relaciones matemáticas [37]:

$$a = \sum_{i,j=1}^{n_c} a_{ij} x_i x_j \quad (2.4)$$

$$b = \sum_{i,j=1}^{n_c} b_{ij} x_i x_j \quad (2.5)$$

donde a_{ii} , b_{ii} son los parámetros cohesivo y covolumen de los componentes puros, respectivamente, a_{ij} , b_{ij} son los parámetros cruzados de tipo cohesivo y covolumen, respectivamente, x_i , x_j son las composiciones en una determinada fase de los componentes i y j , respectivamente, y n_c es el número de componentes de la mezcla.

Los parámetros a_{ii} y b_{ii} se pueden determinar a partir de las relaciones (2.2) y (2.3). Por otro lado, los parámetros cruzados están dados por:

$$a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}), \quad b_{ij} = b_{ji} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad (2.6)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción entre moléculas diferentes, es decir, si $i = j$ entonces $k_{ij} = 0$. Este parámetro puede ser obtenido a partir de correlaciones o por ajuste de información de equilibrio de fases. En este trabajo, el parámetro de interacción fue obtenido por ajuste de información experimental de equilibrio de fases.

Expresando la composición en términos de la densidad, es decir, $x_i = \rho_i/\rho$, y usando las relaciones (2.4), (2.5) y (2.6), los parámetros cohesivo y covolumen para una mezcla binaria y ternaria están dados por:

Mezcla binaria:

$$a\rho^2 = a_{11}\rho_1^2 + 2\sqrt{a_{11}a_{22}}(1 - k_{12})\rho_1\rho_2 + a_{22}\rho_2^2, \quad b\rho = b_{11}\rho_1 + b_{22}\rho_2 \quad (2.7)$$

Mezcla ternaria:

$$a\rho^2 = a_{11}\rho_1^2 + 2\sqrt{a_{11}a_{22}}(1 - k_{12})\rho_1\rho_2 + 2\sqrt{a_{11}a_{33}}(1 - k_{13})\rho_1\rho_3 + 2\sqrt{a_{22}a_{33}}(1 - k_{23})\rho_2\rho_3 + a_{22}\rho_2^2 + a_{33}\rho_3^2, \quad b\rho = b_{11}\rho_1 + b_{22}\rho_2 + b_{33}\rho_3 \quad (2.8)$$

La combinación de alguna EOS cúbica con QMR, solo entregará resultados favorables en cierto tipos de sistemas. En las siguientes líneas se resumen los aspectos positivos, negativos y limitaciones que presenta esta metodología para la descripción del equilibrio de fases en mezclas [2, 34]:

Aspectos positivos:

- Metodología de cálculo sencilla y rapidez de convergencia.
- Existe una gran variedad de base de datos y correlaciones para determinar el parámetro de interacción binaria.
- La combinación funciona bien para sistemas simples y para algunas mezclas polares. En otras palabras, se obtienen buenos resultados en sistemas que presenten interacciones débiles (mezclas de hidrocarburos).

Aspectos negativos:

- Sensibilidad al parámetro de interacción, especialmente en mezclas de hidrocarburos.
- En mezclas de gases con fluidos polares, el parámetro de interacción no es un valor constante, siendo usualmente correlacionado con la temperatura.

Deficiencias y limitaciones:

- En la mayoría de los casos, el uso de un valor nulo en el parámetro de interacción no entrega predicciones coherentes con la información experimental, entonces es necesario el ajuste de este parámetro con información experimental de equilibrio de fases, transformando el enfoque predictivo en un enfoque de ajuste.
- La predicción del VLE mediante esta combinación, a veces entrega la formación de una fase falsa, como es el caso de la mezcla hexano + etanol.
- No se obtienen resultados favorables en mezclas polares o mezclas de componentes polares y no polares, como por ejemplo: acetona + agua, butanol + agua, amina + alcohol o acetona + hidrocarburo.
- El equilibrio líquido - líquido (LLE) en sistemas de agua con alcanos no es correlacionado satisfactoriamente. En la mayoría de los casos, la combinación no logra representar ambas solubilidades.

2.1.2. Regla de mezclado de Huron - Vidal modificada (MHV)

De las observaciones anteriores se deduce que QMR no está capacitada para representar de manera correcta el equilibrio de fases de todos los sistemas, solo abarca una minoría de ellos. Por esta razón, se requiere de una regla de mezclado con características adicionales.

De la teoría se conoce que la aplicación de modelos de energía de exceso de Gibbs, permite obtener correctamente el equilibrio líquido - vapor a presiones moderadas mediante el enfoque $\gamma - \phi$. Los resultados son satisfactorios debido a que el modelo de exceso entrega una buena descripción de la fase líquida, a diferencia de una EOS cúbica que la sub - predice. Con el fin de considerar las fortalezas del modelo de coeficientes de actividad, los autores se han dedicado a reemplazar el modelo de exceso de Gibbs de una EOS cúbica por un modelo de coeficientes de actividad, que escrito simbólicamente se expresa:

$$g_{\text{EOS}}^E = g_{\text{actividad}}^E, \quad g^E = \tilde{G}^E / (RT)$$

donde \tilde{G}^E es la energía de exceso de Gibbs, y g^E corresponde a la energía de exceso de Gibbs adimensional.

Para comparar los modelos anteriores se requiere definir una referencia, que puede ser presión infinita o presión cero. La referencia usada como presión cero corresponde a la regla propuesta por Michelsen en 1990 [48], que es una modificación a la regla de mezclado de Huron y Vidal (1979) y se simboliza como MHV. Esta regla de mezcla define el covolumen de mezclado igual que QMR, y el parámetro cohesivo de mezclado, a diferencia de QMR, lo define como una función implícita del parámetro adimensional ξ_m .

Los pasos necesarios para describir la funcionalidad cohesiva de la mezcla son los siguientes:

1. Cálculo de parámetros cohesivo (a_i) y covolumen (b_i) de los puros, por medio de las expresiones (2.2) y (2.3). Además, se debe calcular el parámetro ξ_i a partir de la siguiente relación:

$$\xi_i = \frac{a_i}{b_i RT} \geq \xi_{\min}. \quad \text{Para PR-EOS: } \xi_{\min} = 4 + 4\sqrt{2} \quad (2.9)$$

2. Cálculo del volumen líquido de los puros:

$$u_i = \frac{\xi_i - d_1 - d_2 - \sqrt{(\xi_i - d_1 - d_2)^2 - 4(d_1 d_2 + \xi_i)}}{2} \quad (2.10)$$

3. Cálculo de la fugacidad adimensional de líquido a presión cero:

$$s_i = -1 - \ln(u_i - 1) - \frac{\xi_i}{d_1 - d_2} \ln \left(\frac{u_i + d_1}{u_i + d_2} \right) \quad (2.11)$$

4. Cálculo del covolumen de mezclado:

$$b_m = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i b_i \quad (2.12)$$

5. Determinar la fugacidad adimensional de líquido en la mezcla a presión cero:

$$s_m = g^E + \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i \left[s_i - \ln \left(\frac{b_i}{b_m} \right) \right] \quad (2.13)$$

6. Determinar el volumen líquido de mezclado:

$$u_m = \frac{\xi_m - d_1 - d_2 - \sqrt{(\xi_m - d_1 - d_2)^2 - 4(d_1 d_2 + \xi_m)}}{2} \quad (2.14)$$

7. Solución de la ecuación no lineal:

$$-1 - \ln(u_m - 1) - \frac{\xi_m}{d_1 - d_2} \ln \left(\frac{u_m + d_1}{u_m + d_2} \right) - s_m = 0 \quad (2.15)$$

La ecuación anterior puede ser resuelta usando el algoritmo de Newton.

8. Cálculo de la función cohesiva de mezclado:

$$a_m = \xi_m b_m RT \quad (2.16)$$

A continuación se presentan algunas relaciones adicionales de la dependencia de ξ_m con la densidad de los componentes:

- Cálculo de la fugacidad adimensional de líquido molar parcial:

$$\bar{s}_i = \ln \gamma_i + s_i - \ln \left(\frac{b_i}{b_m} \right) + \frac{\bar{b}_i}{b_m} - 1$$

- Dependencia del volumen líquido de mezclado con ξ_m :

$$\frac{du_m}{d\xi_m} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{2} [(\xi_m - d_1 - d_2)^2 - 4(d_1 d_2 + \xi_m)]^{-1/2} [-2(\xi_m - d_1 - d_2) - 4] \right\}$$

- Dependencia de ξ_m con la densidad del componente i :

$$n \frac{\partial \xi_m}{\partial n_i} = (\bar{s}_i - s_m) \left[-\frac{1}{d_1 - d_2} \ln \left(\frac{u_m + d_1}{u_m + d_2} \right) - \frac{1}{u_m - 1} \frac{du_m}{d\xi_m} + \frac{\xi_m}{(u_m + d_1)(u_m + d_2)} \frac{du_m}{d\xi_m} \right]^{-1}$$

Como $\rho_i = \frac{n_i}{n} \rho$, y usando la relación anterior: $\frac{\partial \xi_m}{\partial \rho_i} = \frac{n}{\rho} \frac{\partial \xi_m}{\partial n_i}$

De la expresión (2.13) se observa que la regla de mezclado MHV requiere un modelo para el exceso de la energía de Gibbs. En la literatura se encuentra una amplia variedad de modelos de g^E ; los sencillos que presentan una base teórica simple (Porter, Margules, van Laar), y los que presentan un fundamento teórico más desarrollado (Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc). En esta tesis se usaron los modelos de Wilson y NRTL:

Modelo de Wilson [74]:

Wilson postuló que el exceso de la energía de Gibbs depende de las concentraciones locales, que se pueden denotar como z_i^* , de modo que:

$$\tilde{G}^E = \Delta\tilde{G} - \Delta\tilde{G}^{si} = RT \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln \left(\frac{z_i^*}{x_i} \right) \quad (2.17)$$

Por efecto de las interacciones, moléculas distintas no pueden estar juntas con la misma facilidad que las moléculas de un mismo tipo. Luego, es esperable que se observe una concentración local microscópica distinta a la concentración macroscópica que constituye la mezcla.

Sea p_{ii} la probabilidad de encontrar un par molecular tipo $i - i$, y p_{ji} la probabilidad de encontrar un par molecular tipo $j - i$, entonces:

$$p_{ii} = x_i \exp \left(-\frac{a_{ii}}{RT} \right) \quad , \quad p_{ji} = x_j \exp \left(-\frac{a_{ji}}{RT} \right) \quad \text{con } a_{ji} = a_{ij}$$

donde x es la concentración global, el término exponencial se conoce como función de distribución de Boltzmann, y a_{ij} es el parámetro característico de la energía de interacción del par $i - j$; cuando $a_{ij} > 0$ las fuerzas son de repulsión, y si $a_{ij} < 0$ las fuerzas son atractivas.

Además de las fuerzas intermoleculares, las soluciones también están afectadas por problema de tamaño molecular. Wilson sugirió calcular la fracción volumétrica, representativa del tamaño molecular, mediante la siguiente expresión:

$$z_i^* = \frac{p_{ii}v_i}{\sum_{j=1}^{n_c} p_{ji}v_j} = \frac{v_i x_i \exp \left(-\frac{a_{ii}}{RT} \right)}{\sum_{j=1}^{n_c} v_j x_j \exp \left(-\frac{a_{ji}}{RT} \right)} = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{a_{ji} - a_{ii}}{RT} \right)} = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \Lambda_{ij}} \quad (2.18)$$

Finalmente, reemplazando la expresión (2.18) en (2.17):

$$g^E = - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{n_c} x_j \Lambda_{ij} \right) \quad \text{con } \Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji} \quad (2.19)$$

El parámetro Λ_{ij} de la relación anterior presenta las siguientes características:

- Relacionado con el par de moléculas que interactúan.
- Contiene información de tamaño y fuerzas.
- Dependiente de la temperatura.
- Para el caso del componente puro, $\Lambda_{ii} = 1$. Esto ocurre si moléculas distintas tienen igual volumen y no hay diferencia entre las energías características de interacción.

Por otro lado, los coeficientes de actividad se pueden determinar a partir del exceso de la energía de Gibbs adimensional molar parcial [65], que matemáticamente se escribe como:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right) \Bigg|_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (2.20)$$

Modelo de Non Random Two Liquids (NRTL) [60]:

El modelo de NRTL presenta los siguientes aspectos relevantes:

- Cuestiona la equiprobabilidad de encontrar moléculas distintas.

- Entre un par aislado de moléculas de distinto tipo operan fuerzas centrales, que actúan sobre los centros de masa moleculares. Desde un punto de vista clásico, este tipo de fuerzas verifica el tercer principio de Newton.
- En una solución líquida, podemos concebir un grupo de moléculas mayor que el par. Los campos de energía potencial que operan entre un par aislado de moléculas i, j se ven perturbados por la presencia de otras moléculas tipo i y otras moléculas tipo j , situación que dependerá del arreglo de moléculas formado en la solución

El enfoque molecular aproximado para el desarrollo del modelo permite obtener:

$$g^E = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{\sum_{j=1}^{n_c} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^{n_c} G_{li} x_l} \quad (2.21)$$

donde los parámetros binarios de la expresión anterior están dados por:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{A_{ji}}{RT}, \quad g_{ji} = g_{ij}, \quad G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij} = \alpha \neq 0$$

En el caso de la interacción de moléculas del mismo tipo: $A_{ii} = A_{jj} = 0$

Al igual que en el modelo de Wilson, los coeficientes de actividad del modelo de NRTL pueden ser determinados mediante la relación (2.20).

Resumiendo, los parámetros Λ_{ij} , τ_{ij} y α , pertenecientes a los modelos de Wilson y NRTL son obtenidos a partir de la literatura o por ajuste de información experimental de equilibrio de fases. Respecto al parámetro α , de la literatura se observa que varía en el rango de 0 a 0.4; hay autores que también lo ajustan para entregarle una mayor flexibilidad al modelo, en cambio otros, proponen fijar dicho parámetro como 0.2. En esta tesis, los parámetros para los sistemas en VLE se obtuvieron mediante la aplicación del criterio $\gamma - \phi$ y el ajuste de información experimental de VLE; para la fase líquida se usó γ y se modeló mediante el modelo de coeficientes de actividad (Wilson o NRTL), y para la fase vapor se utilizó ϕ que se representó mediante un comportamiento ideal. Y para sistemas en LLE, los parámetros fueron obtenidos directamente de la literatura.

Finalmente, a continuación se describen los aspectos positivos y negativos en la predicción del equilibrio de fases, mediante la combinación de alguna EOS cúbica con la regla de mezclado MHV.

Aspectos positivos:

- Amplia variedad de base de datos para la determinación de los parámetros binarios requeridos en los modelos de coeficientes de actividad.
- La combinación se considera como un enfoque predictivo del equilibrio de fases, ya que los parámetros son obtenidos de la literatura o se ajustan usando el criterio $\gamma - \phi$.
- Resultados satisfactorios en sistemas con equilibrio líquido - vapor, para mezclas con interacciones débiles o fuertes. Además, buena predicción del equilibrio de fases para sistemas polares y azeotrópicos.
- La combinación EOS + MHV + NRTL, a diferencia de EOS + QMR, predice de mejor forma las solubilidades del equilibrio líquido - líquido.

Aspectos negativos:

- Metodología de cálculo más compleja que QMR, debido a que se debe resolver una ecuación no lineal adicional, con el fin de establecer la funcionalidad cohesiva de la mezcla.
- Ajuste de mayor cantidad de parámetros, por ejemplo para un sistema binario, se requieren 2 en el caso del modelo de Wilson, y al menos 3 para el modelo de NRTL.

2.2. Regla de las fases

La palabra equilibrio estable puede definirse como una condición estática, o dicho de otra forma, ausencia de un cambio. En termodinámica significa no solo la ausencia de un cambio sino de cualquier tendencia hacia el cambio en una escala macroscópica. De esta manera, un sistema se encuentra en equilibrio estable cuando no ocurre ningún cambio de estado [65].

Para cualquier sistema, sin reacción química y en equilibrio, el número de variables independientes que se deben fijar en forma arbitraria con el fin de establecer su estado intensivo, está dado por la regla de las fases de Gibbs, dicha relación fue deducida en 1875 y se puede definir por la siguiente expresión matemática:

$$F = 2 - \pi + n_c \quad (2.22)$$

donde F son los grados de libertad, π es el número de fases, y n_c el número de componentes.

El estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando se fija la temperatura, presión y composición de todas sus fases; que corresponden a las variables de la regla de Gibbs. Por lo tanto, la regla de las fases de Gibbs entrega el número de variables que deben especificarse para determinar el estado de un sistema.

Cuando la expresión (2.22) toma el valor nulo, se transforma en:

$$\pi = 2 + n_c \quad (2.23)$$

La condición anterior refleja un sistema invariante; π entrega el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio para un sistema que contiene n_c componentes. Por ejemplo, para el caso de un componente, la relación (2.23) entrega un valor de 3; este valor indica que en un compuesto puro a lo más pueden existir tres fases en equilibrio, caso que se conoce como punto triple.

A continuación, en la tabla 2.1 se resumen los grados de libertad necesarios para definir por completo los sistemas multicomponentes analizados en esta tesis, según el tipo de equilibrio que presenten.

Tabla 2.1: Grados de libertad en sistemas multicomponentes ^a.

Mezcla	Tipo de equilibrio	
	VLE/LLE	VLLE
Binaria	2	1
Ternaria	3	2

^a Valores obtenidos usando la ecuación 2.22.

Fuente: Elaboración propia.

De la tabla anterior se observa que para definir el estado de una mezcla binaria en VLE o LLE se requieren 2 grados de libertad; en el caso del VLE, generalmente se define la variable temperatura

o presión y alguna composición (líquida o vapor), en cambio, para el LLE se define la composición de uno de los componentes, que puede estar en la fase orgánica o acuosa. Además, se aprecia que para mezclas ternarias en VLE o LLE es necesario definir 3 variables intensivas, que generalmente son las composiciones de uno de los componentes de la mezcla. Por otro lado, respecto a los sistemas en equilibrio trifásico se observa que en mezclas binarias, el sistema queda completamente definido al fijar una variable (temperatura o presión), y en mezclas ternarias, se deben fijar 2 grados de libertad que pueden representar las composiciones de uno de los componentes en una de las fases líquidas o fase vapor.

2.3. Equilibrio líquido - vapor

Los diagramas que describen el equilibrio de fases en un sistema binario son los diagramas isotérmico e isobárico, el primero muestra el comportamiento de la presión de saturación con la composición de las fases, en cambio, el segundo ilustra la variación de la temperatura de ebullición con la composición de las fases.

Generalmente, el equilibrio de fases para un sistema binario presenta un comportamiento como el que se describe en la figura 2.1.

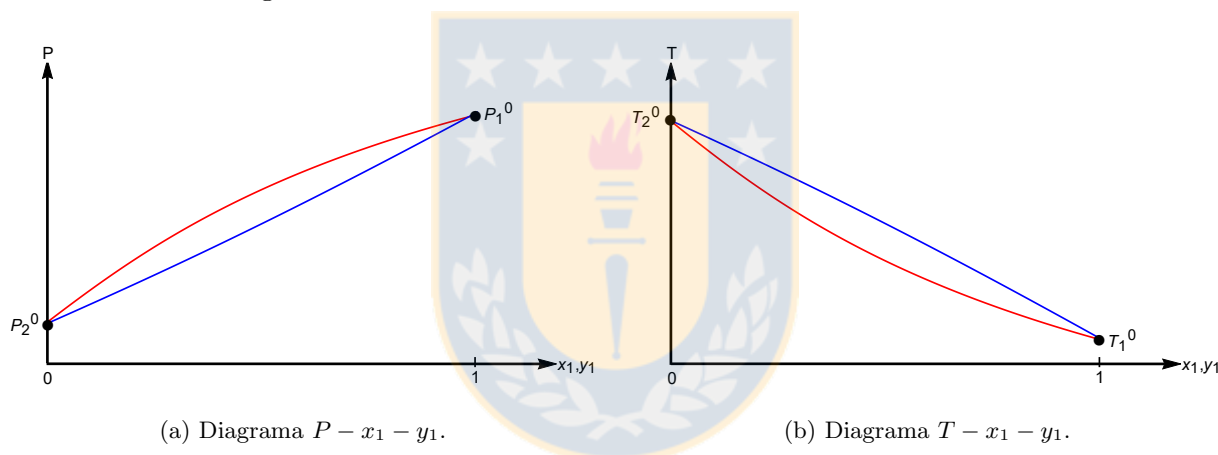


Figura 2.1: Diagrama isotérmico e isobárico para una mezcla binaria. (—) curva de burbuja, (—) curva de rocío, (•) condición de los componentes puros. Fuente: Elaboración propia.

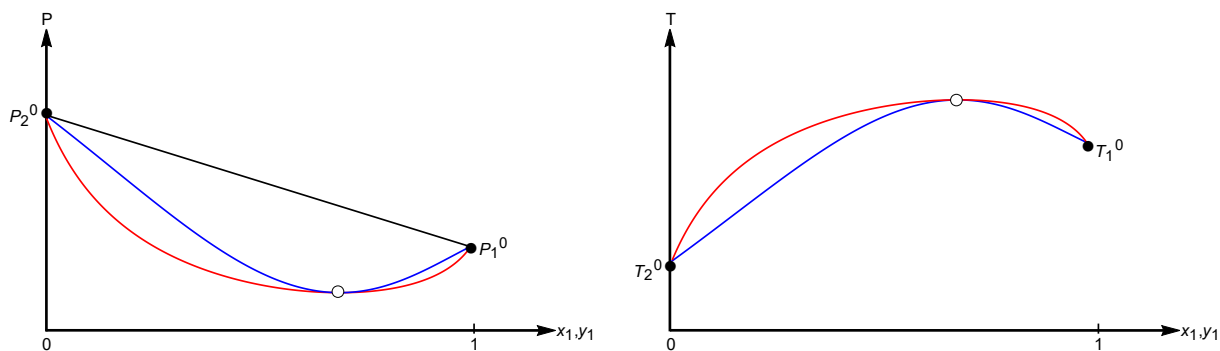
De la figura anterior se observa que cualquier punto acotado por las curvas de burbuja y rocío corresponde a una condición de VLE.

Además, de la figura 2.1 (a) se observa que a presiones mayores que las de burbuja, se tiene una fase líquida subenfriada, y a presiones inferiores a las de rocío, se aprecia una fase de vapor sobrecalentado.

Otro aspecto relevante de la figura 2.1 es que las partes (a) y (b) están relacionadas por el concepto de volatilidad. En la parte (a) se aprecia que $P_1^0 > P_2^0$, luego se deduce que el componente 1 es más volátil, lo cual implica que la temperatura de ebullición del componente 1 será inferior a la del componente 2. De esta forma se tiene que la parte (b) de la figura 2.1 es una inversión de la parte (a).

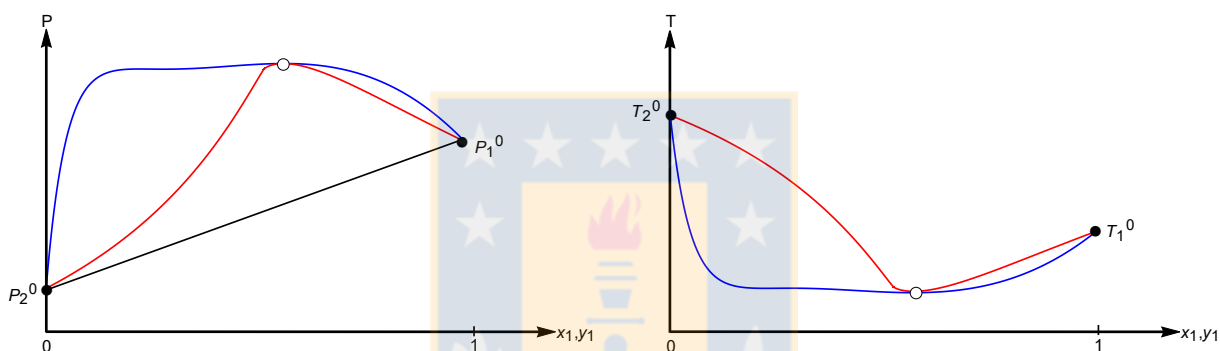
Un concepto que toma importancia en las mezclas binarias es la azeotropía. Un sistema azeotrópico se define como aquel sistema en que las fases que conforman el equilibrio, tienen igual fracción molar. En el caso de un VLE, se debe verificar que la fracción molar de la fase líquida es igual a la del vapor, es decir, el líquido ebulle sin cambio de concentración.

En las figuras 2.2 a 2.4 se ilustran los casos de azeotropía, que se pueden presentar en los diagramas isotérmico e isobárico para una mezcla binaria.



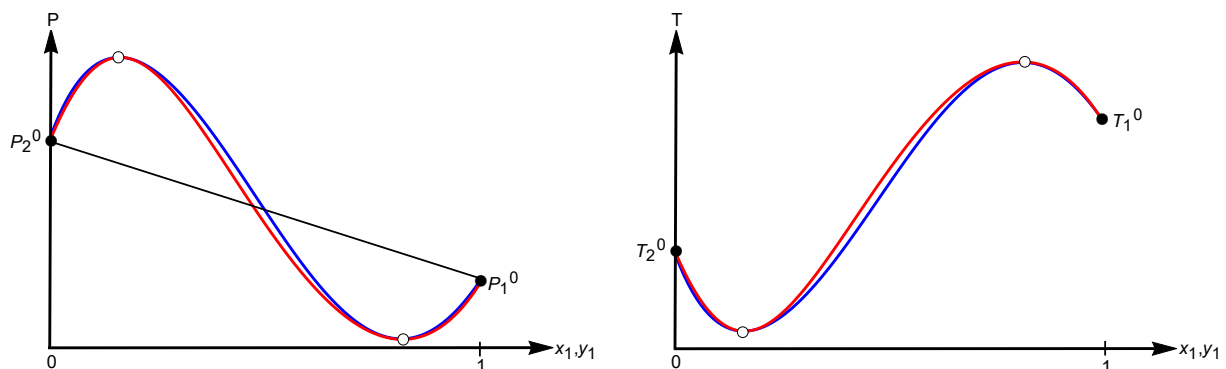
(a) Diagrama $P-x_1-y_1$ con azeótropo de mínima presión de vapor. (b) Diagrama $T-x_1-y_1$ con azeótropo de máxima temperatura de ebullición.

Figura 2.2: Diagrama isotérmico e isobárico con azeótropo de desviación negativa. (—) curva de burbuja, (—) curva de rocío, (—) relación $P-x_1$ para la ley de Raoult, (•) condición de los componentes puros, (○) punto azeotrópico. Fuente: Elaboración propia.



(a) Diagrama $P-x_1-y_1$ con azeótropo de máxima presión de vapor. (b) Diagrama $T-x_1-y_1$ con azeótropo de mínima temperatura de ebullición.

Figura 2.3: Diagrama isotérmico e isobárico con azeótropo de desviación positiva. (—) curva de burbuja, (—) curva de rocío, (—) relación $P-x_1$ para la ley de Raoult, (•) condición de los componentes puros, (○) punto azeotrópico. Fuente: Elaboración propia.



(a) Diagrama $P-x_1-y_1$ con azeótropo de máxima y mínima presión de vapor. (b) Diagrama $T-x_1-y_1$ con azeótropo de mínima y máxima temperatura de ebullición.

Figura 2.4: Diagrama isotérmico e isobárico con azeótropo de desviación positiva y negativa. (—) curva de burbuja, (—) curva de rocío, (—) relación $P-x_1$ para la ley de Raoult, (•) condición de los componentes puros, (○) punto azeotrópico. Fuente: Elaboración propia.

Las figuras anteriores se pueden usar para describir gráficamente algunas características que pre-

sentan los azeótropos. Un azeótropo se caracteriza por:

- No son separables por técnicas de destilación a presión constante como por ejemplo: destilación batch, destilación continua convencional.
- En todo punto azeotrópico se comprueba que la temperatura y la presión son puntos estacionarios en la concentración de azeotropía, condición que puede ser apreciada en las figuras 2.2 a 2.4.
- Un punto estacionario de mínima presión se corresponde con un punto estacionario de máxima temperatura de ebullición, como se observa en las figuras 2.2 y 2.4. El caso contrario, máxima P y mínima T puede ser observado en la figuras 2.3 y 2.4.
- Se clasifican en:
 - Azeótropo de desviación negativa con respecto a la ley de Raoult: Se encuentran los casos de mínima presión de saturación y máxima temperatura de ebullición. Este caso se observa en la figura 2.2 y representa un 14.99% de los sistemas azeotrópicos. Un ejemplo de este caso lo presenta la mezcla etanol + butilamina.
 - Azeótropo de desviación positiva con respecto a la ley de Raoult: Se encuentran los casos de máxima presión de saturación y mínima temperatura de ebullición. Este tipo puede ser apreciado en la figura 2.3 y aproximadamente un 85% de los sistemas azeotrópicos presenta una condición de desviación positiva. Este ejemplo de azeotropía puede ser apreciado en la mezcla etanol + agua.
 - Azeótropo de desviación positiva y negativa con respecto a la ley de Raoult: Puede ser ilustrado en la figura 2.4 y corresponde a una combinación de los tipos anteriores y solo representa un 0.01% de los sistemas que presentan azeotropía. Este caso de azeotropía lo presenta la mezcla hexafluorbenzeno + benceno.

Para la construcción de los diagramas isotérmico e isobárico ilustrados en las figuras anteriores, se requiere realizar una serie de cálculos. El procedimiento utilizado en esta tesis es el mismo que el empleado en el trabajo de memoria de título [31].

En el caso de mezclas ternarias, para realizar el cálculo del VLE se debe agregar al caso binario, una ecuación de igualdad de potencial químico del tercer componente en ambas fases. Luego, el sistema de ecuaciones resultante puede ser resuelto usando el método de Newton.

Para la representación de los diagramas de fases para las mezclas ternarias en VLE, generalmente se usa un triángulo equilátero en función de las composiciones de las fases líquida y vapor. Por ejemplo, si se considera un sistema a temperatura y presión constantes, el VLE de la mezcla ternaria puede ser ilustrado en la figura 2.5. De esta figura se aprecia que la curvas de burbuja y rocío conforman la curva binodal del sistema y se unen en un punto denominado punto crítico. Además, se observa la línea de reparto (tie - line) que une una composición de líquido con una composición de vapor. También, se aprecia una región bifásica dentro de la curva binodal y una región unifásica afuera de la curva binodal.

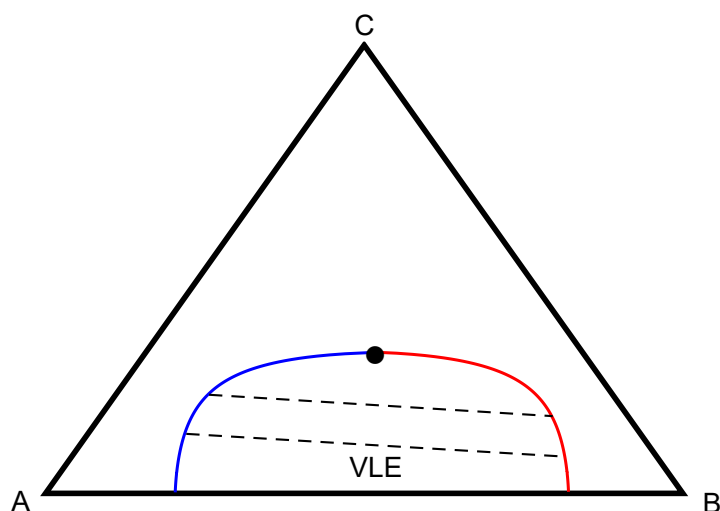


Figura 2.5: VLE para un sistema ternario a T y P constantes. (—) curva de burbuja, (—) curva de rocío, (- - -) línea de reparto, (•) punto crítico. Fuente: Elaboración propia.

2.4. Equilibrio líquido - líquido

Una mezcla de dos componentes formará una fase estable a temperatura y presión constantes, siempre y cuando se cumpla el criterio de estabilidad: $d^2g^E/dx_1^2 > 0$. En caso contrario, se tiene un sistema en que coexisten dos fases líquidas en equilibrio, es decir, se está ante la presencia de un equilibrio líquido - líquido (LLE) [65].

En condiciones de presión constante, o cuando los efectos de la presión son despreciables, una mezcla binaria en LLE es presentada de manera conveniente en un diagrama de solubilidad, como una gráfica de temperatura en función de la composición líquida. La figura 2.6 ilustra los diferentes casos que puede presentar una mezcla binaria en LLE isobárico.

De la figura 2.6 se aprecia que la curva binodal representa el límite entre las regiones de miscibilidad parcial líquido - líquido y la de miscibilidad total, y está formada por una rama de la fase α , que es rica en el componente 2, y una rama de la fase β , que es rica en el componente 1. Además, de la figura 2.6 (a) se observa que el sistema presenta un punto estacionario UCST (temperatura de solución crítica superior) y sobre este punto se encuentra una zona de miscibilidad. En la figura 2.6 (b) se ilustra un sistema con un punto estacionario LCST (temperatura de solución crítica inferior) y bajo este punto es posible encontrar una región miscible. Finalmente, en la figura 2.6 (c) se observa que el sistema está compuesto por dos curvas binodales, que forman una *isla*, dentro de la cual se encuentra el LLE acotado por los puntos estacionarios LCST y UCST.

La experimentación indica que un 90 % de los sistemas que forman LLE tienen solamente UCST, en tanto que muy pocos tienen solamente LCST o simultáneamente UCST / LCST; como por ejemplo la mezcla nicotina + agua.

Para determinar la composición de equilibrio de los dos componentes en cada una de las fases (α y β) y con ello definir la curva binodal, será necesario verificar la igualdad de temperatura, presión, y potencial químico de los componentes en cada una de las fases. Esta igualdad de ecuaciones se puede

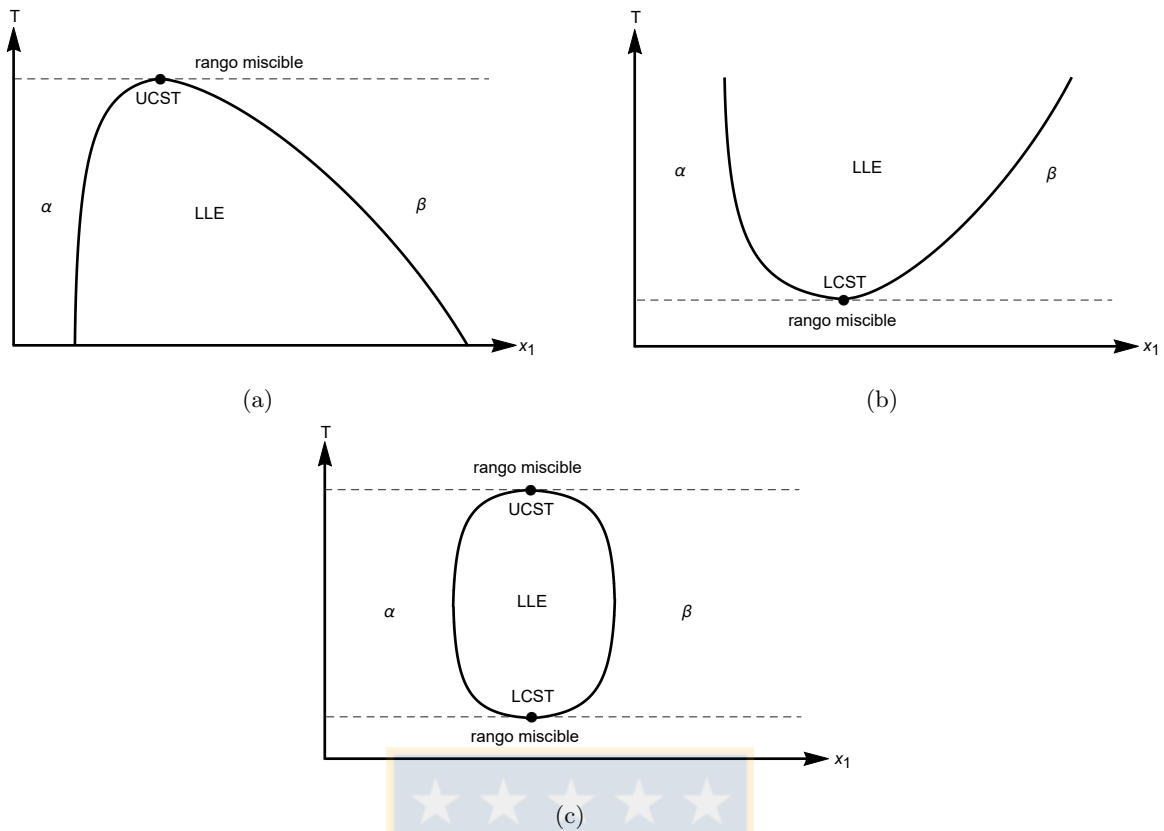


Figura 2.6: Diagramas de solubilidad líquido - líquido a presión constante. (—) curva binodal, (•) punto crítico de temperatura superior o inferior. Fuente: Elaboración propia.

generalizar para un sistema multicomponente como:

$$\begin{aligned}
 T^\alpha &= T^\beta \\
 P^\alpha &= P^\beta \\
 \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta ; \quad i = 1, \dots, n_c
 \end{aligned}
 \tag{2.24}$$

donde el sistema anterior puede ser resuelto usando el método de Newton.

El estudio experimental de la extracción líquida supone el uso de sistemas compuestos por al menos tres sustancias diferentes. Aunque las fases insolubles son predominantemente muy distintas desde el punto de vista químico, en la mayoría de los casos los tres componentes aparecen en cada fase [69].

Los diagramas de fases líquido - líquido a temperatura y presión constantes para sistemas ternarios presentan diferentes tipos de comportamientos y se representan comúnmente en un triángulo equilátero. Los tipos de diagramas de fases se clasifican de acuerdo al número de pares que son parcialmente miscibles en un sistema dado. En la figura 2.7 se ilustra el diagrama que representa el 75% de los sistemas ternarios en LLE ².

De la figura anterior se aprecia que al interior de la curva binodal se encuentra una región de inmiscibilidad, es decir, existe LLE. Por otro lado, afuera de la curva binodal se observa una zona miscible. También se observa la tie - line, que corresponde a una recta que une la composición de la fase α con una composición de la fase β .

²Los otros tipos de diagramas pueden ser revisados en la publicación de Sørensen et al. [66].

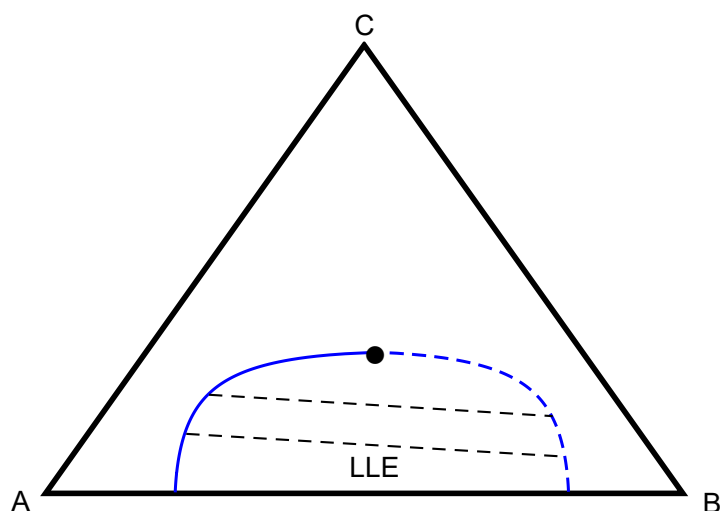


Figura 2.7: LLE para un sistema ternario a T y P constantes. (—) curva de la fase α , (- - -) curva de la fase β , (- - -) línea de reparto, (•) punto crítico. Fuente: Elaboración propia.

2.5. Equilibrio líquido - líquido - vapor

El equilibrio entre dos fases líquidas y una fase vapor se conoce como heteroazeótropo, o simplemente como equilibrio líquido - líquido - vapor (VLLE). Wyczesany [78] se refiere a los cálculos de VLLE como un tema particularmente interesante, difícil, y que la investigación aún es insuficiente; en su publicación destaca que el VLLE es importante para la destilación azeotrópica heterogénea que se usa para separar mezclas azeotrópicas binarias en sus componentes, por ejemplo es relevante el estudio de mezclas que contienen agua, alcohol e hidrocarburos, debido a que son sistemas importantes en la industria de combustibles, ya que las gasolinas contienen alcohol, y además porque son sistemas típicos que forman heteroazeótropos.

La regla de las fases aplicada a un sistema binario indica que el punto heteroazeotrópico tiene solamente un grado de libertad; entonces, una temperatura de equilibrio (a presión constante), o una presión de equilibrio (a temperatura constante) define completamente las composiciones del punto trifásico. Los sistemas de heteroazeotropía se clasifican en dos clases, de acuerdo a la posición relativa del azeótropo [71]. En la figura 2.8 (a) se observa la heteroazeotropía de primera clase, y se caracteriza por una concentración de la fase vapor ubicada en el rango de inmiscibilidad de la fase líquida. En el caso isotérmico, la presión del punto heteroazeotrópico normalmente supera la presión de los componentes puros, y en el caso isobárico, la temperatura del punto heteroazeotrópico normalmente es inferior a la temperatura de ebullición de los componentes puros, como puede ser apreciado en la figura 2.8 (c). Además, este tipo de heteroazeotropía es representativo de sistemas acuoso - orgánicos como benceno + agua o isobutanol + agua. La heteroazeotropía de segunda clase es presentada por los sistemas compuestos por metano + alcanos superiores a butano y mezclas supercríticas de metanol con hidrocarburos, y se caracteriza porque la concentración de la fase vapor se ubica fuera del rango de inmiscibilidad, tal como se muestra en la figura 2.8 (b). Para este tipo de heteroazeotropía, la presión del punto trifásico se ubica en el rango de presiones de vapor de los componentes puros, y en un sistema isobárico, la observación es análoga a la descrita en la heteroazeotropía de primera especie. Es relevante destacar que cualquier mezcla binaria que produce inmiscibilidad fase líquida será heteroazeotrópica cuando la presión aplicada permite vaporización parcial [76].

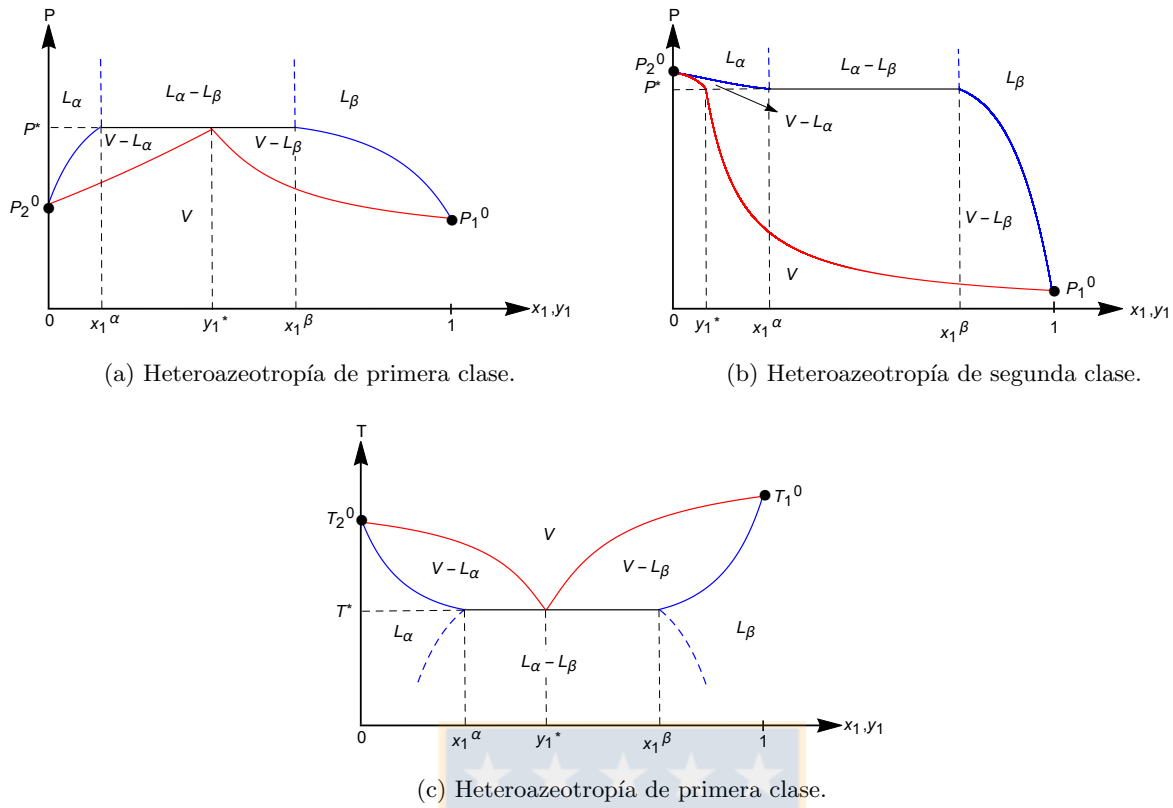


Figura 2.8: Diagramas de VLLE en sistemas binarios. (—) curva de burbuja, (—) curva de rocío, (—) línea trifásica, (---) ramas del LLE, (•) condición de los componentes puros. Fuente: Elaboración propia.

De la figura anterior también se aprecia que la línea trifásica está compuesta por las coordenadas heteroazeotrópicas de presión o temperatura, composiciones de las fases líquidas y fase vapor, simbolizadas por P^* o T^* , x_1^α , x_1^β , y_1^* , respectivamente. Para cualquiera de las clases de heteroazeotropía, se identifican dos equilibrios de fases líquido - vapor ($V-L_\alpha$ y $V-L_\beta$), que abarca desde la condición del componente puro hasta la condición trifásica. Además, se observa una región de inmiscibilidad líquido - líquido ($L_\alpha-L_\beta$) que se encuentra sobre la línea trifásica (en el caso isotérmico) e inferior a la línea triple (en el caso isobárico). Finalmente, de las partes (a) y (b) de la figura 2.8, a diferencia de la parte (c), se aprecia que las fronteras del LLE son casi verticales, esto es porque la presión tiene sólo una débil influencia en las solubilidades de los líquidos.

Un punto heteroazeotrópico obedece las condiciones convencionales del equilibrio de fases, debido a que en este caso el sistema presenta tres fases, se tiene:

$$\begin{aligned}
 T^\alpha &= T^\beta = T^v \\
 P^\alpha &= P^\beta = P^v \\
 \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \mu_i^v ; \quad i = 1, \dots, n_c
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

donde el sistema anterior puede ser resuelto usando el método de Newton.

Una vez resuelto el sistema de ecuaciones (2.25), se obtienen las coordenadas heteroazeotrópicas, y para obtener los diagramas de fases ilustrados en la figura 2.8 se pueden realizar los cálculos del equilibrio de fases por separado, es decir, entre 0 y x_1^α calcular el $V-L_\alpha$, entre x_1^β y 1 determinar el

V-L $_{\beta}$, y por último, entre las composiciones x_1^{α} y x_1^{β} , realizar el cálculo del LLE.

Para una mezcla ternaria en VLLE, el diagrama isobárico puede ser apreciado en la figura 2.9.

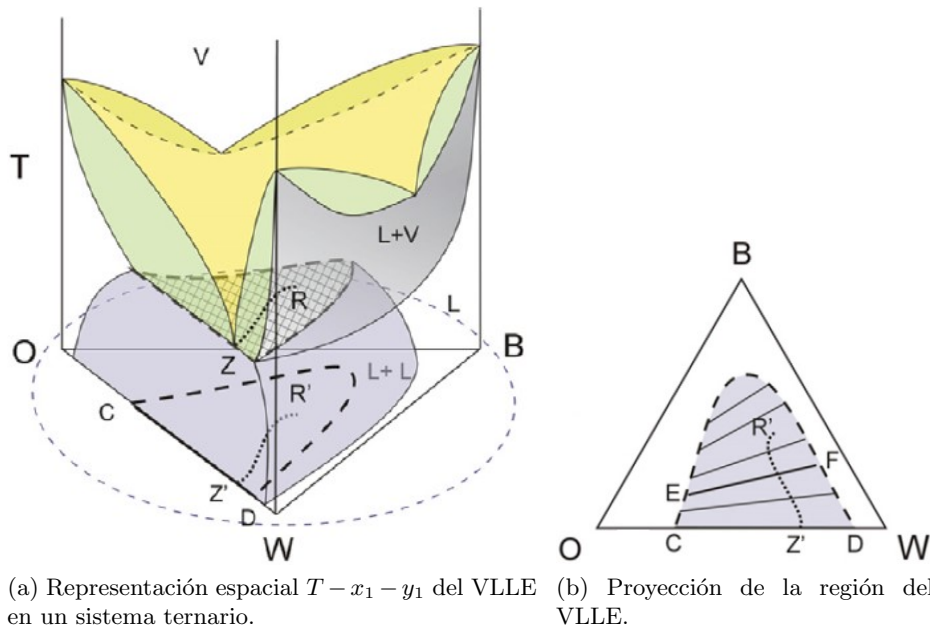


Figura 2.9: Diagrama isobárico y proyección del VLLE en sistemas ternarios. Fuente: [29].

De la parte (a) de la figura 2.9 se observa que en el prisma están los equilibrios de fases líquido - vapor de las mezclas binarias O + B, y W + B, además se aprecia el equilibrio trifásico (VLLE) para la mezcla O + W. La evolución del prisma está dada por las temperaturas de burbuja asociadas a los equilibrios de fases. En la parte (b) de la figura 2.9 se ilustra la proyección de la superficie sobre la base del prisma, que corresponde a un triángulo equilátero en función de las composiciones de las fases. Además se aprecia la curva binodal de composiciones de las fases líquidas, simbolizada por una curva segmentada. Por otro lado, se tiene la línea de reparto EF que une las composiciones de las fases líquidas, y la curva punteada Z'R' que representa las composiciones de la fase vapor del VLLE. Por último, respecto a la mezcla binaria O + W se puede destacar que las letras C y D denotan las composiciones de las fases líquidas del punto trifásico, en tanto que Z' representa la composición de vapor de heteroazeotropía.

Capítulo 3

Teoría del Gradiente cuadrado de van der Waals (GT)

El siguiente capítulo presenta una descripción teórica de la tensión interfacial. Posteriormente se describe la teoría del gradiente cuadrado de van der Waals junto a su aplicación en fluidos puros y mezclas multicomponentes, y finalmente se presenta el procedimiento numérico para llevar a cabo los cálculos del comportamiento interfacial.

3.1. Teoría sobre la tensión interfacial

En termodinámica se define fase como la región del espacio que presenta propiedades intensivas constantes, como temperatura, presión y densidad. Al tener dos fases en contacto, éstas deben diferenciarse en algunas de sus propiedades, esto conlleva a la idea de que debe existir una zona de transición donde las propiedades cambien desde una fase a la otra. Esta zona de transición se denomina interfase, y está caracterizada porque la concentración es anisotrópica, es decir, la densidad presenta un comportamiento no homogéneo, en cambio, se tiene un comportamiento isotrópico de la densidad en las fronteras de la interfase, que corresponden a las fases homogéneas. Para el caso del componente puro, el comportamiento típico de la concentración en la región interfacial se ilustra en la figura 3.1. En esta figura se aprecia que la concentración en las fases homogéneas, líquida y vapor, es constante, y en la interfase se observa un comportamiento inhomogéneo de la densidad.

El comportamiento anisotrópico que presenta la interfase puede ser descrito en base a diferentes propiedades, en el caso del componente puro, como el perfil de concentración interfacial, espesor interfacial y la tensión interfacial; que corresponde al valor neto de la tensión (normal - tangencial) sobre la región interfacial. Y en el caso de mezclas multicomponentes, además de las propiedades anteriores se puede agregar la propiedad de adsorción de Gibbs.

Respecto a los conceptos de tensión superficial/interfacial, hay autores que hacen la diferencia, diciendo que el adjetivo superficial se debe considerar cuando las fases son líquido y vapor, en tanto que, se debe emplear el concepto de tensión interfacial cuando ambas fases son líquidas. En este trabajo, el concepto de tensión interfacial será aplicado a sistemas fluido - fluido, en general.

Desde un punto de vista termodinámico, la tensión interfacial se puede describir como la cantidad de energía requerida para aumentar el área interfacial en un sistema bifásico. A partir de la relación

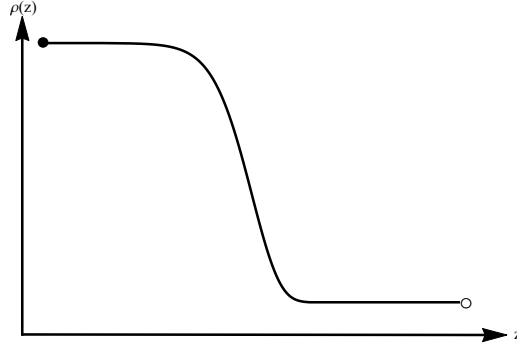


Figura 3.1: Perfil general de la densidad interfacial para un fluido puro. (—) variación de la densidad en la zona interfacial, (•) condición de líquido, (◦) condición de vapor. Fuente: Elaboración propia.

de Gibbs - Duhem [23] se puede determinar una relación matemática para la tensión interfacial:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma d\mathbb{A} + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.1)$$

Considerando que la temperatura (T), presión (P) y moles (n) permanecen constantes, se tiene que solo el término $\sigma d\mathbb{A}$ de la relación (3.1) es distinto de cero.

De esta forma, se tiene una expresión para determinar la tensión interfacial (σ) en función de la energía libre de Gibbs (G) y el área interfacial (\mathbb{A}), que matemáticamente se escribe como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbb{A}} \right)_{P,T,n} \quad (3.2)$$

También, la tensión interfacial puede quedar expresada en términos de la energía de Helmholtz como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbb{A}} \right)_{V,T,n} \quad (3.3)$$

Las relaciones (3.2) y (3.3) se diferencian en el colectivo termodinámico empleado para realizar el análisis. Se usa el colectivo PTN para el caso de la energía libre de Gibbs, y el colectivo VTN para la energía de Helmholtz.

Desde un punto de vista termodinámico, la tensión interfacial se puede determinar mediante tres enfoques: la teoría de densidad funcional (DFT), teoría del gradiente de la densidad (DGT) y la metodología del test de áreas.

La teoría de densidad funcional [43] para sistemas no homogéneos consiste en expresar la densidad de energía de Helmholtz como una función de la densidad de partícula que varía espacialmente a lo largo de la región interfacial. De acuerdo a los trabajos de Evans [24] DFT se divide en un término de referencia y en un término de perturbación atractiva. El término de referencia incorpora todas las interacciones de corto alcance, mientras que la perturbación atractiva incorpora las interacciones de dispersión de largo alcance. Gloor et al. [27] han evaluado el impacto de diferentes aproximaciones para el término atractivo en el caso de fluidos puros, y han demostrado que la incorporación de correlaciones de pares en el término atractivo mejora la precisión cuantitativa para las interfaces de fluido.

La teoría del gradiente de densidad [43]¹ fue originalmente desarrollada por van der Waals en 1894

¹En las secciones 3.2, 3.3 y 3.4 se encontrará una descripción más detallada sobre la teoría del gradiente; metodología usada para el cómputo de las propiedades interfaciales en fluidos puros y mezclas multicomponentes

y posteriormente reformulada por Cahn y Hilliard. En su enfoque, Cahn y Hilliard desarrollaron una teoría que describe una evolución de la densidad de energía de Helmholtz a través de la interfase, a partir de la cual se pueden calcular los perfiles de concentración, espesor interfacial y tensión interfacial. En esta teoría, la densidad de energía de Helmholtz para la interfase fluida es descrita por la suma de dos contribuciones. La primera parte toma en cuenta la densidad de energía de Helmholtz en un medio hipotéticamente homogéneo, mientras que la segunda parte representa la contribución inhomogénea de la energía de Helmholtz, mediante el producto entre gradientes de concentración y parámetros característicos. Estos parámetros son usualmente denominados como parámetros de influencia, debido a que sus valores gobiernan la estabilidad de las interfases. Para describir la energía de Helmholtz es necesario utilizar una ecuación de estado que esté capacitada para representar simultáneamente las fases homogéneas y la interfase. Por esta razón, este enfoque ha sido utilizado por diferentes autores, quienes han empleado diferentes ecuaciones con el fin de modelar lo mejor posible la energía de Helmholtz del sistema. Es relevante mencionar que DGT es un caso particular del enfoque DFT cuando las correlaciones son despreciadas en el término atractivo [67]. La ventaja de DGT por sobre DFT es que se puede usar un modelo EOS para predecir tanto el comportamiento homogéneo como inhomogéneo de mezclas fluidas.

Por último, el enfoque del test de áreas [26] es una técnica que puede ser implementada en métodos de simulación como Monte Carlo (MC) o Dinámica Molecular (MD) con el fin de realizar el cómputo de la tensión interfacial. Esta metodología consiste en expresar la tensión interfacial como la razón entre el cambio de energía libre de Gibbs y el cambio de área interfacial en dos condiciones dadas. El cambio en la energía libre de Gibbs se evalúa a partir de pruebas de perturbación en el área del sistema dentro de una sola simulación. La prueba de estado se utiliza para evaluar la perturbación de energía libre pero se hace de tal forma de no afectar las propiedades de referencia del sistema de interés.

3.2. Comportamiento interfacial

La teoría del gradiente fue primero propuesta por van der Waals (1894) y desarrollada por Cahn y Hilliard [8] en 1958. Posteriormente ha sido generalizada y modificada por diferentes autores; Bongiorno et al. [6], Davis y Scriven [18, 19], McCoy y Davis [40], Carey et al. [9, 10, 11], etc. El enfoque de van der Waals consiste en una descripción del comportamiento inhomogéneo de los fluidos a través de un modelo continuo de fluidos hipotéticamente homogéneos. Su teoría permite describir tanto el equilibrio de fases como la zona interfacial a partir de una expresión de la energía de Helmholtz, debido a esto, se requiere de un modelo EOS que esté capacitado para representar simultáneamente tanto el equilibrio de fases como la interfase.

En las subsecciones 3.2.1 y 3.2.2, se presenta en detalle la descripción de la teoría del gradiente cuadrado de van der Waals (GT) para sistemas bifásicos y trifásicos.

3.2.1. Sistemas bifásicos

La teoría del gradiente plantea que en un colectivo NVT, es decir, número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constantes, la energía de Helmholtz se puede describir matemáticamente como la integral en todo el volumen de la densidad de energía de Helmholtz, tal como se presenta en la siguiente expresión:

$$A(\underline{\rho}) = \int_V a[r, \underline{\rho}] dV \quad (3.4)$$

En la expresión (3.4), r representa la posición en la región interfacial y $\underline{\rho}$ corresponde al vector densidad, $\underline{\rho} = [\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots, \rho_{n_c}]$, donde n_c denota el número de componentes.

La densidad de energía de Helmholtz $a[r, \underline{\rho}]$ puede ser descrita como una función de la densidad y sus derivadas. En la teoría, la densidad y sus derivadas son tratadas como variables independientes [8]. Considerando sólo los términos de segundo orden en el gradiente, $a[r, \underline{\rho}]$ queda expresada de manera aproximada como una función $a[r, (\underline{\rho}, \nabla \underline{\rho}, \nabla^2 \underline{\rho})]$. De esta forma, la expansión en serie de Taylor de $a[r, \underline{\rho}]$ en torno al estado homogéneo ($\nabla \underline{\rho} = \nabla^2 \underline{\rho} = 0$) logra expresar la densidad de energía de Helmholtz como [8]:

$$a[r, (\underline{\rho}, \nabla \underline{\rho}, \nabla^2 \underline{\rho})] = a_0(\underline{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} A_i (\nabla^2 \rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n_c} B_{ij} (\nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) \quad (3.5)$$

donde $a_0(\underline{\rho})$ representa la densidad de energía de Helmholtz de un fluido hipotéticamente homogéneo de concentración uniforme, y A_i, B_{ij} son los parámetros obtenidos a partir de la expansión en serie de Taylor.

Definiendo el parámetro $c_{ij} = c_{ji} = B_{ij} - \partial A_i / \partial \rho_j$, (3.5) se convierte en:

$$a[r, (\underline{\rho}, \nabla \underline{\rho}, \nabla^2 \underline{\rho})] = a_0(\underline{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} (\nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) \quad (3.6)$$

donde c_{ij} se denomina parámetro de influencia. Este parámetro representa la cantidad de energía adicional requerida debido a la inhomogenidad del fluido, y es dependiente de las variables densidad y temperatura.

Reemplazando (3.6) en (3.4), se tiene la siguiente expresión para la energía de Helmholtz:

$$A(\underline{\rho}) = \int_V \left[a_0(\underline{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} (\nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) \right] dV \quad (3.7)$$

Para determinar el comportamiento de la densidad en la región interfacial, $\underline{\rho}(r)$, es necesario introducir el concepto del gran potencial termodinámico, que se denota por Ω , y se define de acuerdo a la siguiente expresión matemática [11]:

$$\Omega(\underline{\rho}) = a_0(\underline{\rho}) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i \mu_i^0 (T^0, V^0, \rho_i^0) \quad (3.8)$$

donde el superíndice 0 representa que la propiedad está evaluada en una condición de equilibrio.

La densidad de energía de Helmholtz homogénea en términos de la concentración, se puede determinar mediante la expresión [75]:

$$a_0 = RT \rho \left[\int_0^\rho \left(\frac{P}{RT \rho^2} - \frac{1}{\rho} \right) d\rho + \ln \left(\frac{RT}{P^{ref}} \right) + \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i \ln \rho_i \right] \quad (3.9)$$

donde P^{ref} es una presión de referencia elegida arbitrariamente. En este trabajo, $P^{ref} = 1$ bar.

Por otro lado, el potencial químico se define matemáticamente como la derivada de la densidad de energía de Helmholtz en un medio hipotéticamente homogéneo con respecto a la densidad [71], es

decir:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial a_0}{\partial \rho_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (3.10)$$

El gran potencial termodinámico se caracteriza por estar sujeto a condiciones de equilibrio y estabilidad, las cuales están dadas por [19]:

$$\Delta\Omega = \Omega + P^0 = 0 \quad \text{Equilibrio mecánico} \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_i} \right)_{T^0, V^0, \rho_{j \neq i}^0} = \mu_i - \mu_i^0 = 0 \quad \text{Equilibrio químico} \quad (3.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial \rho_i^2} \right)_{T^0, V^0, \rho_{j \neq i}^0} > 0 \quad \text{Condición de estabilidad} \quad (3.13)$$

La distribución de la densidad en la zona interfacial que satisface las condiciones (3.11), (3.12) y (3.13), debe ser solución de la ecuación de Euler - Lagrange [8]:

$$\sum_{j=1}^{n_c} \nabla \cdot (c_{ij} \nabla \rho_j) - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{n_c} \frac{\partial c_{kj}}{\partial \rho_i} \nabla \rho_k \cdot \nabla \rho_j = \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} ; \quad i, j, k = 1, \dots, n_c \quad (3.14)$$

Las condiciones de contorno de la ecuación (3.14) son los valores de las densidades homogéneas en las fronteras. La ecuación (3.14) define un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (PDEs), o dicho de otra forma, un problema de valor de contorno no lineal, que permite determinar $\underline{\rho}(r)$, y puede ser aplicado a interfases planas, gotas esféricas, películas delgadas, entre otros.

En esta tesis se consideró que la interfase es plana. Así, la posición r se transforma en z , que representa la coordenada perpendicular a la interfase. Además, el operador ∇ se convierte en d/dz . Adicionalmente al supuesto anterior, se consideró que el parámetro de influencia es independiente de la densidad, en otras palabras, sólo es función de la temperatura, escrito matemáticamente como $c_{ij}(\rho, T) \simeq c_{ij}(T)$. Se usó este supuesto debido a que ha sido realizado por diferentes autores como McCoy y Davis [40], Carey et al. [9, 10, 11], Miquieu et al. [50], por nombrar algunos.

Con los supuestos anteriores, la ecuación (3.14) se transforma en:

$$\sum_{j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \frac{\partial \Omega(\underline{\rho})}{\partial \rho_i} ; \quad i, j = 1, \dots, n_c \quad (3.15)$$

Las condiciones de contorno de la ecuación (3.15) son:

$$\rho_i|_{z=-\infty} = \rho_i^\alpha, \quad \rho_i|_{z=\infty} = \rho_i^\beta \quad (3.16)$$

donde α y β simbolizan las fases homogéneas.

La ecuación (3.15) puede ser reescrita en función del potencial químico. De la relación (3.8) se tiene:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} = \mu_i(\underline{\rho}) - \mu_i^0 = \Delta \mu_i(\underline{\rho}) \quad (3.17)$$

Sustituyendo (3.17) en (3.15):

$$\sum_{j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \Delta \mu_i(\underline{\rho}) ; \quad i, j = 1, \dots, n_c \quad (3.18)$$

La ecuación anterior define un sistema de n_c ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) de segundo orden y no lineales.

Resumiendo, tanto la ecuación (3.15) o (3.18) tiene sentido aplicarlas en sistemas con interfaces planas, y donde la concentración sea despreciable en el parámetro de influencia.

Una vez obtenidos los perfiles de concentración en la región interfacial, es posible aplicar la expresión de Bongiorno et al. [6] para calcular la tensión interfacial:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} dz \quad (3.19)$$

Otra forma de obtener los perfiles de concentración y realizar el cómputo de la tensión interfacial, consiste en efectuar una transformación de las coordenadas, es decir, en vez de trabajar con $\rho_i - z$, se puede usar $\rho_i - \rho_j$, evitando así los límites infinitos de las condiciones de contorno (3.16). En esta transformación se requiere definir una componente del vector $\underline{\rho}$ como la variable independiente, que se denota por ρ_s , y debe tener la característica de ser monótona definida.

En el año 1979, Carey [9] realizó la transformación matemática del sistema de ecuaciones diferenciales parciales (3.15) en un sistema de $n_c - 1$ ODEs, el cual está dado por:

$$\left[\sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_s} \frac{d\rho_j}{d\rho_s} \right] \left[H_s \frac{d\rho_k}{d\rho_s} - H_k \right] + 2 \Delta\Omega \det(\underline{C}) \left(\frac{d^2\rho_k}{d\rho_s^2} \right) = 0 \quad ; \quad k = 1, \dots, s, \dots, n_c \quad (3.20)$$

donde H_k es el componente k del vector \underline{H} .

El vector \underline{H} está dado por:

$$\underline{H}(\rho) = \det(\underline{C}) \cdot \underline{C}^{-1} \cdot \nabla_{\rho}^T \Delta\Omega \quad (3.21)$$

, \underline{C} es la matriz de parámetros de influencia que se define como:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n_c} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n_c 1} & \cdots & c_{n_c n_c} \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

y ∇_{ρ} es el operador vectorial:

$$\nabla_{\rho} = \left[\frac{\partial}{\partial\rho_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial\rho_{n_c}} \right]^T \quad (3.23)$$

Las condiciones de contorno del sistema de $n_c - 1$ ODEs dado por (3.20), se expresan como sigue:

$$\rho_k(\rho_s^{\alpha}) = \rho_k^{\alpha} \quad , \quad \rho_k(\rho_s^{\beta}) = \rho_k^{\beta} \quad (3.24)$$

Luego, de la solución de (3.20) se puede obtener el comportamiento $\rho_k - \rho_s$. Posteriormente, para determinar la distribución de la concentración en el espacio se debe emplear la siguiente expresión:

$$z = z^{ref} + \int_{\rho_i^{ref}}^{\rho_i(z)} \sqrt{\frac{1}{2\Delta\Omega} \sum_{k,j=1}^{n_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i \quad (3.25)$$

donde $\rho_i = \rho_s$. De esta forma, a partir de (3.25) es posible obtener el perfil de la concentración que es monótona definida. Los otros perfiles pueden ser determinados mediante la aplicación de la regla de

la cadena:

$$\frac{dz}{d\rho_k} = \frac{d\rho_s}{d\rho_k} \frac{dz}{d\rho_s} ; \quad k = 1, \dots, s, \dots, n_c \quad (3.26)$$

donde el primer y segundo término del miembro derecho de la expresión (3.26), se obtienen mediante la aplicación de (3.20) y (3.25), respectivamente.

Una vez determinados los perfiles $\rho_k - z$, la tensión interfacial puede ser calculada con la expresión (3.19). También es posible realizar el cómputo de la tensión interfacial a partir de la proyección $\rho_k - \rho_s$. Los límites de integración $(-\infty, \infty)$ de la expresión (3.19) pueden cambiarse por los valores de las densidades homogéneas en las fronteras $(\rho_i^\alpha, \rho_i^\beta)$. Para realizar esta transformación, es necesario modificar el diferencial dz por $d\rho_i$. Usando la expresión (3.19) y cambiando los límites de integración se obtiene ²:

$$\sigma = \int_{\rho_i^\alpha}^{\rho_i^\beta} \sqrt{(2\Delta\Omega) \sum_{k,j=1}^{n_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i \quad (3.27)$$

La expresión (3.27), a diferencia de (3.19), está acotada por las densidades homogéneas. De esta forma, se evitaría el cálculo de una integral con contornos infinitos. En (3.27) la integración se realiza en torno a la variable elegida como monótona definida, es decir, $\rho_i = \rho_s$.

Finalmente, se puede destacar que la ecuación de Euler - Lagrange (3.14) y la expresión para determinar la tensión interfacial a partir de la distribución concentración - espacio (3.19), son fundamentales en la teoría del gradiente. Además, es relevante mencionar que los resultados obtenidos por la teoría del gradiente están sujetos al modelo de EOS en el caso del componente puro, y a la combinación de regla de mezclado y EOS, para el caso de las mezclas.

3.2.2. Sistemas trifásicos

En la subsección 3.2.1 se presentaron las ecuaciones fundamentales de GT para mezclas multicomponentes bifásicas, donde las fases homogéneas estaban representadas por α y β . El objetivo de esta subsección es describir las interfases en sistemas trifásicos, y posteriormente extender GT para mezclas multicomponentes bifásicas a mezclas trifásicas.

De acuerdo a la definición de interfase descrita en la sección 3.1, toda interfase está acotada por dos fases homogéneas en equilibrio. Para un sistema compuesto por n_f fases homogéneas en equilibrio, se puede demostrar que la cantidad total de interfases está dada por la expresión matemática $1/2(n_f - 1)n_f$, donde cada una de ellas estará caracterizada por las respectivas tensiones interfaciales. Como en el caso de sistemas trifásicos, se tiene la coexistencia de tres fases homogéneas en equilibrio, α , β y γ , entonces se tendrán tres interfases, y sus tensiones serán denotadas por $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\gamma}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$.

Un sistema trifásico compuesto por las fases homogéneas α , β y γ , puede ser representado mediante una línea de contacto trifásico o línea de tensión, que corresponde a la zona de contacto formada por la intersección de las tres interfases, como se puede apreciar en la figura 3.2.

La figura 3.2 ilustra de manera esquemática, la ubicación de las fases a lo largo de la línea de tensión, dando origen a los ángulos dihedral: θ_α , θ_β y θ_γ , que en conjunto conforman una circunferencia alrededor de la línea de tensión, entonces se puede establecer que $\theta_\alpha + \theta_\beta + \theta_\gamma = 2\pi$. Los ángulos anteriores también se denominan ángulos de contacto, debido a las intersecciones entre las fases $\alpha - \beta$, $\alpha - \gamma$ y $\beta - \gamma$.

La configuración trifásica descrita anteriormente se puede alcanzar cuando se logra una condición de equilibrio mecánico, es decir, la fuerza neta que actúa en cualquier elemento de esta línea trifásica

²Para la deducción detallada se puede revisar [31].

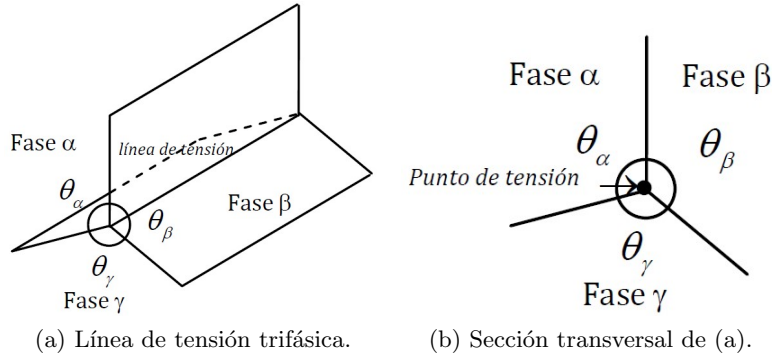


Figura 3.2: Representación de interfases en sistemas trifásicos. α , β , γ fases homogéneas, θ_i ángulos de contacto. Fuente: [68].

es nula. Para alcanzar esta condición de equilibrio, las tensiones de las tres interfases en conjunto con los ángulos de contacto, deben satisfacer el siguiente balance de fuerzas que actúan en la línea de tensión [42]:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} \cos \theta_\beta + \sigma_{\alpha\gamma} \cos \theta_\alpha &= 0 \\
 \sigma_{\alpha\beta} \cos \theta_\beta + \sigma_{\beta\gamma} + \sigma_{\alpha\gamma} \cos \theta_\gamma &= 0 \\
 \sigma_{\alpha\beta} \cos \theta_\alpha + \sigma_{\beta\gamma} \cos \theta_\gamma + \sigma_{\alpha\gamma} &= 0
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Adicional al sistema de ecuaciones (3.28), se tiene la ecuación dada por la suma de los ángulos de contacto. De esta forma, sólo dos de estas ecuaciones son independientes y su solución será no trivial si se garantiza que el determinante de la matriz de coeficientes del sistema (3.28) sea nulo.

Debido a que se tiene una mayor cantidad de incógnitas (6) que de ecuaciones (4), sólo es posible establecer relaciones entre las variables ángulo de contacto y tensiones de las interfases. Estas relaciones se pueden generalizar como [42]:

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\beta\gamma}} = \frac{\sin \theta_\gamma}{\sin \theta_\alpha}, \quad \cos \theta_\beta = \frac{\sigma_{\alpha\gamma}^2 - \sigma_{\alpha\beta}^2 - \sigma_{\beta\gamma}^2}{2\sigma_{\alpha\beta}\sigma_{\beta\gamma}} \tag{3.29}$$

donde las otras relaciones están dadas por la permutación de α , β y γ en la expresión (3.29).

A partir del sistema de ecuaciones (3.28), es posible establecer algunos casos particulares que serán descritos a continuación:

1. Triángulo y desigualdades de Neumann [55]:

Neumann estableció que las tensiones de las tres interfases y el suplemento de los ángulos de contacto, estaban relacionados mediante un triángulo como el ilustrado en la figura 3.3.

Basado en este triángulo, Neumann propuso modificar las condiciones de equilibrio (3.28) por las siguientes inecuaciones:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta} &< \sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\beta\gamma} \\
 \sigma_{\alpha\gamma} &< \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} \\
 \sigma_{\beta\gamma} &< \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\gamma}
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Las inecuaciones anteriores se pueden generalizar como $\sigma_{ij} < \sigma_{ik} + \sigma_{jk}$, y la interpretación física

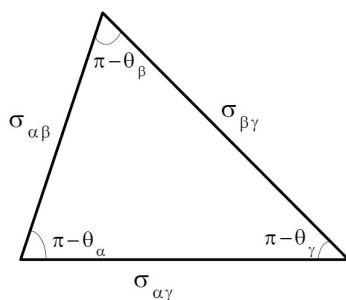


Figura 3.3: Triángulo de Neumann. α, β, γ fases homogéneas, θ_i ángulos de contacto, σ_{ij} tensiones interfaciales. Fuente: [42].

de esta condición es que la fase homogénea k está en contacto parcial o moja parcialmente la interfase conformada por las fases homogéneas i y j . Esta observación se ilustra en la figura 3.4.

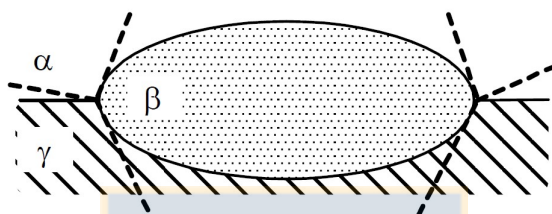


Figura 3.4: Régimen de mojabilidad parcial. Fuente: [42].

De la figura anterior se aprecia que la fase β moja parcialmente la interfase $\alpha - \gamma$.

2. Igualdades de Antonow [3]:

En este caso se tiene una fase homogénea k que forma una película delgada entre la interfase $i - j$. Matemáticamente, esta condición está descrita por las ecuaciones (3.28) y además porque los ángulos de contacto están dados por: $\theta_{\alpha} = \theta_{\beta} = \pi$ y $\theta_{\gamma} = 0$. Usando estos valores en las ecuaciones (3.28), se tiene que las igualdades de Antonow están dadas por:

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta} &= \sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\beta\gamma} \\ \sigma_{\alpha\gamma} &= \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} \\ \sigma_{\beta\gamma} &= \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\gamma}\end{aligned}\tag{3.31}$$

Las relaciones (3.31) se pueden generalizar como $\sigma_{ij} = \sigma_{ik} + \sigma_{jk}$, y su interpretación física es que la fase k está en contacto total o moja totalmente la interfase conformada por las fases i y j , como puede ser apreciado en la figura 3.5. En esta figura se observa que la fase γ moja completamente la interfase $\alpha - \beta$.

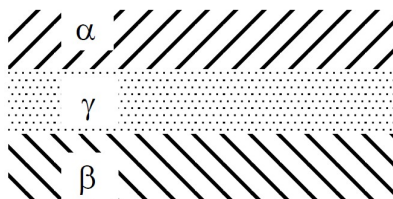


Figura 3.5: Régimen de mojabilidad total. Fuente: [42].

3. Afinidad de fases y transición de mojabilidad [61]:

La afinidad de las fases presentes en el equilibrio se puede evaluar directamente a partir de la comparación entre las tensiones que la mezcla presenta por pares de fases. Esta afinidad se mide mediante el coeficiente de esparcimiento (ψ), y por ejemplo, la afinidad de la fase homogénea k con respecto a la interfase conformada por otras dos fases homogéneas (i y j), está dada por:

$$\psi_k = \sigma_{ij} - (\sigma_{ik} + \sigma_{jk})$$

Dependiendo del valor del coeficiente de esparcimiento se puede determinar si una fase no es afín ($\psi > 0$) o si es parcial ($\psi < 0$) o totalmente ($\psi = 0$) afín con la interfase que la rodea. En otras palabras ³, cuando $\psi < 0$ se tiene el caso en que la fase homogénea k moja parcialmente la interfase $i - j$, y $\psi = 0$ representa el caso en que la fase k moja totalmente la interfase $i - j$.

Debido a que σ_{ij} depende de las condiciones del equilibrio de fases, la afinidad entre fases variará al modificar las condiciones termodinámicas del equilibrio de fases. En la figura 3.6 se ilustra la evolución de la afinidad a lo largo de una línea heteroazeotrópica conformada por las fases α , β y γ .

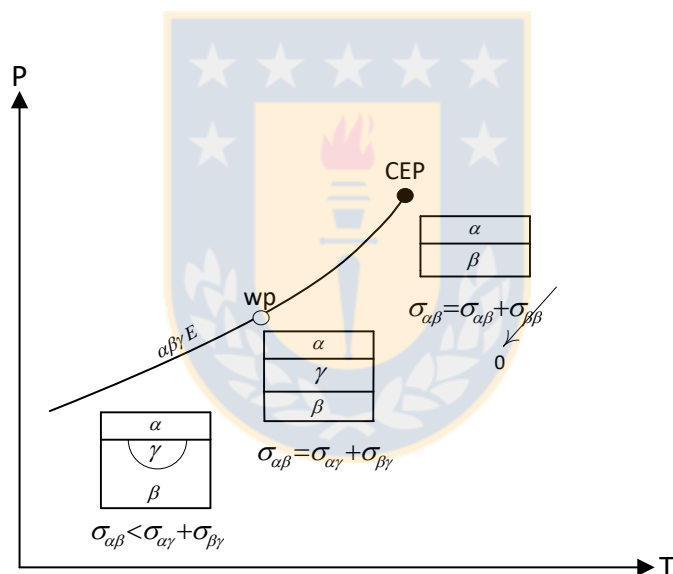


Figura 3.6: Transición de mojabilidad a lo largo de una línea trifásica. α , β , γ fases homogéneas, (—) línea heteroazeotrópica ($\alpha\beta\gamma E$), (\circ) punto transicional de mojabilidad (wp), (\bullet) punto crítico terminal (CEP). Fuente: Elaboración propia.

En la figura anterior se observa que al variar T y P , el coeficiente de esparcimiento cambia de $\psi < 0$ a $\psi = 0$. El lugar donde ocurre esta transición se conoce como punto transicional de mojabilidad y se denota por wp.

En términos de la tensión, wp es el punto donde $\sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\beta\gamma}$ pasa a $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\beta\gamma}$. Una vez alcanzado wp el espesor de la fase γ comienza a reducirse a medida que el sistema trifásico se aproxima al punto crítico terminal (CEP). En este punto, la fase γ se vuelve crítica e idéntica a la fase β lo que implica que $\sigma_{\beta\gamma} = \sigma_{\beta\beta} = 0$.

³El caso en que $\psi > 0$ es físicamente imposible, debido a que la fase k no está en equilibrio.

Es relevante destacar que a lo largo de la línea trifásica, las concentraciones de las fases homogéneas α , β y γ son generalmente distintas ($\rho^\alpha \neq \rho^\beta \neq \rho^\gamma$), lo que implica que las tensiones entre las fases sean diferentes ($\sigma_{\alpha\beta} \neq \sigma_{\alpha\gamma} \neq \sigma_{\beta\gamma}$). Pero en las cercanías de un punto CEP, como el ilustrado en la figura 3.6, $\rho^\alpha \neq \rho^\beta \approx \rho^\gamma$ lo que conduce a $\sigma_{\alpha\beta} \approx \sigma_{\alpha\gamma}$ y $\sigma_{\beta\gamma} \rightarrow 0$. Finalmente es importante mencionar que no necesariamente todas las líneas heteroazeotrópicas presentan wp, debido a que en algunas situaciones las fases α , β y γ presentan un comportamiento parcialmente afín durante toda la evolución del equilibrio trifásico.

Hasta ahora no se han presentado las expresiones necesarias para el cómputo de las tres tensiones, $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\gamma}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$. Por esta razón, a continuación se describirá la metodología de extensión de GT para mezclas bifásicas a mezclas trifásicas.

Es posible establecer que la extensión de GT a sistemas polifásicos en general, consiste en aplicar $1/2(n_f - 1)n_f$ veces las expresiones de GT válidas para sistemas bifásicos. En el caso de un sistema trifásico conformado por las fases homogéneas α , β y γ , y usando (3.20), los sistemas de $n_c - 1$ ODEs a resolver en cada interfase están dados por:

Interfase $\alpha - \beta$:

$$\left[\sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_s} \frac{d\rho_j}{d\rho_s} \right] \left[H_s \frac{d\rho_k}{d\rho_s} - H_k \right] + 2 \Delta\Omega \det(\underline{\underline{C}}) \left(\frac{d^2\rho_k}{d\rho_s^2} \right) = 0 \quad ; \quad k = 1, \dots, s, \dots, n_c \quad (3.32)$$

sujeto a las condiciones de frontera:

$$\rho_k(\rho_s^\alpha) = \rho_k^\alpha \quad , \quad \rho_k(\rho_s^\beta) = \rho_k^\beta$$

Interfase $\alpha - \gamma$:

$$\left[\sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_s} \frac{d\rho_j}{d\rho_s} \right] \left[H_s \frac{d\rho_k}{d\rho_s} - H_k \right] + 2 \Delta\Omega \det(\underline{\underline{C}}) \left(\frac{d^2\rho_k}{d\rho_s^2} \right) = 0 \quad ; \quad k = 1, \dots, s, \dots, n_c \quad (3.33)$$

sujeto a las condiciones de frontera:

$$\rho_k(\rho_s^\alpha) = \rho_k^\alpha \quad , \quad \rho_k(\rho_s^\gamma) = \rho_k^\gamma$$

Interfase $\beta - \gamma$:

$$\left[\sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_s} \frac{d\rho_j}{d\rho_s} \right] \left[H_s \frac{d\rho_k}{d\rho_s} - H_k \right] + 2 \Delta\Omega \det(\underline{\underline{C}}) \left(\frac{d^2\rho_k}{d\rho_s^2} \right) = 0 \quad ; \quad k = 1, \dots, s, \dots, n_c \quad (3.34)$$

sujeto a las condiciones de frontera:

$$\rho_k(\rho_s^\beta) = \rho_k^\beta \quad , \quad \rho_k(\rho_s^\gamma) = \rho_k^\gamma$$

A partir de la solución de (3.32), (3.33) y (3.34), es posible obtener los perfiles concentración - concentración, es decir, $\rho_k - \rho_s$ en cada una de las tres interfasas. Luego, mediante la aplicación de las expresiones (3.25) y (3.26) se pueden determinar los perfiles de concentración en la región interfacial de las interfasas $\alpha - \beta$, $\alpha - \gamma$ y $\beta - \gamma$.

Finalmente, el cómputo de las tensiones interfaciales se puede llevar a cabo mediante la expresión (3.27) aplicada a cada interfase, escrito matemáticamente como:

Interfase $\alpha - \beta$:

$$\sigma = \int_{\rho_i^\alpha}^{\rho_i^\beta} \sqrt{(2\Delta\Omega) \sum_{k,j=1}^{n_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i \quad (3.35)$$

Interfase $\alpha - \gamma$:

$$\sigma = \int_{\rho_i^\alpha}^{\rho_i^\gamma} \sqrt{(2\Delta\Omega) \sum_{k,j=1}^{n_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i \quad (3.36)$$

Interfase $\beta - \gamma$:

$$\sigma = \int_{\rho_i^\beta}^{\rho_i^\gamma} \sqrt{(2\Delta\Omega) \sum_{k,j=1}^{n_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i \quad (3.37)$$

donde $\rho_i = \rho_s$ para cada una de las interfases.

3.3. Proyecciones del comportamiento interfacial

El objetivo de esta sección es ilustrar gráficamente las distintas proyecciones del comportamiento interfacial, como resultado de la aplicación de las ecuaciones de la sección 3.2. Se analizarán las proyecciones en mezclas binarias bifásicas y trifásicas, en el último caso, se describirá el equilibrio heteroazeotrópico o VLLE.

3.3.1. Sistemas bifásicos

1. Proyección concentración componente 1 - concentración componente 2

En esta proyección se puede ilustrar la variación de la densidad de un componente respecto al otro, dando origen a diferentes posibilidades: ambas variables (ρ_1 y ρ_2) pueden estar definidas de manera monótona; tal condición implicaría la no existencia de puntos estacionarios, también se puede dar el caso en que una variable presente un comportamiento monótono; si es así, la otra variable presentaría un punto estacionario, y finalmente está el caso en que las dos variables no presenten un comportamiento monótono en todo el dominio; esta condición no es tan común, y es característica de sistemas que presentan al menos dos puntos estacionarios (uno en cada variable) o múltiples puntos estacionarios (en ambas variables). Los diferentes casos descritos anteriormente pueden ser apreciados en la figura 3.7.

De la figura 3.7 (a) se observa que ambas densidades están definidas de manera monótona en todo su dominio.

En la parte (b) de la figura 3.7 se aprecia que la componente 2 presenta un comportamiento monótono de su densidad, a diferencia de la componente 1 que pierde la monotonía debido a la presencia del punto estacionario.

En la figura 3.7 (c) se observa que la monotonía para ambas densidades se pierde en todo el dominio, lo cual es debido a la presencia de múltiples puntos estacionarios, condición que no es habitual pero que podría suceder en ciertos sistemas.

Finalmente, se puede destacar de esta figura que los puntos estacionarios en el componente 1 satisfacen la relación $d\rho_1/d\rho_2 = 0$, en cambio la presencia de puntos estacionarios en el componente 2

se puede describir por la expresión matemática $d\rho_1/d\rho_2 = \infty$.

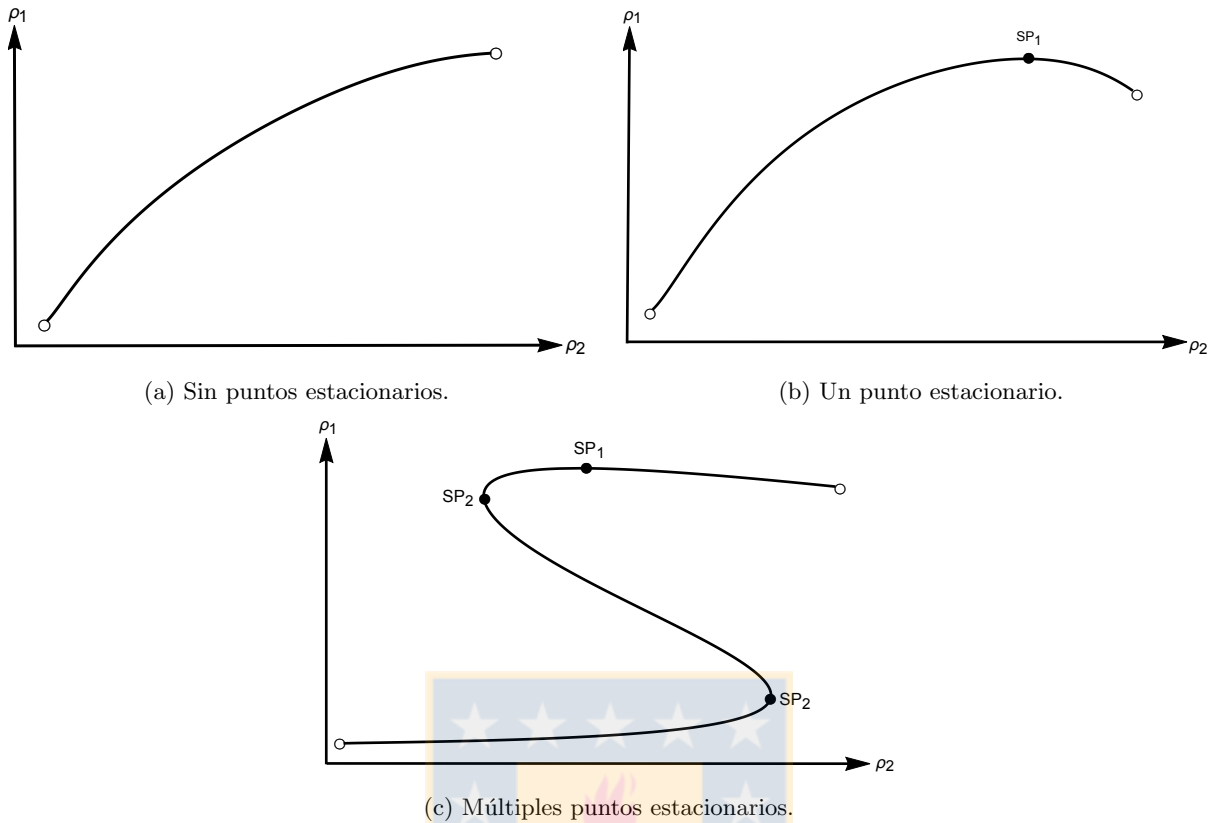


Figura 3.7: Proyección concentración componente 1 - concentración componente 2 en sistemas bifásicos. (●) puntos estacionarios en los componentes 1 y 2, (○) fases homogéneas α y β . Fuente: Elaboración propia.

2. Proyección concentración de los componentes - espacio

Además de la proyección concentración - concentración, la proyección concentración de los componentes - espacio permite mostrar de manera gráfica la presencia o ausencia de puntos estacionarios. En la figura 3.8 se ilustran los diferentes casos de los perfiles de densidad en la región interfacial.

De la figura 3.8 (a) se aprecia un comportamiento monótono en ambas densidades, lo cual implica ausencia de puntos estacionarios. Los perfiles tienen la forma de tangente hiperbólica, característicos de un perfil del componente puro.

En la figura 3.8 (b) sólo la densidad del componente 2 está definida de manera monótona, en cambio la presencia de un punto estacionario en el otro componente provoca la pérdida de monotonía. El punto estacionario en el componente 1 puede ser descrito por la relación $d\rho_1/dz = 0$.

En la parte (c) de la figura 3.8 se aprecia que ambas densidades presentan un comportamiento no monótono en sus densidades, debido a la presencia de puntos estacionarios en los componentes 1 y 2, caracterizados matemáticamente por $d\rho_i/dz = 0$, donde i denota el componente respectivo.

Finalmente, de la figura 3.8 se observa un comportamiento isotrópico en los límites de la coordenada z , es decir, $d\rho_1/dz = d\rho_2/dz = 0$.

En resumen, las proyecciones concentración - concentración y concentración - espacio, están relacionadas en la descripción de puntos estacionarios que pueden presentar las densidades, como ya se analizó, un punto estacionario de la densidad en la proyección concentración - concentración, es también un punto estacionario en la proyección concentración - espacio. A partir de este análisis, se

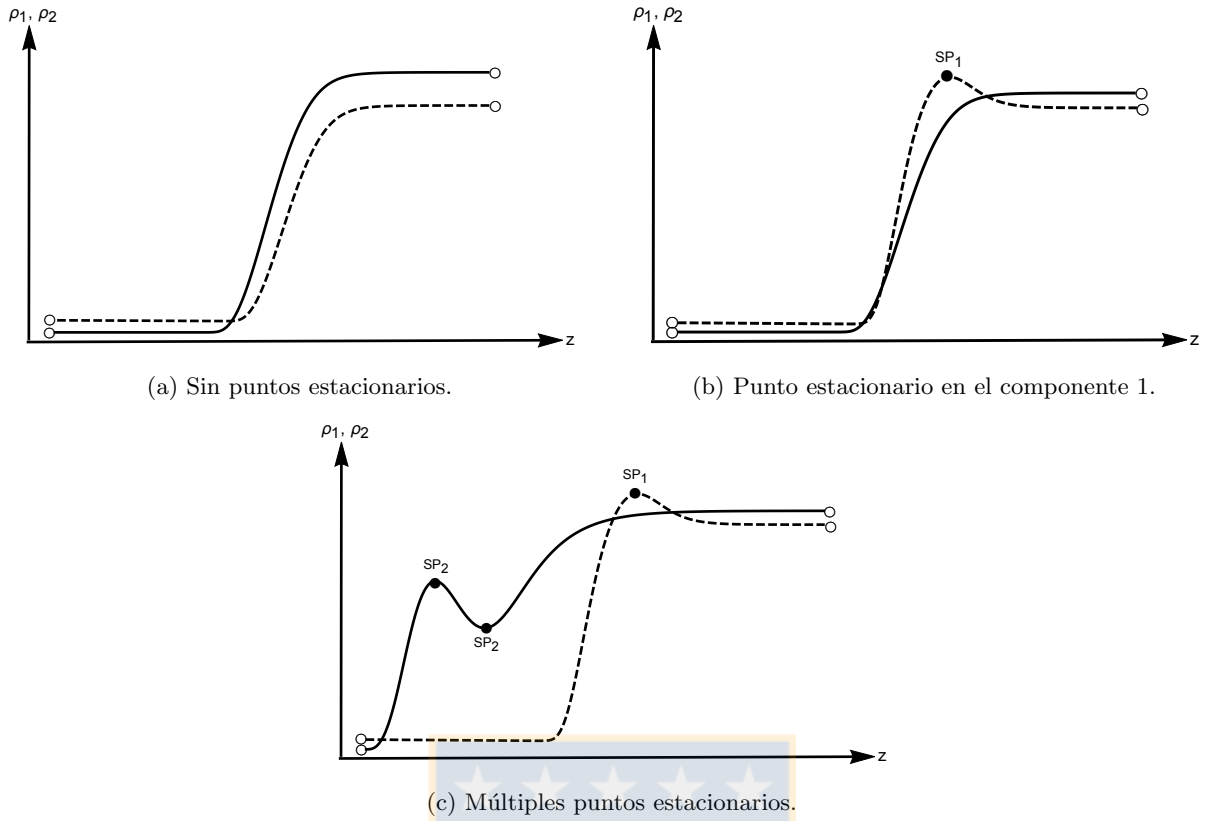


Figura 3.8: Proyección concentración de los componentes - espacio en sistemas bifásicos. (- -) componente 1, (—) componente 2, (•) puntos estacionarios en los componentes 1 y 2, (◯) fases homogéneas α y β . Fuente: Elaboración propia.

puede hacer la generalización de que un punto estacionario corresponde a los lugares geométricos en donde se cumplen las siguientes relaciones matemáticas:

$$\frac{d\rho_i}{d\rho_j} = 0 \quad , \quad \frac{d\rho_i}{dz} = 0 \quad (3.38)$$

donde los componentes son simbolizados por i y j .

Según Carey [9], el comportamiento de los puntos estacionarios que presentan las mezclas se denomina actividad superficial y está gobernado por los parámetros de influencia de los componentes puros mediante la relación c_{ii}/c_{jj} . Físicamente, este comportamiento representa la acumulación de masa en la región interfacial y se debe a la preferencia que tienen los componentes de estar en la interfase que en el seno del fluido.

3. Proyección tensión interfacial - fracción molar en fase líquida

Generalmente el comportamiento de la tensión interfacial de una mezcla en equilibrio líquido - vapor se describe para una condición isotérmica, así es posible analizar la dependencia de la tensión interfacial de la mezcla con la fracción molar en fase líquida o con respecto a la presión del equilibrio de fases. Este comportamiento no es lineal y puede ser ilustrado en la figura 3.9.

En esta figura se aprecia la presencia de un punto estacionario en la proyección $\sigma - x_1$. McLure et al. [41] denominaron estos puntos estacionarios como puntos aneotrópicos, simbolizados por AnP. Matemáticamente estos puntos cumplen con la condición: $(\partial\sigma/\partial x_1)_T = 0$, y físicamente están relacionados con la adsorción de Gibbs, ya que la presencia de estos puntos implica un cambio de signo en dicha adsorción.

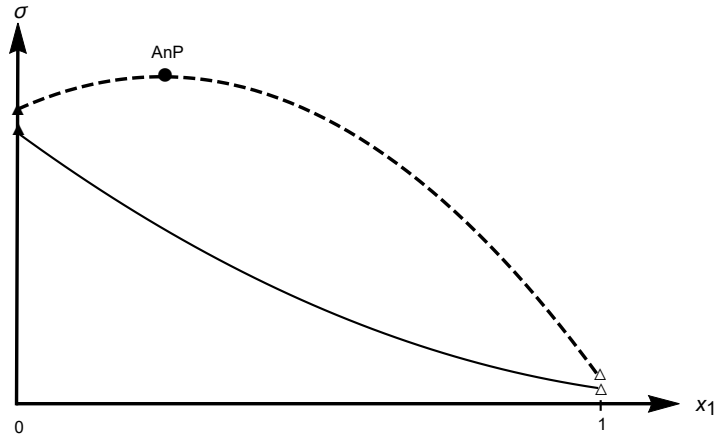


Figura 3.9: Proyección tensión interfacial de la mezcla - fracción molar en fase líquida para sistemas en VLE. (—) comportamiento normal de la tensión interfacial de la mezcla, (- - -) caso particular con presencia de un punto azeotrópico (AnP), (•) punto azeotrópico, (△) tensión interfacial del componente 1, (▲) tensión interfacial del componente 2. Fuente: Elaboración propia.

La adsorción de Gibbs, denotada por Γ_i , se define como el cociente entre la cantidad de moles del componente i adsorbidos en la interfase, y el área superficial, dando origen a la siguiente expresión [61]:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A_s} \quad (3.39)$$

donde n_i^σ son los moles del componente i presentes en la interfase y A_s es el área interfacial.

4. Proyección tensión interfacial - presión del equilibrio de fases

Además de la proyección presentada en la figura 3.9, se puede ilustrar la variación de la tensión interfacial con respecto a la presión del equilibrio de fases, tal como se muestra en la figura 3.10.

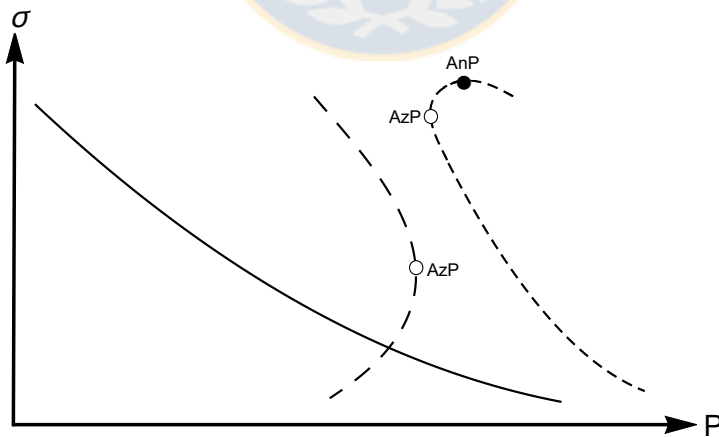


Figura 3.10: Proyección tensión interfacial de la mezcla - presión del equilibrio de fases para sistemas en VLE. (—) sistema sin azeótropo, (- - -) sistema de azeótropo negativo, (- · -) sistema de azeótropo positivo, (•) punto azeotrópico (AnP), (○) punto azeotrópico (AzP). Fuente: Elaboración propia.

Esta proyección presenta la ventaja de presentar simultáneamente el comportamiento de la interfase y del equilibrio de fases. De manera similar a la proyección ilustrada en la figura 3.9 se observa la presencia de puntos azeotrópicos (AnP). Adicionalmente, en esta proyección se puede apreciar el

punto azeotrópico (AzP) resultante del equilibrio de fases que cumple con las siguientes relaciones matemáticas:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial x_1} \right|_T = 0 \iff \left. \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right|_T = \infty$$

3.3.2. Sistemas trifásicos

En esta subsección se ilustrarán las proyecciones del comportamiento interfacial para un sistema trifásico compuesto por dos fases líquidas y una fase vapor.

1. Proyección concentración componente 1 - concentración componente 2

En la figura 3.11 se aprecia que la variación de la densidad del componente 1 con respecto a la densidad del componente 2 en $V-L_\alpha$, corresponde a la suma entre el comportamiento obtenido en $V-L_\beta$ y $L_\alpha-L_\beta$. Además, de la figura se observa que la concentración del componente 2 es monótona en todo su dominio, mientras que el componente 1 presenta adsorción en la región $V-L_\beta$.

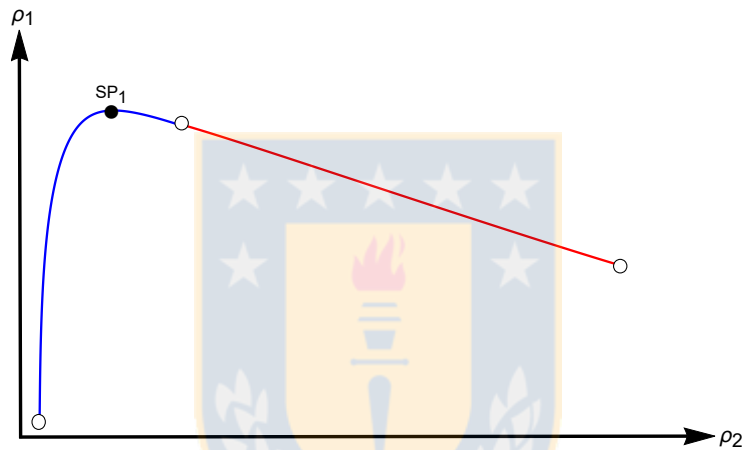


Figura 3.11: Proyección concentración componente 1 - concentración componente 2 en el punto heteroazeotrópico ($V-L_\alpha$). (—) $V-L_\beta$, (—) $L_\alpha-L_\beta$, (•) punto estacionario en el componente 1, (◦) fases homogéneas. Fuente: Elaboración propia.

2. Proyección concentración de los componentes - espacio

En la figura 3.12 se ilustran los perfiles de concentración de los componentes en la región interfacial. El componente 1 se acumula en la región de la interfase $V-L_\beta$, y presenta un comportamiento monótono de su densidad en la interfase $L_\alpha-L_\beta$, mientras que la densidad del componente 2 no presenta afinidad por acumularse en las interfases $V-L_\beta$ y $L_\alpha-L_\beta$. Las observaciones son análogas a las realizadas en el análisis de la figura 3.11.

Es importante mencionar que los puntos estacionarios presentes en las proyecciones 3.11 y 3.12 satisfacen las mismas relaciones matemáticas descritas en la subsección 3.3.1.

Respecto a las proyecciones de la tensión interfacial para sistemas en VLLE, generalmente se ilustra la variación de la tensión con respecto a la fracción molar de la fase líquida, o versus la presión del equilibrio de fases. Estos casos podrán ser apreciados en los ítem 3. y 4.

3. Proyección tensión interfacial - fracción molar de la fase líquida

En la figura 3.13 se observan las tres interfases del sistema trifásico y sus respectivas tensiones. En este caso se aprecia que el componente 2 es el mayor predominante de la tensión de la interfase $V-L_\alpha$, a diferencia del componente 1, quien controla en mayor proporción la tensión de la interfase $V-L_\beta$.

Además, se aprecia que la tensión de la interfase $L_\alpha-L_\beta$ está formada por dos ramas, que corresponden a las ramas del equilibrio líquido - líquido. Por último, se puede apreciar que las tensiones de las interfases $V-L_\alpha$ y $V-L_\beta$ están relacionadas con la rama de la izquierda y derecha del $L_\alpha-L_\beta$, respectivamente, debido a las composiciones líquidas del punto heteroazeotrópico (x_1^α y x_1^β).

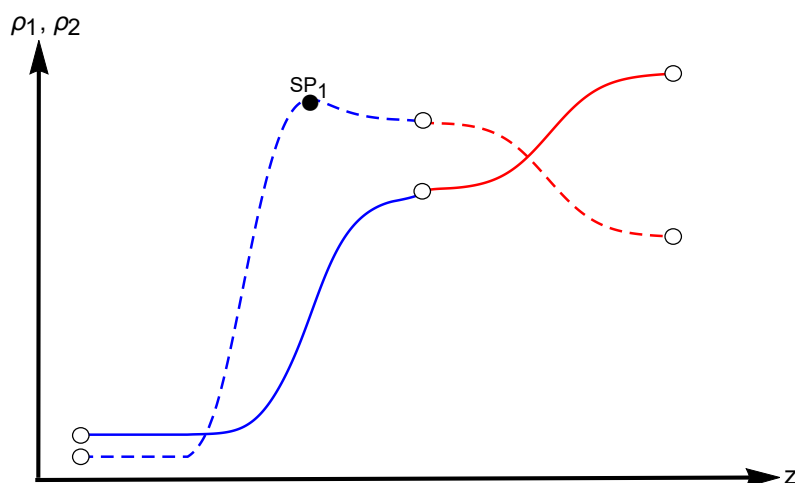


Figura 3.12: Proyección concentración de los componentes - espacio en el punto heteroazeotrópico ($V-L_\alpha$). (---, —) concentración componente 1 y 2 en $V-L_\beta$, (---, —) concentración componente 1 y 2 en $L_\alpha-L_\beta$, (•) punto estacionario en el componente 1, (◦) fases homogéneas. Fuente: Elaboración propia.

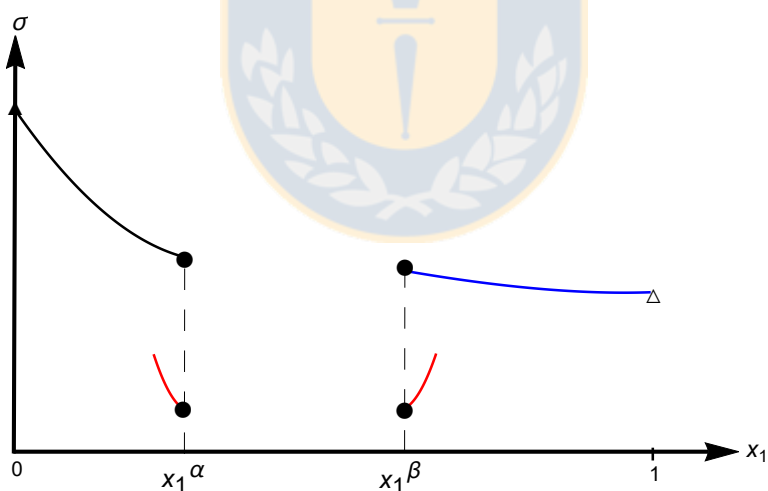


Figura 3.13: Proyección tensión interfacial - fracción molar de la fase líquida para sistemas en VLLE. (—) tensión interfase $V-L_\alpha$, (—) tensión interfase $V-L_\beta$, (—) tensión interfase $L_\alpha-L_\beta$, (•) composiciones de heteroazeotropía, (Δ) tensión interfacial del componente 1, (\blacktriangle) tensión interfacial del componente 2. Fuente: Elaboración propia.

4. Proyección tensión interfacial - presión del equilibrio de fases

Además de la proyección anterior, también se puede ilustrar la dependencia de las tensiones interfaciales con respecto a la presión del equilibrio de fases, tal como se ilustra en la figura 3.14. De esta figura se deduce que la tensión de la interfase $V-L_\alpha$ decrece con el aumento de la presión, en cambio, a medida que aumenta la presión, la tensión de la interfase $V-L_\beta$ también se ve aumentada, y la tensión de la interfase $L_\alpha-L_\beta$ permanece aproximadamente constante. Finalmente, de la figura 3.14 se observa

que las tres tensiones tienen en común un mismo punto, que corresponde a la condición de presión trifásica o heteroazeotrópica (P^*).

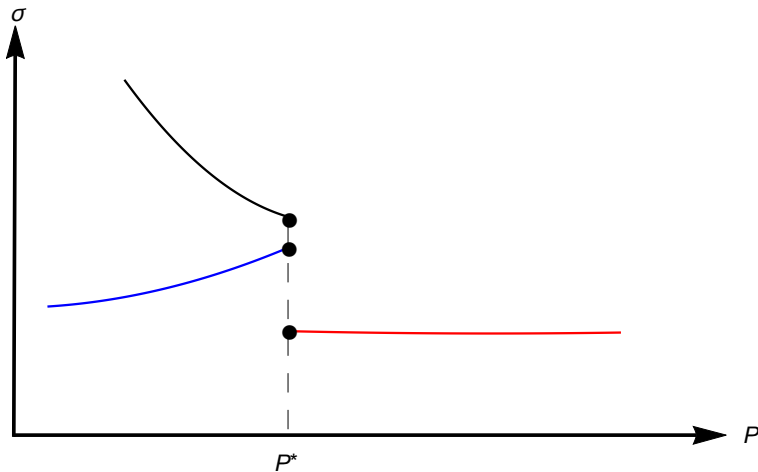


Figura 3.14: Proyección tensión interfacial - presión del equilibrio de fases para sistemas en VLLE. (—) tensión interfase V- L_α , (—) tensión interfase V- L_β , (—) tensión interfase L_α - L_β , (•) presión de heteroazeotropía. Fuente: Elaboración propia.

5. Proyección tensión interfacial - temperatura del punto heteroazeotrópico⁴

En la sección 3.3.2 se describió que según la condición heteroazeotrópica del equilibrio de fases, los valores de las tres tensiones afectan directamente en la afinidad de una fase homogénea con respecto a la interfase conformada por las fases homogéneas restantes. El comportamiento de estas tres tensiones a lo largo de la línea trifásica se puede apreciar a partir de una proyección que ilustre la variación de la tensión interfacial con respecto a la temperatura o presión del punto heteroazeotrópico. En la figura 3.15 se aprecia la proyección de la tensión interfacial versus la temperatura heteroazeotrópica.

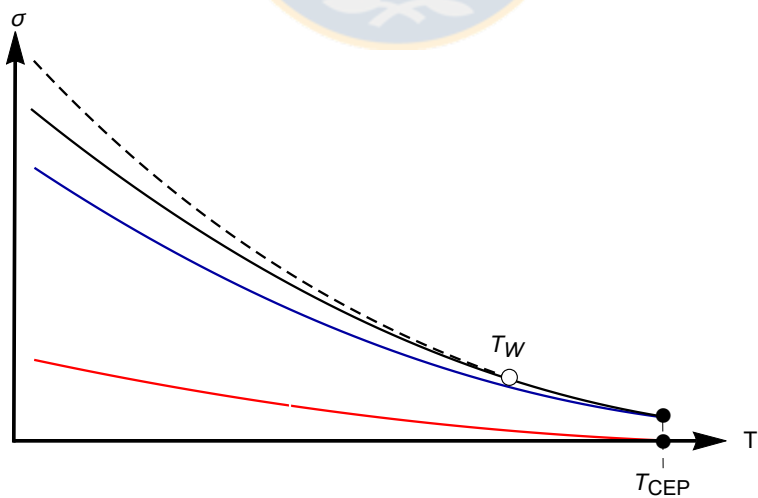


Figura 3.15: Proyección tensión interfacial - temperatura del punto heteroazeotrópico para sistemas en VLLE. (—) $\sigma_{L_\alpha-L_\beta}$, (—) σ_{V-L_β} , (—) σ_{V-L_α} , (- - -) $\sigma_{V-L_\beta} + \sigma_{L_\alpha-L_\beta}$, (o) transición de mojabilidad, (•) punto crítico terminal. Fuente: Elaboración propia.

⁴La proyección presentada en la figura 3.15 corresponde al caso 3 (transición de segundo orden) de la clasificación propuesta por Costas et al. [15]. Una descripción de los tipos de transición de mojabilidad también puede ser revisada en la publicación de Mejía y Vega [47].

De la figura 3.15 se observa que a medida que T y P aumentan, $\rho^{L_\alpha} \approx \rho^{L_\beta}$ lo que implica que $\sigma_{V-L_\alpha} \approx \sigma_{V-L_\beta}$ y $\sigma_{L_\alpha-L_\beta} \rightarrow 0$. Cuando el sistema alcanza la temperatura CEP (T_{CEP}) se tendrá que $\rho^{L_\alpha} = \rho^{L_\beta}$ lo que conduce $\sigma_{V-L_\alpha} = \sigma_{V-L_\beta}$ y $\sigma_{L_\alpha-L_\beta} = 0$. También se aprecia que el sistema experimenta una transición de mojabilidad en la temperatura T_W , donde se cumple la igualdad $\sigma_{V-L_\alpha} = \sigma_{V-L_\beta} + \sigma_{L_\alpha-L_\beta}$.

3.4. Aplicación de GT

3.4.1. Fluido puro

En el caso de un componente puro ⁵, el sistema de n_c ODEs (3.18) se transforma en una ODE de segundo orden:

$$c \frac{d^2 \rho}{dz^2} = \Delta \mu(\rho) \quad (3.40)$$

donde c representa el parámetro de influencia del compuesto puro.

La ODE está sujeta a las siguientes condiciones de contorno:

$$\rho|_{z=-\infty} = \rho^\alpha, \quad \rho|_{z=\infty} = \rho^\beta$$

A partir de la solución de la ODE (3.40) se puede determinar el perfil de la concentración en la región interfacial. De manera complementaria, y además, para evitar la solución de una ODE con contornos infinitos, la concentración interfacial puede ser obtenida mediante la siguiente expresión:

$$z = z^{ref} + \sqrt{\frac{c}{2}} \int_{\rho^{ref}}^{\rho(z)} \frac{1}{\sqrt{\Omega(\rho) + P^0}} d\rho \quad (3.41)$$

donde P^0 es la presión resultante del equilibrio de fases y Ω corresponde al gran potencial termodinámico asociado al componente puro.

Por otro lado, el cómputo de la tensión interfacial se puede llevar a cabo mediante una integración con límites infinitos, es decir, usando la expresión:

$$\sigma = c \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz \quad (3.42)$$

o de manera análoga, el cálculo se puede realizar en torno a una integral con límites finitos aplicando la siguiente expresión:

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{\rho^\alpha}^{\rho^\beta} \sqrt{c[\Omega(\rho) + P^0]} d\rho \quad (3.43)$$

Las expresiones anteriores dependen de propiedades del equilibrio de fases, y además del parámetro c , que hasta ahora solo ha sido descrito como el parámetro de influencia del compuesto puro. De manera independiente, Bongiorno et al. [6] y Yang et al. [79] definieron el parámetro de influencia del componente puro por la siguiente expresión:

$$c(\rho, T) = \frac{k_B T}{6} \int s^2 C_0(s; \rho) d^3 s \quad (3.44)$$

⁵El desarrollo de la obtención de las expresiones (3.40), (3.41), (3.42) y (3.43) puede ser revisado en [31].

donde k_B representa la constante de Boltzmann y $C_0(s; \rho)$ es la función de correlación directa del fluido homogéneo de densidad ρ .

Debido a que la funcionalidad de $C_0(s; \rho)$ no está disponible para la mayoría de los sistemas de un interés práctico, muchos autores se han dedicado a determinar expresiones más sencillas que (3.44), con el objetivo de calcular de una forma más simple el parámetro de influencia. De acuerdo a los trabajos de McCoy y Davis [40] y Carey [9], entre otros, el parámetro de influencia depende débilmente de la densidad. Bajo esta consideración, se puede suponer que el parámetro c es función de la temperatura o simplemente constante.

En la literatura se pueden encontrar diferentes correlaciones del parámetro de influencia, válidas para una sustancia pura específica o un grupo de compuestos similares en un rango de temperaturas. En [31] se puede revisar en detalle algunas correlaciones del parámetro de influencia usadas en la literatura, y que han sido obtenidas mediante la combinación de GT y PR-EOS. Para obtener mejores resultados en el comportamiento interfacial de las mezclas multicomponentes, en esta tesis el parámetro de influencia de los componentes puros fue ajustado mediante información de tensión interfacial experimental a la temperatura especificada, y en el caso de que el sistema estuviese a una condición isobárica, se ajustó el parámetro de influencia en un rango de temperaturas, obteniéndose una correlación dependiente linealmente de la temperatura.

3.4.2. Mezclas binarias

En el caso de mezclas binarias, el parámetro de influencia cruzado se simboliza por c_{ij} con $i \neq j$. Bongiorno et al. [6] y Yan et al. [79] definieron el parámetro de influencia cruzado como:

$$c_{ij}(\underline{\rho}, T) = \frac{k_B T}{6} \int s^2 C_0^{ij}(s; \underline{\rho}) d^3 s \quad (3.45)$$

donde i, j simbolizan las especies homogéneas que actúan de a pares y $C_0^{ij}(s; \underline{\rho})$ es la función de correlación directa entre un par de partículas de tipo i y j .

De igual forma que en el caso del componente puro, las expresiones para la función de correlación directa C_0^{ij} sólo están disponibles para una minoría de sistemas. Por esta razón, para facilitar el cálculo del parámetro de influencia cruzado, varios autores hacen uso de la relación propuesta por Carey [9]; quien define el parámetro de influencia cruzado de manera análoga a la definición del parámetro cohesivo cruzado de la regla cuadrática, es decir, expresa el parámetro de influencia cruzado como el producto entre un factor positivo y la media geométrica de los parámetros de influencia de los componentes puros, que matemáticamente se define como:

$$c_{ij} = (1 - \beta_{ij}) \sqrt{c_{ii} c_{jj}} \quad (3.46)$$

donde β_{ij} representa el parámetro simétrico ⁶, c_{ii} y c_{jj} son los parámetros de influencia de los componentes puros i y j , respectivamente.

El parámetro de influencia cruzado definido por la expresión (3.46) es sensible a los valores de los parámetros de influencia de los puros, pero aún más al valor del parámetro simétrico. Carey [9], Cornelisse [12], Davis y Scriven [19], por nombrar algunos, recomiendan usar un valor de β_{ij} en el intervalo $[0, 1[$; estos valores garantizan la estabilidad del sistema mediante el determinante de la matriz de parámetros de influencia, el cual debe ser positivo, simbólicamente escrito como $\det(\underline{C}) > 0$.

⁶Puede ser obtenido por ajuste de información experimental de tensión interfacial.

En las expresiones que se presentarán posteriormente se deben considerar las siguientes observaciones:

- Para un sistema binario, el parámetro de influencia cruzado adopta la forma:

$$c_{12} = c_{21} = (1 - \beta_{12})\sqrt{c_{11}c_{22}} \quad (3.47)$$

- La componente 2 será la variable monótona definida, es decir, $k = 1$ y $s = 2$.

Según el valor que adopte el parámetro simétrico, se tienen dos caminos de solución para la determinación de los perfiles de concentración en la región interfacial.

Caso 1: $\beta_{12} = 0$ ⁷

Para una mezcla binaria, usando GT como un enfoque predictivo, es decir, un valor nulo para el parámetro simétrico, las variables concentración de los componentes están relacionadas por una ecuación no lineal dependiente de los parámetros de influencia de los puros y de los potenciales químicos, y está dada por:

$$\sqrt{c_{22}}\Delta\mu_1(\rho_1, \rho_2) - \sqrt{c_{11}}\Delta\mu_2(\rho_1, \rho_2) = 0 \quad (3.48)$$

De la solución numérica de la ecuación no lineal (3.48), se puede obtener el perfil $\rho_1 - \rho_2$. Luego, el perfil de densidad ρ_2 en la región interfacial puede ser calculado con la expresión:

$$z = z^{ref} + \int_{\rho_2^{ref}}^{\rho_2(z)} \sqrt{\frac{1}{2\Delta\Omega} \left[c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_2} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_2} + c_{22} \right]} d\rho_2 \quad (3.49)$$

y el perfil de concentración ρ_1 puede ser obtenido como sigue:

$$\frac{dz}{d\rho_1} = \frac{d\rho_2}{d\rho_1} \frac{dz}{d\rho_2} \quad (3.50)$$

Por otro lado, el cómputo de la tensión interfacial se puede llevar a cabo en un contorno infinito usando la siguiente expresión:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_2}{dz} + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{dz} \right)^2 \right] dz \quad (3.51)$$

o también, mediante la siguiente integración con límites finitos:

$$\sigma = \int_{\rho_2^\alpha}^{\rho_2^\beta} \sqrt{2\Delta\Omega \left[c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_2} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_2} + c_{22} \right]} d\rho_2 \quad (3.52)$$

La derivada $d\rho_1/d\rho_2$ presente en las expresiones (3.49) y (3.52) puede ser calculada numéricamente mediante diferencias finitas, o analíticamente usando la siguiente expresión:

$$\frac{d\rho_1}{d\rho_2} = \frac{\sqrt{c_{22}}(\partial\mu_1/\partial\rho_2) - \sqrt{c_{11}}(\partial\mu_2/\partial\rho_2)}{\sqrt{c_{22}}(\partial\mu_1/\partial\rho_1) - \sqrt{c_{11}}(\partial\mu_2/\partial\rho_1)} \quad (3.53)$$

⁷La deducción de las expresiones (3.48) a (3.53) puede ser revisada en [31].

Finalmente, es importante destacar que la ecuación (3.48) y la expresión (3.53) se pueden generalizar para el caso de n_c componentes, dando origen a los siguientes resultados [42]:

$$\sqrt{c_{ss}}\Delta\mu_k(\underline{\rho}) = \sqrt{c_{kk}}\Delta\mu_s(\underline{\rho}) \quad , \quad k = 1, \dots, s, \dots, n_c \quad (3.54)$$

$$\frac{d\rho_k}{d\rho_s} = \frac{\sqrt{c_{ss}}(\partial\mu_k/\partial\rho_s) - \sqrt{c_{kk}}(\partial\mu_s/\partial\rho_s)}{\sqrt{c_{ss}}(\partial\mu_k/\partial\rho_k) - \sqrt{c_{kk}}(\partial\mu_s/\partial\rho_k)} \quad , \quad k = 1, \dots, s, \dots, n_c \quad (3.55)$$

La ecuación (3.54) representa un sistema de $n_c - 1$ ecuaciones algebraicas, con el cual es posible determinar el comportamiento $\rho_k(\rho_s)$.

Caso 2: $0 < \beta_{12} < 1$

De la ecuación (3.20) se tiene que para un sistema binario, la ecuación anterior se transforma en una ODE de segundo orden no lineal definida matemáticamente como ⁸:

$$\left\{ c_{22} + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_2} + c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_2} \right)^2 \right\} \left\{ (c_{11}\Delta\mu_2 - c_{12}\Delta\mu_1) \frac{d\rho_1}{d\rho_2} - (c_{22}\Delta\mu_1 - c_{12}\Delta\mu_2) \right\} + 2\Delta\Omega (c_{11}c_{22} - c_{12}^2) \frac{d^2\rho_1}{d\rho_2^2} = 0 \quad (3.56)$$

La ODE anterior está sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

$$\rho_1(\rho_2^\alpha) = \rho_1^\alpha \quad , \quad \rho_1(\rho_2^\beta) = \rho_1^\beta$$

De la solución de la ODE (3.56) es posible determinar el perfil $\rho_1 - \rho_2$. Por otro lado, los perfiles de concentración en la región interfacial pueden ser obtenidos con las expresiones (3.49) y (3.50), y el cómputo de la tensión interfacial se puede realizar con las relaciones (3.51) o (3.52).

Finalmente, es relevante mencionar que el parámetro simétrico se obtiene por minimización de la función objetivo:

$$FO(\beta_{12}) : \text{Min} \sum_{i=1}^n \frac{|\sigma_i^{exp} - \sigma_i^{teo}|}{\sigma_i^{exp}} \quad (3.57)$$

donde n es el número de puntos analizados, σ^{exp} es el valor experimental de la tensión interfacial, y σ^{teo} corresponde a la tensión teórica calculada con GT.

La ecuación (3.57) fue aplicada tanto para sistemas con VLE o LLE. Además, en el caso de sistemas con LLE se obtuvo una correlación para el parámetro simétrico. En primer lugar se calculó el parámetro simétrico óptimo a cada temperatura asociada al valor de tensión experimental disponible, para ello se minimizó una función similar a (3.57), pero sin considerar la sumatoria. Una vez finalizada la optimización de todos los parámetros, se analizó la dependencia de β_{12} con la temperatura, obteniendo así correlaciones polinomiales de distinto orden.

3.4.3. Mezclas ternarias

Para el análisis de las expresiones que se presentarán posteriormente se deben considerar las siguientes observaciones:

⁸La deducción de la ecuación (3.56) puede ser revisada en [31].

- Para un sistema ternario, los parámetros de influencia cruzados están dados por:

$$c_{12} = c_{21} = (1 - \beta_{12})\sqrt{c_{11}c_{22}} \quad , \quad c_{13} = c_{31} = (1 - \beta_{13})\sqrt{c_{11}c_{33}} \quad , \quad c_{23} = c_{32} = (1 - \beta_{23})\sqrt{c_{22}c_{33}}$$

- La componente 3 será la variable monótona definida, es decir, $k = 1, 2$ y $s = 3$.

En un sistema ternario, independientemente de los valores de los parámetros simétricos, GT será usada como un enfoque predictivo, debido a que los parámetros son ajustados en las mezclas binarias. Si en las mezclas binarias, GT es usada de manera predictiva o como un enfoque de ajuste, se tendrán los siguientes casos que serán analizados a continuación.

Caso 1: $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$

Desarrollando la ecuación (3.54) para $n_c = 3$, se tiene el siguiente sistema de 2 ecuaciones no lineales:

$$\sqrt{c_{33}}\Delta\mu_1(\rho_1, \rho_2, \rho_3) - \sqrt{c_{11}}\Delta\mu_3(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = \sqrt{c_{33}}\Delta\mu_2(\rho_1, \rho_2, \rho_3) - \sqrt{c_{22}}\Delta\mu_3(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = 0 \quad (3.58)$$

De la solución del sistema anterior, es posible obtener los perfiles $\rho_1 - \rho_3$ y $\rho_2 - \rho_3$.

Los perfiles de concentración en la interfase pueden ser obtenidos mediante la expresión (3.25). La sumatoria presente en (3.25) tiene la forma:

$$\sum_{k,j=1}^{n_c} c_{ij} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i} = \sum_{i,j=1}^3 c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_3} \frac{d\rho_j}{d\rho_3}$$

Desarrollando la sumatoria anterior:

$$\begin{aligned} &= \sum_{j=1}^3 \left[c_{1j} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_j}{d\rho_3} + c_{2j} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} \frac{d\rho_j}{d\rho_3} + c_{3j} \frac{d\rho_3}{d\rho_3} \frac{d\rho_j}{d\rho_3} \right] \\ &= c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_3} \right)^2 + c_{21} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + c_{31} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_3} \right)^2 + c_{32} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{13} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + c_{23} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{33} \\ &= c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_3} \right)^2 + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_3} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{33} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Reemplazando (3.59) en (3.25), se tiene una relación para obtener el perfil de densidad en función de la variable monótona ρ_3 :

$$z = z^{ref} + \int_{\rho_3^{ref}}^{\rho_3(z)} \sqrt{\frac{1}{2\Delta\Omega} \left[c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_3} \right)^2 + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_3} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{33} \right]} d\rho_3 \quad (3.60)$$

Usando (3.26) se pueden obtener los otros perfiles de concentración:

$$\frac{dz}{d\rho_1} = \frac{d\rho_3}{d\rho_1} \frac{dz}{d\rho_3} \quad , \quad \frac{dz}{d\rho_2} = \frac{d\rho_3}{d\rho_2} \frac{dz}{d\rho_3} \quad (3.61)$$

El cómputo de la tensión interfacial en un sistema ternario se puede realizar a partir de la expresión (3.19) o (3.27). Desarrollando la sumatoria presente en (3.19) y reordenando:

$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=1}^3 \left[c_{1j} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} + c_{2j} \frac{d\rho_2}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} + c_{3j} \frac{d\rho_3}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \right] \\
&= c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_2}{dz} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_3}{dz} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{dz} \frac{d\rho_3}{dz} + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{dz} \right)^2 + c_{33} \left(\frac{d\rho_3}{dz} \right)^2 \quad (3.62)
\end{aligned}$$

Realizando la sustitución de (3.62) en (3.19):

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_2}{dz} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_3}{dz} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{dz} \frac{d\rho_3}{dz} + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{dz} \right)^2 + c_{33} \left(\frac{d\rho_3}{dz} \right)^2 \right] dz \quad (3.63)$$

Luego, a partir de los perfiles de concentración y resolviendo la integral de límites infinitos de la expresión anterior, se puede determinar el valor de la tensión interfacial de la mezcla ternaria.

Por otro lado, la sumatoria presente en (3.27) tiene la forma de la expresión (3.59). Reemplazando (3.59) en (3.27):

$$\sigma = \int_{\rho_3^\alpha}^{\rho_3^\beta} \sqrt{2\Delta\Omega \left[c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_3} \right)^2 + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_3} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{33} \right]} d\rho_3 \quad (3.64)$$

Entonces considerando que la variable ρ_3 es monótona definida y usando las proyecciones $\rho_1 - \rho_3$ y $\rho_2 - \rho_3$, la tensión interfacial para una mezcla ternaria puede ser calculada con la expresión (3.64).

Las derivadas presentes en (3.60) y (3.64) pueden calcularse analíticamente usando la relación (3.55):

$$\frac{d\rho_1}{d\rho_3} = \frac{\sqrt{c_{33}}(\partial\mu_1/\partial\rho_3) - \sqrt{c_{11}}(\partial\mu_3/\partial\rho_3)}{\sqrt{c_{33}}(\partial\mu_1/\partial\rho_1) - \sqrt{c_{11}}(\partial\mu_3/\partial\rho_1)}, \quad \frac{d\rho_2}{d\rho_3} = \frac{\sqrt{c_{33}}(\partial\mu_2/\partial\rho_3) - \sqrt{c_{22}}(\partial\mu_3/\partial\rho_3)}{\sqrt{c_{33}}(\partial\mu_2/\partial\rho_2) - \sqrt{c_{22}}(\partial\mu_3/\partial\rho_2)} \quad (3.65)$$

Caso 2: Todos los $\beta_{ij} \neq 0$ o a lo más dos $\beta_{ij} = 0$

En este caso, la metodología para llevar a cabo el estudio del comportamiento interfacial se basa en la resolución del sistema de $n_c - 1$ ODEs dado por (3.20).

La ecuación (3.20) se puede descomponer en los términos A , B y C :

$$\underbrace{\left[\sum_{i,j=1}^{n_c} c_{ij} \left(\frac{d\rho_i}{d\rho_s} \right) \left(\frac{d\rho_j}{d\rho_s} \right) \right]}_A \underbrace{\left[H_s \frac{d\rho_k}{d\rho_s} - H_k \right]}_B + 2 \Delta\Omega \det(\underline{\underline{C}}) \underbrace{\left(\frac{d^2\rho_k}{d\rho_s^2} \right)}_C = 0 \quad (3.66)$$

Desarrollando cada uno de los términos se tiene:

■ Para A :

Como A es equivalente a la sumatoria desarrollada en (3.59), entonces:

$$A = c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_3} \right)^2 + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_3} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{33} \quad (3.67)$$

■ Para B :

El término B para $k = 1$ está dado por:

$$B = H_3 \frac{d\rho_1}{d\rho_3} - H_1 \quad (3.68)$$

y para $k = 2$ se expresa como sigue:

$$B = H_3 \frac{d\rho_2}{d\rho_3} - H_2 \quad (3.69)$$

La matriz de parámetros de influencia toma la forma:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix}$$

Calculando el determinante de la matriz anterior:

$$\det(\underline{C}) = c_{11}c_{22}c_{33} - c_{13}^2c_{22} + 2c_{12}c_{13}c_{23} - c_{11}c_{23}^2 - c_{12}^2c_{33} \quad (3.70)$$

Además,

$$\underline{C}^{-1} = \frac{1}{\det(\underline{C})} \begin{bmatrix} -c_{23}^2 + c_{22}c_{33} & c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33} & -c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23} \\ c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33} & -c_{13}^2 + c_{11}c_{33} & c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23} \\ -c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23} & c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23} & -c_{12}^2 - c_{11}c_{22} \end{bmatrix} \quad (3.71)$$

Por otro lado, usando (3.23) se tiene que el vector $\nabla_\rho \Delta\Omega$ está dado por:

$$\nabla_\rho \Delta\Omega = \left[\frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_1}, \frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_2}, \frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_3} \right]^T \quad (3.72)$$

Relacionando (3.8) y (3.11):

$$\Delta\Omega(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = a_0(\rho_1, \rho_2, \rho_3) - (\rho_1\mu_1^0 + \rho_2\mu_2^0 + \rho_3\mu_3^0) + P^0 \quad (3.73)$$

donde la densidad de energía de Helmholtz homogénea para un sistema ternario puede ser obtenida por la relación (3.9):

$$a_0 = RT\rho \left[\int_0^\rho \left(\frac{P}{RT\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right) d\rho + \ln \left(\frac{RT}{P^{ref}} \right) + \frac{1}{\rho} (\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 + \rho_3 \ln \rho_3) \right] \quad (3.74)$$

y los potenciales químicos de los componentes en mezcla se relacionan con la densidad de energía de Helmholtz por:

$$\mu_1 = \frac{\partial a_0}{\partial \rho_1}, \quad \mu_2 = \frac{\partial a_0}{\partial \rho_2}, \quad \mu_3 = \frac{\partial a_0}{\partial \rho_3} \quad (3.75)$$

Determinando las derivadas parciales de la expresión (3.73) con respecto a las densidades:

$$\frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_1} = \frac{\partial a_0}{\partial \rho_1} - \mu_1^0, \quad \frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_2} = \frac{\partial a_0}{\partial \rho_2} - \mu_2^0, \quad \frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_3} = \frac{\partial a_0}{\partial \rho_3} - \mu_3^0$$

Sustituyendo las relaciones de (3.75) en la expresiones anteriores:

$$\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial \rho_1} = \mu_1 - \mu_1^0 = \Delta \mu_1 \quad , \quad \frac{\partial \Delta \Omega}{\partial \rho_2} = \mu_2 - \mu_2^0 = \Delta \mu_2 \quad , \quad \frac{\partial \Delta \Omega}{\partial \rho_3} = \mu_3 - \mu_3^0 = \Delta \mu_3 \quad (3.76)$$

(3.76) en (3.72):

$$\nabla_\rho \Delta \Omega = [\Delta \mu_1, \Delta \mu_2, \Delta \mu_3]^T \quad (3.77)$$

Reemplazando (3.70), (3.71) y (3.77) en (3.21), y simplificando:

$$\begin{aligned} \underline{H} &= \begin{bmatrix} -c_{23}^2 + c_{22}c_{33} & c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33} & -c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23} \\ c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33} & -c_{13}^2 + c_{11}c_{33} & c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23} \\ -c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23} & c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23} & -c_{12}^2 - c_{11}c_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta \mu_1 \\ \Delta \mu_2 \\ \Delta \mu_3 \end{bmatrix} \\ &= [H_1, H_2, H_3]^T \end{aligned} \quad (3.78)$$

donde los componentes del vector (3.78) están dados por:

$$\begin{aligned} H_1 &= (-c_{23}^2 + c_{22}c_{33})\Delta \mu_1 + (c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33})\Delta \mu_2 + (-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta \mu_3 \\ H_2 &= (c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33})\Delta \mu_1 + (-c_{13}^2 + c_{11}c_{33})\Delta \mu_2 + (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta \mu_3 \\ H_3 &= (-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta \mu_1 + (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta \mu_2 + (-c_{12}^2 + c_{11}c_{22})\Delta \mu_3 \end{aligned} \quad (3.79)$$

Luego, reemplazando (3.79) en (3.68), se tiene que el término B para $k = 1$ se expresa como:

$$\begin{aligned} B &= [(-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta \mu_1 + (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta \mu_2 + (-c_{12}^2 + c_{11}c_{22})\Delta \mu_3] \frac{d\rho_1}{d\rho_3} - \\ &\quad (-c_{23}^2 + c_{22}c_{33})\Delta \mu_1 - (c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33})\Delta \mu_2 - (-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta \mu_3 \end{aligned} \quad (3.80)$$

y reemplazando (3.79) en (3.69), se tiene que el término B para $k = 2$ se expresa como:

$$\begin{aligned} B &= [(-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta \mu_1 + (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta \mu_2 + (-c_{12}^2 + c_{11}c_{22})\Delta \mu_3] \frac{d\rho_2}{d\rho_3} - \\ &\quad (c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33})\Delta \mu_1 - (-c_{13}^2 + c_{11}c_{33})\Delta \mu_2 - (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta \mu_3 \end{aligned} \quad (3.81)$$

- Para C :

El término C para $k = 1$ se expresa como:

$$C = 2\Delta \Omega \det(\underline{C}) \frac{d^2 \rho_1}{d\rho_3^2} \quad (3.82)$$

y para $k = 2$:

$$C = 2\Delta \Omega \det(\underline{C}) \frac{d^2 \rho_2}{d\rho_3^2} \quad (3.83)$$

Reemplazando (3.70) en (3.82) se tiene que C para $k = 1$ está dado por:

$$C = 2\Delta \Omega (c_{11}c_{22}c_{33} - c_{13}^2c_{22} + 2c_{12}c_{13}c_{23} - c_{11}c_{23}^2 - c_{12}^2c_{33}) \frac{d^2 \rho_1}{d\rho_3^2} \quad (3.84)$$

y haciendo la sustitución de (3.70) en (3.83) se tiene que C para $k = 2$ está dado por:

$$C = 2\Delta\Omega (c_{11}c_{22}c_{33} - c_{13}^2c_{22} + 2c_{12}c_{13}c_{23} - c_{11}c_{23}^2 - c_{12}^2c_{33}) \frac{d^2\rho_2}{d\rho_3^2} \quad (3.85)$$

Finalmente, reemplazando los términos de A , B y C para $k = 1, 2$ en (3.66) se tiene un sistema de dos ODEs de segundo orden no lineales:

$$\left\{ c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_3} \right)^2 + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_3} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{33} \right\} \{ [(-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta\mu_1 + \dots] \\ \{ \dots (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta\mu_2 + (-c_{12}^2 + c_{11}c_{22})\Delta\mu_3 \} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} - (-c_{23}^2 + c_{22}c_{33})\Delta\mu_1 - (c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33})\Delta\mu_2 - \dots \} \\ \{ \dots (-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta\mu_3 \} + 2\Delta\Omega (c_{11}c_{22}c_{33} - c_{13}^2c_{22} + 2c_{12}c_{13}c_{23} - c_{11}c_{23}^2 - c_{12}^2c_{33}) \frac{d^2\rho_1}{d\rho_3^2} = 0 \quad (3.86)$$

$$\left\{ c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_3} \right)^2 + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_3} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + 2c_{13} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} + 2c_{23} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} + c_{33} \right\} \{ [(-c_{13}c_{22} + c_{12}c_{23})\Delta\mu_1 + \dots] \\ \{ \dots (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta\mu_2 + (-c_{12}^2 + c_{11}c_{22})\Delta\mu_3 \} \frac{d\rho_2}{d\rho_3} - (c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33})\Delta\mu_1 - (-c_{13}^2 + c_{11}c_{33})\Delta\mu_2 - \dots \} \\ \{ \dots (c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23})\Delta\mu_3 \} + 2\Delta\Omega (c_{11}c_{22}c_{33} - c_{13}^2c_{22} + 2c_{12}c_{13}c_{23} - c_{11}c_{23}^2 - c_{12}^2c_{33}) \frac{d^2\rho_2}{d\rho_3^2} = 0 \quad (3.87)$$

El sistema de ODEs compuesto por las ecuaciones (3.86) y (3.87) está sujeto a las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \rho_1(\rho_3^\alpha) &= \rho_1^\alpha, & \rho_1(\rho_3^\beta) &= \rho_1^\beta \\ \rho_2(\rho_3^\alpha) &= \rho_2^\alpha, & \rho_2(\rho_3^\beta) &= \rho_2^\beta \end{aligned}$$

De la solución del sistema de ODEs se puede determinar el comportamiento $\rho_1 - \rho_3$ y $\rho_2 - \rho_3$. Luego, los perfiles de densidad en la interfase pueden ser obtenidos usando las relaciones (3.60) y (3.61). Por otro lado, el cómputo de la tensión interfacial se puede realizar en un contorno infinito usando la expresión (3.63) o mediante una integración con límites finitos empleando la relación (3.64).

Finalmente, es importante mencionar que en este caso, todos los parámetros simétricos son ajustados con información experimental de tensión interfacial de las respectivas mezclas binarias, o a lo más, GT puede ser usada de manera predictiva para dos mezclas binarias, y como un enfoque de ajuste para una mezcla binaria.

3.5. Procedimiento numérico para el cálculo de propiedades interfaciales

En la sección 3.4 se analizó que para trabajar con las ecuaciones de GT, necesarias para efectuar el cómputo del comportamiento interfacial en mezclas multicomponentes, se debe elegir en primer lugar la componente del vector densidad que presente un comportamiento monótono (ρ_s). A continuación se describen algunos criterios que permiten la elección del componente s :

1. Según conceptos termodinámicos, generalmente el componente que presenta menor tensión interfacial tendrá una mayor posibilidad de acumularse en la región interfacial, entonces presentaría un punto estacionario. Luego, el otro componente debe ser elegido como la variable s [42]. Este criterio puede ser usado para la mayoría de los sistemas. Sin embargo, solo es útil cuando el sistema presenta un punto estacionario.
2. Por ejemplo, para una mezcla binaria con múltiples puntos estacionarios, se pueden realizar los siguientes pasos:
 - a) Iniciar con el criterio 1., elegir ρ_2 como variable monótona, discretizar y resolver $\rho_1(\rho_2)$ hasta que $d\rho_2/d\rho_1 = 0$.
 - b) Elegir ρ_1 como variable monótona, discretizar y resolver $\rho_2(\rho_1)$ hasta que $d\rho_1/d\rho_2 = 0$.
 - c) Si aún no se ha alcanzado todo el dominio de ρ_1 , se debe volver al paso a), si fuera necesario al b) y así sucesivamente.

Además de la técnica anterior, basada en la elección de la componente s , para el caso particular de $\beta_{ij} = 0$, en esta tesis también se utilizó la metodología propuesta por Kou et al. [35]. No fue factible utilizar solamente esta metodología, debido a que en sistemas con múltiples puntos estacionarios en las densidades de los componentes, la técnica no era capaz de predecir completamente el comportamiento concentración - concentración; esto puede ser explicado por los sucesivos problemas de convergencia.

La técnica de Kou et al. [35] consiste en aplicar GT de manera predictiva a un sistema multi-componente, agregando una variable auxiliar u que es monótona definida, para evitar así la elección de la componente s del vector concentración. Los autores proponen resolver el siguiente sistema de ecuaciones no lineales:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \sqrt{\frac{c_{ii}}{\lambda}} \rho_i = u \quad (3.88)$$

$$\sqrt{c_{11}} \Delta \mu_i(\underline{\rho}) = \sqrt{c_{ii}} \Delta \mu_1(\underline{\rho}) \quad ; \quad 2 \leq i \leq n_c \quad (3.89)$$

donde n_c es el número de componentes, u es la variable auxiliar que varía en el rango finito y acotado $[u^\alpha, u^\beta]$, y el parámetro λ está dado por:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{n_c} c_{ii}$$

Además, las condiciones u^α y u^β pueden ser determinadas aplicando (3.88) en las fases homogéneas α y β .

Discretizando la variable auxiliar u y resolviendo el sistema de ecuaciones (3.88) y (3.89), se puede obtener la dependencia de las densidades de los componentes con la variable u .

Finalmente, usando $\theta = 0.5$, los perfiles de concentración en la interfase se pueden calcular como:

$$z^{i+1} = z^i + \frac{u^{i+1} - u^i}{\theta \sqrt{\frac{2}{\lambda}} [\Omega(\underline{\rho}^i) - \Omega^0] + (1 - \theta) \sqrt{\frac{2}{\lambda}} [\Omega(\underline{\rho}^{i+1}) - \Omega^0]} \quad (3.90)$$

y la tensión interfacial puede ser obtenida aplicando la siguiente expresión matemática:

$$\sigma \simeq \sum_{i=0}^{n-1} \theta (u^{i+1} - u^i) \left\{ \sqrt{2\lambda [\Omega(\underline{\rho}^i) - \Omega^0]} + \sqrt{2\lambda [\Omega(\underline{\rho}^{i+1}) - \Omega^0]} \right\} \quad (3.91)$$

donde n es el número de puntos utilizados en la discretización de u .

Otro aspecto relevante a considerar es el ajuste de parámetros de los componentes puros presentes en las mezclas. A continuación se describe la metodología empleada para el ajuste del parámetro m_i y del parámetro de influencia (c_{ii}):

- *Parámetro m_i :*

Para sistemas en VLE, se ajustó con información experimental de presión de vapor o temperatura de ebullición a una condición dada, y usando el algoritmo de Newton - Raphson para la resolución iterativa de la ecuación:

$$m_{k+1} = m_k - \frac{FO_k}{FO'_k} ; \quad FO = \ln \phi^l - \ln \phi^v$$

En caso de no existir la presión de vapor o temperatura de ebullición a una condición dada, y para sistemas en LLE, el parámetro m_i se obtuvo mediante la correlación de Soave, que se expresa en términos del factor acéntrico (ω) como:

$$m_i = 0.37464 - 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

- *Parámetro de influencia:*

En condición isotérmica, el parámetro de influencia se puede obtener a partir de información experimental de tensión interfacial y usando la relación (3.43). Despejando c de (3.43) y reescribiendo la expresión resultante:

$$c_{ii} = \left[\frac{\sigma^{exp}(T^0)}{2} \right]^2 \left[\int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\Omega(\rho) + P^0} d\rho \right]^{-2} \quad (3.92)$$

donde $\sigma^{exp}(T^0)$ es el valor de la tensión experimental a la temperatura T^0 y P^0 es la presión del equilibrio de fases.

En condición isobárica, se aplicó la relación (3.92) a un rango de temperaturas (según rango de tensión experimental disponible). Luego, se ajustó el parámetro de influencia mediante una expresión dependiente linealmente de la temperatura.

La metodología descrita anteriormente, también fue usada para aquellos componentes puros donde no existía un valor de tensión experimental a una temperatura dada.

3.5.1. Mezclas binarias

Según el valor de β_{12} , se analizarán las metodologías usadas en este trabajo para mezclas binarias.

Caso 1: $\beta_{12} = 0$

- *Elección de la variable monótona:*

En este caso se debe resolver la ecuación no lineal (3.48). El primer paso para resolver la ecuación no lineal consiste en elegir la variable monótona a discretizar, elección que se puede realizar usando los criterios descritos en los párrafos de introducción de la sección 3.5.

Para explicar la resolución numérica de la ecuación anterior, se elegirá ρ_2 como variable monótona. Sea FO la función objetivo definida como sigue:

$$FO = \sqrt{c_{22}}\Delta\mu_1(\rho_1, \rho_2) - \sqrt{c_{11}}\Delta\mu_2(\rho_1, \rho_2)$$

Fijando ρ_2 , se debe aplicar el algoritmo de Newton - Raphson para resolver iterativamente la siguiente ecuación:

$$\rho_{1,k+1} = \rho_{1,k} - \frac{FO_k}{FO'_k} \quad (3.93)$$

La iteración de la ecuación (3.93) se detiene cuando $|\rho_{1,k+1} - \rho_{1,k}| < tol$.

Luego, para obtener el comportamiento de ρ_1 en todo su dominio (ρ_1^α a ρ_1^β), se requiere resolver la ecuación (3.93) para cada punto equiespaciado del dominio de ρ_2 (ρ_2^α a ρ_2^β), definido como:

$$\rho_2 = \rho_2^\alpha + i \frac{\rho_2^\beta - \rho_2^\alpha}{n} \quad ; \quad i = 0, \dots, n \quad (3.94)$$

donde n denota el número de puntos utilizados en la discretización de la variable ρ_2 . En esta tesis se dividió el dominio de ρ_2 en 1000 puntos.

Finalmente, a partir de los resultados anteriores se puede realizar la descripción de la proyección $\rho_1 - \rho_2$.

Luego, usando (3.49) y (3.50) se pueden calcular los perfiles de concentración en la interfase.

Por otro lado, el cálculo de la tensión del sistema binario se puede llevar a cabo a partir de la expresión (3.52). Debido a que se dispone de un set de datos para (ρ_2, ρ_1) , la única forma de resolución de la integral (3.52), consiste en expresar la integral como la siguiente suma:

$$\sigma = \int_{\rho_2^\alpha}^{\rho_2^{\alpha+h}} [\dots] d\rho_2 + \dots + \int_{\rho_2^{\beta-h}}^{\rho_2^\beta} [\dots] d\rho_2$$

donde $[\dots]$ representa el argumento de la integral (3.52), y h es el tamaño de paso, que corresponde a la distancia entre punto y punto de la discretización de ρ_2 .

- *Técnica de Kou et al.:*

La resolución del sistema de ecuaciones (3.88) y (3.89) aplicado a una mezcla binaria, se puede llevar a cabo mediante la aplicación del método de Newton, que consiste en la resolución iterativa de:

$$\underline{x}_{k+1} = \underline{x}_k - \underline{JFO}^{-1}(\underline{x}_k) \cdot \underline{FO}(\underline{x}_k) \quad (3.95)$$

donde el vector incógnitas se define como:

$$\underline{x} = [\rho_1, \rho_2]^T$$

y la función objetivo está dada por:

$$\underline{FO} = [f_1, f_2]^T$$

donde los componentes del vector \underline{FO} se expresan como sigue:

$$\begin{aligned} f_1 &= \sqrt{\frac{c_{11}}{c_{11} + c_{22}}} \rho_1 + \sqrt{\frac{c_{22}}{c_{11} + c_{22}}} \rho_2 - u \\ f_2 &= \sqrt{c_{11}} \Delta \mu_2(\rho_1, \rho_2) - \sqrt{c_{22}} \Delta \mu_1(\rho_1, \rho_2) \end{aligned}$$

Y la matriz jacobiana se define de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \partial f_1 / \partial \rho_1 & \partial f_1 / \partial \rho_2 \\ \partial f_2 / \partial \rho_1 & \partial f_2 / \partial \rho_2 \end{bmatrix}$$

La iteración finaliza cuando se satisface una cierta tolerancia, es decir:

$$\|\underline{x}_{k+1} - \underline{x}_k\| < tol \quad (3.96)$$

El método iterativo recién descrito, debe ser aplicado para cada punto equiespaciado del dominio de la variable u , que se define como:

$$u = u^\alpha + i \frac{u^\beta - u^\alpha}{n} ; \quad i = 0, \dots, n \quad (3.97)$$

donde $n = 500$ (valor empleado en este trabajo).

Luego, de la solución numérica del método iterativo se tendrá el comportamiento $\rho_1 - u$ y $\rho_2 - u$ para cada punto de la discretización de u .

Finalmente, los perfiles de densidad y el cómputo de la tensión interfacial, se puede llevar a cabo con la aplicación de las expresiones (3.90) y (3.91), respectivamente.

Caso 2: $0 < \beta_{12} < 1$

- *Elección de la variable monótona:*

Como introducción al desarrollo de la solución de la ODE (3.56), se presentará el esquema de diferencias finitas utilizado para aproximar la primera y segunda derivada de una función arbitraria $f(x)$.

Sea la función $f(x)$, donde la variable independiente pertenece al dominio $[a, b]$ y cada punto x_i del dominio satisface la relación:

$$x_i = a + ih ; \quad h = \frac{b - a}{n}$$

donde n representa el número de puntos del dominio de la función $f(x)$, y h es el tamaño de paso.

La primera y segunda derivada de la función se pueden expresar por las siguientes aproximaciones:

$$f'(x) = \frac{f(x + h) - f(x - h)}{2h} \quad (3.98)$$

$$f''(x) = \frac{f(x + h) - 2f(x) + f(x - h)}{h^2} \quad (3.99)$$

Luego, para resolver numéricamente la ODE (3.56), es necesario expresar la ODE en diferencias finitas y luego resolver el sistema de ecuaciones resultante producto de la discretización de ρ_2 ⁹

Usando las relaciones (3.98) y (3.99) y expresando la ODE (3.56) en diferencias finitas:

$$\left\{ c_{22} + 2c_{12} \frac{(\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i-1})}{2h} + c_{11} \frac{(\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i-1})^2}{4h^2} \right\} \left\{ (c_{11}\Delta\mu_{2,i} - c_{12}\Delta\mu_{1,i}) \frac{(\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i-1})}{2h} - \dots \right\} \\ \left\{ \dots (c_{22}\Delta\mu_{1,i} - c_{12}\Delta\mu_{2,i}) \right\} + 2\Delta\Omega_i (c_{11}c_{22} - c_{12}^2) \frac{(\rho_{1,i+1} - 2\rho_{1,i} + \rho_{1,i-1})}{h^2} = 0 \quad (3.100)$$

donde i varía desde 1 hasta $n - 1$.

Las incógnitas del sistema de ecuaciones anterior son: $\rho_{1,i}$ con $i = 1, \dots, n - 1$, y las variables conocidas son:

$$\rho_{1,0} = \rho_1^\alpha, \quad \rho_{2,0} = \rho_2^\alpha \quad \text{y} \quad \rho_{1,n} = \rho_1^\beta, \quad \rho_{2,n} = \rho_2^\beta$$

El sistema (3.100) está compuesto por $n - 1$ ecuaciones, y puede resolverse numéricamente a partir del método de Newton, que consiste en la resolución iterativa de (3.95), donde el vector de incógnitas se define como:

$$\underline{x} = [\rho_{1,1}, \dots, \rho_{1,n-2}, \rho_{1,n-1}]^T$$

y la función objetivo está dada por:

$$\underline{FO} = [f_1, \dots, f_{n-2}, f_{n-1}]^T$$

donde las componentes de \underline{FO} representan a cada una de las ecuaciones del sistema (3.100).

Y la matriz jacobiana se define de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \rho_{1,1}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial \rho_{1,n-1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_{n-1}}{\partial \rho_{1,1}} & \dots & \frac{\partial f_{n-1}}{\partial \rho_{1,n-1}} \end{bmatrix} \quad (3.101)$$

El criterio de detención del método iterativo está dado por (3.96).

Debido a la alta no linealidad de las ecuaciones, la convergencia del método de Newton es muy sensible al vector de valores iniciales. Por esta razón, para acelerar la convergencia del método, se usó como vector inicial de $\underline{\rho}_1$, el obtenido con $\beta_{12} = 0$.

Finalmente, los perfiles de concentración y el cómputo de la tensión interfacial se puede realizar de manera análoga al análisis descrito en el caso 1 para la técnica *elección de la variable monótona*.

3.5.2. Optimización del parámetro simétrico

En esta subsección se describe la metodología de cálculo para determinar el parámetro simétrico óptimo que representa de manera más precisa la tensión interfacial experimental. Los pasos a realizar son los siguientes:

1. *Determinar los parámetros de los componentes puros:*

⁹La discretización es análoga a la expresión (3.94).

Se deben fijar las propiedades críticas de temperatura y presión de los puros (T_{ci} y P_{ci}). Además, se debe definir el factor acéntrico de la correlación de Soave o establecer el parámetro m_i óptimo del equilibrio de fases del fluido puro. Adicional a los parámetros anteriores, se deben calcular los parámetros de influencia de los puros (c_{ii}).

2. *Cálculo del equilibrio de fases:*

Por ejemplo, considerando un equilibrio de fases líquido - vapor en condición isotérmica, se debe fijar el rango de composición molar de la fase líquida (x_1) y realizar cálculos de burbuja para obtener los vectores resultantes del equilibrio de fases: presión del equilibrio de fases, fracción molar fase vapor, densidad de la fase líquida, y densidad de la fase vapor, variables que pueden ser representadas simbólicamente por P^0 , y_1 , ρ^l , y ρ^v , respectivamente.

3. *Resolución de la ecuación no lineal a $\beta_{12} = 0$:*

Para resolver la ecuación no lineal en las variables ρ_1 y ρ_2 , se puede aplicar la técnica de elección de la variable monótona. Discretizando ρ_2 para cada componente del vector x_1 , la ecuación no lineal debe ser resuelta numéricamente mediante el algoritmo de Newton para cada punto de la discretización de ρ_2 a una composición fija x_1 . Con ello se obtendrán los vectores de ρ_1 para cada composición x_1 , lo cual puede ser representado matemáticamente como ρ_1^j , donde j denota cada componente del vector x_1 .

Para destacar que los resultados son calculados con $\beta_{12} = 0$, el resultado anterior se simbolizará como $\rho_1^j (\beta_{12} = 0)$.

4. *Optimización de β_{12} :*

Para determinar el parámetro simétrico óptimo se debe minimizar la función objetivo dada por la expresión (3.57). Esta minimización se puede llevar a cabo mediante la aplicación del método de Newton, que consiste en resolver iterativamente la siguiente ecuación no lineal:

$$\beta_{12}^{k+1} = \beta_{12}^k - \frac{FO'}{FO''} \quad (3.102)$$

El método iterativo finaliza cuando se satisface que $|\beta_{12}^{k+1} - \beta_{12}^k| < tol$.

Debido a que la función objetivo (3.57) no es una función analítica, la única forma de representar las derivadas presentes en (3.102) es mediante aproximación en diferencias finitas.

Como el parámetro simétrico incide directamente en el cómputo de la tensión y, la variable tensión está en la expresión de la función objetivo, se puede establecer el siguiente vector del parámetro simétrico: $\beta_{12} = \{\beta_{12} - d\beta, \beta_{12}, \beta_{12} + d\beta\}$ donde $d\beta = 0.01$, con el fin de expresar las derivadas de manera discreta.

Para cada componente del vector β_{12} se tienen las siguientes funciones objetivos:

$$FO_1 = FO(\beta_{12} - d\beta) \quad , \quad FO_2 = FO(\beta_{12}) \quad , \quad FO_3 = FO(\beta_{12} + d\beta)$$

Luego, las derivadas de la ecuación (3.102) se pueden expresar mediante diferencias finitas como:

$$FO' = \frac{FO_1 - FO_3}{d\beta} \quad , \quad FO'' = \frac{FO_1 - 2FO_2 + FO_3}{d\beta^2}$$

Para un valor inicial del parámetro simétrico, β_0 , se puede construir el vector inicial $\underline{\beta}_{12,in} = \{\beta_0 - d\beta, \beta_0, \beta_0 + d\beta\}$. Posteriormente, para cada componente del vector anterior se debe resolver numéricamente la ODE no lineal. Usando como valores iniciales los vectores $\underline{\rho}_1^j$ ($\beta_{12} = 0$), se determinarán los vectores de concentración del componente 1 para cada composición x_1 a cada valor del parámetro simétrico, expresado simbólicamente como $\underline{\rho}_{1k}^j$ donde j representa a cada componente del vector \underline{x}_1 , y k es el k -ésimo componente del vector $\underline{\beta}_{12,in}$. Con los valores obtenidos se puede realizar el cómputo de la tensión interfacial y determinar las funciones objetivos FO_1 , FO_2 y FO_3 .

Finalmente, a partir de la ecuación (3.102) se puede obtener el nuevo valor del parámetro simétrico y continuar con la metodología descrita en el párrafo anterior hasta satisfacer el criterio de detención.

3.5.3. Mezclas ternarias

Según los valores de los parámetros β_{ij} se analizarán las metodologías empleadas en esta tesis para mezclas ternarias.

Caso 1: $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$

▪ *Elección de la variable monótona:*

En este caso se debe resolver el sistema de ecuaciones (3.58). Para resolver este sistema se debe fijar la variable monótona definida; la componente s del vector concentración será aquel componente que presente mayor tensión interfacial. Es importante mencionar que la elección anterior será correcta sólo en sistemas donde exista la ausencia de puntos estacionarios en la variable s .

Para explicar la resolución numérica del sistema (3.58), se elegirá ρ_3 como variable monótona. El sistema anterior puede ser resuelto iterativamente mediante el método de Newton definido por (3.95), donde el vector de incógnitas está dado por:

$$\underline{x} = [\rho_1, \rho_2]^T$$

y la función objetivo se expresa:

$$\underline{FO} = [f_1, f_2]^T$$

donde las componentes de \underline{FO} son:

$$\begin{aligned} f_1 &= \sqrt{c_{33}}\Delta\mu_1(\rho_1, \rho_2, \rho_3) - \sqrt{c_{11}}\Delta\mu_3(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \\ f_2 &= \sqrt{c_{33}}\Delta\mu_2(\rho_1, \rho_2, \rho_3) - \sqrt{c_{22}}\Delta\mu_3(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \end{aligned}$$

Y la matriz jacobiana está dada por:

$$\begin{bmatrix} \partial f_1 / \partial \rho_1 & \partial f_1 / \partial \rho_2 \\ \partial f_2 / \partial \rho_1 & \partial f_2 / \partial \rho_2 \end{bmatrix}$$

La iteración finaliza cuando se satisface el criterio de detención (3.96).

El método iterativo debe ser aplicado para cada punto equiespaciado del dominio de la variable

ρ_3 , que se define como:

$$\rho_3 = \rho_3^\alpha + i \frac{\rho_3^\beta - \rho_3^\alpha}{n} ; \quad i = 0, \dots, n \quad (3.103)$$

donde $n = 1000$ (valor usado en esta tesis).

Finalmente, a partir de los resultados anteriores se puede realizar la descripción del comportamiento $\rho_1 - \rho_3$ y $\rho_2 - \rho_3$.

Luego, usando (3.60) y (3.61) se pueden determinar los perfiles de concentración.

Por otro lado, el cálculo de la tensión del sistema ternario, se puede llevar a cabo a partir de la expresión (3.64).

Debido a que se dispone de un set de datos para (ρ_3, ρ_1) y (ρ_3, ρ_2) , la única forma de resolución de la integral (3.64) consiste en expresar la integral como:

$$\sigma = \int_{\rho_3^\alpha}^{\rho_3^{\alpha+h}} [\dots] d\rho_3 + \dots + \int_{\rho_3^{\beta-h}}^{\rho_3^\beta} [\dots] d\rho_3$$

donde $[\dots]$ es el argumento de la integral (3.64), y h es el tamaño de paso de la variable ρ_3 .

■ *Técnica de Kou et al.:*

La resolución del sistema de ecuaciones (3.88) y (3.89) aplicado a una mezcla ternaria, se puede llevar a cabo mediante la aplicación del método de Newton, que consiste en la resolución iterativa de (3.95), donde el vector incógnitas se define como:

$$\underline{x} = [\rho_1, \rho_2, \rho_3]^T$$

y la función objetivo está dada por:

$$\underline{FO} = [f_1, f_2, f_3]^T$$

donde los componentes del vector \underline{FO} se expresan como sigue:

$$\begin{aligned} f_1 &= \sqrt{\frac{c_{11}}{c_{11} + c_{22} + c_{33}}} \rho_1 + \sqrt{\frac{c_{22}}{c_{11} + c_{22} + c_{33}}} \rho_2 + \sqrt{\frac{c_{33}}{c_{11} + c_{22} + c_{33}}} \rho_3 - u \\ f_2 &= \sqrt{c_{11}} \Delta\mu_2(\rho_1, \rho_2, \rho_3) - \sqrt{c_{22}} \Delta\mu_1(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \\ f_3 &= \sqrt{c_{11}} \Delta\mu_3(\rho_1, \rho_2, \rho_3) - \sqrt{c_{33}} \Delta\mu_1(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \end{aligned}$$

Y la matriz jacobiana se define de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \partial f_1 / \partial \rho_1 & \partial f_1 / \partial \rho_2 & \partial f_1 / \partial \rho_3 \\ \partial f_2 / \partial \rho_1 & \partial f_2 / \partial \rho_2 & \partial f_2 / \partial \rho_3 \\ \partial f_3 / \partial \rho_1 & \partial f_3 / \partial \rho_2 & \partial f_3 / \partial \rho_3 \end{bmatrix}$$

La iteración finaliza cuando se satisface el criterio (3.96).

El método iterativo debe ser aplicado para cada punto equiespaciado del dominio de la variable u definido por (3.97).

Luego, de la solución numérica del método iterativo se tendrá el comportamiento $\rho_1 - u$, $\rho_2 - u$ y $\rho_3 - u$ para cada punto de la discretización de u .

Finalmente, los perfiles de densidad y el cómputo de la tensión interfacial, se puede llevar a cabo con la aplicación de las expresiones (3.90) y (3.91), respectivamente.

Caso 2: Todos los $\beta_{ij} \neq 0$ o a lo más dos $\beta_{ij} = 0$

■ *Elección de la variable monótona:*

En este caso se debe resolver el sistema de ODEs definido por las ecuaciones (3.86) y (3.87) de manera numérica empleando el método de Newton.

Usando un esquema de diferencias finitas en el sistema de ODEs, el sistema de ecuaciones resultante debe ser resuelto para cada punto de la discretización de la variable monótona (por ejemplo, ρ_3 ¹⁰).

Las derivadas presentes en el sistema de ODEs, se pueden expresar numéricamente como:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_1}{d\rho_3} &= \frac{\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i-1}}{2h} \\ \frac{d\rho_2}{d\rho_3} &= \frac{\rho_{2,i+1} - \rho_{2,i-1}}{2h} \\ \frac{d^2\rho_1}{d\rho_3^2} &= \frac{\rho_{1,i+1} - 2\rho_{1,i} + \rho_{1,i-1}}{h^2} \\ \frac{d^2\rho_2}{d\rho_3^2} &= \frac{\rho_{2,i+1} - 2\rho_{2,i} + \rho_{2,i-1}}{h^2} \end{aligned}$$

Del reemplazo de las derivadas numéricas anteriores en las ecuaciones (3.86) y (3.87), y considerando que los potenciales químicos y el gran potencial termodinámico dependen de cada punto de la discretización, se tiene un sistema de $2(n-1)$ ecuaciones no lineales.

Las incógnitas del sistema resultante están dadas por: $\rho_{1,i}$ y $\rho_{2,i}$ con $i = 1, \dots, n-1$, y las variables conocidas son:

$$\rho_{1,0} = \rho_1^\alpha, \quad \rho_{2,0} = \rho_2^\alpha, \quad \rho_{3,0} = \rho_3^\alpha \quad \text{y} \quad \rho_{1,n} = \rho_1^\beta, \quad \rho_{2,n} = \rho_2^\beta, \quad \rho_{3,n} = \rho_3^\beta$$

La solución del sistema puede obtenerse a partir de la aplicación del método de Newton (3.95), donde el vector de incógnitas se define:

$$\underline{x} = [\rho_{1,1}, \dots, \rho_{1,n-1}, \dots, \rho_{2,1}, \dots, \rho_{2,n-1}]^T$$

y la función objetivo está dada por:

$$\underline{FO} = [f_1, \dots, f_{2n-2}]^T$$

donde las componentes de \underline{FO} representan a cada una de la ecuaciones del sistema de ecuaciones resultante.

¹⁰La discretización es idéntica a la realizada en (3.103).

Y la matriz jacobiana se define de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \rho_{1,1}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial \rho_{1,n-1}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial \rho_{2,1}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial \rho_{2,n-1}} \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ \frac{\partial f_{2n-2}}{\partial \rho_{1,1}} & \dots & \frac{\partial f_{2n-2}}{\partial \rho_{1,n-1}} & \dots & \frac{\partial f_{2n-2}}{\partial \rho_{2,1}} & \dots & \frac{\partial f_{2n-2}}{\partial \rho_{2,n-1}} \end{bmatrix}$$

El método iterativo finaliza cuando se cumple (3.96).

De manera similar al tratamiento de mezclas binarias, para acelerar la convergencia del método, se utilizaron como vectores iniciales $\underline{\rho}_1$ y $\underline{\rho}_2$, obtenidos con $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$.

Finalmente, los perfiles de concentración y el cómputo de la tensión se puede realizar de manera análoga al análisis descrito en el caso 1 para la técnica *elección de la variable monótona*.



Capítulo 4

Sistemas polifásicos

En el siguiente capítulo se entregan los resultados obtenidos de los equilibrios de fases líquido - vapor, líquido - líquido y líquido - líquido - vapor para diferentes mezclas. Además, se ilustran los resultados del comportamiento interfacial para las mezclas estudiadas. Junto a los resultados obtenidos, se presentan las desviaciones entre la predicción teórica y la información experimental disponible.

4.1. Parámetros de los componentes puros presentes en las mezclas

La información crítica de los fluidos puros que componen los distintos sistemas bifásicos y trifásicos estudiados en esta tesis, fue obtenida para la gran mayoría, de la misma fuente de datos, tal como se describe en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros críticos de los componentes puros presentes en las mezclas ^a.

Fluido	T_c (K)	P_c (bar)
Agua	647.3	220.48
Benceno	562.1	48.94
Butano	425.2	38.00
Butanol	562.9	44.18
Ciclohexano	553.4	40.73
Decano	617.6	21.08
Dimetilformamida (DMF) ^b	649.6	44.2
2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF) ^c	559.0	41.6
Dióxido de carbono	304.2	73.8
Etanol	516.2	63.83
Heptano	540.2	27.36
Heptanol	633.0	30.40
Hexano	507.4	29.69
Hexanol	610.0	40.53
Metanol	512.6	80.96
Octanol ^b	652.5	27.77
Pentanol	586.0	38.50
Tolueno	591.7	41.14

La información crítica ha sido tomada de: ^a Reid et al. [59],

^b DIADEM [17], ^c Alvarez et al. [1].

Fuente: Elaboración Propia.

Una buena representación de la mezcla, requiere que las propiedades de los fluidos puros sean lo mejor predichas. Por esta razón, se ajustó el parámetro m_i de la correlación de Soave a la condición isotérmica o isobárica del VLE (según la información experimental disponible). En caso de no existir la presión de vapor o temperatura de ebullición a una condición dada, el parámetro m_i se obtuvo mediante la combinación de la correlación de Soave y el valor del factor acéntrico; esta caracterización también fue utilizada para los sistemas en LLE. Además, se ajustó el parámetro m_i y el parámetro de influencia c_{ii} a la temperatura de la información de tensión interfacial experimental. En el caso isobárico, para el parámetro de influencia se obtuvo una correlación dependiente linealmente de la temperatura. Los parámetros obtenidos se resumen en las siguientes tablas.

Tabla 4.2: Parámetros de los componentes puros en la mezcla etanol + agua en VLE.

Fluido	m_i a 323.15 K ^a	$c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) \times 10^{19}$ a 323.15 K ^b
Etanol	1.257939	0.448965
Agua	0.848231	0.148166

El ajuste del parámetro m_i de la correlación de Soave, se ha realizado con información experimental de presión de vapor tomada de: ^a Kurihara et al. [36]. ^b La información experimental de tensión interfacial utilizada para c_{ii} ha sido obtenida de Vázquez et al. [73].

Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.3: Parámetros de los componentes puros en la mezcla hexano + 2,5-DMF en VLE.

Fluido	m_i a 0.94 bar ^a	m_i a 303.15 K	$c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) \times 10^{19}$ a 303.15 K ^d
Hexano	0.805309	0.809342 ^b	4.453325
2,5-DMF	0.828429	0.839343 ^c	2.518706

El ajuste del parámetro m_i de la correlación de Soave, se ha realizado con información tomada de: ^a Mejía et al. [44], ^b DIADEM [17], ^c usando factor acéntrico de Alvarez et al. [1]. ^d La información experimental de tensión interfacial utilizada para c_{ii} ha sido obtenida de Mejía et al. [44]. Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.4: Parámetros de los componentes puros en la mezcla metanol + butanol en VLE.

Fluido	m_i a 298.15 K ^a	$c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) \times 10^{19}$ a 298.15 K ^b
Metanol	1.136126	0.230167
Butanol	1.291656	1.326280

El ajuste del parámetro m_i de la correlación de Soave, se ha realizado con información de presión de vapor tomada de: ^a DIADEM [17]. ^b La información experimental de tensión interfacial utilizada para c_{ii} ha sido obtenida de Benson y Lam. [5].

Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.5: Parámetros de los componentes puros en la mezcla ciclohexano + tolueno en VLE.

Fluido	m_i a 298.15 K ^a	c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) $\times 10^{19}$ a 298.15 K ^b
Ciclohexano	0.702643	3.240977
Tolueno	0.773358	3.597987

El ajuste del parámetro m_i de la correlación de Soave, se ha realizado con información de presión de vapor tomada de: ^a DIADEM [17]. ^b La información experimental de tensión interfacial utilizada para c_{ii} ha sido obtenida de Lam y Benson. [38].

Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.6: Parámetros de los componentes puros en la mezcla CO₂ + butano + decano en VLE.

Fluido	m_i a 344.3 K	c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) $\times 10^{19}$ a 344.3 K
Dióxido de carbono	0.707984 ^a	0.285492 ^c
Butano	0.672501 ^b	2.038371 ^d
Decano	1.071977 ^b	13.216292 ^e

El ajuste del parámetro m_i de la correlación de Soave, se ha realizado con información tomada de:

^a usando factor acéntrico de Reid et al. [59], ^b Reamer y Sage [58]. La información experimental de tensión interfacial utilizada para c_{ii} ha sido obtenida de: ^c DIADEM [17], ^d Hsu et al. [32], ^e Nagarajan y Robinson [54]. Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.7: Parámetros de los componentes puros en las mezclas acuoso - alcohólicas en LLE.

Fluido	ω_i ^a	c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) $\times 10^{19}$ ^{b,c}	
		c^0	$c^1 \times 10^3$
Agua	0.344	0.052698	0.283724
Butanol	0.590	0.312339	3.906637
Pentanol	0.580	1.008109	4.568864
Hexanol	0.560	1.166006	3.275495
Heptanol	0.560	3.951627	-
Octanol	0.583 ^b	4.702331	-

Información experimental ha sido tomada de: ^a Reid et al. [59],

^b DIADEM [17]. ^c El ajuste se ha hecho considerando un ajuste

lineal en temperatura: $c_{ii} = c^0 + c^1T$. Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.8: Parámetros de los componentes puros en la mezcla butanol + agua en VLLE.

Fluido	m_i a 298.15 K	c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) $\times 10^{19}$ a 298.15 K ^c
Butanol	1.283297 ^a	1.357062
Agua	0.844416 ^b	0.141688

El ajuste del parámetro m_i de la correlación de Soave, se ha realizado con información de presión de vapor tomada de: ^a MacLennan [39], ^b DIADEM [17]. ^c La información experimental de tensión interfacial utilizada para c_{ii} ha sido obtenida de DIADEM [17]

Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.9: Parámetros de los componentes puros en las mezclas binarias alcanos + DMF en VLLE.

Fluido	m_i a 353.15 K ^a	m_i a 298.15 K ^a	c_{ii} (Jm^5mol^{-2}) $\times 10^{19}$ a 298.15 K ^b
Heptano	-	0.889759	5.829264
Decano	1.079932	1.088759	13.164207
DMF	0.851713	0.860182	4.222338

El ajuste del parámetro m_i de la correlación de Soave, se ha realizado con información de presión de vapor tomada de: ^a DIADEM [17]. ^b La información experimental de tensión interfacial utilizada para c_{ii} ha sido obtenida de Schäfer et al. [64].

Fuente: Elaboración Propia.

4.2. Parámetros binarios utilizados en las mezclas y desviaciones estadísticas

Para una caracterización adecuada del equilibrio de fases y comportamiento interfacial, fue necesario ajustar los parámetros de las reglas de mezclado: QMR y MHV combinada con los modelos de coeficientes de actividad de Wilson o NRTL. Además del ajuste de estos parámetros utilizados en la representación del equilibrio de fases, se ajustó el parámetro simétrico, necesario para ilustrar el comportamiento interfacial. En la tablas 4.10 a 4.13, se resumen los parámetros binarios empleados.

Tabla 4.10: Parámetros binarios para las mezclas en VLE.

Mezcla	QMR ^a	Modelo de Wilson ^a		Parámetro simétrico
	k_{ij}	Λ_{ij}	Λ_{ji}	β_{ij} ^{b,p}
Etanol + Agua ^{c,j}	-0.085712	0.166163	0.862975	1.001397
Hexano + 2,5-DMF ^{d,k}	0.016657	-	-	$0 \leq x_1 \leq 0.502 : \beta_{ij} = 0.3664 - 2.1748x_1$ $+ 4.5811x_1^2 - 3.3447x_1^3$ $0.502 < x_1 \leq 1 : \beta_{ij} = 0$
Metanol + Butanol ^{e,l}	-0.012024	-	-	0
Ciclohexano + Tolueno ^{f,m}	0.023686	-	-	0.036071
CO ₂ + Butano ^{g,n}	0.124207	-	-	0
CO ₂ + Decano ^{h,ñ}	0.091007	-	-	0
Butano + Decano ^{i,o}	0.010365	-	-	0

^a El ajuste del parámetro de interacción binaria k_{ij} , y de los parámetros del modelo de Wilson, se han realizado con información de VLE tomada de: ^c Kurihara et al. [36], ^d Mejía et al. [44], ^e Polák et al. [57], ^f Katayama et al. [33], ^g Hsu et al. [32], ^h Nagarajan et al. [53], ⁱ Reamer y Sage. ^b La información de tensión interfacial experimental para el ajuste de β_{ij} ha sido obtenida de: ^j Vázquez et al. [73], ^k Mejía et al. [44], ^l Benson y Lam [5], ^m Lam y Benson [38], ⁿ Hsu et al. [32], ^ñ Nagarajan y Robinson [54], ^o sin información experimental. ^p El parámetro β_{ij} se ha calculado con el uso de GT + MHV + Wilson para etanol + agua, y con GT + QMR para el resto de las mezclas. Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.11: Parámetros binarios según la regla de mezclado para los sistemas en LLE.

Mezcla	QMR ^a	Modelo de NRTL ^{b,c}					
		k_{ij}	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	a_{ji}	b_{ji}
Butanol + Agua	-0.162945	-2261.400	15.260	-0.029	-3271.214	22.874	-0.023
Pentanol + Agua	-0.167815	-1820.550	12.639	-0.024	-2902.701	21.372	-0.019
Hexanol + Agua	-0.123466	-1111.475	8.166	-0.016	-4004.985	30.721	-0.034
Heptanol + Agua	-0.199158	-1030.746	8.419	-0.017	-3080.545	26.608	-0.028
Octanol + Agua	-0.227462	-1884.200	12.942	-0.022	-4331.230	36.352	-0.042

^a El ajuste del parámetro de interacción binaria k_{ij} , se ha realizado con información de LLE tomada de Góral et al. [30]. ^b Los parámetros del modelo de NRTL han sido obtenidos de Cárdenas et al. [16]. ^c $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha = 0.2$, $\tau_{ij} = A_{ij}/T$ y $\tau_{ji} = A_{ji}/T$, donde $A_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$, $A_{ji} = a_{ji} + b_{ji}T + c_{ji}T^2$ y T está en K. Fuente: Elaboración Propia.

Tabla 4.12: Parámetros binarios de tensión interfacial para los sistemas en LLE.

Mezcla	β_{ij} ^a	
	óptimo ^b	correlación ^c
Butanol + Agua	0	-
Pentanol + Agua	0.024586	$0.0061 + 0.0003T - 7.7320x10^{-7}T^2$
Hexanol + Agua	0.024715	$-1.6667 + 0.0156T - 4.7449x10^{-5}T^2 + 4.7250x10^{-8}T^3$
Heptanol + Agua	0.035536	$-13.6476 + 0.1693T - 0.0008T^2 + 1.6235x10^{-6}T^3 - 1.2587x10^{-9}T^4$
Octanol + Agua	0.035536	$0.6439 - 0.0080T + 3.2164x10^{-5}T^2 - 4.0938x10^{-8}T^3$

^a El parámetro simétrico β_{ij} ha sido obtenido por ajuste con información experimental de tensión interfacial tomada de Cárdenas et al. [16]. Para el ajuste se ha utilizado GT + MHV + NRTL. ^b El β_{ij} óptimo se ha obtenido considerando el rango de temperaturas. ^c La correlación para β_{ij} se ha determinado mediante el ajuste entre los β_{ij} óptimos a cada temperatura. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.13: Parámetros binarios para los sistemas en VLLE.

Mezcla	QMR ^a	Modelo de NRTL ^a			Parámetro simétrico ^{b,c}
		k_{ij}	α	τ_{ij}	
Butanol + Agua ^{d,g}	-0.158601	0.418897	0.915263	3.461890	0
Heptano + DMF ^{e,h}	0.092390	0.156982	1.155694	2.135954	V-L _{α} : $\beta_{ij} = 0.111446$ ^j
Decano + DMF ^{e,h}	0.072453	0.1	0.388187	1.941286	0
Sistema Agua + Butanol + Ciclohexano					
Agua + Butanol ^{f,i}	-	0.3634	$1284.51/T$	$143.71/T$	0
Agua + Ciclohexano ^{f,i}	-	0.1353	$3398.65/T$	$807.30/T$	0
Butanol + Ciclohexano ^{f,i}	-	0.2936	$-105.01/T$	$1003.30/T$	0

^a El ajuste del parámetro de interacción binaria k_{ij} , y de los parámetros del modelo de NRTL, se ha realizado con información experimental de VLLE tomada de: ^d MacLennan [39], ^e Schäfer et al. [63], ^f los parámetros han sido obtenidos de Gómis et al. [28], donde T está en K. ^b La información de tensión interfacial experimental para el ajuste de β_{ij} ha sido obtenida de: ^g Murphy et al. [52], ^h Schäfer et al. [64], ⁱ No se ha utilizado información experimental; sólo se asignó un valor nulo para β_{ij} . ^c El parámetro β_{ij} se ha calculado con el uso de GT + MHV + NRTL. El valor es obtenido para los tres equilibrios bifásicos, a no ser que se mencione lo contrario, y ^j la fase α denota la fase rica en DMF. Fuente: Elaboración propia.

Usando los valores teóricos y la información experimental disponible, se pueden obtener las desviaciones estadísticas en las propiedades analizadas, tal como se muestra en las tablas 4.14 a 4.18.

Tabla 4.14: Desviaciones estadísticas en propiedades de VLE y tensión interfacial para las mezclas ^d.

Mezcla	AADP % ^a		Δy_1 % ^b		AAD σ % ^a	
	QMR ^c	MHV + Wilson	QMR ^c	MHV + Wilson	β_{ij} nulo	β_{ij} ajustado
Etanol + Agua	2.146	0.510	2.047	0.336	5.570	1.844
Hexano + 2,5-DMF	0.048	-	0.888	-	0.709	0.296
Metanol + Butanol	0.245	-	0.229	-	1.711	1.711
Ciclohexano + Tolueno	0.902	-	0.285	-	0.554	0.104
CO ₂ + Butano	1.066	-	1.081	-	14.063	14.063
CO ₂ + Decano	2.769	-	0.295	-	15.929	15.929
Butano + Decano	0.055	-	0.029	-	-	-
CO ₂ + Butano + Decano	1.704	-	1.859	-	-	-

^a Desviación media absoluta de la propiedad M , $AADM$ % = $(100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |M_i^{exp} - M_i^{teo}|/|M_i^{exp}|$; N_p representa el número de puntos analizados, y M representa la presión de vapor de la mezcla (P) y la tensión interfacial (σ). ^b Desviación en fracción de la fase vapor, Δy_1 % = $(100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |y_{1,i}^{exp} - y_{1,i}^{teo}|$. ^c Desviaciones obtenidas usando k_{ij} óptimos. ^d Estas desviaciones han sido determinadas usando la información citada en las tablas 4.1 a 4.6 y 4.10. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.15: Desviaciones estadísticas en propiedades de LLE para las mezclas ^c.

Mezcla	Δx_1^α % ^a		Δx_1^β % ^a	
	QMR ^b	MHV + NRTL	QMR ^b	MHV + NRTL
Butanol + Agua	1.172	0.117	3.916	2.753
Pentanol + Agua	0.394	0.041	4.400	0.786
Hexanol + Agua	0.080	0.017	4.129	1.058
Heptanol + Agua	0.026	0.006	0.583	0.568
Octanol + Agua	0.007	0.0001	1.638	0.235

^a Desviación en fracción de la fase acuosa (α) y orgánica (β), Δx_1 % = $(100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{1,i}^{exp} - x_{1,i}^{teo}|$; N_p representa el número de puntos analizados. ^b Desviaciones obtenidas usando k_{ij} óptimos. ^c Estas desviaciones han sido determinadas usando la información citada en las tablas 4.1, 4.7 y 4.11.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.16: Desviaciones estadísticas en la tensión interfacial para las mezclas en LLE ^b.

Mezcla	AAD σ % ^a		
	β_{ij} nulo	β_{ij} óptimo	β_{ij} correlación
Butanol + Agua	11.672	11.672	-
Pentanol + Agua	43.049	5.632	1.099
Hexanol + Agua	37.680	4.517	0.935
Heptanol + Agua	40.585	1.520	0.554
Octanol + Agua	35.175	2.227	0.635

^a Desviación media absoluta de la tensión interfacial, $AAD\sigma$ % = $(100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |\sigma^{exp} - \sigma^{teo}|/|\sigma^{exp}|$; N_p representa el número de puntos analizados. ^b Estas desviaciones han sido determinadas usando la información citada en las tablas 4.1,

De la tabla 4.14 se puede concluir que, la regla de mezclado QMR predice satisfactoriamente el equilibrio de fases líquido - vapor para las mezclas estudiadas, excepto para la mezcla etanol + agua; esto se debe a la incapacidad que presenta QMR para predecir de manera correcta el equilibrio de fases en sistemas azeotrópicos o que presentan fuertes interacciones. Sin embargo, las desviaciones en presión y fracción de vapor se ven disminuidas, al emplear la regla de mezclado MHV combinada con el modelo de coeficientes de actividad de Wilson; la disminución en la desviaciones se debe a que los modelos de actividad incluyen la energía libre de exceso de Gibbs. Respecto a la tensión interfacial, un valor óptimo del parámetro simétrico, permite disminuir la desviación entre los valores teóricos y experimentales de tensión, para las mezclas etanol + agua, hexano + 2,5-DMF, y ciclohexano + tolueno. Para el resto de las mezclas, un valor nulo del parámetro simétrico, permite una menor desviación en la tensión, en otras palabras, la teoría del gradiente es usada como un enfoque de carácter predictivo.



Tabla 4.17: Desviaciones estadísticas en el punto trifásico para las mezclas en VLELLE j .

Mezcla	AADM % ^a			Δy_1 % ^b			Δx_1^α % ^c			Δx_1^β % ^c		
	QMR ^d	MHV + NRTL	QMR ^d	MHV + NRTL	QMR ^d	MHV + NRTL	QMR ^d	MHV + NRTL	QMR ^d	MHV + NRTL	QMR ^d	MHV + NRTL
Butanol + Agua ^{e,h}	2.834	1.776	4.710	0.015	1.103	0.260	5.808	2.349				
Heptano + DMF ^{e,i}	7.354	3.554	1.052	0.653	1.177	0.534	6.497	0.947				
Decano + DMF ^{e,i}	1.269	0.213	4.450	0.219	13.018	2.107	8.324	3.976				
Sistema Agua + Butanol + Ciclohexano												
Agua + Butanol ^{f,h}	-	0.100	-	3.812	-	0.399	-	15.189				
Agua + Ciclohexano ^{f,h}	-	0.144	-	1.802	-	0.001	-	0.454				
Butanol + Ciclohexano	- ^g											
Agua + Butanol + Ciclohexano ^{f,h}	-	0.187	-	1.557	-	0.132	-	4.110				

^a Desviación media absoluta de la propiedad M , $AADM \% = (100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |M_i^{exp} - M_i^{teo}| / |M_i^{exp}|$; N_p representa el número de puntos analizados, y M denota: ^e presión de vapor de la

mezcla, ^f temperatura de ebullición de la mezcla. ^g No presenta VLELLE. ^b Desviación en fracción de la fase vapor, $\Delta y_1 \% = (100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |y_{1,i}^{exp} - y_{1,i}^{teo}|$. ^c Desviación en fracción de la fase α (^h acuosa,

ⁱ rica en DMF) y β (^{h,i} orgánica), $\Delta x_1 \% = (100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{1,i}^{exp} - x_{1,i}^{teo}|$. ^d Desviaciones obtenidas usando $k_{i,j}$ óptimos. ^j Estas desviaciones han sido determinadas usando la información citada en las tablas 4.1, 4.8, 4.9 y 4.13. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.18: Desviaciones estadísticas en la tensión interfacial para las mezclas en VLELLE^d.

Mezcla	AAD σ % ^a		
	V-L α	V-L β	L α -L β
Butanol + Agua	13.477	2.613	24.960
Heptano + DMF	11.859 (3.623 ^b)	1.665	- ^c
Decano + DMF	2.360	1.312	- ^c

^a Desviación media absoluta de la tensión interfacial, $AAD\sigma \% =$

$$(100/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |\sigma_i^{exp} - \sigma_i^{teo}| / |\sigma_i^{exp}|; N_p \text{ representa el número de puntos}$$

analizados. ^b Desviación obtenida usando β_{ij} óptimo. ^c No hay informa-

ción experimental disponible. ^d Estas desviaciones han sido determinadas

usando la información citada en la tabla 4.17. Fuente: Elaboración propia.

De las tablas 4.15 y 4.16, se puede observar que para los sistemas en LLE, el empleo de la regla de mezclado MHV combinada con el modelo de actividad de NRTL, reduce las desviaciones de las fracciones líquidas tanto en la fase acuosa como orgánica. Además, se concluye que las menores desviaciones en tensión interfacial, se obtienen bajo el uso de una correlación para el parámetro simétrico; esta observación excluye a la mezcla butanol + agua, debido a que se encontró que la menor desviación en tensión es obtenida con un parámetro simétrico equivalente a cero.

De la tabla 4.17 se observa que la regla de mezclado MHV + NRTL presenta las menores desviaciones en el punto trifásico de las mezclas en VLLE. Las desviaciones obtenidas con QMR son más altas, debido a que esta regla no es capaz de predecir correctamente el LLE.

Por otro lado, de la tabla 4.18 se deduce que para las mezclas en VLLE, la teoría del gradiente puede ser empleada como un enfoque predictivo de las tensiones para los diferentes equilibrios bifásicos ($V-L_\alpha$, $V-L_\beta$ y $L_\alpha-L_\beta$), debido a que β_{ij} presenta un valor cero. No obstante, para la mezcla heptano + DMF, un valor óptimo de β_{ij} reduce la desviación de la tensión en la región $V-L_\alpha$.

Un análisis más detallado, se puede llevar a cabo a partir de las siguientes figuras, donde se ilustra el equilibrio de fases y comportamiento interfacial de las mezclas. El análisis de las mezclas será realizado en las secciones 4.3, 4.4 y 4.5, según el tipo de equilibrio de fases.

4.3. Sistemas en equilibrio líquido - vapor

4.3.1. Etanol(1) + Agua(2)

El equilibrio de fases líquido - vapor para la mezcla etanol + agua, no se representa correctamente con el uso de QMR, como se aprecia en la figura 4.1. La regla de mezclado es incapaz de predecir el equilibrio de fases de sistemas altamente polares o con interacciones fuertes. Sin embargo, al usar una regla de mezclado más sofisticada como MHV combinada con el modelo de actividad de Wilson, se representa de mejor forma el equilibrio de fases y además, es capaz de predecir el punto azeotrópico de composición aprox. $x_1 = 0.9$, como se ilustra en la figura 4.2.

De las figuras 4.3 y 4.4 se observa que el uso de un parámetro simétrico óptimo ($\beta_{ij} = 1.0014$), representa la tensión interfacial con una menor desviación, si se compara con el caso de $\beta_{ij} = 0$. Trabajos realizados con esta mezcla destacan que: al usar QMR, con $\beta_{ij} = 0$ bastaría para predecir la tensión interfacial (Mejía [42]), y usando QMR con $\beta_{ij} = 1$ se obtiene una menor desviación en la tensión (Cornelisse [12]); esta conclusión no es coherente con GT, ya que la teoría requiere como requisito una buena representación del contorno (equilibrio de fases) para representar de manera adecuada la interfase. A partir del análisis anterior, se concluye que para el trabajo realizado, sí tiene sentido optimizar el parámetro simétrico, debido a que el equilibrio de fases está siendo bien representado por la regla de mezclado empleada (MHV + Wilson). Otra observación relevante de la tensión interfacial se encuentra en la figura 4.5, que corresponde a la proyección tensión versus presión, donde se puede apreciar el punto azeotrópico del equilibrio de fases, como se ilustra en la figura 4.2.

Finalmente, de las figuras 4.6 y 4.7 se aprecia adsorción del etanol en la región interfacial, lo cual ocurre debido a que el etanol presenta una mayor afinidad de estar en la interfase que la fase homogénea. A medida que aumenta la fracción molar de etanol en la interfase, la adsorción empieza a desaparecer. Para el caso del agua, se observa un comportamiento monótono de la densidad en la región interfacial.

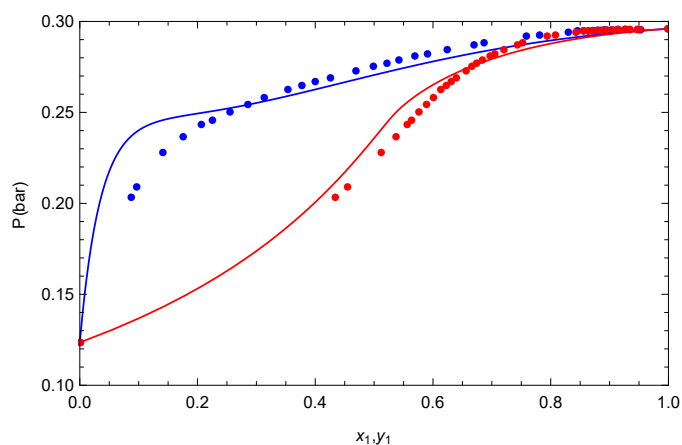


Figura 4.1: VLE isotérmico a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2). (●, ●) Kurihara et al. [36], (—, —) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

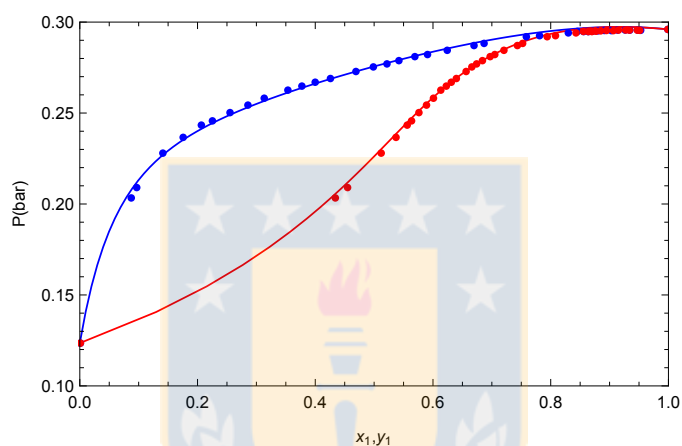


Figura 4.2: VLE isotérmico a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2). (●, ●) Kurihara et al. [36], (—, —) burbuja y rocío con MHV + Wilson. Fuente: Elaboración propia.

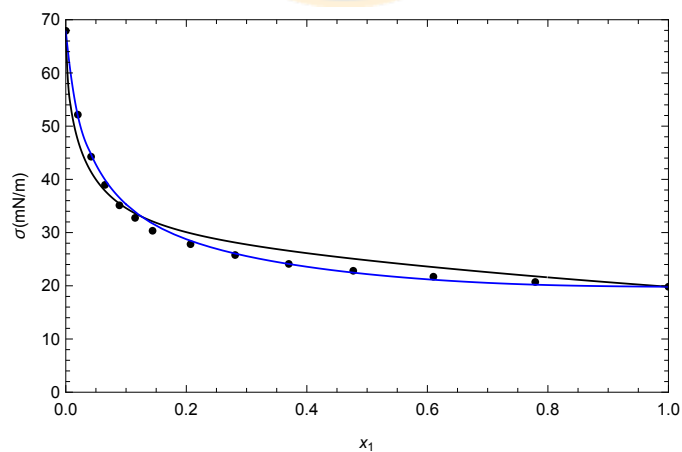


Figura 4.3: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2). (●) Vázquez et al. [73], (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$ con MHV + Wilson. Fuente: Elaboración propia.

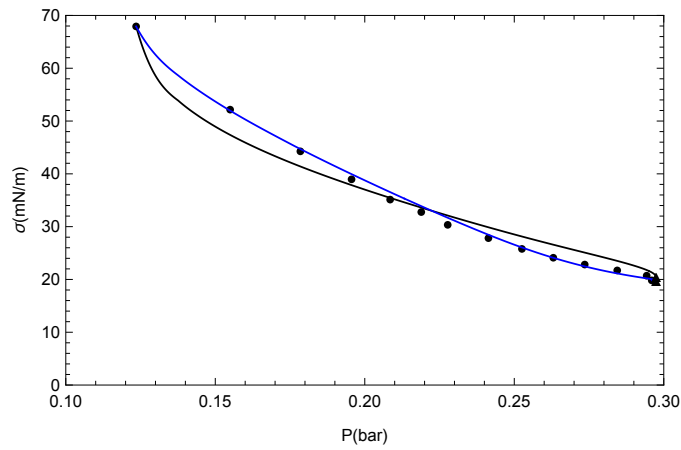


Figura 4.4: Variación de la tensión interfacial con la presión a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2). (●) Vázquez et al. [73], (▲) punto azeotrópico (AzP), (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$ con MHV + Wilson. Fuente: Elaboración propia.

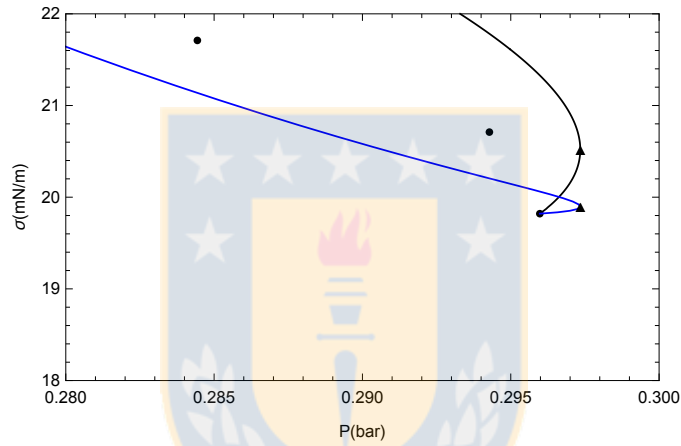


Figura 4.5: Variación de la tensión interfacial con la presión a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2) (Ampliación). (●) Vázquez et al. [73], (▲) AzP, (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$ con MHV + Wilson. Fuente: Elaboración propia.

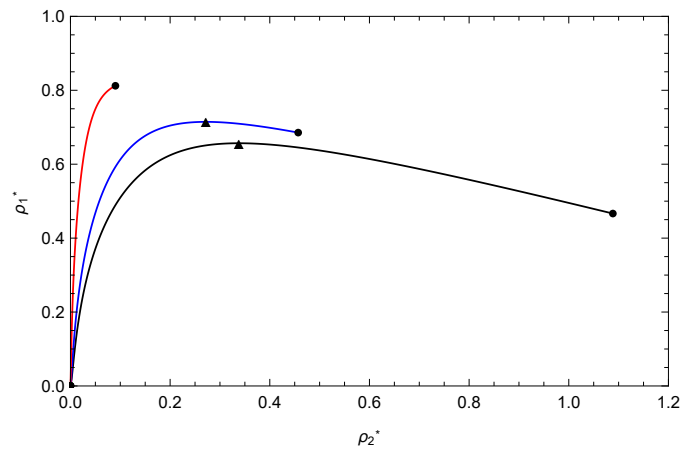


Figura 4.6: Proyección concentración - concentración a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{óptimo}$. (—) $x_1 = 0.3$, (—) $x_1 = 0.6$, (—) $x_1 = 0.9$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

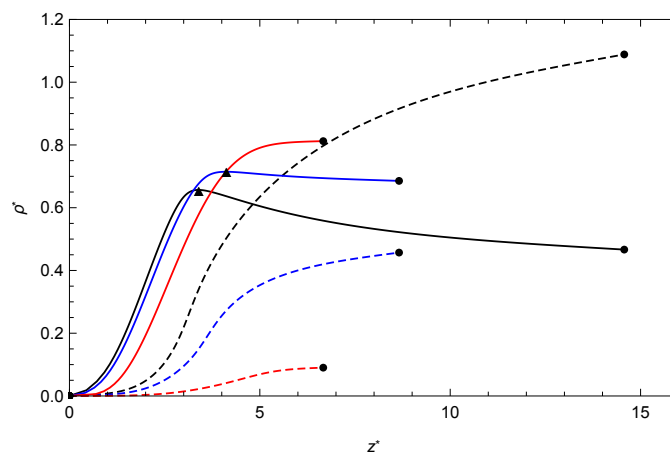


Figura 4.7: Proyección concentración - espacio a 323.15 K para la mezcla etanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{óptimo}$. (—, —, —) concentración del componente 1 a $x_1 = 0.3, 0.6, 0.9$, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $x_1 = 0.3, 0.6, 0.9$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.3.2. Hexano(1) + 2,5-DMF(2)

El VLE isobárico de la mezcla hexano + 2,5-DMF se representa adecuadamente bajo el uso de una regla de mezclado sencilla como QMR, observación que puede ser apreciada a partir de la figura 4.8.

De la figura 4.9 se aprecia que GT se puede usar como un enfoque predictivo para representar el comportamiento interfacial de la mezcla. Sin embargo, una correlación del parámetro simétrico permite disminuir aún más la desviación en la tensión.

Otra observación interesante que surge debido al uso de la correlación del parámetro simétrico, se ilustra en las figuras 4.10 y 4.11. En el rango de 0 a 0.3 en fracción molar de hexano, la correlación del parámetro simétrico permite eliminar la desorción de hexano en la región interfacial. En cambio si se usara un valor nulo del parámetro simétrico, el hexano presentaría simultáneamente acumulación y no acumulación; fenómeno poco habitual en mezclas y que dificultaría la transferencia de masa. De manera complementaria a la figuras 4.10 y 4.11, en la figura 4.12 se puede observar el comportamiento no monótono de la densidad de hexano en la interfase, debido a la presencia de puntos estacionarios de adsorción y desorción simultánea para el caso de $\beta_{ij} = 0$, y sólo de adsorción para el caso de la correlación de β_{ij} . Además, se aprecia que según el valor usado para el parámetro simétrico, tanto el espesor interfacial como la ubicación del punto estacionario de adsorción se modifican.

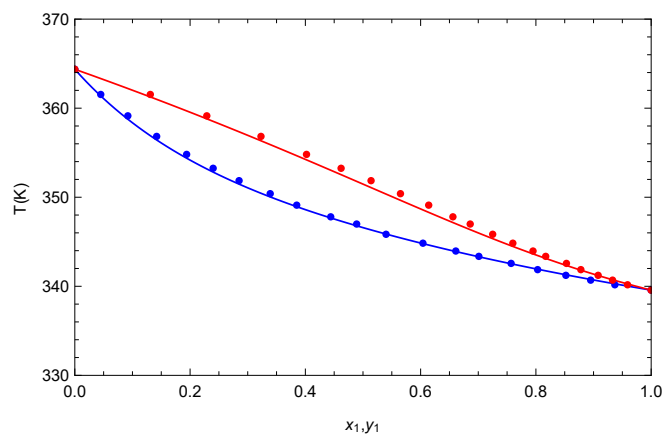


Figura 4.8: VLE isobárico a 0.94 bar para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2). (●,●) Mejía et al. [44], (—, —) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

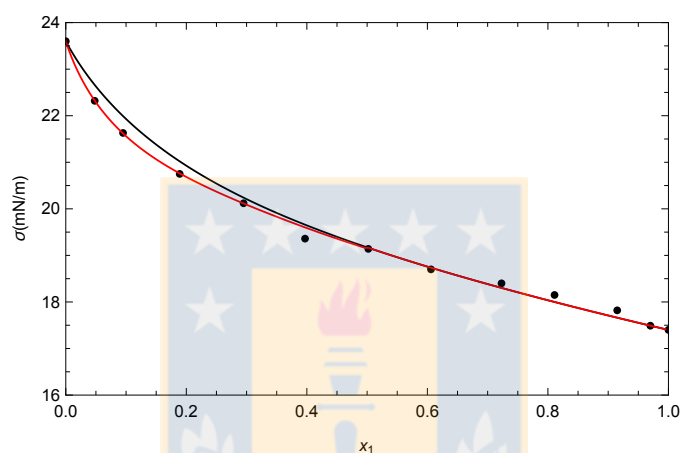


Figura 4.9: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2). (●) Mejía et al. [44], (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} =$ correlación con QMR. Fuente: Elaboración propia.

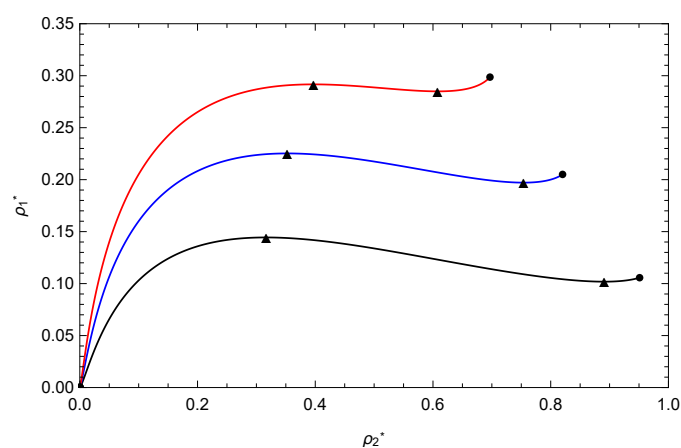


Figura 4.10: Proyección concentración - concentración a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2) con $\beta_{12} = 0$. (—) $x_1 = 0.1$, (—) $x_1 = 0.2$, (—) $x_1 = 0.3$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

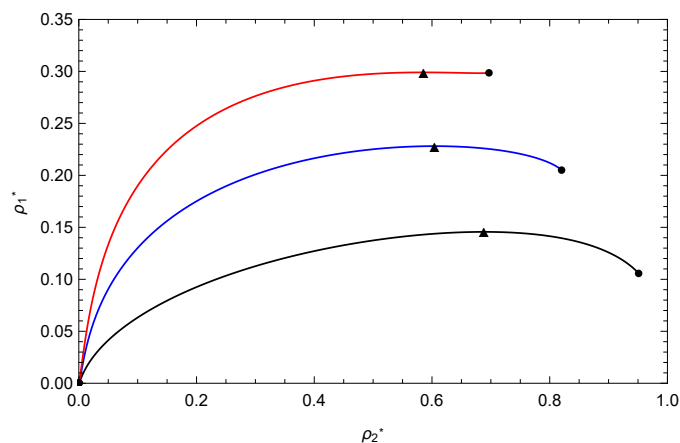


Figura 4.11: Proyección concentración - concentración a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2) con β_{12} = correlación. (—) $x_1 = 0.1$, (—) $x_1 = 0.2$, (—) $x_1 = 0.3$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

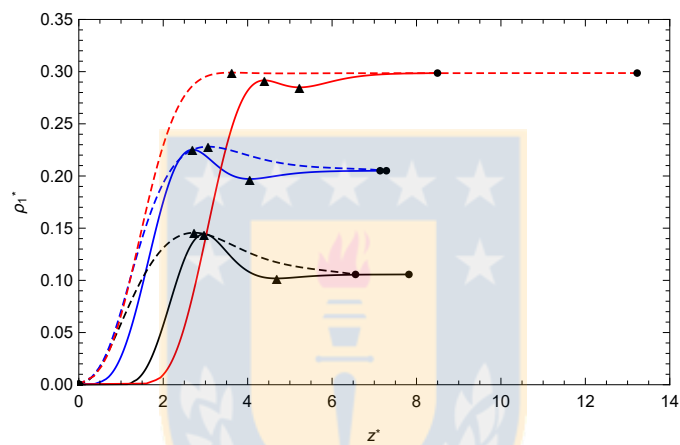


Figura 4.12: Proyección concentración componente 1 - espacio a 303.15 K para la mezcla hexano(1) + 2,5-DMF(2). (—, —, —) $x_1 = 0.1, 0.2, 0.3$ con $\beta_{12} = 0$, (- - -, - - -, - - -) $x_1 = 0.1, 0.2, 0.3$ con β_{12} = correlación, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.3.3. Metanol(1) + Butanol(2)

A partir de la figura 4.13 se observa que QMR está capacitada para predecir el equilibrio de fases líquido - vapor de la mezcla metanol + butanol, lo cual está de acuerdo con la teoría, que garantiza buenos resultados para mezclas con interacciones débiles o formadas por componentes similares.

De la figura 4.14 se aprecia que GT no predice satisfactoriamente la tensión interfacial para la mezcla en estudio. Un valor nulo del parámetro simétrico genera una gran desviación respecto a la información experimental de tensión. Luego, se podría pensar que variando el parámetro simétrico, el resultado sería más favorable. Sin embargo, de la figura 4.15 se observa que para $x_1 = 0.1090$, a medida que aumenta el parámetro simétrico en el rango de 0 a 1, la tensión interfacial se aleja del valor experimental (24 mN/m). Del análisis anterior, se concluye que $\beta_{ij} = 0$ es la condición óptima para predecir el comportamiento interfacial; resultado idéntico al obtenido por Carey [9].

Finalmente, de las figuras 4.16 y 4.17 se observa que en todo el rango de composiciones, el metanol se acumula en la región interfacial. Mientras que el butanol presenta un comportamiento monótono de la densidad a bajas composiciones, y a medida que aumenta la fracción molar de metanol en la región interfacial, el butanol presenta adsorción y desorción simultánea; esta observación implicaría falta de

confiabilidad en los resultados obtenidos del comportamiento interfacial.

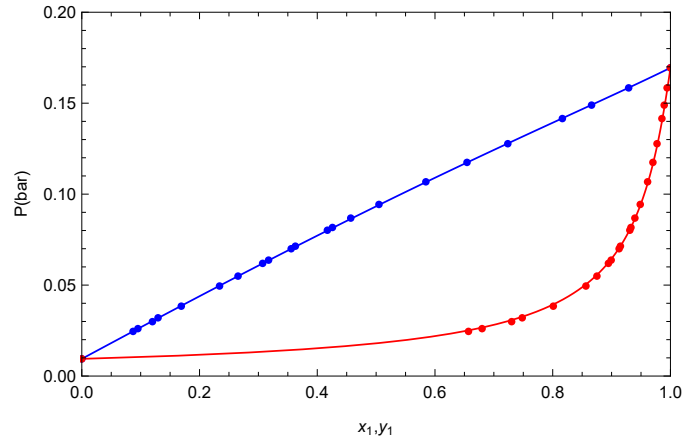


Figura 4.13: VLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2). (●,●) Polák et al. [57], (—, —) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

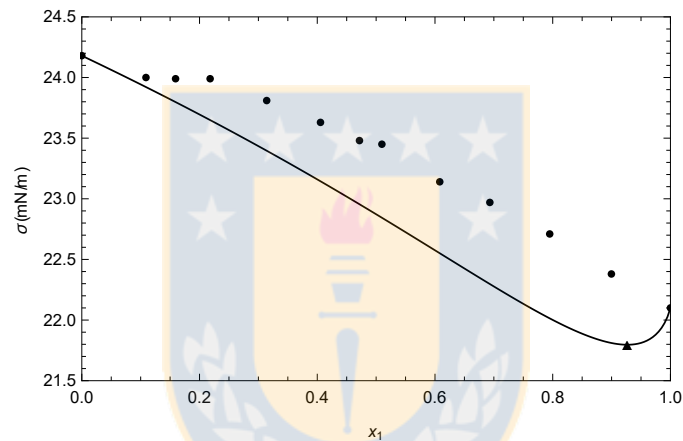


Figura 4.14: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2). (●) Benson y Lam [5], (▲) punto azeotrópico, (—) $\beta_{12} = 0$ con QMR. Fuente: Elaboración propia.

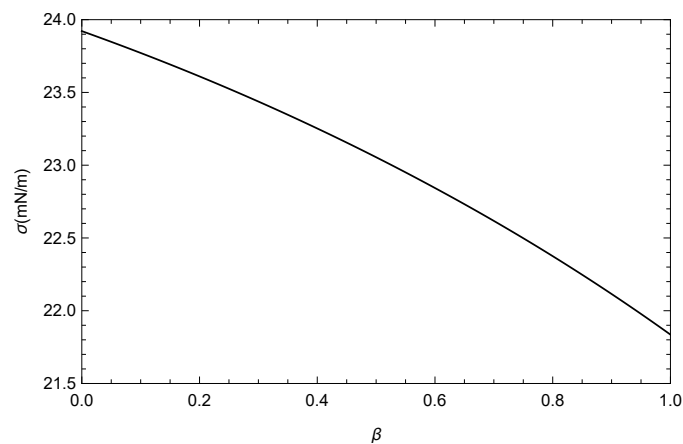


Figura 4.15: Variación de la tensión interfacial con β para la mezcla metanol(1) + butanol(2) a 298.15 K y $x_1 = 0.1090$ ($\sigma_{exp} = 24$ mN/m). Fuente: Elaboración propia.

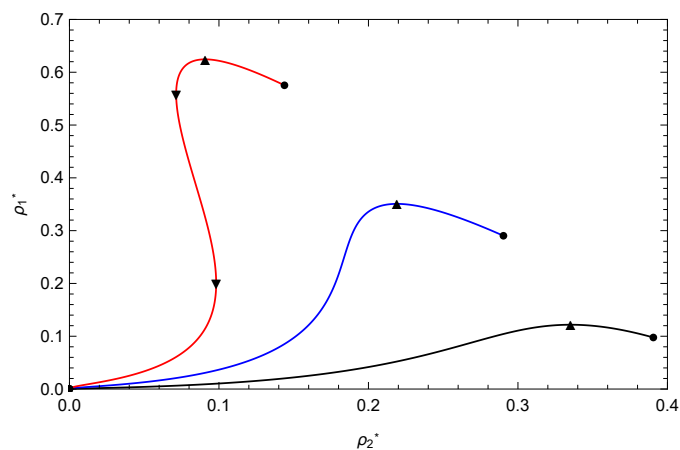


Figura 4.16: Proyección concentración - concentración a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2) con $\beta_{12} = 0$. (—) $x_1 = 0.2$, (—) $x_1 = 0.5$, (—) $x_1 = 0.8$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (▼) SP2. Fuente: Elaboración propia.

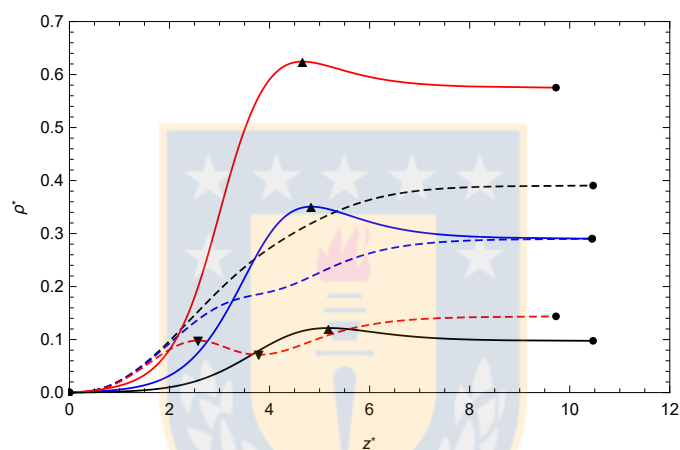


Figura 4.17: Proyección concentración - espacio a 298.15 K para la mezcla metanol(1) + butanol(2) con $\beta_{12} = 0$. (—, —, —) concentración del componente 1 a $x_1 = 0.2, 0.5, 0.8$, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $x_1 = 0.2, 0.5, 0.8$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (▼) SP2. Fuente: Elaboración propia.

4.3.4. Ciclohexano(1) + Tolueno(2)

Como la mezcla ciclohexano + tolueno está compuesta por componentes similares, el VLE isotérmico es representado adecuadamente por la combinación de PR-EOS y QMR, tal como se ilustra en la figura 4.18.

De la proyección tensión interfacial versus la composición líquida, ilustrada en la figura 4.19, se observa que un ajuste del parámetro simétrico ($\beta_{ij} = 0.036$) permite representar de mejor forma la tensión interfacial; resultado coherente al obtenido por Carey [9], quien propone representar el comportamiento interfacial con un parámetro simétrico equivalente a 0.05.

Finalmente, de las figuras 4.20 y 4.21 se aprecia que con el uso de un valor nulo del parámetro simétrico, ambos componentes presentan un comportamiento monótono de sus densidades en la región interfacial. No obstante, a bajas composiciones un parámetro simétrico óptimo indica que el ciclohexano presenta adsorción, es decir, se acumula en la interfase. Estas mismas observaciones pueden ser apreciadas en la figura 4.22, además a partir de esta figura, se observa que según el valor del parámetro simétrico empleado, el espesor interfacial se modifica.

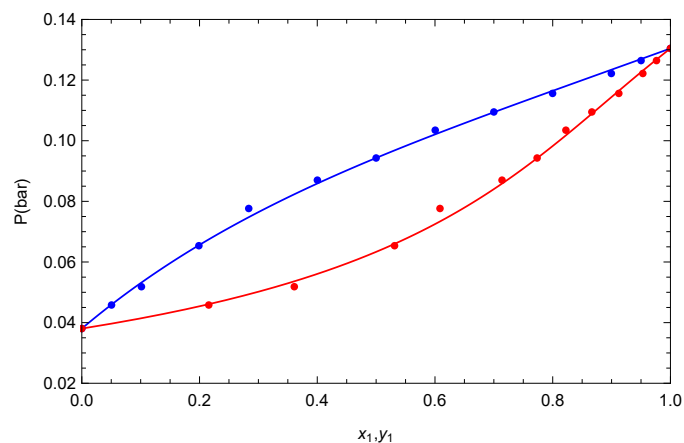


Figura 4.18: VLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2). (●,●) Katayama et al. [33], (—, —) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

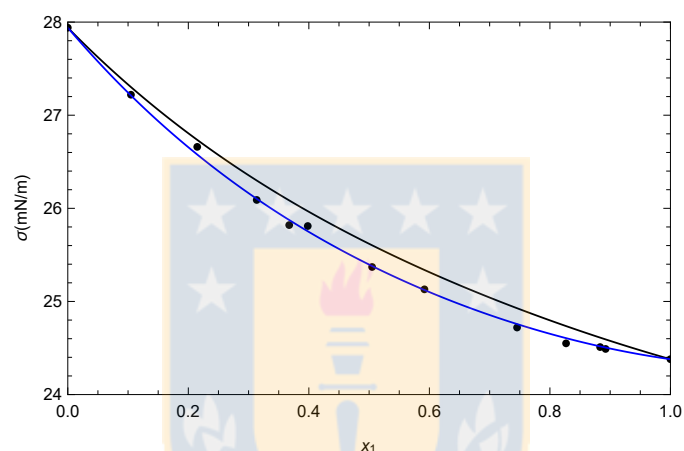


Figura 4.19: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2). (●) Lam y Benson [38], (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$ con QMR. Fuente: Elaboración propia.

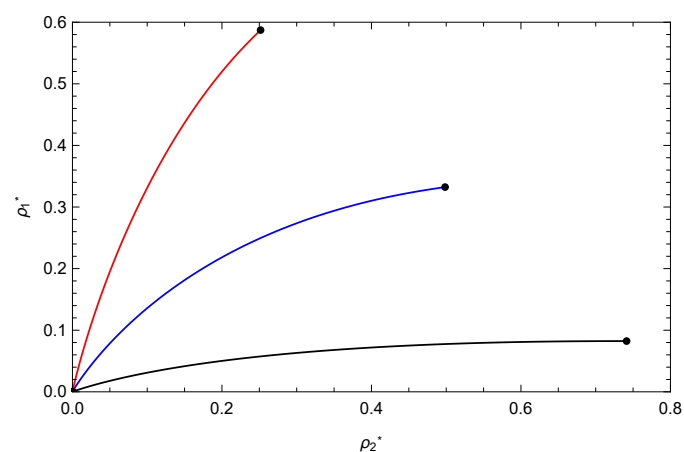


Figura 4.20: Proyección concentración - concentración a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) con $\beta_{12} = 0$. (—) $x_1 = 0.1$, (—) $x_1 = 0.4$, (—) $x_1 = 0.7$, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

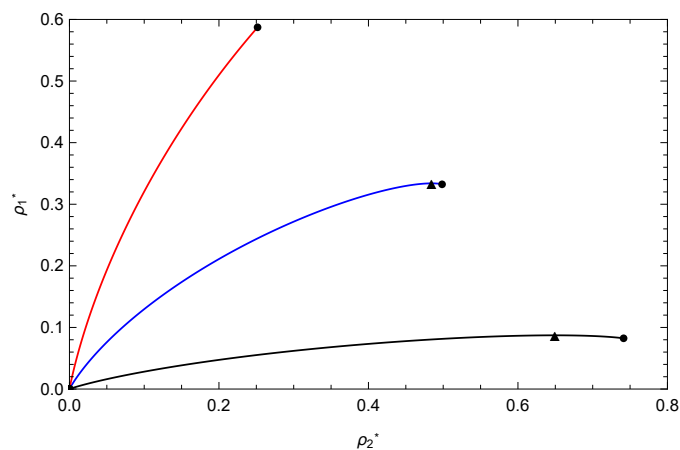


Figura 4.21: Proyección concentración - concentración a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) con $\beta_{12} = \text{óptimo}$. (—) $x_1 = 0.1$, (—) $x_1 = 0.4$, (—) $x_1 = 0.7$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

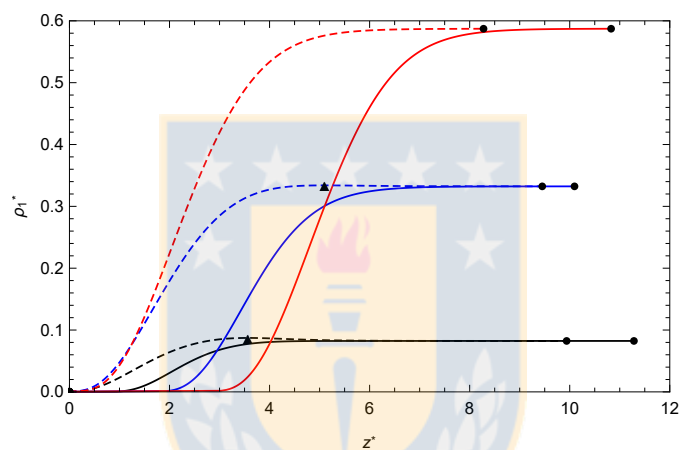


Figura 4.22: Proyección concentración componente 1 - espacio a 298.15 K para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2). (—, —, —) $x_1 = 0.1, 0.4, 0.7$ con $\beta_{12} = 0$, (- - -, - - -, - - -) $x_1 = 0.1, 0.4, 0.7$ con $\beta_{12} = \text{óptimo}$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.3.5. CO₂(1) + Butano(2) + Decano(3)

Para predecir el VLE isotérmico de la mezcla CO₂ + butano + decano con la combinación de PR-EOS y QMR, en primer lugar se requiere ajustar los parámetros de interacción con la información del equilibrio de fases de las mezclas binarias. Estos resultados se ilustran en las figuras 4.23, 4.24 y 4.25. A partir de estas figuras se concluye que QMR está capacitada para representar los equilibrios de fases de estas mezclas binarias con interacciones débiles. Una vez calculados los equilibrios bifásicos binarios, se puede obtener el equilibrio de fases de la mezcla ternaria, tal como se ilustra en la figura 4.26.

De las figuras 4.27 y 4.28 se aprecia que la teoría del gradiente es usada como un enfoque predictivo para representar el comportamiento interfacial de estas mezclas. Para el caso de la mezcla butano + decano, como no se dispone de información experimental de tensión, se usó por defecto un valor nulo del parámetro simétrico. Por otro lado, la predicción de la tensión interfacial para la mezcla ternaria en estudio se ilustra en la figura 4.29. De esta figura se observa que a medida que aumenta la presión, disminuye la desviación entre la información experimental y teórica. Es relevante destacar que, los

resultados obtenidos están de acuerdo a los trabajos realizados por Cornelisse [12], Mejía et al. [46], Miqueu et al. [51], y Sahimi y Taylor [62].

A partir de las figuras 4.30, 4.31 y 4.32 se concluye que para la condición $x_1 = 0.802$ y $x_2 = 0.098$, las concentraciones de butano y decano presentan un comportamiento monótono en la región interfacial, mientras que el CO_2 se acumula en la interfase.

Con el objetivo de probar el algoritmo de cálculo de solución del sistema de ODEs, en el caso de una mezcla ternaria con diferentes valores de los parámetros simétricos binarios, se analizó el comportamiento interfacial de la mezcla ternaria con todos los casos posibles de valores para β_{ij} . Los resultados obtenidos se ilustran en las figuras 4.33 a 4.36. De estas figuras se aprecia que para los parámetros simétricos analizados, el CO_2 se acumula en la interfase, y la ubicación del punto de adsorción depende según el set de parámetros simétricos usados. En cambio, la densidad de los otros componentes (butano y decano) presenta un comportamiento monótono, y el perfil interfacial se modifica según los parámetros simétricos empleados.

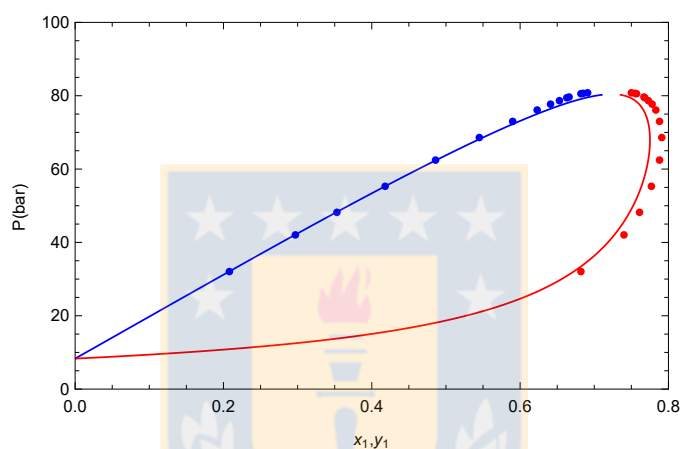


Figura 4.23: VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla $\text{CO}_2(1)$ + butano(2). (\bullet , \bullet) Hsu et al. [32], (--- , ---) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

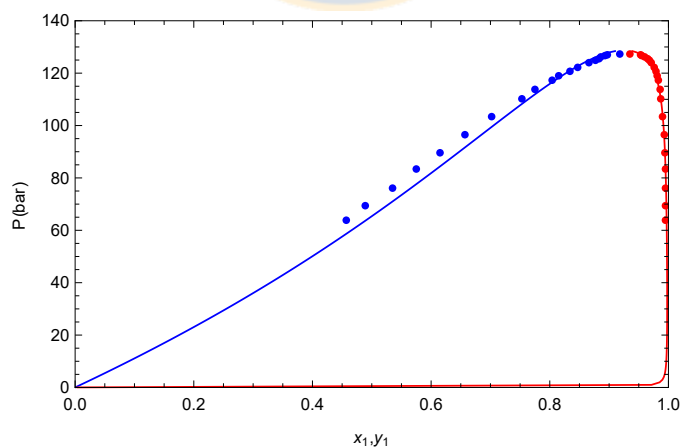


Figura 4.24: VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla $\text{CO}_2(1)$ + decano(2). (\bullet , \bullet) Nagarajan y Robinson [54], (--- , ---) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

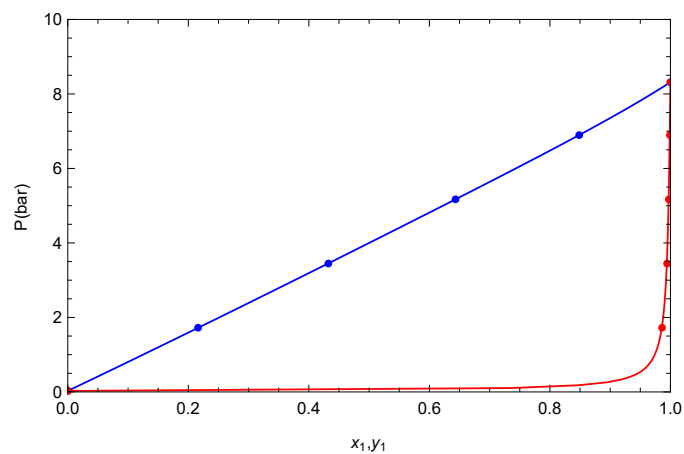


Figura 4.25: VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla butano(1) + decano(2). (●,●) Reamer y Sage [58], (—, —) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

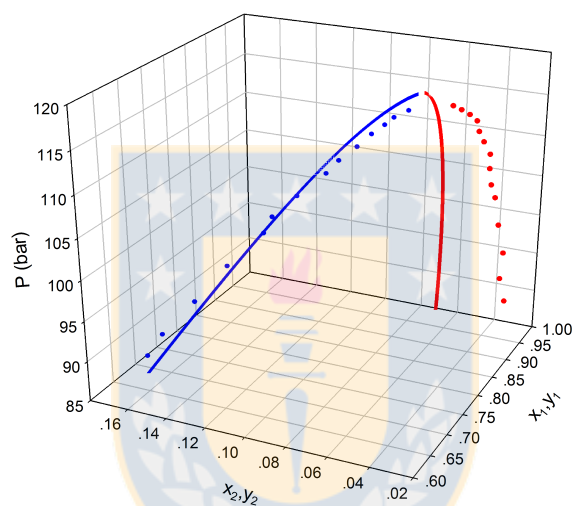


Figura 4.26: VLE isotérmico a 344.3 K para la mezcla CO₂(1) + butano(2) + decano(3). (●,●) Nagarajan et al. [53], (—, —) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

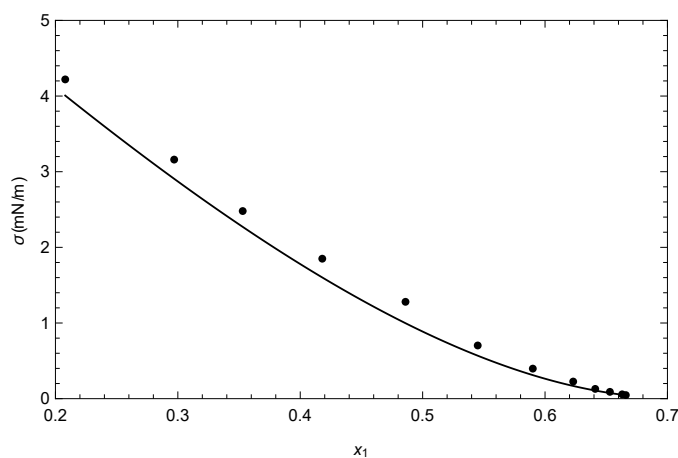


Figura 4.27: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 344.3 K para la mezcla CO₂(1) + butano(2). (●) Hsu et al. [32], (—) $\beta_{12} = 0$ con QMR. Fuente: Elaboración propia.

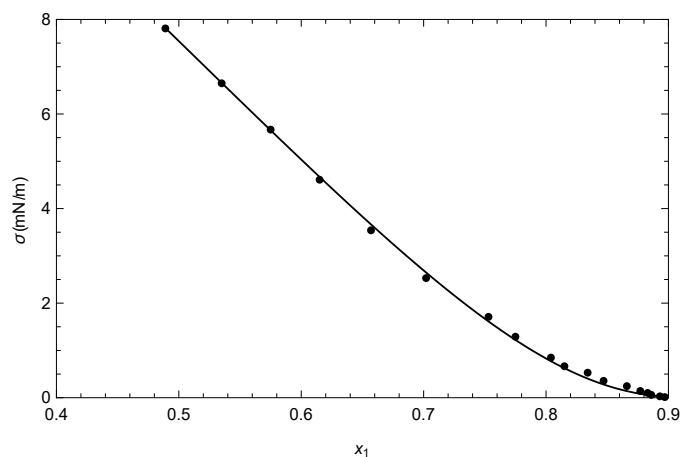


Figura 4.28: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 344.3 K para la mezcla $\text{CO}_2(1) + \text{decano}(2)$. (●) Nagarajan y Robinson. [54], (—) $\beta_{12} = 0$ con QMR. Fuente: Elaboración propia.

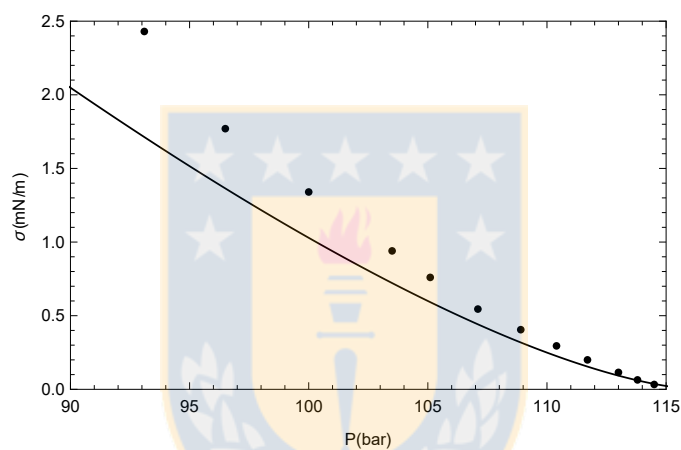


Figura 4.29: Variación de la tensión interfacial con la presión a 344.3 K para la mezcla $\text{CO}_2(1) + \text{butano}(2) + \text{decano}(3)$. (●) Nagarajan et al. [53], (—) $\beta_{ij} = 0$ con QMR. Fuente: Elaboración propia.

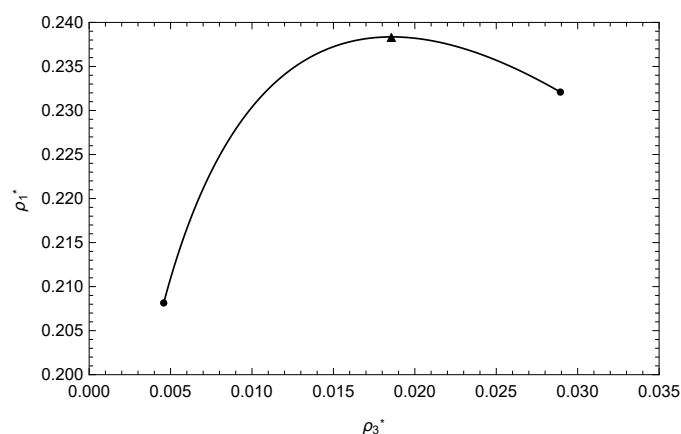


Figura 4.30: Proyección concentración componente 1 - concentración componente 3 a 344.3 K para la mezcla $\text{CO}_2(1) + \text{butano}(2) + \text{decano}(3)$ con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_1 = 0.802$ y $x_2 = 0.098$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

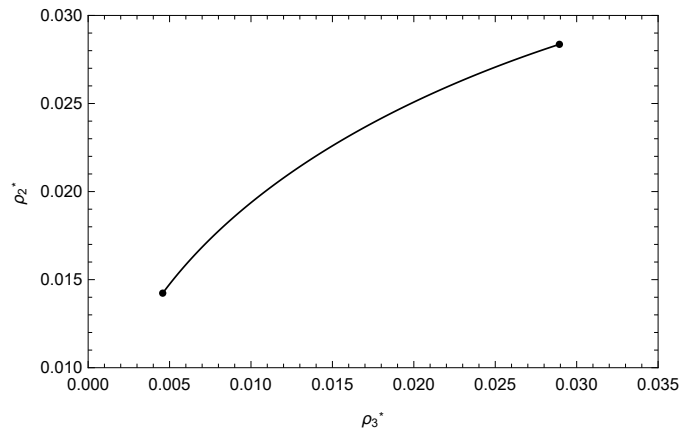


Figura 4.31: Proyección concentración componente 2 - concentración componente 3 a 344.3 K para la mezcla $\text{CO}_2(1) + \text{butano}(2) + \text{decano}(3)$ con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_1 = 0.802$ y $x_2 = 0.098$, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

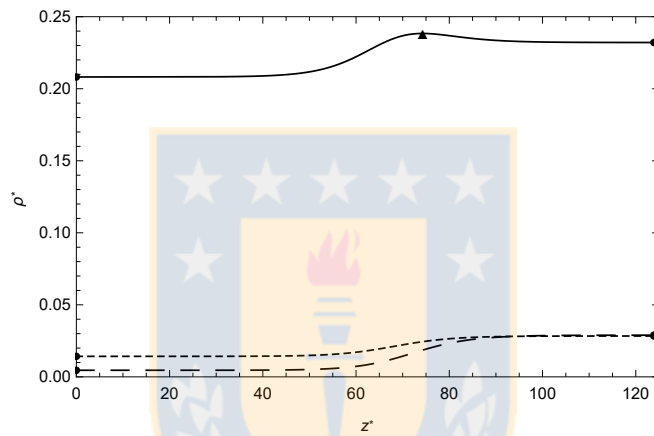


Figura 4.32: Proyección concentración - espacio a 344.3 K para la mezcla $\text{CO}_2(1) + \text{butano}(2) + \text{decano}(3)$ con $\beta_{ij} = 0$. (—, - - -, - - -) concentración del componente 1, 2 y 3 a $x_1 = 0.802$ y $x_2 = 0.098$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

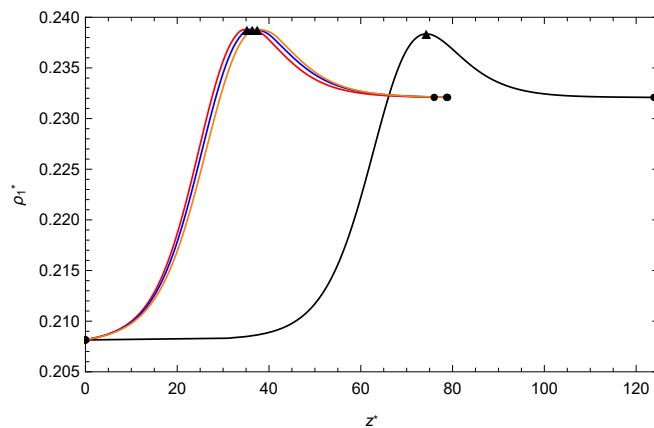


Figura 4.33: Proyección concentración del componente 1 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla $\text{CO}_2(1) + \text{butano}(2) + \text{decano}(3)$ con varios valores de β_{ij} . (—) $\beta_{ij} = 0$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0.3$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0$ y $\beta_{23} = 0$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

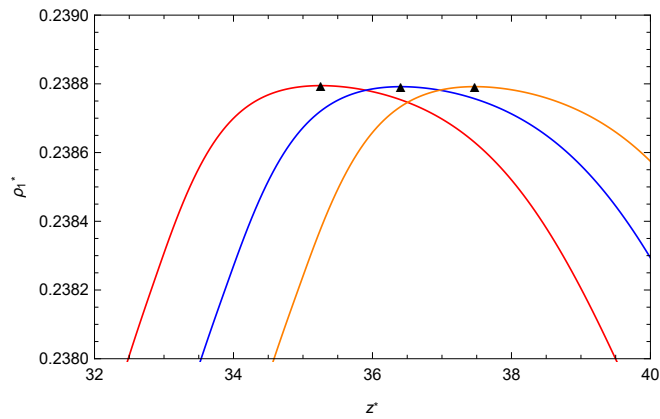


Figura 4.34: Proyección concentración del componente 1 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla $\text{CO}_2(1)$ + butano(2) + decano(3) con varios valores de β_{ij} (Ampliación). (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0.3$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0$ y $\beta_{23} = 0$, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

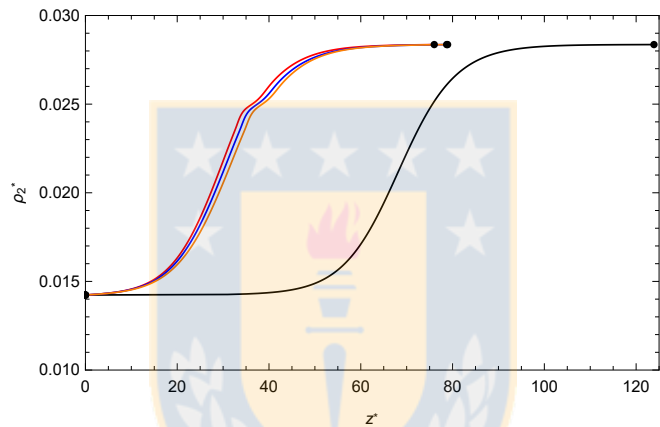


Figura 4.35: Proyección concentración del componente 2 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla $\text{CO}_2(1)$ + butano(2) + decano(3) con varios valores de β_{ij} . (—) $\beta_{ij} = 0$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0.3$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0$ y $\beta_{23} = 0$, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

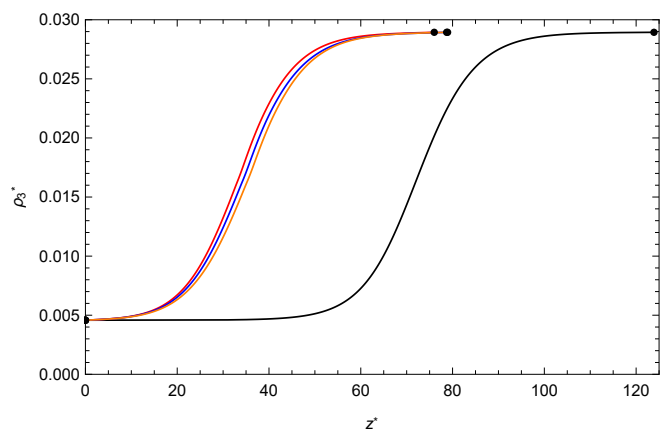


Figura 4.36: Proyección concentración del componente 3 - espacio a 344.3 K y $x_1=0.802$, $x_2=0.098$ para la mezcla $\text{CO}_2(1)$ + butano(2) + decano(3) con varios valores de β_{ij} . (—) $\beta_{ij} = 0$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0.3$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0.2$ y $\beta_{23} = 0$, (—) $\beta_{12} = 0.1$, $\beta_{13} = 0$ y $\beta_{23} = 0$, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

4.4. Sistemas en equilibrio líquido - líquido

4.4.1. Butanol(1) + Agua(2)

El LLE isobárico de la mezcla butanol + agua puede ser representado de manera adecuada, usando la regla de mezcla MHV combinada con el modelo de NRTL, como se aprecia en la figura 4.38. Al emplear una regla de mezclado más sencilla como QMR, el resultado es desfavorable, como se ilustra en la figura 4.37. Debido a esta razón, en las siguientes mezclas acuoso - alcohólicas se trabajó solamente con MHV + NRTL.

El comportamiento interfacial puede ser apreciado en las figuras 4.39 a 4.42. De estas figuras se deduce que QMR no es capaz de predecir correctamente la tensión, a pesar de la alta desviación con la información experimental, la curva obtenida no presenta la forma (parabólica) de la información experimental. El uso de MHV permite reducir la desviación en la tensión. Además, se observa que tanto el agua como el butanol presentan un comportamiento monótono en la interfase.

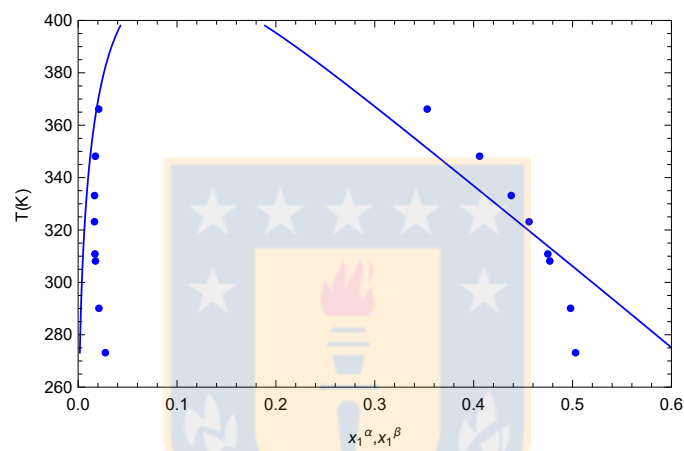


Figura 4.37: LLE isobárico a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●) Góral et al. [30], (—) QMR. Fuente: Elaboración propia.

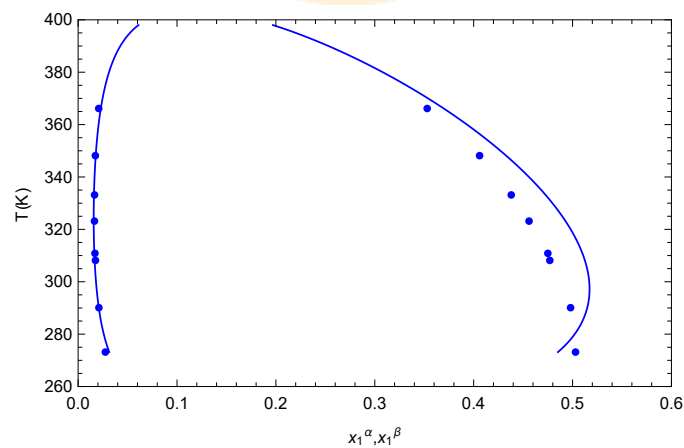


Figura 4.38: LLE isobárico a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●) Góral et al. [30], (—) MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

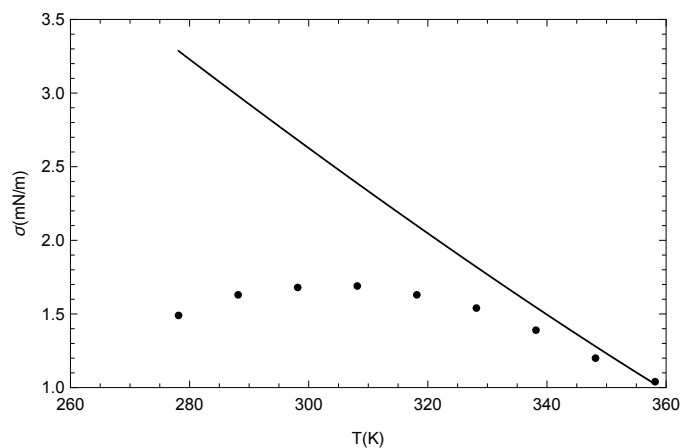


Figura 4.39: Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●) Cárdenas et al. [16], (—) $\beta_{12} = 0$ con QMR. Fuente: Elaboración propia.

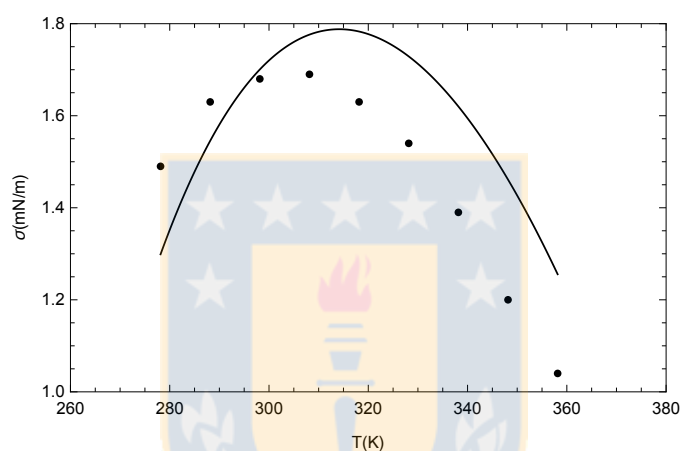


Figura 4.40: Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●) Cárdenas et al. [16], (—) $\beta_{12} = 0$ con MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

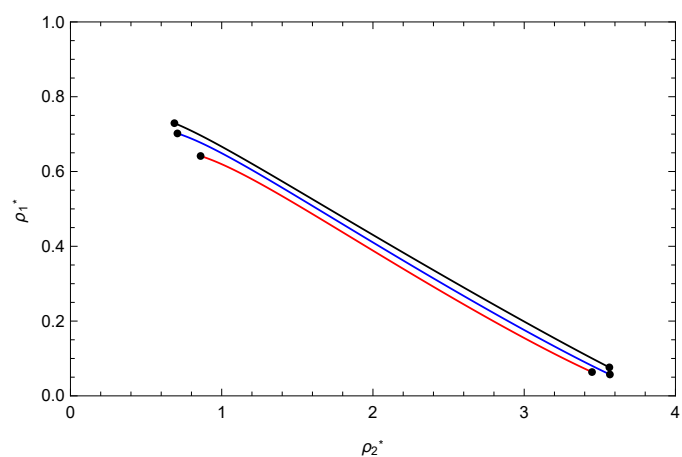


Figura 4.41: Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$. (—) $T = 290$ K, (—) $T = 320$ K, (—) $T = 350$ K, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

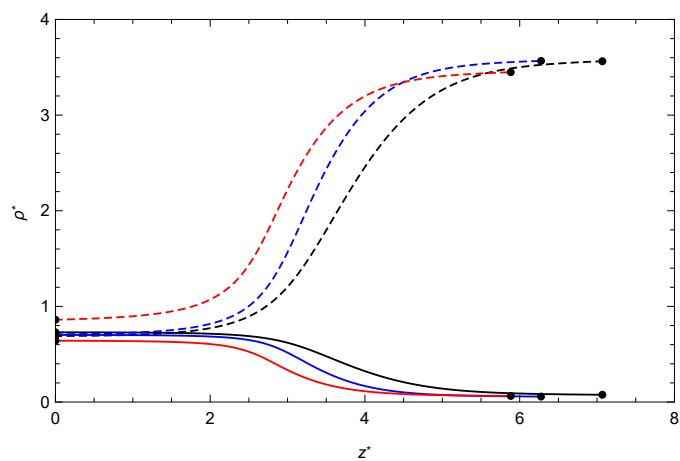


Figura 4.42: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$. (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

4.4.2. Pentanol(1)+ Agua(2)

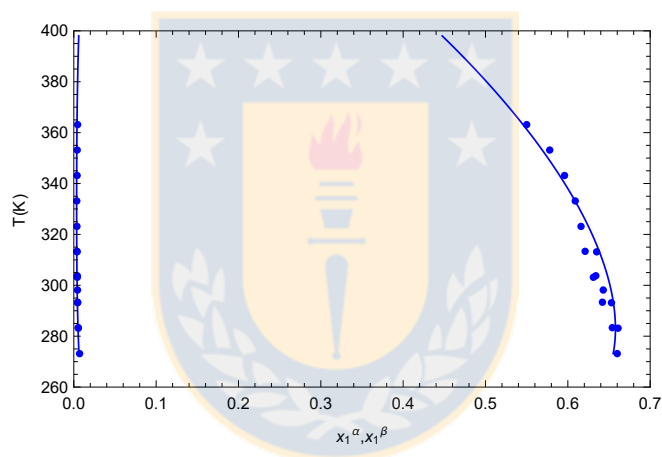


Figura 4.43: LLE isobárico a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2). (●) Góral et al. [30], (—) MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

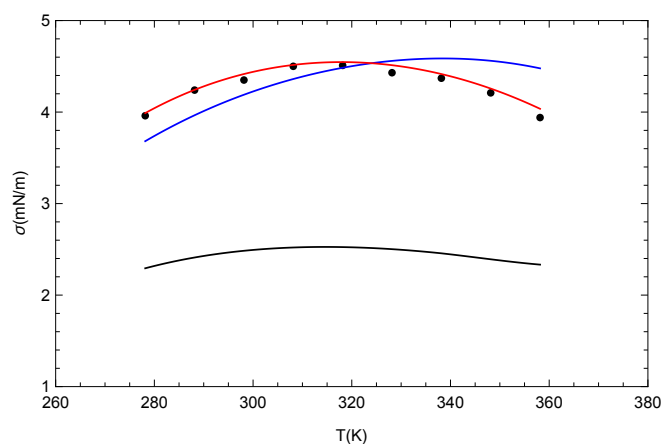


Figura 4.44: Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2). (●) Cárdenas et al. [16], (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$, (—) $\beta_{12} = \text{correlación con MHV + NRTL}$. Fuente: Elaboración propia.

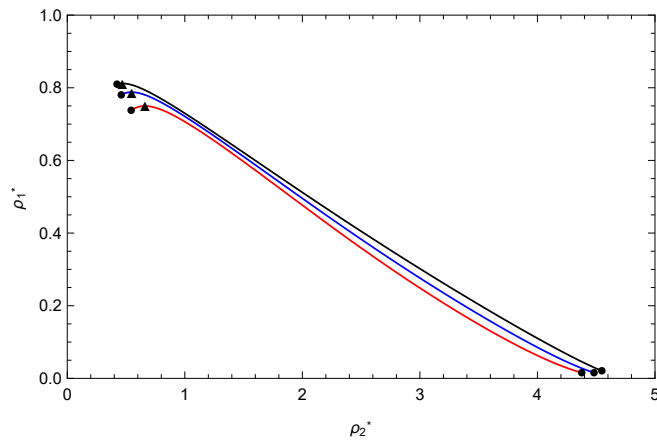


Figura 4.45: Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con β_{12} = correlación. (—) $T = 290$ K, (—) $T = 320$ K, (—) $T = 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

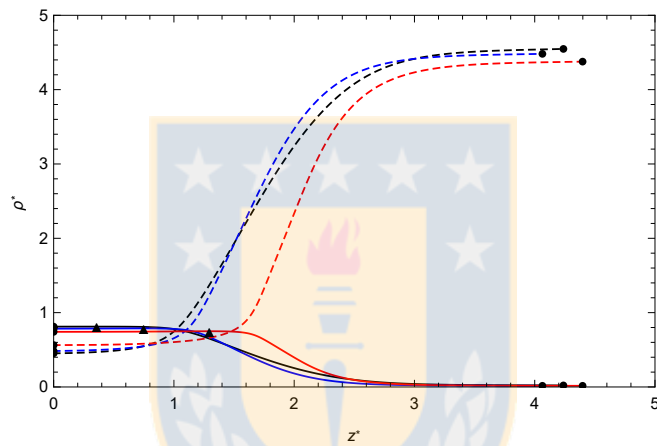


Figura 4.46: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con β_{12} = correlación. (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

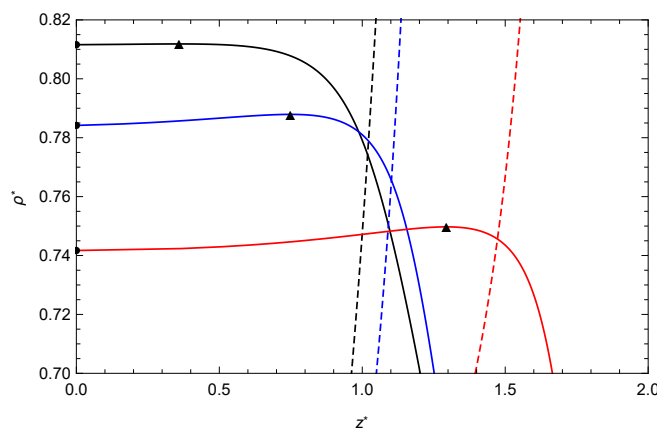


Figura 4.47: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) con β_{12} = correlación (Ampliación). (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.4.3. Hexanol(1) + Agua(2)

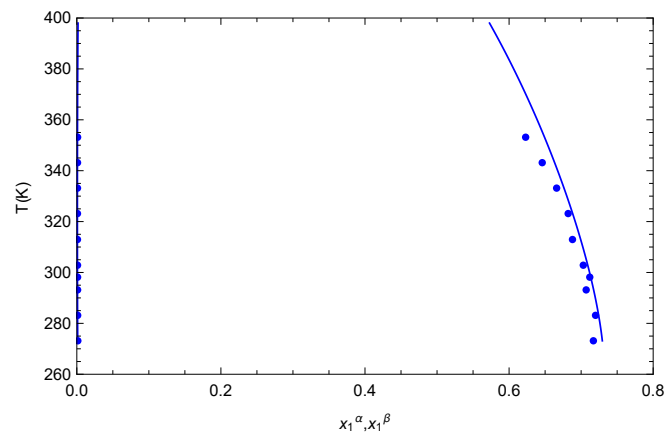


Figura 4.48: LLE isobárico a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2). (●) Góral et al. [30], (—) MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

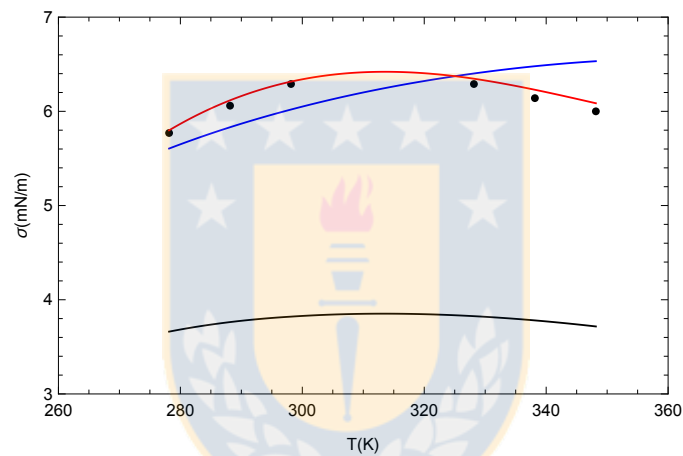


Figura 4.49: Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2). (●) Cárdenas et al. [16], (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$, (—) $\beta_{12} = \text{correlación con MHV + NRTL}$. Fuente: Elaboración propia.

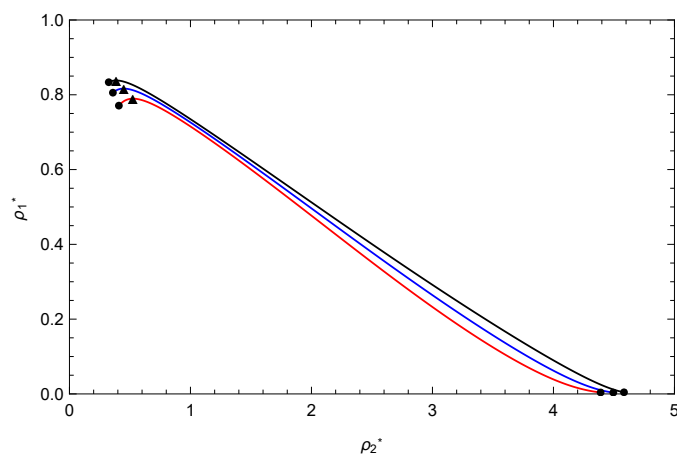


Figura 4.50: Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{correlación}$. (—) $T = 290 \text{ K}$, (—) $T = 320 \text{ K}$, (—) $T = 350 \text{ K}$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

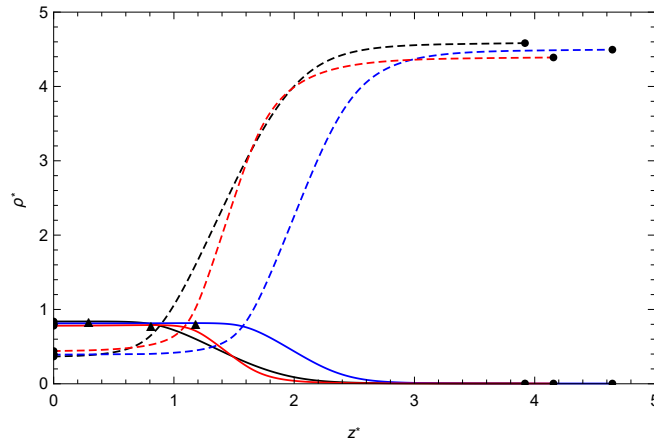


Figura 4.51: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{correlación}$. (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

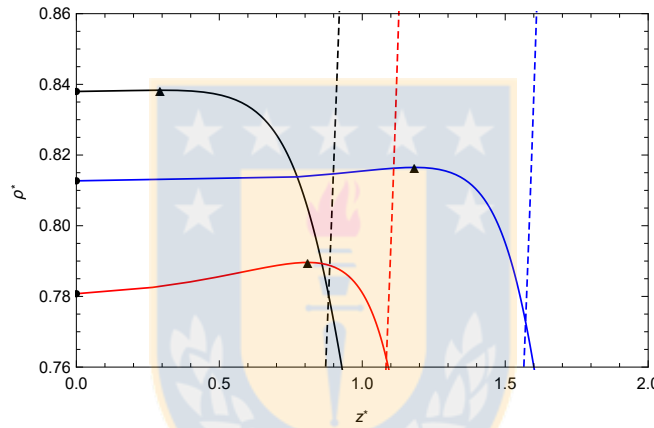


Figura 4.52: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla hexanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{correlación}$ (Ampliación). (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.4.4. Heptanol(1) + Agua(2)

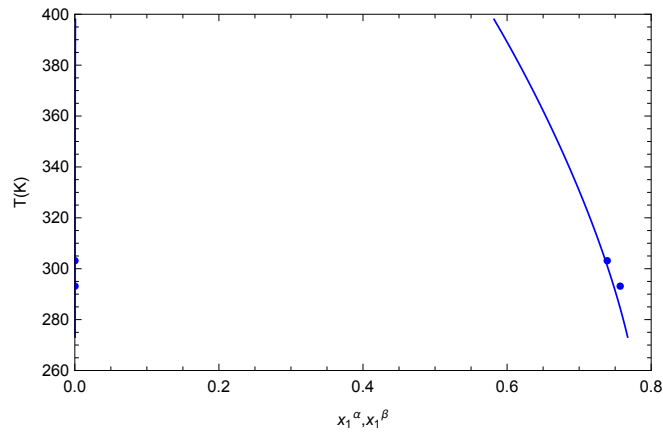


Figura 4.53: LLE isobárico a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2). (●) Góral et al. [30], (—) MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

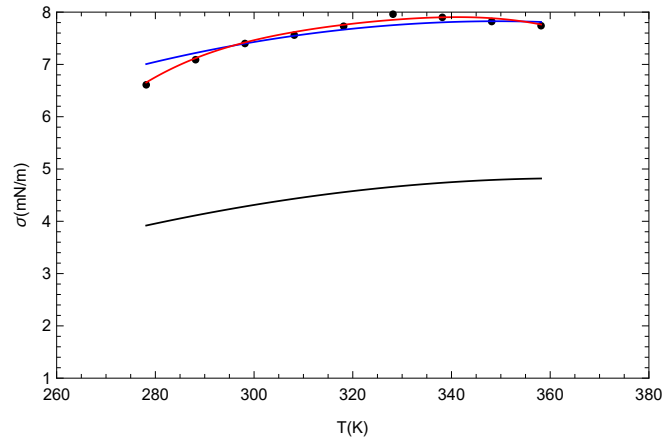


Figura 4.54: Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2). (●) Cárdenas et al. [16], (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$, (—) $\beta_{12} = \text{correlación con MHV + NRTL}$. Fuente: Elaboración propia.

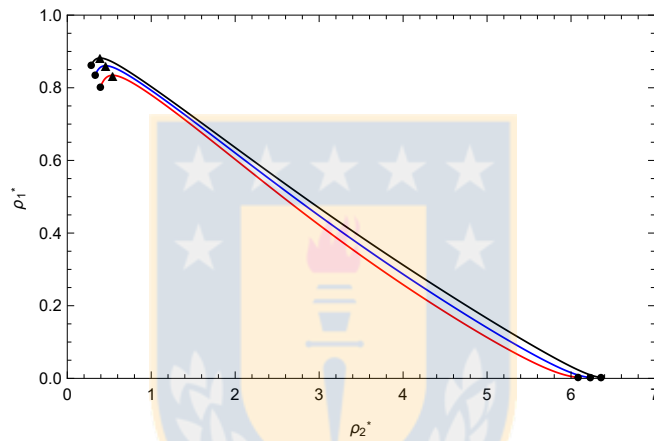


Figura 4.55: Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{correlación}$. (—) $T = 290 \text{ K}$, (—) $T = 320 \text{ K}$, (—) $T = 350 \text{ K}$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

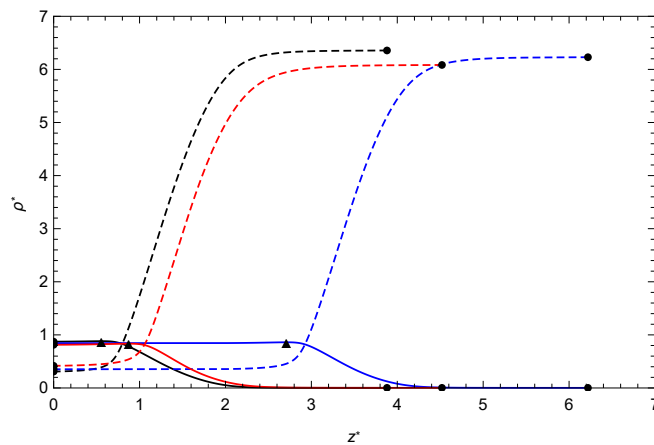


Figura 4.56: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = \text{correlación}$. (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350 \text{ K}$, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350 \text{ K}$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

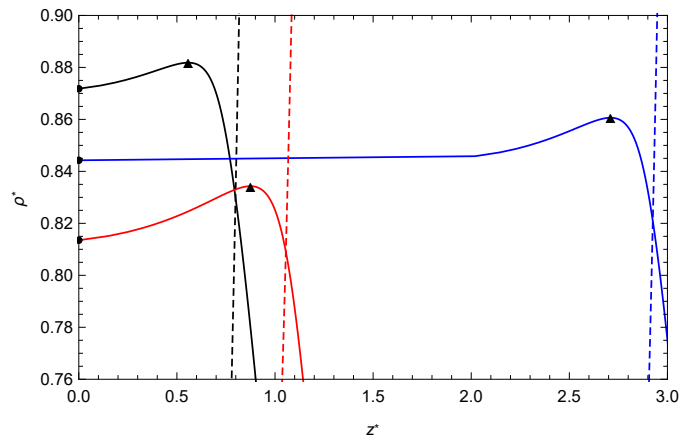


Figura 4.57: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla heptanol(1) + agua(2) con β_{12} = correlación (Ampliación). (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.4.5. Octanol(1) + Agua(2)

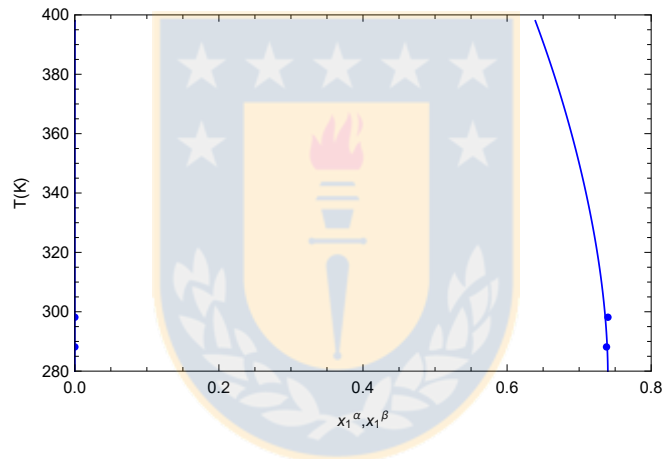


Figura 4.58: LLE isobárico a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2). (●) Góral et al. [30], (—) MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

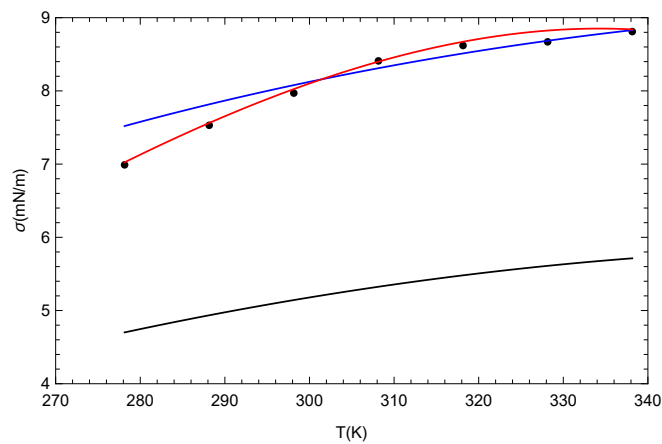


Figura 4.59: Tensión interfacial a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2). (●) Cárdenas et al. [16], (—) $\beta_{12} = 0$, (—) $\beta_{12} = \text{óptimo}$, (—) $\beta_{12} = \text{correlación con MHV + NRTL}$. Fuente: Elaboración propia.

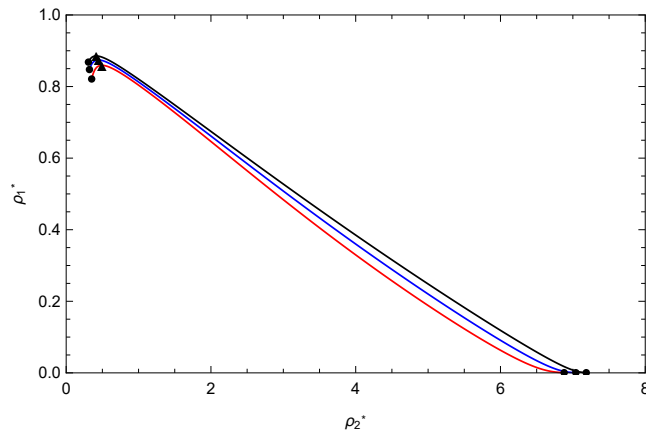


Figura 4.60: Proyección concentración - concentración a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación. (—) $T = 290$ K, (—) $T = 320$ K, (—) $T = 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

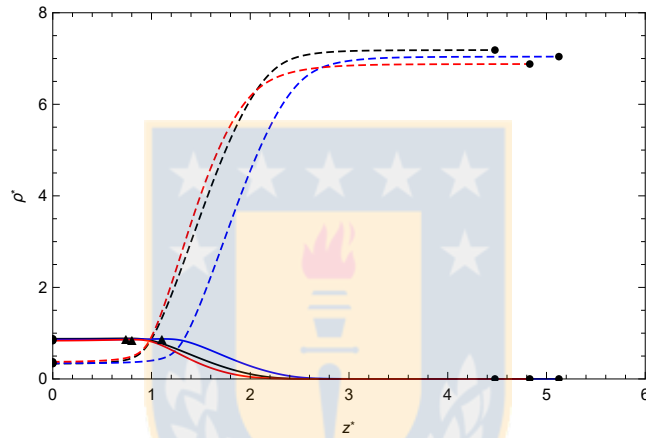


Figura 4.61: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación. (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

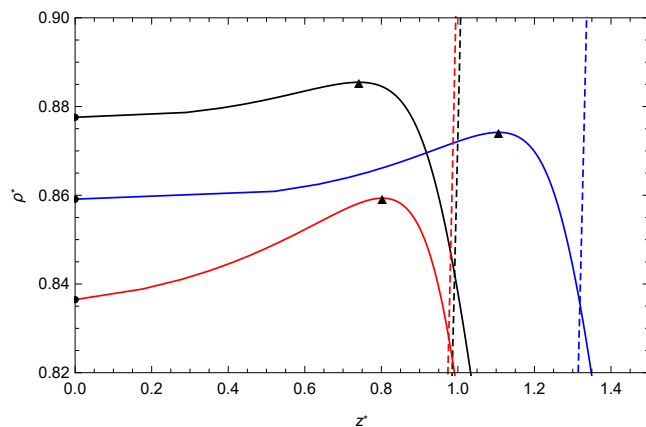


Figura 4.62: Proyección concentración - espacio a 1 atm para la mezcla octanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} =$ correlación (Ampliación). (—, —, —) concentración del componente 1 a $T = 290, 320, 350$ K, (- - -, - - -, - - -) concentración del componente 2 a $T = 290, 320, 350$ K, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

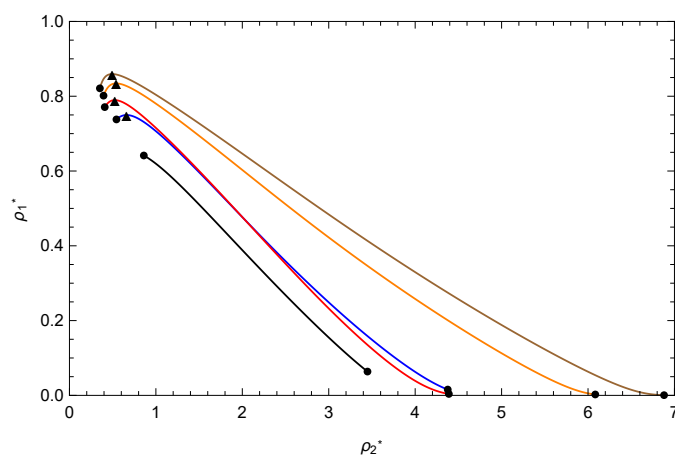


Figura 4.63: Proyección concentración - concentración a 350 K y 1 atm para los sistemas alcohol(1) + agua(2) con β_{12} = correlación y MHV + NRTL. (—) butanol, (—) pentanol, (—) hexanol, (—) heptanol, (—) octanol, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

De las figuras 4.43 a 4.62 se observa que la regla de mezclado MHV en conjunto con el modelo de actividad de NRTL, está capacitada para representar el equilibrio líquido - líquido isobárico de las mezclas acuoso - alcohólicas.

Respecto a la variación de la tensión interfacial con la temperatura, se aprecia que GT no puede ser usada como un enfoque predictivo, debido a que un valor nulo del parámetro simétrico subpredice la tensión. Por otro lado, usando un ajuste del parámetro simétrico o una correlación del mismo, la desviación en la tensión con respecto a la información experimental disminuye. Es importante mencionar que las menores desviaciones en tensión, se obtienen cuando se utiliza una correlación para el parámetro simétrico.

Además, de las proyecciones concentración - concentración o concentración - espacio, se aprecia la acumulación del alcohol en la región interfacial, debido a que presenta una mayor afinidad de permanecer en la interfase que en la fase homogénea. En el caso del agua, se observa una característica monótona de su densidad en la interfase. Finalmente, a partir de la figura 4.63 se concluye que a medida que crece la cadena del alcohol, la adsorción del mismo aumenta en la interfase, es decir, se acumula más en la región interfacial.

A continuación se realizará un análisis más detallado de los resultados obtenidos para los sistemas en LLE y su comparación con los resultados publicados por Cárdenas et al. [16]. Los autores de esta investigación determinaron el comportamiento interfacial de las mezclas en LLE, mediante la aplicación de la teoría del gradiente cuadrado simplificada combinada al modelo de coeficientes de actividad de NRTL. Este enfoque teórico permite eliminar la presión como variable de estado y reemplazar la densidad de energía de Helmholtz inhomogénea por la densidad de energía de Gibbs inhomogénea.

De la tabla 4.15 y de la publicación de Cárdenas et al. se observa que las desviaciones en la fase líquida acuosa presenta el mismo orden de magnitud que los resultados obtenidos por los autores. En cambio, para la fase líquida orgánica, las desviaciones estadísticas de este trabajo son más altas que las obtenidas por los autores, observación que excluye a la mezcla octanol + agua; en esta tesis se obtuvo una desviación del 0.24 %, comparada al 0.4 % obtenida por Cárdenas et al.

Comparando los resultados de la tabla 4.16 con la publicación de Cárdenas et al. se observa que las desviaciones en tensión interfacial para las mezclas butanol + agua y pentanol + agua son más altas que las obtenidas por los autores. Para las restantes mezclas acuoso - alcohólicas (hexanol a octanol), los resultados de la desviación en tensión son del mismo orden de magnitud.

La variación de la tensión interfacial con la temperatura ilustrada en las figuras anteriores, presenta un comportamiento análogo al reportado por Cárdenas et al.

Un análisis adicional se puede llevar a cabo a partir de las figuras que ilustran la proyección concentración - espacio. Los autores reportan la proyección concentración - espacio para la mezcla pentanol + agua (ver figura 4.64), de la cual se aprecia un comportamiento monótono para la densidad de ambos componentes en un rango de temperaturas. Sin embargo, en esta tesis se obtuvo monotonicidad para la concentración del agua, y un comportamiento no monótono para el pentanol, debido a que éste presentó adsorción (acumulación) en la región interfacial, como puede ser ilustrado en la figura 4.46.

Resumiendo, la metodología teórica (GT simplificada) aplicada por Cárdenas et al., a pesar de ser una aproximación de GT y una técnica de cálculo sencilla, permite obtener desviaciones estadísticas más bajas que las calculadas en este trabajo. Finalmente se puede destacar que GT simplificada es incapaz de predecir la adsorción de los componentes en mezcla, a diferencia de GT que predice la acumulación de los alcoholes (pentanol a octanol) en la región interfacial de las fases líquidas.

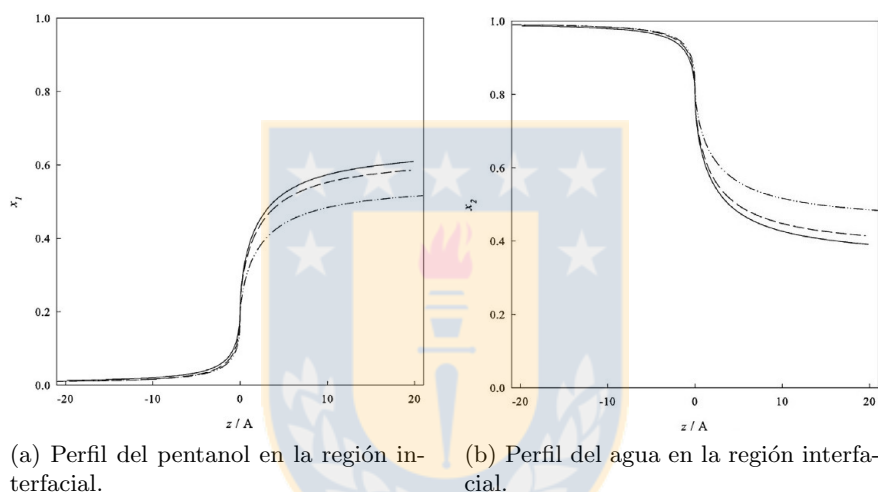


Figura 4.64: Proyección composición - espacio a 1 atm para la mezcla pentanol(1) + agua(2) obtenido por Cárdenas et al. [16]. (—) 288.15 K, (---) 318.15 K, (-.-) 358.15 K. Fuente: [16].

4.5. Sistemas en equilibrio líquido - líquido - vapor

4.5.1. Butanol(1) + Agua(2)

En la figura 4.65 se aprecia el equilibrio trifásico para la mezcla butanol + agua, y se deduce que QMR no es capaz de predecir correctamente el punto heteroazeotrópico de la mezcla. A partir de la figura 4.66 se aprecia que la regla de mezclado MHV combinada con el modelo de actividad de NRTL, está capacitada para representar adecuadamente tanto los equilibrios bifásicos como las coordenadas del punto trifásico.

De las figuras 4.67 a 4.69 se observa que GT es usada de manera predictiva para representar el comportamiento interfacial de la mezcla butanol + agua. Esta observación está de acuerdo a lo obtenido por Cornelisse [12]. Además es interesante apreciar la figura 4.68, porque se observa que las tensiones de las tres interfases tienen en común un mismo valor de presión, que corresponde a la presión del punto heteroazeotrópico.

La proyección concentración - concentración y concentración - espacio puede ser apreciada en las figuras 4.70 a 4.73, donde se observa que la interfase V- L_α es la suma de las interfases restantes.

También se observa que el butanol a diferencia del agua, se acumula en la interfase V-L β .

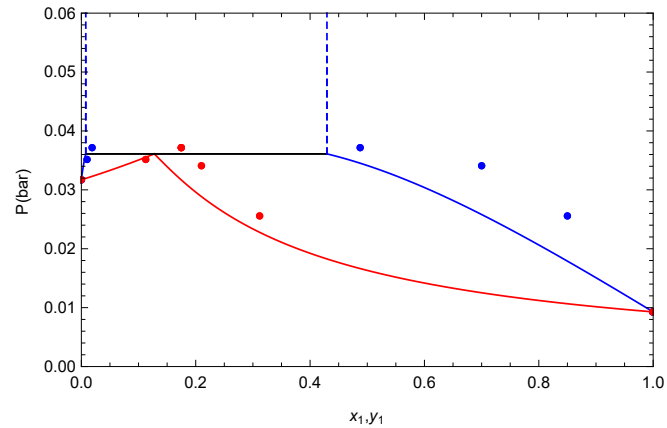


Figura 4.65: VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●,●) MacLennan [39], (---, —, —, —) L α -L β , línea triple, burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

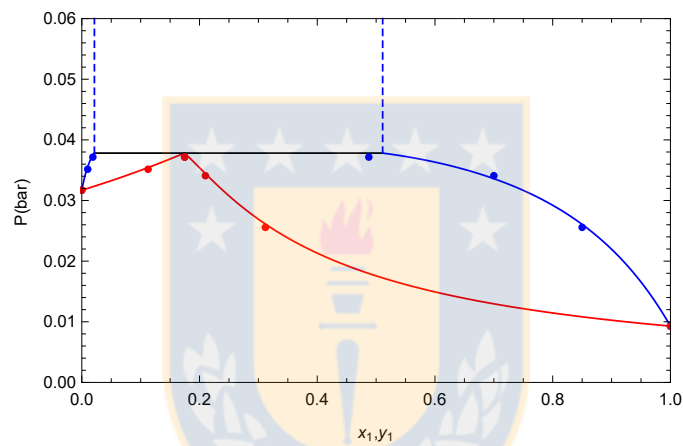


Figura 4.66: VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●,●) MacLennan [39], (---, —, —, —) L α -L β , línea triple, burbuja y rocío con MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

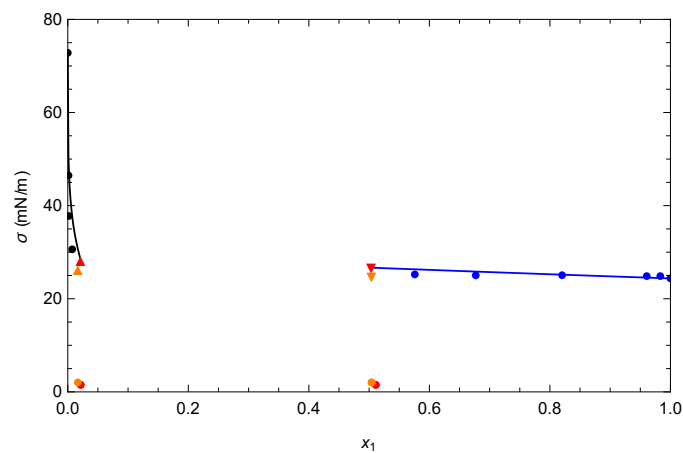


Figura 4.67: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●,●) Murphy et al. [52], (▲,▼,●) trifásico V-L α , V-L β , L α -L β Murphy et al. [52], (—, —) V-L α , V-L β , (▲,▼,●) punto trifásico con $\beta_{12} = 0$ y MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

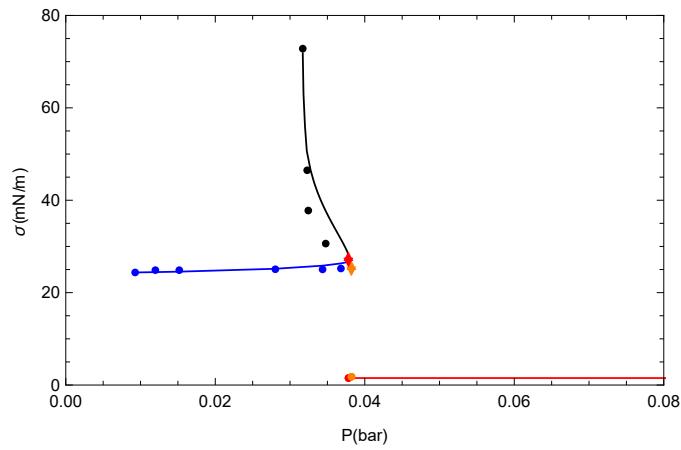


Figura 4.68: Variación de la tensión interfacial con la presión a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2). (●,●) Murphy et al. [52], (▲,▼,●) trifásico V-L_α, V-L_β, L_α-L_β Murphy et al. [52], (—, —, —) V-L_α, V-L_β, L_α-L_β, (▲,▼,●) punto trifásico con $\beta_{12} = 0$ y MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

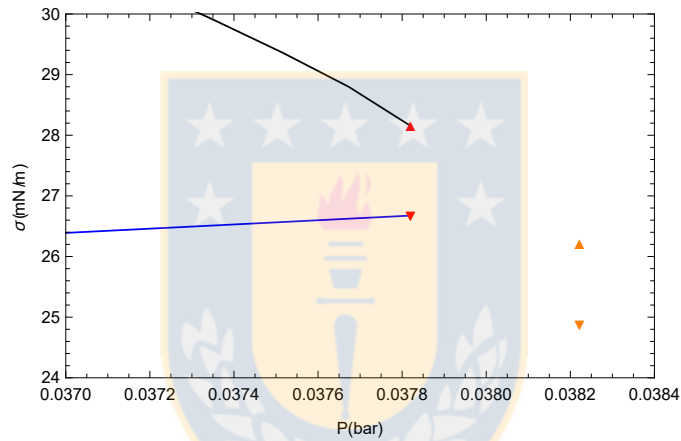


Figura 4.69: Variación de la tensión interfacial con la presión a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) (Ampliación). (▲,▼) trifásico V-L_α, V-L_β Murphy et al. [52], (—, —) V-L_α, V-L_β, (▲,▼) punto trifásico con $\beta_{12} = 0$ y MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

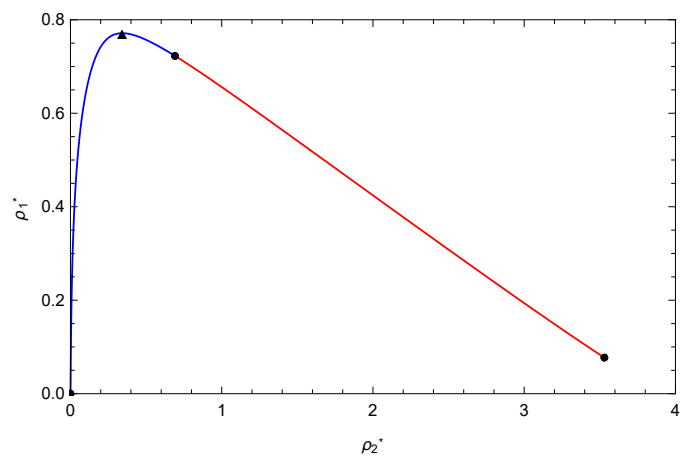


Figura 4.70: Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K y 3.78 kPa para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$. (—, —) V-L_β, L_α-L_β, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

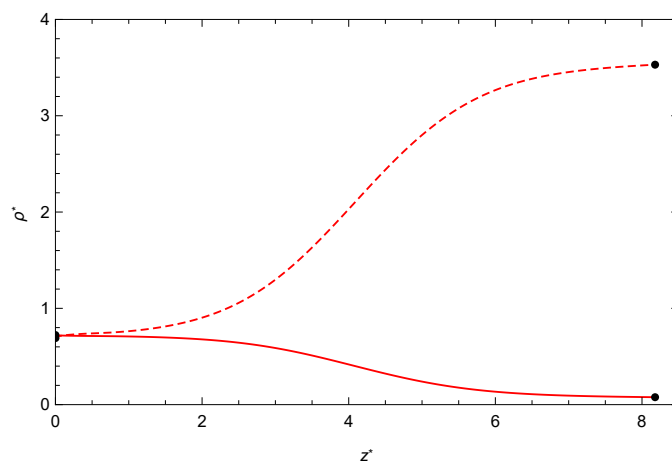


Figura 4.71: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_{α} - L_{β}) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K y 3.78 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

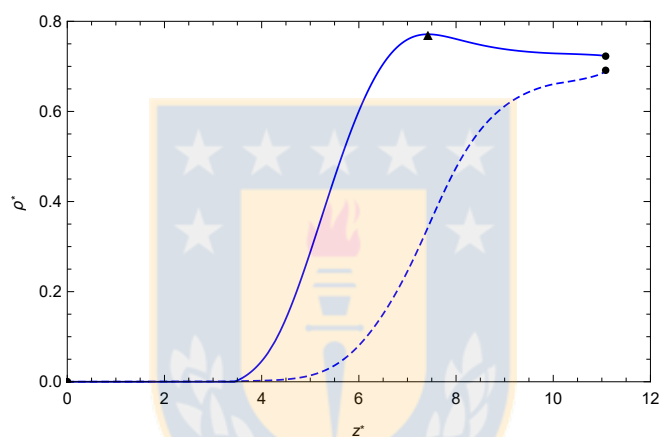


Figura 4.72: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_{β}) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K y 3.78 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

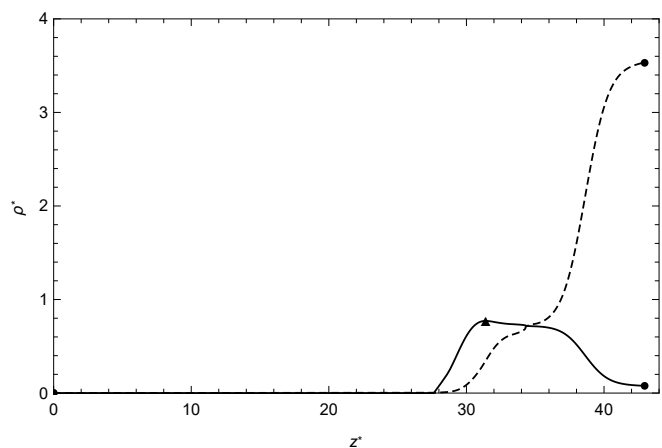


Figura 4.73: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_{α}) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K y 3.78 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.5.2. Heptano(1) + DMF(2)

A partir de las figuras 4.74 y 4.75 se observa que no existe mucha diferencia en la predicción del punto trifásico, respecto si se emplea QMR o MHV + NRTL. En ambos casos, las reglas de mezclado presentan desviaciones en el punto heteroazeotrópico; notar que esta desviación es menor cuando se usa la regla de mezcla MHV + NRTL. Además, es relevante mencionar que MHV + NRTL a diferencia de QMR, predice un punto homoazeotrópico de composición aprox. $x_1 = 0.945$, tal como se aprecia en la figura 4.76.

De la figura 4.77 se aprecia que GT predice la tensión interfacial en la interfase V-L $_{\beta}$. Sin embargo, no sucede lo mismo para la interfase V-L $_{\alpha}$, debido a que se requiere un ajuste del parámetro simétrico ($\beta_{ij} = 0.111$) con el fin de disminuir la desviación en la tensión. El resultado es coherente al publicado por Schäfer et al. [64], quienes usaron PCP-SAFT y proponen $\beta_{ij} = 0.108$.

Finalmente, de la proyecciones ilustradas en las figuras 4.78 a 4.82 se observa que cuando se emplea $\beta_{ij} = 0$, la interfase V-L $_{\alpha}$ es la suma de las interfases restantes. En cambio, no sucede lo mismo cuando el β_{ij} de una de las interfases ya no es cero. Además, mencionar que el heptano solo se acumula en la interfase L $_{\alpha}$ -L $_{\beta}$, y el DMF presenta un comportamiento monótono en las tres interfases.

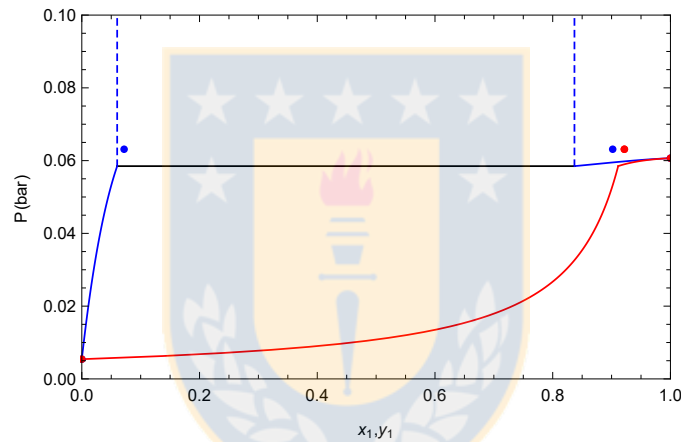


Figura 4.74: VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2). (•,•) Schäfer et al. [63], (- - -, —, —, —) L $_{\alpha}$ -L $_{\beta}$, línea triple, burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

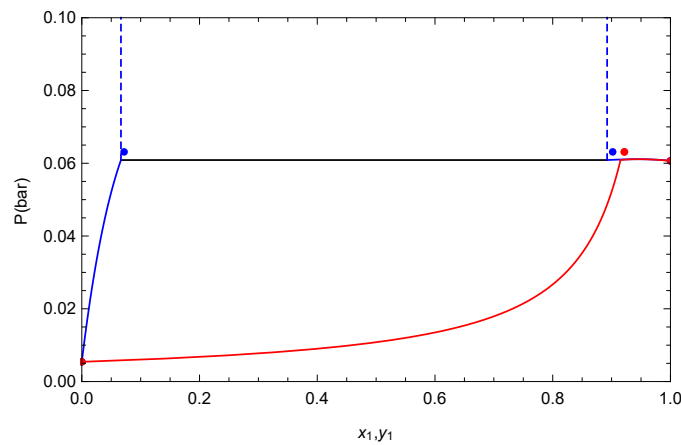


Figura 4.75: VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2). (•,•) Schäfer et al. [63], (- - -, —, —, —) L $_{\alpha}$ -L $_{\beta}$, línea triple, burbuja y rocío con MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

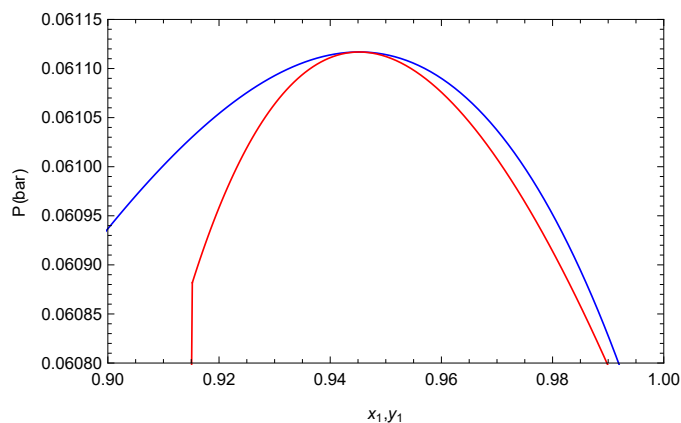
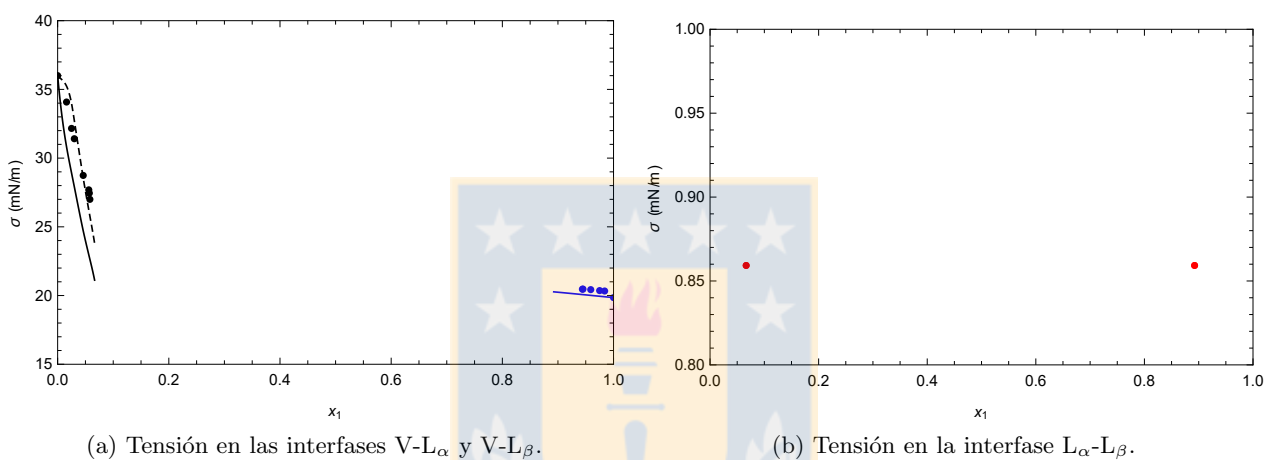


Figura 4.76: VLLE isotérmico a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2) (Ampliación). (—, —) burbuja y rocío con MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.



(a) Tensión en las interfaces V- L_α y V- L_β .

(b) Tensión en la interfase L_α - L_β .

Figura 4.77: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla heptano(1) + DMF(2). (●, ●) Schäfer et al. [64], (—, —, ●) V- L_α , V- L_β , L_α - L_β con $\beta_{12} = 0$, (- - -) V- L_α con $\beta_{12} = \text{óptimo}$ y MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

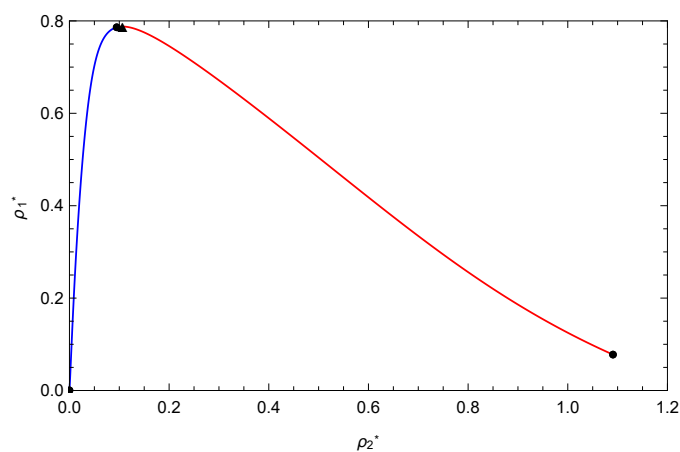


Figura 4.78: Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K y 6.09 kPa para la mezcla heptano(1) + DMF(2) con $\beta_{12} = 0$ y $\beta_{12} = \text{óptimo}$. (—, —) V- L_β , L_α - L_β , (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

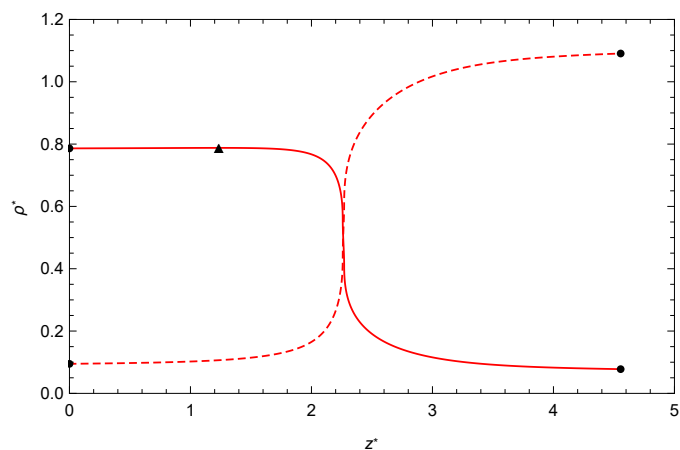


Figura 4.79: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_{α} - L_{β}) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

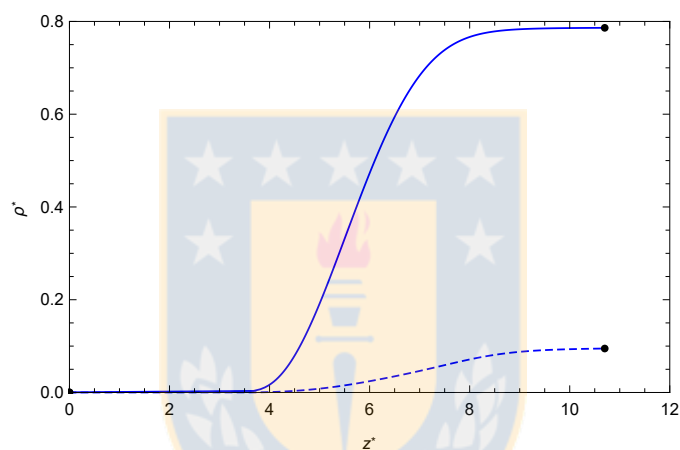


Figura 4.80: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_{β}) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

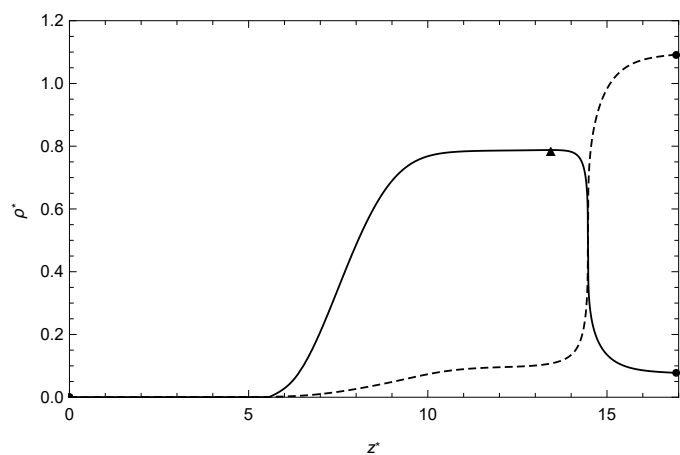


Figura 4.81: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_{α}) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

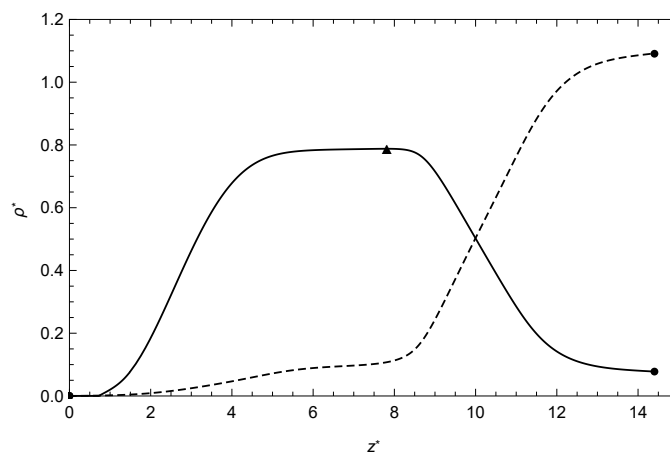


Figura 4.82: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V- L_α) para la mezcla heptano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 6.09 kPa con $\beta_{12} = \text{óptimo}$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.5.3. Decano(1) + DMF(2)

Una regla de mezclado sencilla como QMR, está incapacitada para predecir el punto trifásico de la mezcla decano + DMF, situación que se ilustra en la figura 4.83. Al emplear la regla de mezclado MHV en conjunto con el modelo de actividad de NRTL, se disminuye considerablemente la desviación en la fracción de vapor heteroazeotrópica, como se puede apreciar en la figura 4.84. No obstante, igual se observa una leve desviación en la predicción de las fracciones líquidas.

De la figura 4.85 se aprecia que GT sobrepredice la tensión en las interfaces V- L_α y V- L_β . Resultado similar al obtenido por Schäfer et al. [64]. Además, de esta figura se observa que el decano es el predominante en la interfase V- L_β , y el DMF predomina en la interfase V- L_α .

Finalmente, a partir de las figuras 4.86 a 4.89 se concluye que en el punto trifásico, la suma de las interfaces L_α - L_β y V- L_β es equivalente a V- L_α . Además, destacar que el decano presenta un punto de adsorción en la interfase V- L_β , es decir, a diferencia del DMF presenta una mayor afinidad de permanecer en la interfase que en las fases homogéneas.

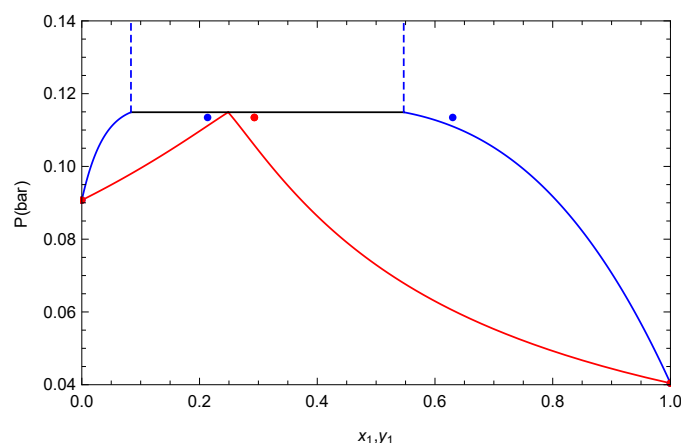


Figura 4.83: VLLE isotérmico a 353.15 K para la mezcla decano(1) + DMF(2). (●, ●) Schäfer et al. [63], (- - -, —, —, —) L_α - L_β , línea triple, burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

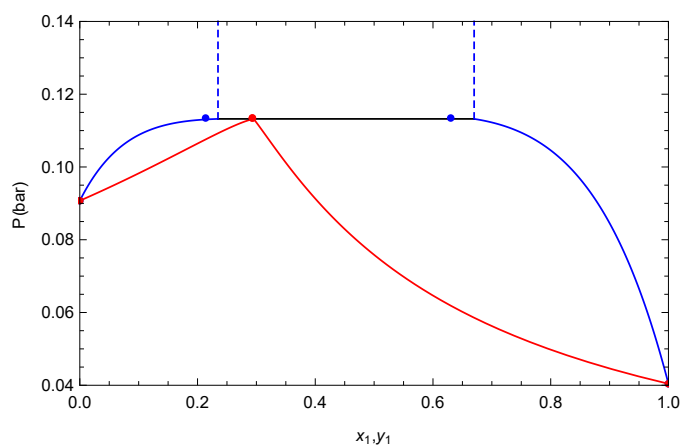
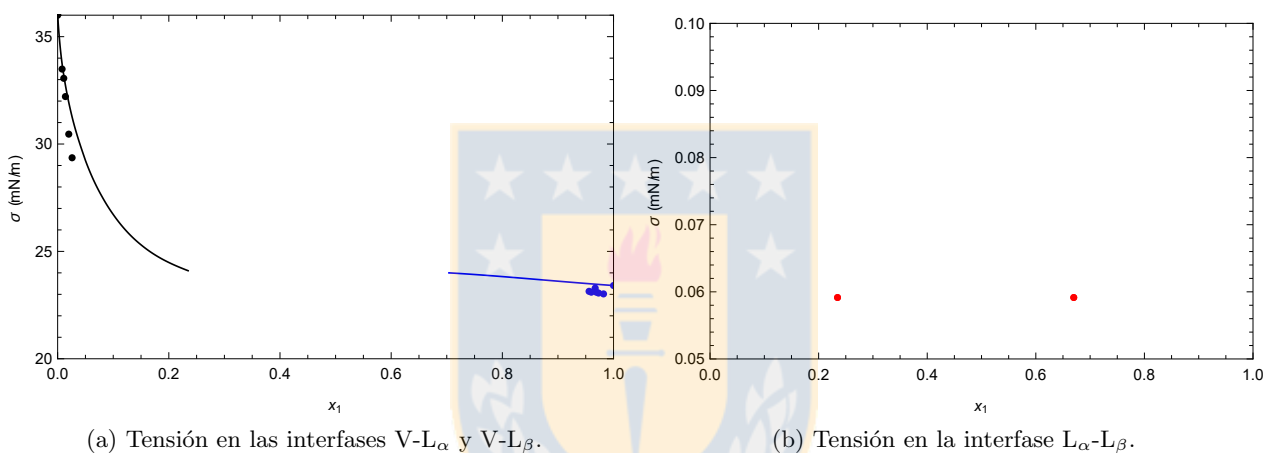


Figura 4.84: VLLE isotérmico a 353.15 K para la mezcla decano(1) + DMF(2). (●, ●) Schäfer et al. [63], (---, —, —, —) L_{α} - L_{β} , línea triple, burbuja y rocío con MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.



(a) Tensión en las interfases V- L_{α} y V- L_{β} .

(b) Tensión en la interfase L_{α} - L_{β} .

Figura 4.85: Variación de la tensión interfacial con la composición líquida a 298.15 K para la mezcla decano(1) + DMF(2). (●, ●) Schäfer et al. [64], (—, —, ●) V- L_{α} , V- L_{β} , L_{α} - L_{β} con $\beta_{12} = 0$ y MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

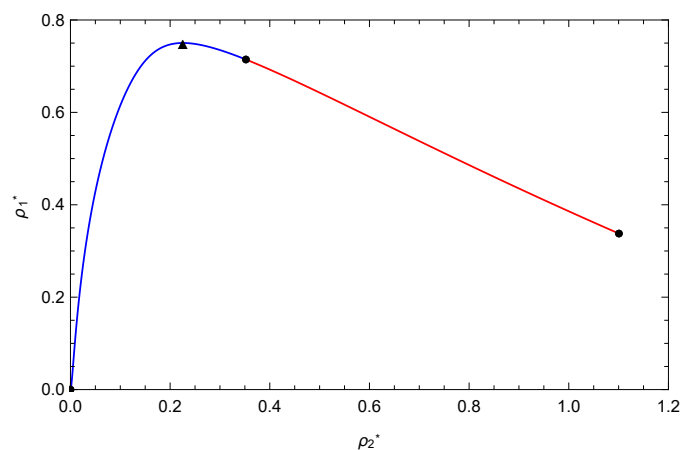


Figura 4.86: Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K y 0.63 kPa para la mezcla decano(1) + DMF(2) con $\beta_{12} = 0$. (—, —) V- L_{β} , L_{α} - L_{β} , (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

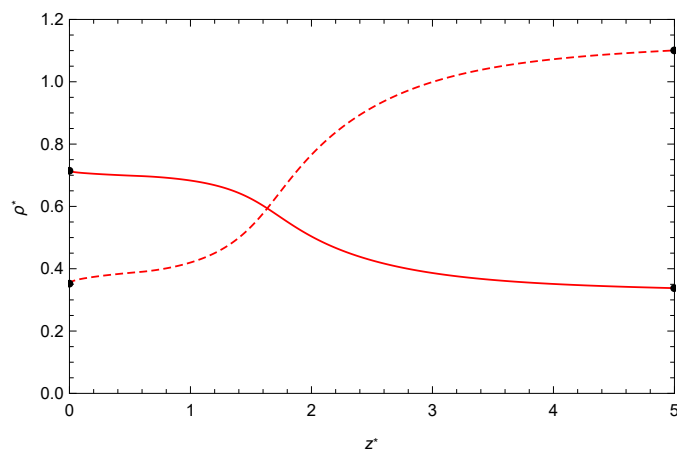


Figura 4.87: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_α - L_β) para la mezcla decano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 0.63 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

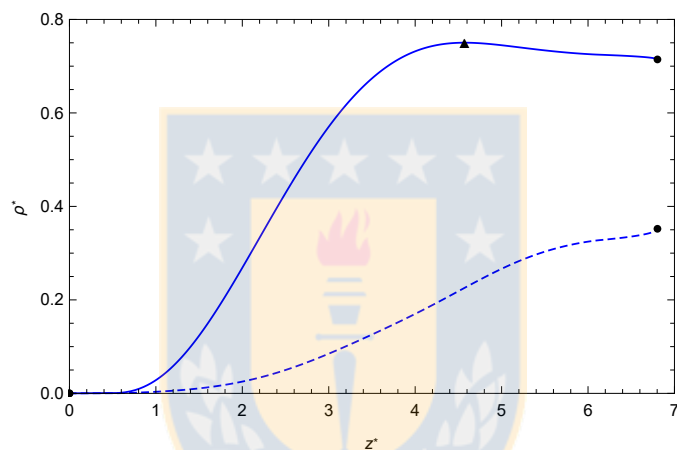


Figura 4.88: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_β) para la mezcla decano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 0.63 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

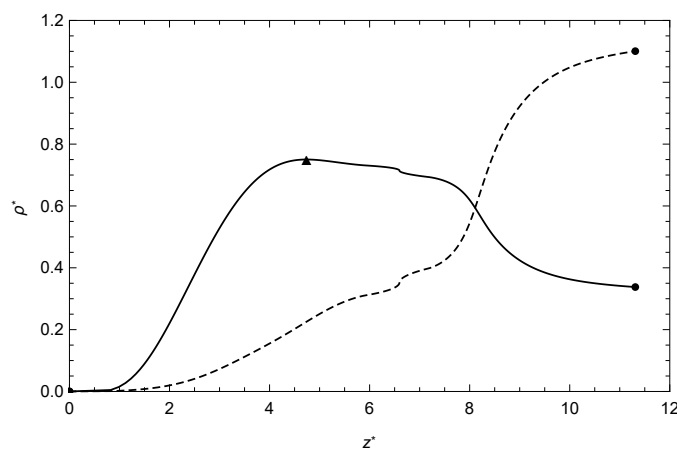


Figura 4.89: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V - L_α) para la mezcla decano(1) + DMF(2) a 298.15 K y 0.63 kPa con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

4.5.4. Agua(1) + Butanol(2) + Ciclohexano(3)

El equilibrio líquido - líquido - vapor isobárico de la mezcla agua + butanol + ciclohexano puede ser representado usando la regla de mezclado MHV combinada con el modelo de actividad de NRTL, tal como se ilustra en la figura 4.90. De la figura se aprecia una desviación en la predicción de las fracciones de la fase líquida orgánica y fase vapor, y se observa que una de las fases líquidas es rica en agua. A partir de la figura anterior, también se deduce que las mezclas binarias agua + ciclohexano, y agua + butanol presentan equilibrio trifásico a 101.3 kPa. Es relevante mencionar que los resultados obtenidos están de acuerdo a los publicados por Gómis et al. [28].

Respecto a la tensión interfacial de la mezcla analizada, aún no es posible encontrar información experimental en la literatura. Además destacar que la predicción del comportamiento interfacial para la mezcla en estudio aún no ha sido analizada por otros autores.

Con el fin de predecir la tensión interfacial para la mezcla agua + butanol + ciclohexano, en esta tesis se usó GT + PR-EOS + MHV. Como la mezcla presenta equilibrio trifásico, se deben determinar las tres tensiones respectivas a cada equilibrio bifásico.

En los cálculos de estas tensiones se encontraron muchos problemas de convergencia asociados a la presencia de múltiples puntos estacionarios en los componentes de la mezcla. Debido a la problemática de la convergencia, sólo se obtuvo el comportamiento interfacial de la interfase V- L_β para diferentes composiciones de x_3 , como se ilustra en las figuras 4.91 a 4.100.

De las figuras 4.91 a 4.93 se aprecia que a una composición pequeña de ciclohexano ($x_3 = 0.014$), la concentración de agua y butanol presentan un comportamiento monótono en la región interfacial. Por otro lado, el ciclohexano se acumula en la interfase.

A medida que aumenta la composición del ciclohexano, se observa una pérdida de la monotonía en los componentes. El agua y el butanol presentan adsorción interfacial, es decir, mayor afinidad de estar en la interfase que permanecer en las fases homogéneas. Un fenómeno poco habitual en mezclas es experimentado por el ciclohexano, quien presenta adsorción y desorción simultánea en la interfase. Esta observación surge a partir del análisis de las figuras 4.94 a 4.99.

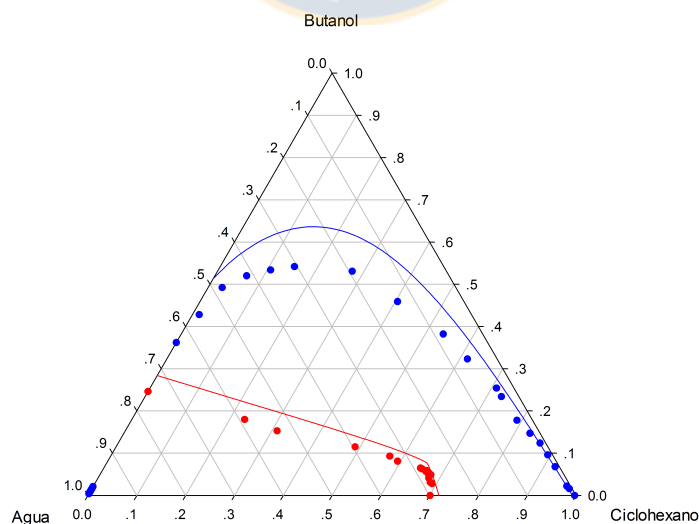


Figura 4.90: VLLE isobárico a 101.3 kPa para la mezcla Agua(1) + Butanol(2) + Ciclohexano(3). (●, ●) Gómis et al. [28], (—, —) curva binodal no isotérmica y curva de vapor con MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

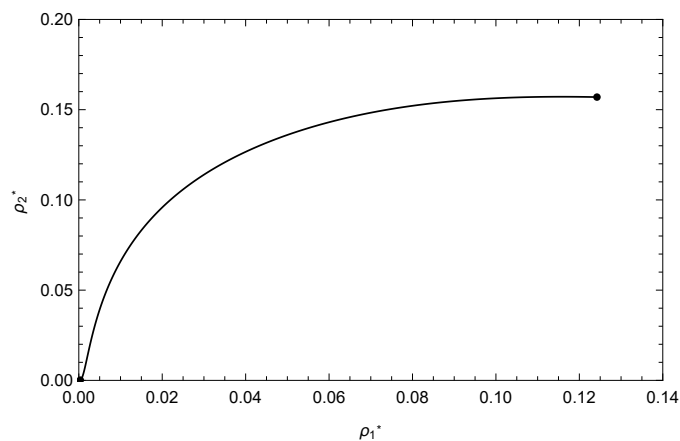


Figura 4.91: Proyección concentración componente 2 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_3 = 0.014$, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

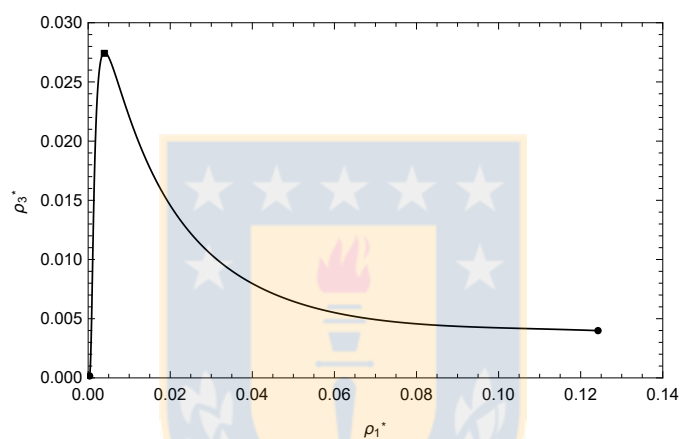


Figura 4.92: Proyección concentración componente 3 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_3 = 0.014$, (●) densidades en el equilibrio, (■) SP3. Fuente: Elaboración propia.

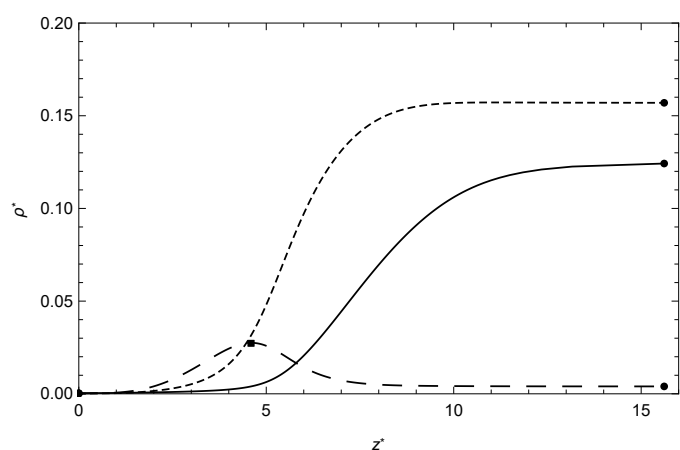


Figura 4.93: Proyección concentración - espacio a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—, ---, -.-) concentración del componente 1, 2 y 3 a $x_3 = 0.014$, (●) densidades en el equilibrio, (■) SP3. Fuente: Elaboración propia.

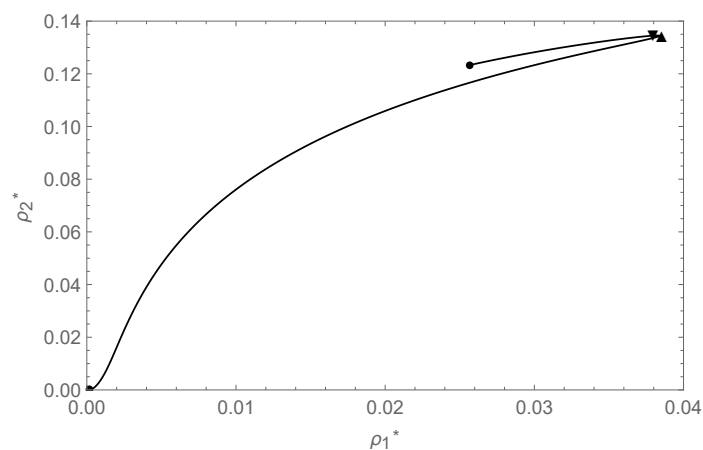


Figura 4.94: Proyección concentración componente 2 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_3 = 0.276$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (▼) SP2. Fuente: Elaboración propia.

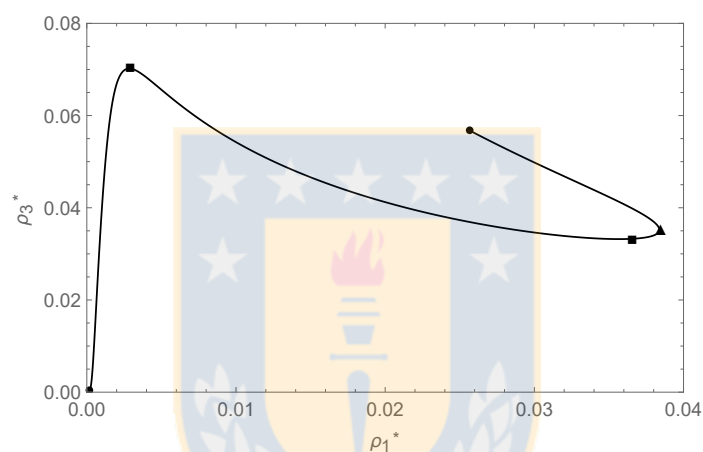


Figura 4.95: Proyección concentración componente 3 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_3 = 0.276$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (■) SP3. Fuente: Elaboración propia.

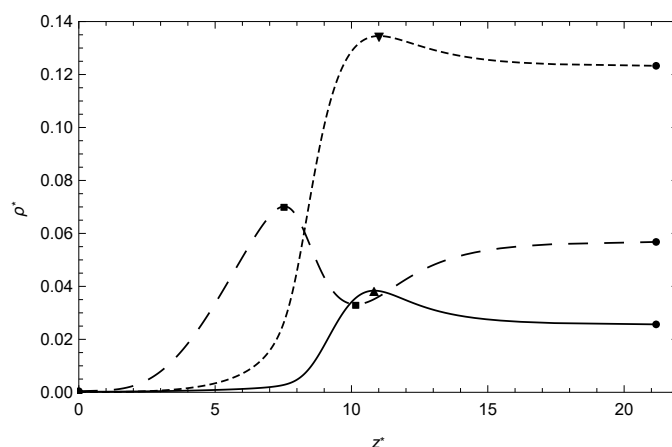


Figura 4.96: Proyección concentración - espacio a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—, ---, -.-) concentración del componente 1, 2 y 3 a $x_3 = 0.276$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (▼) SP2, (■) SP3. Fuente: Elaboración propia.

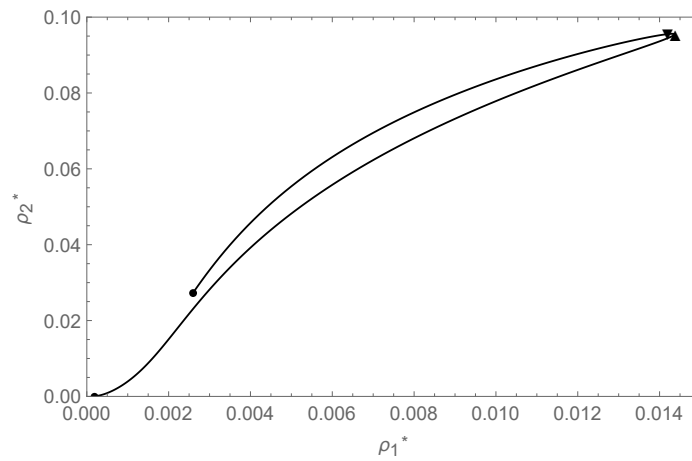


Figura 4.97: Proyección concentración componente 2 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_3 = 0.832$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (▼) SP2. Fuente: Elaboración propia.

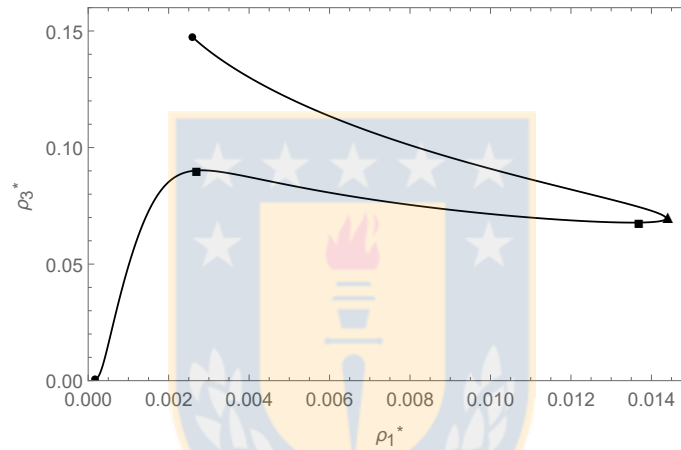


Figura 4.98: Proyección concentración componente 3 - concentración componente 1 a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—) $x_3 = 0.832$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (■) SP3. Fuente: Elaboración propia.

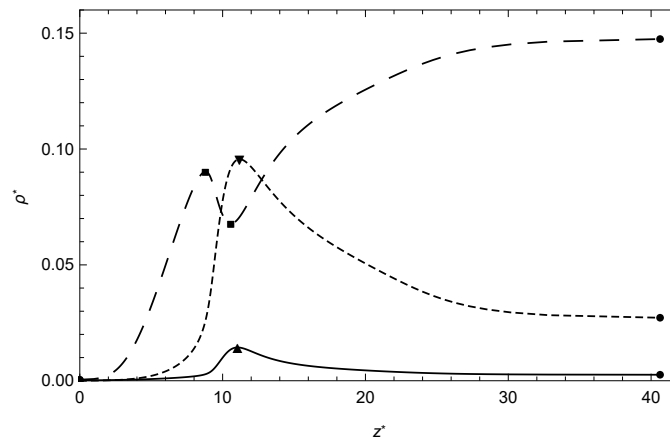


Figura 4.99: Proyección concentración - espacio a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (—, ---, -.-) concentración del componente 1, 2 y 3 a $x_3 = 0.832$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1, (▼) SP2, (■) SP3. Fuente: Elaboración propia.

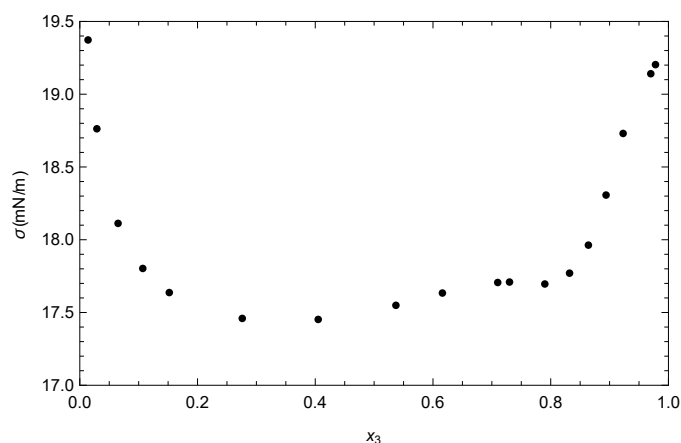


Figura 4.100: Variación de la tensión interfacial V- L_β con la composición líquida a 101.3 kPa para la mezcla agua(1) + butanol(2) + ciclohexano(3) con $\beta_{ij} = 0$. (●) MHV + NRTL. Fuente: Elaboración propia.

4.6. Transición de mojabilidad en la mezcla butanol(1) + agua(2)

Esta sección tiene por objetivo ilustrar los resultados del comportamiento interfacial en la zona de transición de mojabilidad para la mezcla butanol + agua. Los cálculos del equilibrio de fases y la determinación de las propiedades interfaciales se realizaron a partir de la combinación de GT + PR-EOS + QMR.

Previo a realizar el análisis del comportamiento interfacial fue necesario identificar el tipo de diagrama de fases que presenta la mezcla butanol + agua. Los autores García et al. [25] muestran en su publicación que el sistema butanol + agua corresponde a un diagrama de fases tipo VI, como el que se ilustra en la figura 4.101.

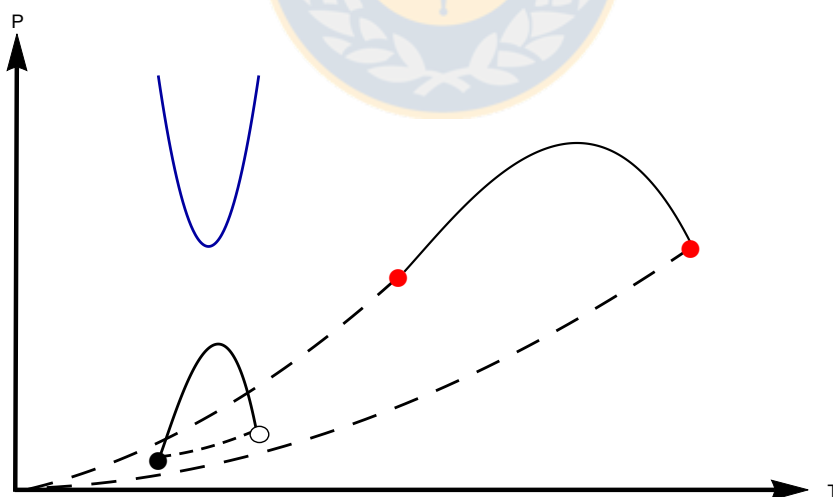


Figura 4.101: Diagrama de fases clase VI. (—) curva crítica, (—) inmiscibilidad líquido - líquido, (---) curva de presión de los componentes puros, (- - -) equilibrio líquido - líquido - vapor, (●) presiones de vapor de los componentes puros, (●) punto crítico inferior (LCEP), (○) punto crítico superior (UCEP). Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a la figura anterior, el diagrama clase VI [20] además de presentar las características de un diagrama clase I (curva crítica unida a las curvas de presión de saturación de los componentes

puros), presenta una zona de inmiscibilidad líquido - líquido a altas presiones, y a bajas presiones, se aprecia el equilibrio líquido - líquido - vapor que comienza en un punto crítico inferior (LCEP) y culmina en un punto crítico superior (UCEP); en estos puntos críticos ocurre el colapso de dos fases, situación que origina el equilibrio entre una fase crítica y una fase anexa. Además se observa una curva en U que une a los puntos LCEP y UCEP; esta curva en U se origina debido a la existencia de puntos mínimos y máximos del equilibrio líquido - líquido.

Como el objetivo de esta tesis fue analizar si la mezcla butanol + agua presentaba transición de mojabilidad, sólo se calculó el UCEP, debido a que se encontró que la temperatura T_W está en el rango 298.15 K a T_{UCEP} . Para realizar el cálculo del punto UCEP se resolvieron las ecuaciones del equilibrio trifásico para un rango de temperaturas, y se finalizó el cálculo cuando ocurrió el colapso de las fases líquidas a una condición dada de temperatura. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4.19: Propiedades termodinámicas en el punto crítico superior (UCEP) *.

T (K)	P (bar)	ρ^c (mol/cm ³)	ρ^a (mol/cm ³)	x_1^c	x_1^a
393.40	2.32	0.03232	0.00007	0.09704	0.12434

* Las fases c y a representan la fase crítica y anexa (o no crítica), respectivamente.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 4.65 se ilustró el VLLE para la mezcla butanol + agua a 298.15 K, en que se apreció el caso de heteroazeotropía de primera especie. A medida que aumenta la temperatura, por ejemplo a 350.02 K, se mantiene la característica de heteroazeotropía (ver figura 4.102) pero se observa una variación en las coordenadas del punto trifásico, debido a un aumento en la presión heteroazeotrópica. Por otro lado, cuando se alcanza la temperatura del punto crítico terminal superior, desaparece la inmiscibilidad líquido - líquido provocando un colapso en el equilibrio líquido - líquido - vapor, y como consecuencia un equilibrio líquido - vapor entre una fase crítica (líquida) y anexa (vapor), como puede ser ilustrado en la figura 4.103.

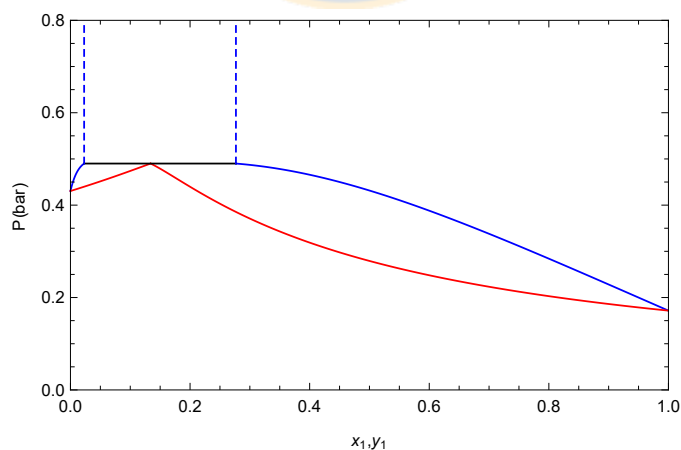


Figura 4.102: VLLE isotérmico a 350.02 K para la mezcla butanol(1) + agua(2). (- - -, —, —, —) L_{α} - L_{β} , línea triple, burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

Para determinar el punto transicional de mojabilidad se calcularon las tensiones de las tres interfases para cuatro temperaturas diferentes en el rango de 298.15 K a 393.40 K. Posteriormente se ajustaron los puntos obtenidos mediante polinomios de tercer grado y se analizó si se satisfacía la igualdad de Antonow. Los resultados obtenidos se pueden ilustrar gráficamente en la figura 4.104.

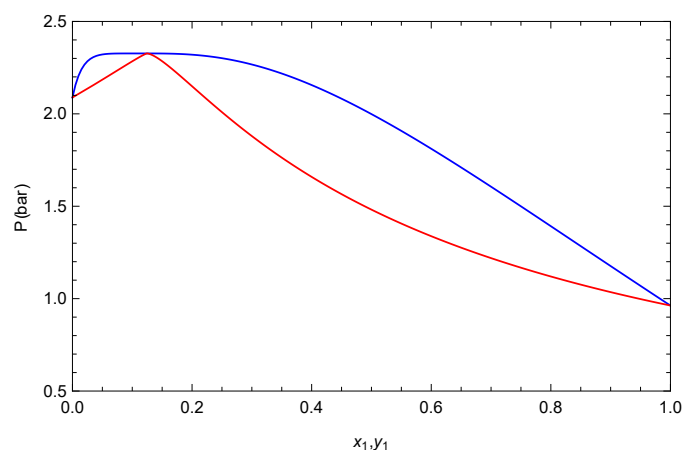


Figura 4.103: VLE isotérmico a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2). (—, —) burbuja y rocío con QMR. Fuente: Elaboración propia.

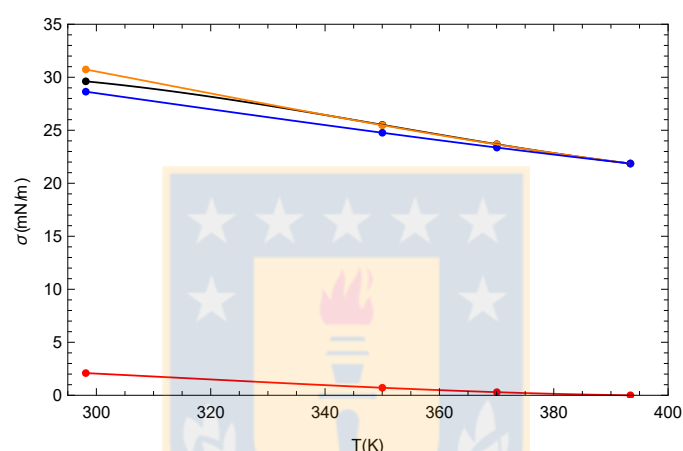


Figura 4.104: Transición de mojabilidad para la mezcla butanol(1) + agua(2). (•, •, •, •) puntos teóricos de $\sigma_{L_\alpha-L_\beta}$, σ_{V-L_β} , σ_{V-L_α} , $\sigma_{V-L_\beta} + \sigma_{L_\alpha-L_\beta}$, (—, —, —, —) ajustes polinomiales de $\sigma_{L_\alpha-L_\beta}$, σ_{V-L_β} , σ_{V-L_α} , $\sigma_{V-L_\beta} + \sigma_{L_\alpha-L_\beta}$. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a la literatura, la transición de mojabilidad ilustrada en la figura anterior pertenece a la categoría c (transición de segundo orden) de la publicación de Costas et al. [15]. Esta clase de transición se caracteriza porque una vez alcanzado el punto transicional T_W , la mojabilidad del sistema se mantiene hasta la condición del CEP. De la figura 4.104 no se puede deducir con precisión el punto de transición (T_W). Por esta razón, en la figura 4.105 se analiza la segunda derivada de las tensiones σ_{V-L_α} y $\sigma_{V-L_\beta} + \sigma_{L_\alpha-L_\beta}$.

De la figura anterior se aprecia que el punto de transición de mojabilidad se alcanza en $T_W \approx 372$ K. En otras palabras, a partir de 372 K, la fase líquida L_β pasa de ser parcialmente afín a mojar totalmente la interfase conformada por las fases vapor V y líquida L_α .

La variación de la tensión interfacial con la presión a una condición fija de temperatura, puede ser apreciada en las figuras 4.106 a 4.108. De la figura 4.106 se observa que las tensiones de las interfases V- L_α y V- L_β presentan una desviación con respecto a la información experimental disponible. También se aprecia una desviación en la predicción de los puntos trifásicos de las tres tensiones.

De la predicción de la tensión interfacial a 350.02 K ilustrada en la figura 4.107 se deduce que el sistema aún presenta equilibrio trifásico, debido a que se aprecian las tensiones de las tres interfases. Además se observa que la tensión de la interfase líquido - líquido alcanza valores más bajos, lo cual es coherente con la evolución de la afinidad de las fases a lo largo de la línea heteroazeotrópica.

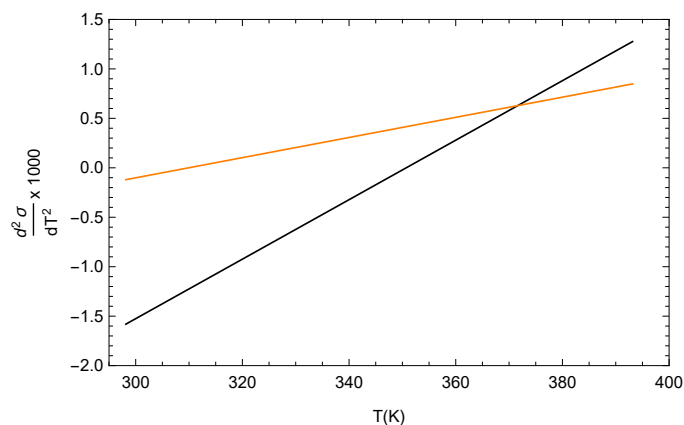


Figura 4.105: Concavidad de la tensión interfacial con respecto a la temperatura trifásica para la mezcla butanol(1) + agua(2). (—) σ_{V-L_α} , (—) $\sigma_{V-L_\beta} + \sigma_{L_\alpha-L_\beta}$. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, una característica común a las figuras 4.106 y 4.107 es que a medida que la presión aumenta se observa, un aumento en la tensión de la interfase V- L_β , disminución en la tensión de la interfase V- L_α , y un cambio despreciable en la tensión de la interfase L_α - L_β ; observación que está de acuerdo con la teoría debido a que el equilibrio líquido - líquido isotérmico casi no experimenta cambios en la presión.

Finalmente, es relevante destacar la figura 4.108 pues se ilustra la variación de la tensión interfacial en el CEP, condición crítica en que ocurre el colapso del VLLE. Por esta razón, a diferencia de las figuras anteriores, acá se aprecia uno de los comportamientos que puede presentar la tensión interfacial para sistemas en equilibrio líquido - vapor. En esta proyección se puede apreciar el punto azeotrópico del equilibrio de fases ilustrado en la figura 4.103, pues se cumple que la presión de azeotropía satisface la relación $(\partial\sigma/\partial P)_T = \infty$ (ver figura 4.108).

El aumento de la temperatura del equilibrio trifásico influirá directamente en los perfiles interfaciales en las tres interfases. La condición de temperatura afectará la posición del punto de adsorción (acumulación) del butanol en la región interfacial y además modificará el espesor interfacial. Una característica común a los perfiles de las tres interfases es que los perfiles de la interfase V- L_α son equivalentes a la suma de los perfiles de la interfase V- L_β y L_α - L_β . Las observaciones anteriores pueden ser apreciadas en las figuras 4.109 a 4.118.

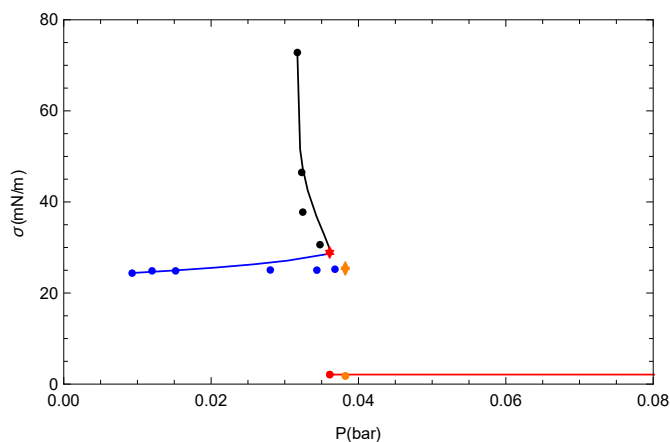


Figura 4.106: Variación de la tensión interfacial con la presión a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR. (●,●) Murphy et al. [52], (▲,▼,●) trifásico V- L_α , V- L_β , L_α - L_β Murphy et al. [52], (—, —, —) V- L_α , V- L_β , L_α - L_β , (▲,▼,●) punto trifásico con $\beta_{12} = 0$. Fuente: Elaboración propia.

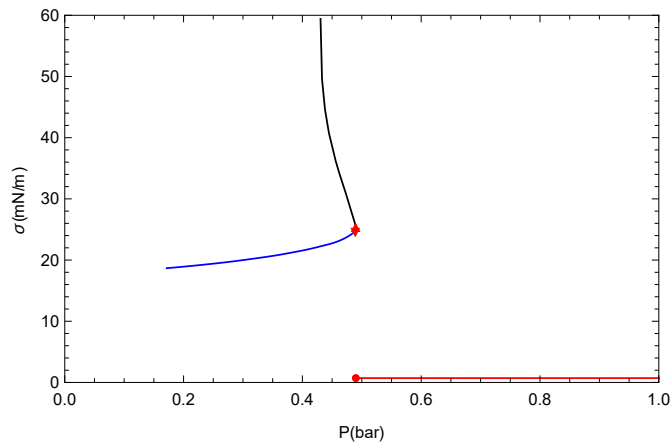


Figura 4.107: Variación de la tensión interfacial con la presión a 350.02 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR. (—, —, —) V- L_α , V- L_β , L_α - L_β , (\blacktriangle , \blacktriangledown , \bullet) punto trifásico con $\beta_{12} = 0$. Fuente: Elaboración propia.

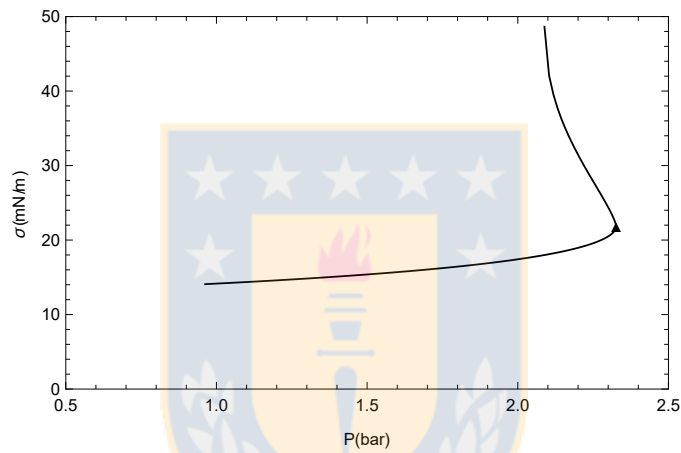


Figura 4.108: Variación de la tensión interfacial con la presión a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con QMR. Fuente: Elaboración propia.

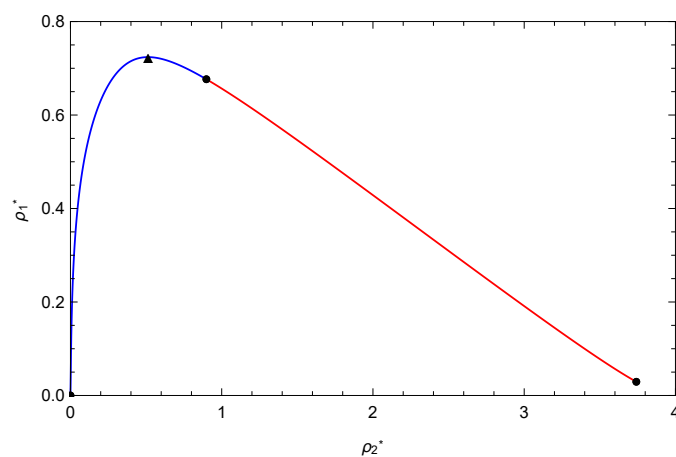


Figura 4.109: Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 298.15 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$. (—, —) V- L_β , L_α - L_β , (\bullet) densidades en el equilibrio, (\blacktriangle) SP1. Fuente: Elaboración propia.

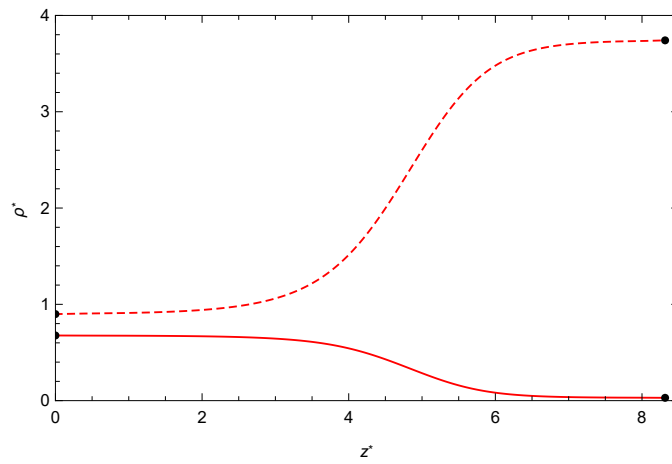


Figura 4.110: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico ($L_\alpha-L_\beta$) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

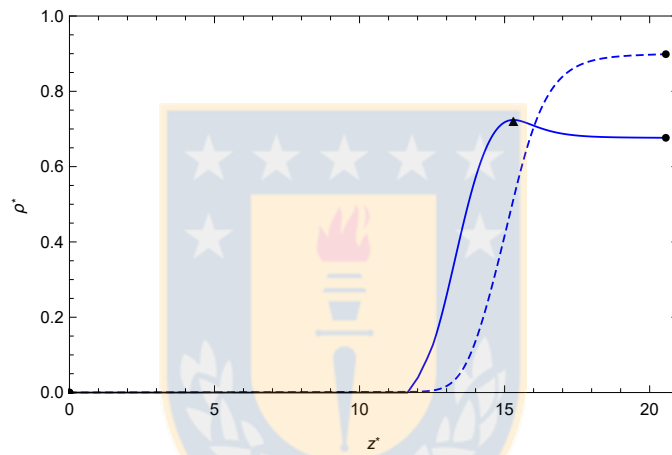


Figura 4.111: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico ($V-L_\beta$) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

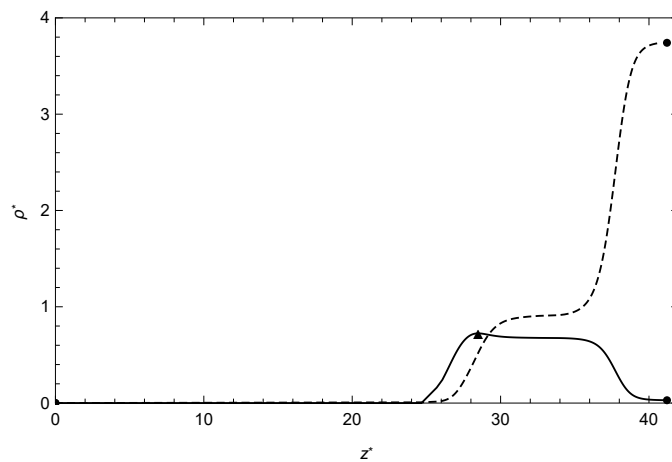


Figura 4.112: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico ($V-L_\alpha$) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 298.15 K con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

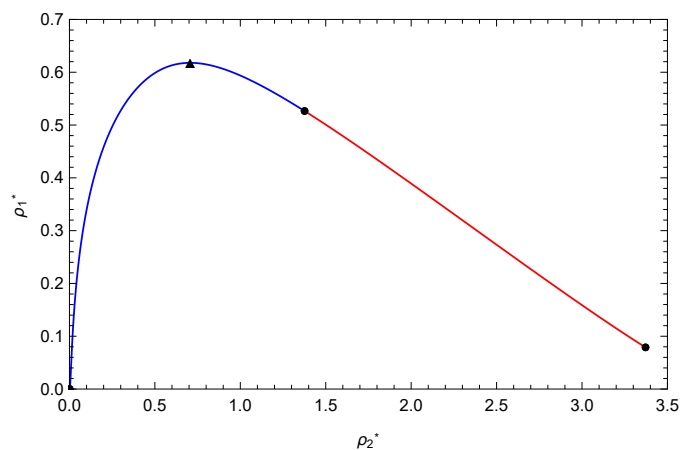


Figura 4.113: Proyección concentración - concentración en el punto trifásico a 350.02 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$. (—, —) V- L_β , L_α - L_β , (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

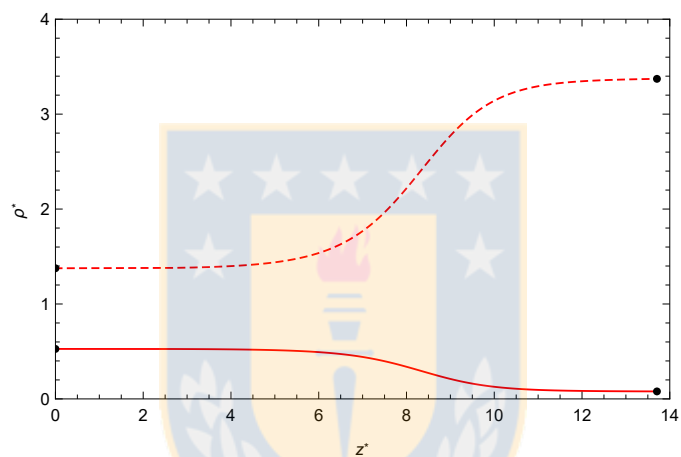


Figura 4.114: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (L_α - L_β) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 350.02 K con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio. Fuente: Elaboración propia.

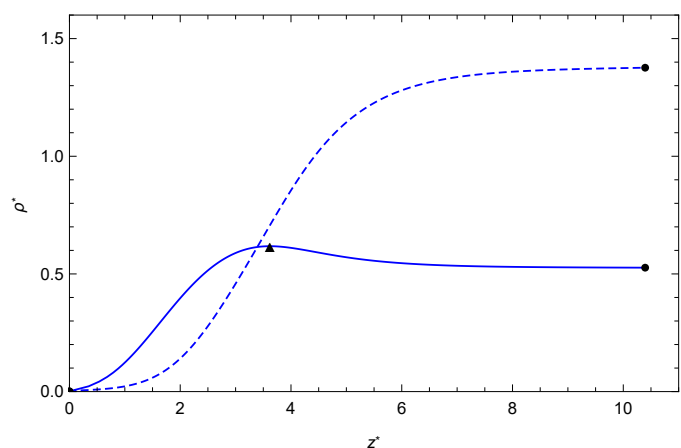


Figura 4.115: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V- L_β) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 350.02 K con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

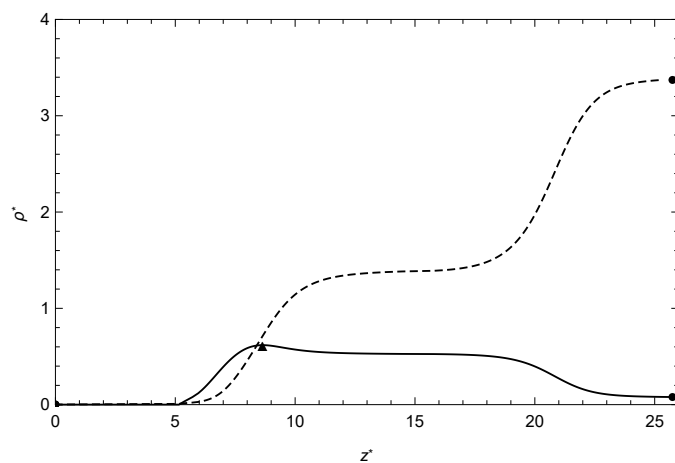


Figura 4.116: Proyección concentración - espacio en el punto trifásico (V-L α) para la mezcla butanol(1) + agua(2) a 350.02 K con $\beta_{12} = 0$. (—, - - -) concentración del componente 1, concentración del componente 2, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

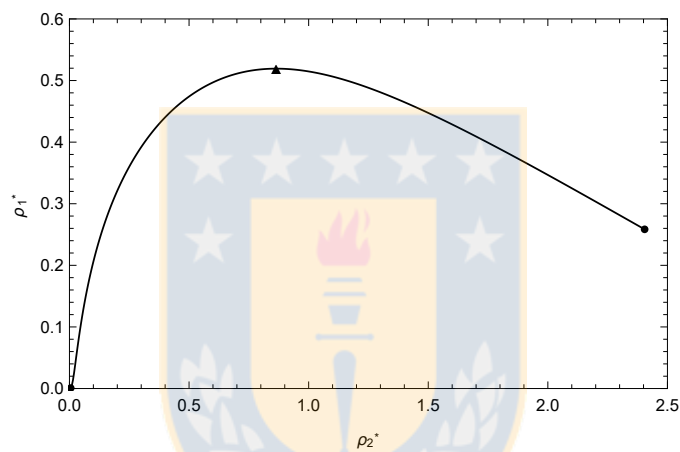


Figura 4.117: Proyección concentración - concentración a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$. (—) $x_1 = 0.09704$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

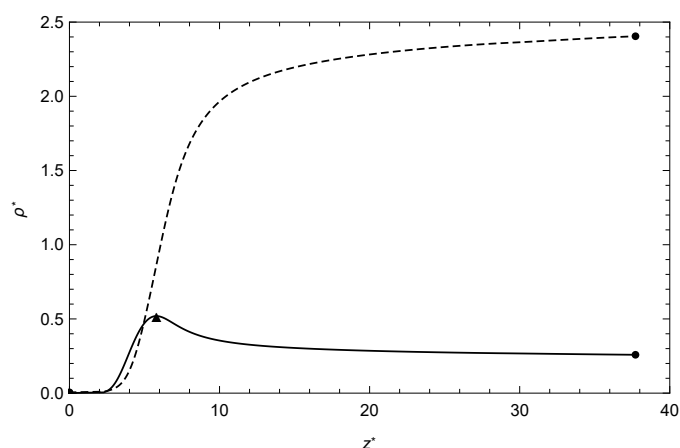


Figura 4.118: Proyección concentración - espacio a 393.40 K para la mezcla butanol(1) + agua(2) con $\beta_{12} = 0$. (—) concentración del componente 1, (- - -) concentración del componente 2 a $x_1 = 0.09704$, (●) densidades en el equilibrio, (▲) SP1. Fuente: Elaboración propia.

De las figuras anteriores se observa que, el punto estacionario de acumulación del butanol en la interfase conformada por las fases líquida y vapor, va disminuyendo a medida que aumenta la

temperatura heteroazeotrópica, dicho de otra forma, conforme aumenta la temperatura de la condición trifásica, el butanol se va acumulando cada vez menos en la región interfacial. También se aprecia que el aumento de la temperatura conlleva a una reducción del espesor interfacial.

Finalmente, de la figura 4.118 se aprecian los típicos perfiles de concentración interfacial para sistemas en equilibrio líquido - vapor, lo cual está de acuerdo a lo descrito en la teoría, pues en esta temperatura (393.40 K), la mezcla butanol + agua ha alcanzado la condición crítica del equilibrio trifásico originando un equilibrio de fases líquido - vapor.



Capítulo 5

Conclusiones

- El cómputo de las propiedades interfaciales en las mezclas multicomponentes, puede ser obtenido mediante la solución de la ecuación de Euler - Lagrange, que para un sistema binario, se traduce en una ODE, mientras que para una mezcla ternaria, se transforma en un sistema de dos ODEs. La rapidez de convergencia del método numérico está sujeta a la técnica empleada para la solución de la(s) ecuación(es) a resolver. Para las mezclas donde la variable monótona elegida no tenía puntos estacionarios, la técnica de *elección de la variable monótona* fue exitosa, y en el caso de sistemas con múltiples puntos estacionarios (con a lo más un punto estacionario por componente), la *técnica de Kou et al.* aceleraba la convergencia en los cálculos. En el caso de sistemas que no cumplían con la condición recién mencionada, se recurrió a la técnica de *elección de la variable monótona*, provocando una lentitud en la obtención de los resultados.
- La combinación de PR-EOS con QMR solamente fue capaz de representar correctamente el VLE para mezclas compuestas por componentes similares, conclusión que está de acuerdo a lo reportado en la literatura. Además, QMR no está capacitada para describir el LLE de los sistemas agua + alcohol, debido a que las interacciones reales en estas mezclas no forman parte del fundamento teórico de la regla cuadrática. Y respecto a los sistemas en VLLE, QMR también presentó una deficiencia para representar correctamente el equilibrio de fases de estos sistemas.
- La implementación de mejores reglas de mezclado, como el caso de MHV, le otorga una mayor flexibilidad a los cálculos del equilibrio de fases, lo cual conlleva a una mejor representación del equilibrio de fases en mezclas con fuertes interacciones. La regla de mezclado MHV fue capaz de caracterizar adecuadamente el VLE, LLE y VLLE de los sistemas analizados en esta tesis.
- El cómputo de la tensión interfacial es sensible al valor del parámetro simétrico. Para la mayoría de los sistemas en VLE y VLLE se observó que GT puede ser usada como un enfoque predictivo, pese a probar con valores del parámetro simétrico distintos de cero, se encontró que la menor desviación en tensión se alcanzaba para $\beta_{ij} = 0$. Por otro lado, las mezclas etanol + agua, y ciclohexano + tolueno requieren un parámetro simétrico distinto cero con la finalidad de disminuir la desviación en la tensión interfacial, mientras que para la mezcla hexano + 2,5-dimetilfurano, se obtuvo una correlación para el parámetro simétrico, que permitió disminuir la desviación de la tensión con respecto a la información experimental y, además eliminar la desorción del hexano en la región interfacial. En las mezclas alcohol (C₅ a C₈) + agua en LLE, se determinó que un ajuste del parámetro simétrico disminuía considerablemente la diferencia entre los valores teóricos y experimentales de tensión. Finalmente, de las mezclas en VLLE, sólo

en el sistema compuesto por heptano y dimetilformamida se encontró que un valor no nulo del parámetro simétrico es capaz de disminuir la desviación en la tensión de la interfase V-L_α.

- La determinación del comportamiento interfacial para sistemas en LLE es más eficaz mediante la aplicación de GT simplificada, debido a la sencillez de los cálculos y menor desviación de la tensión con respecto a la información experimental.
- El algoritmo de cálculo planteado para determinar el comportamiento interfacial de mezclas ternarias con parámetros simétricos no nulos (o a los más dos iguales a cero) fue aplicado satisfactoriamente para la mezcla CO₂ + butano + decano. De los cálculos realizados con diferentes posibilidades de valores para los parámetros simétricos, se concluye que tanto los perfiles de concentración como el valor de la tensión interfacial están sujetos al set de valores de los parámetros simétricos.
- Las mezclas caracterizadas por una adecuada representación del equilibrio de fases, presentaron buenos resultados en la tensión interfacial.
- El comportamiento de las propiedades interfaciales, está directamente relacionado con el concepto de actividad interfacial; condición que define la afinidad de un componente por estar en mayor proporción (adsorción) o en menor proporción (desorción) en la región interfacial.



Bibliografía

- [1] R. Alvarez, I. Medina, J. Bueno, and J. Coca. Binary gaseous diffusion coefficients. air with methylfuran derivatives. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28(2):155–156, 1983.
- [2] A. Anderko. Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 61(1):145–225, 1990.
- [3] G.N. Antonow. Sur la tension superficielle a la limite de deux couches. *J. Chim. Phys*, 5:372–385, 1907.
- [4] H.-J. Bart. Reactive extraction. In *Reactive Extraction*, pages 1–16. Springer, 2001.
- [5] G. Benson and V. Lam. Surface tensions of binary liquid systems. ii. mixtures of alcohols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 38(2):294–301, 1972.
- [6] V. Bongiorno, L.E. Scriven, and H.T. Davis. Molecular theory of fluid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(3):462–475, 1976.
- [7] E.A. Brignole and S. Pereda. *Phase equilibrium engineering*, volume 3. Elsevier, 2013.
- [8] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *The Journal of chemical physics*, 28(2):258–267, 1958.
- [9] B.S. Carey. *The Gradient Theory of Fluid Interfaces*. PhD thesis, University of Minnesota, 1979.
- [10] B.S. Carey, L.E. Scriven, and H.T. Davis. Semiempirical theory of surface tensions of pure normal alkanes and alcohols. *AIChE Journal*, 24(6):1076–1080, 1978.
- [11] B.S. Carey, L.E. Scriven, and H.T. Davis. Semiempirical theory of surface tension of binary systems. *AIChE journal*, 26(5):705–711, 1980.
- [12] P.M.W. Cornelisse. *The Gradient Theory Applied, Simultaneous Modelling of Interfacial Tension and Phase Behaviour*. PhD thesis, Technische Universiteit Delft, 1997.
- [13] P.M.W. Cornelisse, C.J. Peters, and J. de Swaan Arons. Application of the peng-robinson equation of state to calculate interfacial tensions and profiles at fluid interfaces. In *Precision Process Technology*, pages 651–660. Springer, 1993.
- [14] P.M.W. Cornelisse, C.J. Peters, and J. de Swaan Arons. Simultaneous prediction of phase equilibria, interfacial tension and concentration profiles. *Molecular Physics*, 80(4):941–955, 1993.
- [15] M.E. Costas, C. Varea, and A. Robledo. Global phase diagram for the wetting transition at interfaces in fluid mixtures. *Physical review letters*, 51(26):2394, 1983.

- [16] H. Cárdenas, M. Cartes, and A. Mejía. Atmospheric densities and interfacial tensions for 1-alkanol (1-butanol to 1-octanol)+ water and ether (mtbe, etbe, dipe, tame and thp)+ water demixed mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 396:88–97, 2015.
- [17] T.E. Daubert and R.P. Danner. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. data compilation. *Taylor & Francis: Bristol, PA.*, 1989.
- [18] H.T. Davis and L.E. Scriven. Gradient theory of fluid microstructures. *Journal of Statistical Physics*, 24(1):243–268, 1981.
- [19] H.T. Davis and L.E. Scriven. Stress and structure in fluid interfaces. *Adv. Chem. Phys.*, 49:357–454, 1982.
- [20] U.K. Deiters and T. Kraska. *High - Pressure Fluid Phase Equilibria*, volume 2. Elsevier, 2012.
- [21] M.F. Doherty and M.F. Malone. *Conceptual design of distillation systems*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2001.
- [22] S. Enders and H. Kahl. Interfacial properties of water + alcohol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 263(2):160–167, 2008.
- [23] T. Engel, P. Reid, and W. Hehre. *Introducción a la fisicoquímica: termodinámica*. Pearson Educación, 2007.
- [24] R. Evans. Density functionals in the theory of nonuniform fluids. *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, 1:85–176, 1992.
- [25] M.N. Galindo and G.J. Burgess. Predicting the high-pressure phase equilibria of binary aqueous solutions of 1-butanol, n-butoxyethanol and n-decylpentaoxyethylene ether ($\times 10^5$) using the safts approach. *Molecular Physics*, 93(1):57–72, 1998.
- [26] G.J. Gloor, G. Jackson, F.J. Blas, and E. de Miguel. Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials. *The Journal of chemical physics*, 123(13):134703, 2005.
- [27] G.J. Gloor, G. Jackson, F.J. Blas, E.M. del Río, and E. de Miguel. An accurate density functional theory for the vapor-liquid interface of associating chain molecules based on the statistical associating fluid theory for potentials of variable range. *The Journal of chemical physics*, 121(24):12740–12759, 2004.
- [28] V. Gomis, A. Font, M. Saquete, and J. García-Cano. Liquid–liquid, vapor–liquid, and vapor–liquid–liquid equilibrium data for the water–n-butanol–cyclohexane system at atmospheric pressure: Experimental determination and correlation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(12):3320–3326, 2013.
- [29] V. Gomis, A. Pequenín, and J.C. Asensi. A review of the isobaric (vapor + liquid + liquid) equilibria of multicomponent systems and the experimental methods used in their investigation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(7):823–828, 2010.
- [30] M. Góral, B. Wísniwska-Gocłowska, and A. Maczynski. Recommended liquid–liquid equilibrium data. part 4. 1-alkanol–water systems. *Journal of physical and chemical reference data*, 35(3):1391–1414, 2006.

- [31] A. Hernández. Determinación del comportamiento interfacial en mezclas acuoso - alcohólicas, 2016.
- [32] J. Hsu, N. Nagarajan, and R. Robinson. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 1. carbon dioxide+ n-butane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 30(4):485–491, 1985.
- [33] T. Katayama, E. Sung, and E. Lightfoot. Isothermal activity coefficients for the system cyclohexane + n-heptane + toluene at 25° c. *AIChE Journal*, 11(5):924–929, 1965.
- [34] G.M. Kontogeorgis and G.K. Folas. *Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories*. John Wiley & Sons, 2010.
- [35] J. Kou, S. Sun, and X. Wang. Efficient numerical methods for simulating surface tension of multi-component mixtures with the gradient theory of fluid interfaces. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 292:92–106, 2015.
- [36] K. Kurihara, T. Minoura, K. Takeda, and K. Kojima. Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol+ ethanol+ water, methanol+ water, and ethanol+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(3):679–684, 1995.
- [37] T.Y. Kwak and G.A. Mansoori. Van der waals mixing rules for cubic equations of state. applications for supercritical fluid extraction modelling. *Chemical engineering science*, 41(5):1303–1309, 1986.
- [38] V. Lam and G. Benson. Surface tensions of binary liquid systems. i. mixtures of nonelectrolytes. *Canadian Journal of Chemistry*, 48(24):3773–3781, 1970.
- [39] W. MacLennan. Part iii. the theory of binary solutions, and its application to aqueous-alcoholic solutions. *J.Chem.Soc.London*, pages 674–686, 1933.
- [40] B.F. McCoy and H.T. Davis. Free-energy theory of inhomogeneous fluids. *Physical Review A*, 20(3):1201, 1979.
- [41] I.A. McLure, B. Edmonds, and M. Lal. Extremes in surface tension of fluorocarbon+ hydrocarbon mixtures. *Nature*, 241(107):71–71, 1973.
- [42] A. Mejía. *Comportamiento interfacial de mezclas fluidas en equilibrio*. PhD thesis, Universidad de Concepción, Chile, 2004.
- [43] A. Mejía, J.C. Pàmies, D. Duque, H. Segura, and L.F. Vega. Phase and interface behaviors in type-i and type-v lennard-jones mixtures: Theory and simulations. *The Journal of chemical physics*, 123(3):034505, 2005.
- [44] A. Mejía, H. Segura, M. Cartes, and J. Coutinho. Vapor–liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions of the system hexane+ 2, 5-dimethylfuran. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10):2681–2688, 2012.
- [45] A. Mejía, H. Segura, L. Vega, and J. Wisniak. Simultaneous prediction of interfacial tension and phase equilibria in binary mixtures: an approach based on cubic equations of state with improved mixing rules. *Fluid phase equilibria*, 227(2):225–238, 2005.

- [46] A. Mejía, H. Segura, J. Wisniak, and I. Polishuk. Correlation and prediction of interface tension for fluid mixtures: An approach based on cubic equations of state with the wong-sandler mixing rule. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 26(3):215–224, 2005.
- [47] A. Mejía and L.F. Vega. Perfect wetting along a three-phase line: Theory and molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 124(24):244505, 2006.
- [48] M.L. Michelsen. A method for incorporating excess gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 60(1-2):47–58, 1990.
- [49] C. Miqueu. *Modélisation, à température et pression élevées, de la tension superficielle de composants des fluides pétroliers et de leurs mélanges synthétiques ou réels*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France,, 2001.
- [50] C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Graciaa, and J. Lachaise. Modelling of the surface tension of pure components with the gradient theory of fluid interfaces: a simple and accurate expression for the influence parameters. *Fluid phase equilibria*, 207(1):225–246, 2003.
- [51] C. Miqueu, B. Mendiboure, C. Graciaa, and J. Lachaise. Modelling of the surface tension of binary and ternary mixtures with the gradient theory of fluid interfaces. *Fluid phase equilibria*, 218(2):189–203, 2004.
- [52] N. Murphy, J. Lastovica, and J. Fallis. Correlation of interfacial tension of two-phase three-component systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(6):1035–1042, 1957.
- [53] N. Nagarajan, K. Gasem, and R. Robinson. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 6. carbon dioxide+ n-butane+ n-decane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 35(3):228–231, 1990.
- [54] N. Nagarajan and R. Robinson. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 2. carbon dioxide+ n-decane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 31(2):168–171, 1986.
- [55] F. Neumann. *Vorlesungen uber die theorie der capillaritat*. Teubner, Leipzig, 1894.
- [56] D.Y. Peng and D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1):59–64, 1976.
- [57] J. Polák, S. Murakami, V. Lam, H. Pflug, and G. Benson. Molar excess enthalpies, volumes, and gibbs free energies of methanol-isomeric butanol systems at 25° c. *Canadian Journal of Chemistry*, 48(16):2457–2465, 1970.
- [58] H. Reamer and B. Sage. Phase equilibria in hydrocarbon systems. phase behavior in the n-butane-n-decane system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 9(1):24–28, 1964.
- [59] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling. *The properties of gases and liquids*. Mc Graw - Hill International Editions, Singapore, 1989.
- [60] H. Renon and J.M. Prausnitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1):135–144, 1968.

- [61] J.S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular theory of capillarity. The international series of monographs on chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [62] M. Sahimi and B.N. Taylor. Surface tension of binary liquid–vapor mixtures: A comparison of mean-field and scaling theories. *The Journal of chemical physics*, 95(9):6749–6761, 1991.
- [63] E. Schäfer, G. Sadowski, and S. Enders. Calculation of complex phase equilibria of dmf/alkane systems using the pcp-saft equation of state. *Chemical Engineering Science*, 115:49–57, 2014.
- [64] E. Schäfer, G. Sadowski, and S. Enders. Interfacial tension of binary mixtures exhibiting azeotropic behavior: Measurement and modeling with pcp-saft combined with density gradient theory. *Fluid Phase Equilibria*, 362:151–162, 2014.
- [65] J. Smith, H. Van Ness, and M. Abott. *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. México: McGraw-Hill, 2007.
- [66] J.M. Sørensen, T. Magnussen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction part i: Retrieval. *Fluid Phase Equilibria*, 2(4):297–309, 1979.
- [67] D.E. Sullivan. Statistical mechanics of a nonuniform fluid with long-range attractions. *Physical Review A*, 25(3):1669, 1982.
- [68] M. Tardón. *Fenómenos isopícnicos y barotrópicos: tensión interfacial, simulación molecular en mezclas binarias y extensión a sistemas ternarios*. PhD thesis, Universidad de Concepción, Chile, 2012.
- [69] R.E. Treybal. *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill, 1988.
- [70] J.O. Valderrama. The state of the cubic equations of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8):1603–1618, 2003.
- [71] H. Van Ness and M. Abbott. *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*. McGraw-Hill, 1982.
- [72] R. Vargas. *Simulación y Control de una Planta de Destilación para Producir Etanol Anhidro*. PhD thesis, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, México., 2008.
- [73] G. Vázquez, E. Alvarez, and J.M. Navaza. Surface tension of alcohol + water from 20 to 50. degree. c. *Journal of chemical and engineering data*, 40(3):611–614, 1995.
- [74] G.M. Wilson. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2):127–130, 1964.
- [75] J. Wisniak, A. Apelblat, and H. Segura. Application of cubic equations of state to the fit of vapor pressures of pure components. *Chemical engineering science*, 53(4):743–751, 1998.
- [76] J. Wisniak and H. Segura. Heteroazeotropy and analytical models for phase equilibria. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(1):253–263, 1997.
- [77] D. Wong and S.I. Sandler. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, 38(5):671–680, 1992.

- [78] A. Wyczesany. Calculation of vapor–liquid–liquid equilibria at atmospheric and high pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(6):2509–2519, 2014.
- [79] A.J.M. Yang, P.D. Fleming III, and J.H. Gibbs. Molecular theory of surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 64(9):3732–3747, 1976.
- [80] S. Young. Lxxiii. the preparation of absolute alcohol from strong spirit. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 81:707–717, 1902.



Apéndice A

Procedimiento en Mathematica: Equilibrio de fases

El siguiente capítulo ilustra los algoritmos desarrollados en el programa Mathematica, necesarios para determinar el equilibrio de fases en mezclas multicomponentes, mediante la combinación PR-EOS + QMR. Los ficheros presentes a continuación, describen los procedimientos numéricos para sistemas con equilibrio líquido - vapor.

A.1. Cómputo del VLE en mezclas binarias

A manera de ilustración se ha seleccionado la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) en equilibrio líquido - vapor a 298.15 K. En el fichero de cómputo se describe el cómputo del equilibrio de fases mediante cálculos de burbuja en un rango de composición para la fase líquida. Para realizar el equilibrio de fases se utilizó la condición de isopotencial químico, donde la determinación de los potenciales químicos de los componentes puros se llevó a cabo mediante el enfoque termodinámico de energía de Helmholtz. En la siguiente tabla se resumen las variables de entrada y salida de este fichero.

Tabla A.1: Condiciones de entrada y salida para el cómputo del VLE en mezclas binarias.

Variables	Símbolos
Variables de entrada	
Condiciones del equilibrio de fases	T, x_1
Parámetros de los componentes puros	T_{ci}, P_{ci}, ω_i o m_i
Parámetros del modelo EOS	$\Omega_a, \Omega_b, d_1, d_2, \alpha(T)$
Parámetro de interacción de QMR	k_{12}
Resultados del fichero	
Condiciones del equilibrio de fases	$\underline{P}, y_1, \rho^l, \rho^v$
Gráfico	Proyección isotérmica del VLE en $P - x_1 - y_1$

Fuente: Elaboración propia.

El fichero puede ser revisado en las siguientes hojas.


```

(*VLE para ciclohexano(1) + tolueno(2) a 298.15 K*)

(*Parámetros de los componentes puros*)
Tc1 = 553.4; (*K*)
Pc1 = 40.73; (*bar*)
m1 = 0.702643228568343`;
Tc2 = 591.7; (*K*)
Pc2 = 41.14; (*bar*)
m2 = 0.7733576573154617`;

(*Parámetros y expresiones para PR-EOS*)
omegaa = 0.457235;
omegab = 0.077796;
d1 = 1 - Sqrt[2.0];
d2 = 1 + Sqrt[2.0];
R = 83.14; (*bar cm³ mol⁻¹ K⁻¹*)
Pref = 1; (*bar*)

(*Expresión de la presión para PR-EOS*)
P = R * T * ro / (1 - b * ro) - (a * ro²) / ((1 + d1 * ro * b) * (1 + d2 * ro * b));
(*Densidad de energía de Helmholtz para PR-EOS*)
a0 = R * T * (ro1 * Log[ro1 / ro] + ro2 * Log[ro2 / ro]) - R * T * ro * Log[1 - ro * b] -
      (ro * a) / (b * (d2 - d1)) * Log[(1 + d2 * ro * b) / (1 + d1 * ro * b)] -
      R * T * ro * Log[Pref / (R * T * ro)];

(*Regla de mezclado cuadrática: QMR*)
(*Parámetros cohesivo y covolumen de los puros*)
alfa1 = (1 + m1 * (1 - Sqrt[T / Tc1]))²;
a1 = omegaa * (R * Tc1)² * alfa1 / Pc1;
b1 = omegab * R * Tc1 / Pc1;
alfa2 = (1 + m2 * (1 - Sqrt[T / Tc2]))²;
a2 = omegaa * (R * Tc2)² * alfa2 / Pc2;
b2 = omegab * R * Tc2 / Pc2;

(*Parámetro de interacción*)
k12 = 0.02368581329062645`;

(*Parámetro cohesivo y covolumen de la mezcla*)
a = 1 / ro² * (ro1² * a1 + 2 * ro1 * ro2 * Sqrt[a1 * a2] * (1 - k12) + ro2² * a2);
b = 1 / ro * (ro1 * b1 + ro2 * b2);

(*Cálculo de los potenciales químicos*)
ro = ro1 + ro2;
pq1 = D[a0, ro1];
pq2 = D[a0, ro2];

(*Sistema de ecuaciones (fo1, fo2 y fo3) del equilibrio de fases*)

```



```

Clear[ro];
ro1 = x1 * ro;
ro2 = x2 * ro;
x2 = 1 - x1;
P = P;
Pl = P /. {ro -> ro1, x1 -> x1};
Pv = P /. {ro -> rov, x1 -> y1};
pq1 = pq1;
pq2 = pq2;
vmin = FullSimplify[b /. {x1 -> 0}];
Clear[ro1, ro2, x2];
fo1 = (pq1 /. {ro -> ro1, x1 -> x1}) - (pq1 /. {ro -> rov, x1 -> y1});
fo2 = (pq2 /. {ro -> ro1, x1 -> x1}) - (pq2 /. {ro -> rov, x1 -> y1});
fo3 = (P /. {ro -> ro1, x1 -> x1}) - (P /. {ro -> rov, x1 -> y1});

(*Condiciones de entrada del equilibrio de fases*)
T = 298.15;
(*Vector de composición líquida*)
xf = 0.99999999;
x0 = 0.0000001;
n = 100;
dx = (xf - x0) / n;

(*Resolución numérica del sistema de ecuaciones: fo1,
fo2 y fo3, para cada punto de burbuja x1*)
(*Valores iniciales*)
rol0 = 1 / (1.1 vmin);
rov0 = 1 / 100 000;
y10 = 0.2;
(*Método de Newton*)
k = 0;
Table[k = k + 1;
  s = {rol, rov, y1} /. FindRoot[{fo1 == 0, fo2 == 0, fo3 == 0},
    {rol, rol0}, {rov, rov0}, {y1, y10}, WorkingPrecision -> 50];
  rol0 = s[[1]];
  rov0 = s[[2]];
  y10 = s[[3]];
  psatl = Pl /. {rol -> rol0};
  psatv = Pv /. {rov -> rov0, y1 -> y10};
  valores = N[{x1, Re[y10], Re[rol0], Re[rov0], Re[psatl]}];
  jn = Length[valores];
  Table[Mk,j = valores[[j]], {j, 1, jn}];
  , {x1, x0, xf, dx}];

(*Extracción de datos de la matriz Mk,j*)
matriz = Table[Mi,j, {i, 1, k}, {j, 1, jn}];

```

```

(*Condiciones de salida del equilibrio de fases*)
valy1 = matriz[[All, 2]];
valrol = matriz[[All, 3]] (*mol/cm³*)
valrov = matriz[[All, 4]] (*mol/cm³*)
valP = matriz[[All, 5]] (*bar*)

(*Proyección isotérmica del VLE en P-x1-y1*)
valx1 = matriz[[All, 1]];
dataPx1 = Table[{valx1[[i]], valP[[i]]}, {i, 1, k}];
dataPy1 = Table[{valy1[[i]], valP[[i]]}, {i, 1, k}];
plotPx1 = ListLinePlot[dataPx1, PlotStyle → Blue,
  PlotLegends → {"Curva de burbuja"}, PlotRange → All];
plotPy1 = ListLinePlot[dataPy1, PlotStyle → Red,
  PlotLegends → {"Curva de rocío"}, PlotRange → All];
plotPxyl = Show[plotPx1, plotPy1, AxesLabel → {"x1, y1", "P (bar)"}]

```



A.2. Cómputo del VLE en mezclas ternarias

A modo de ejemplo se presenta el fichero para el cálculo del equilibrio de fases líquido - vapor de la mezcla ternaria CO₂(1) + butano(2) + decano(3) a 344.3 K. El enfoque termodinámico utilizado es el mismo que el descrito en la sección A.1. Debido a que existe un grado de libertad adicional con respecto a las mezclas binarias, el cómputo del equilibrio de fases se realiza a una temperatura fija y un rango de valores para las composiciones de las fases líquidas de los componentes 1 y 2. En la tabla A.2 se detallan las variables de entrada y salida presentes en el fichero.

Tabla A.2: Condiciones de entrada y salida para el cómputo del VLE en mezclas ternarias.

Variables	Símbolos
Variables de entrada	
Condiciones del equilibrio de fases	T, x_1, x_2
Parámetros de los componentes puros	T_{ci}, P_{ci}, ω_i o m_i
Parámetros del modelo EOS	$\Omega_a, \Omega_b, d_1, d_2, \alpha(T)$
Parámetros de interacción de QMR	k_{12}, k_{13}, k_{23}
Resultados del fichero	
Condiciones del equilibrio de fases	$P, y_1, y_2, \rho^l, \rho^v$
Gráfico para el componente 1	Proyección isotérmica del VLE en $P - x_1 - y_1$
Gráfico para el componente 2	Proyección isotérmica del VLE en $P - x_2 - y_2$

Fuente: Elaboración propia.

En las siguientes hojas puede ser revisado el fichero descrito anteriormente.

```

(*VLE para CO2(1) + butano(2) + decano(3) a 344.3 K*)

(*Parámetros de los componentes puros*)
Tc1 = 304.20; (*K*)
Pc1 = 73.8; (*bar*)
w1 = 0.225;
m1 = 0.37464 + 1.54226 * w1 - 0.26992 * w12;
Tc2 = 425.20; (*K*)
Pc2 = 38; (*bar*)
m2 = 0.6725006529304973`;
Tc3 = 617.6; (*K*)
Pc3 = 21.1; (*bar*)
m3 = 1.0719768060371537`;

(*Parámetros y expresiones para PR-EOS*)
omegaa = 0.457235;
omegab = 0.077796;
d1 = 1 - Sqrt[2.0];
d2 = 1 + Sqrt[2.0];
R = 83.14; (*bar cm3 mol-1 K-1*)
Pref = 1; (*bar*)

(*Expresión de la presión para PR-EOS*)
P = R * T * ro / (1 - b * ro) - (a * ro2) / ((1 + d1 * ro * b) * (1 + d2 * ro * b));
(*Densidad de energía de Helmholtz para PR-EOS*)
a0 = R * T * (ro1 * Log[ro1 / ro] + ro2 * Log[ro2 / ro] + ro3 * Log[ro3 / ro]) -
R * T * ro * Log[1 - ro * b] - (ro * a) / (b * (d2 - d1)) *
Log[(1 + d2 * ro * b) / (1 + d1 * ro * b)] - R * T * ro * Log[Pref / (R * T * ro)];

(*Regla de mezclado cuadrática: QMR*)
(*Parámetros cohesivo y covolumen de los puros*)
alfa1 = (1 + m1 * (1 - Sqrt[T / Tc1]))2;
a1 = omegaa * (R * Tc1)2 * alfa1 / Pc1;
b1 = omegab * R * Tc1 / Pc1;
alfa2 = (1 + m2 * (1 - Sqrt[T / Tc2]))2;
a2 = omegaa * (R * Tc2)2 * alfa2 / Pc2;
b2 = omegab * R * Tc2 / Pc2;
alfa3 = (1 + m3 * (1 - Sqrt[T / Tc3]))2;
a3 = omegaa * (R * Tc3)2 * alfa3 / Pc3;
b3 = omegab * R * Tc3 / Pc3;

(*Parámetros de interacción: kij*)
k12 = 0.12420673624200468`;
k13 = 0.09100650865820321`;
k23 = 0.010365127406257892`;

(*Parámetro cohesivo y covolumen de la mezcla*)
a12 = Sqrt[a1 * a2] * (1 - k12);
a13 = Sqrt[a1 * a3] * (1 - k13);

```

```

a23 = Sqrt[a2 * a3] * (1 - k23);
a = (a1 * ro12 + 2 * a12 * ro1 * ro2 +
      2 * a23 * ro2 * ro3 + 2 * a13 * ro1 * ro3 + a2 * ro22 + a3 * ro32) / ro2;
b = (b1 * ro1 + b2 * ro2 + b3 * ro3) / ro;

(*Cálculo de los potenciales químicos*)
ro = ro1 + ro2 + ro3;
pq1 = D[a0, ro1];
pq2 = D[a0, ro2];
pq3 = D[a0, ro3];

(*Sistema de ecuaciones (fo1, fo2, fo3 y fo4) del equilibrio de fases*)
Clear[ro];
ro1 = x1 * ro;
ro2 = x2 * ro;
ro3 = x3 * ro;
x3 = 1 - x1 - x2;
P = P;
Pl = P /. {ro -> ro1, x1 -> x1, x2 -> x2};
Pv = P /. {ro -> rov, x1 -> y1, x2 -> y2};
pq1 = pq1;
pq2 = pq2;
pq3 = pq3;
vmin = FullSimplify[b];
Clear[ro1, ro2, ro3, x3];
fo1 = (pq1 /. {ro -> ro1, x1 -> x1i, x2 -> x2i}) - (pq1 /. {ro -> rov, x1 -> y1, x2 -> y2});
fo2 = (pq2 /. {ro -> ro1, x1 -> x1i, x2 -> x2i}) - (pq2 /. {ro -> rov, x1 -> y1, x2 -> y2});
fo3 = (pq3 /. {ro -> ro1, x1 -> x1i, x2 -> x2i}) - (pq3 /. {ro -> rov, x1 -> y1, x2 -> y2});
fo4 = (P /. {ro -> ro1, x1 -> x1i, x2 -> x2i}) - (P /. {ro -> rov, x1 -> y1, x2 -> y2});

(*Condiciones de entrada del equilibrio de fases*)
T = 344.3;
(*Vector de composición líquida del componente 1*)
h1 = 0.637;
h2 = 0.87974;
np = 500;
hx1 = (h2 - h1) / np;
valx1 = Table[h1 + i * hx1, {i, 0, np}];
n = Length[valx1];
(*Vector de composición líquida del componente 2*)
h11 = 0.157;
h22 = 0.066316;
hx2 = (h22 - h11) / np;
valx2 = Table[h11 + i * hx2, {i, 0, np}];

(*Resolución numérica del sistema de ecuaciones: fo1,

```

```

fo2, fo3 y fo4, para cada set de datos  $x_1, x_2$ *)
(*Valores iniciales*)
x10 = 0.637;
x20 = 0.157;
y10 = 0.948;
y20 = 0.029;
rol0 = 1 / (1.1 * (vmin /. {x1 → x10, x2 → x20}));
rov0 = 1 / 500 000;
(*Método de Newton*)
k = 0;
Table[x1i = valx1[[i]], {i, 1, n}];
Table[x2i = valx2[[i]], {i, 1, n}];
Table[k = k + 1;
  sol = {rol, rov, y1, y2} /.
    FindRoot[{fo1 == 0, fo2 == 0, fo3 == 0, fo4 == 0}, {rol, rol0}, {rov, rov0},
      {y1, y10}, {y2, y20}, WorkingPrecision → 100, MaxIterations → 500];
  rol0 = sol[[1]];
  rov0 = sol[[2]];
  y10 = sol[[3]];
  y20 = sol[[4]];
  Psatv = Re[Pv /. {rov → rov0, y1 → y10, y2 → y20}];
  valores = N[{x1i, x2i, y10, y20, rol0, rov0, Psatv}];
  jn = Length[valores];
  Table[Mk,j = valores[[j]], {j, 1, jn}];
  , {i, 1, n}];

(*Extracción de datos de la matriz Mk,j*)
matriz = Table[Mi,j, {i, 1, k}, {j, 1, jn}];

(*Condiciones de salida del equilibrio de fases*)
valy1 = Re[matriz[[All, 3]]];
valy2 = Re[matriz[[All, 4]]];
valrol = matriz[[All, 5]] (*mol/cm3*)
valrov = matriz[[All, 6]] (*mol/cm3*)
valP = Re[matriz[[All, 7]]]; (*bar*)

(*Proyección isotérmica del VLE en P-x1-y1*)
dataPx1 = Table[{valx1[[i]], valP[[i]]}, {i, 1, k}];
dataPy1 = Table[{valy1[[i]], valP[[i]]}, {i, 1, k}];
plotPx1 = ListLinePlot[dataPx1, PlotStyle → Blue,
  PlotLegends → {"Curva de burbuja"}, PlotRange → All];
plotPy1 = ListLinePlot[dataPy1, PlotStyle → Red,
  PlotLegends → {"Curva de rocío"}, PlotRange → All];
plotPxyl = Show[plotPx1, plotPy1, AxesLabel → {"x1, y1", "P (bar)"},
  PlotRange → All]

```

```
(*Proyección isotérmica del VLE en P-x2-y2*)
dataPx2 = Table[{valx2[[i]], valP[[i]]}, {i, 1, k}];
dataPy2 = Table[{valy2[[i]], valP[[i]]}, {i, 1, k}];
plotPx2 = ListLinePlot[dataPx2, PlotStyle → Blue,
  PlotLegends → {"Curva de burbuja"}, PlotRange → All];
plotPy2 = ListLinePlot[dataPy2, PlotStyle → Red,
  PlotLegends → {"Curva de rocío"}, PlotRange → All];
plotPxy2 = Show[plotPx2, plotPy2, AxesLabel → {"x2, y2", "P (bar)"},
  PlotRange → All]
```



Apéndice B

Procedimiento en Mathematica: Comportamiento interfacial

El siguiente capítulo presenta los ficheros de cálculo para determinar las propiedades interfaciales en mezclas binarias, mediante la aplicación de la teoría del gradiente con PR-EOS + QMR. Se presentan algoritmos numéricos para la resolución de la ecuación de Euler - Lagrange según el valor del parámetro simétrico (β_{ij}).

B.1. Técnica de elección de la variable monótona para $\beta_{12} = 0$

A manera de ilustración se presenta el fichero de cálculo para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) a 298.15 K. En el algoritmo de cálculo se describe el cómputo de las propiedades interfaciales de la mezcla en estudio. En primer lugar se presenta el cálculo del equilibrio de fases líquido - vapor, que corresponde a un cálculo de burbuja a una condición de temperatura y fracción molar fase líquida definida. Posteriormente, fijando la variable monótona ρ_2 , se resuelve numéricamente la ecuación no lineal. Finalmente, se presentan los resultados de las propiedades interfaciales. En la siguiente tabla se resumen las variables de entrada y salida presentes en el fichero.

Tabla B.1: Condiciones de entrada y salida para el cómputo del comportamiento interfacial en mezclas binarias.

Variablen	Símbolos
Variables de entrada	
Condiciones del equilibrio de fases	T, x_1
Parámetros de los componentes puros	T_{ci}, P_{ci}, ω_i o m_i, c_{ii}
Parámetros del modelo EOS	$\Omega_a, \Omega_b, d_1, d_2, \alpha(T)$
Parámetro de interacción de QMR	k_{12}
Resultados del fichero	
Tensión interfacial	σ
Gráfico concentración - concentración	Proyección $\rho_1^* - \rho_2^*$
Gráficos concentración - espacio	Proyecciones $\rho_1^* - z^*$ y $\rho_2^* - z^*$

Fuente: Elaboración propia.

(*VLE + Propiedades interfaciales para ciclohexano(1) +
tolueno(2) a 298.15 K*)

(*****Cálculo del punto de burbuja*****)

(*Parámetros de los componentes puros*)

Tc1 = 553.4; (*K*)
Pc1 = 40.73; (*bar*)
m1 = 0.702643228568343` ;
c11 = 3.240976636255134` * 10⁻¹⁹; (*J m⁵ mol⁻²*)
Tc2 = 591.7; (*K*)
Pc2 = 41.14; (*bar*)
m2 = 0.7733576573154617` ;
c22 = 3.59798717699404` * 10⁻¹⁹; (*J m⁵ mol⁻²*)

(*Parámetros y expresiones para PR-EOS*)

omegaa = 0.457235;
omegab = 0.077796;
d1 = 1 - Sqrt[2.0];
d2 = 1 + Sqrt[2.0];
R = 83.14; (*bar cm³ mol⁻¹ K⁻¹*)
Pref = 1; (*bar*)
(*Expresión de la presión para PR-EOS*)
$$P = R * T * ro / (1 - b * ro) - (a * ro^2) / ((1 + d1 * ro * b) * (1 + d2 * ro * b));$$

(*Densidad de energía de Helmholtz para PR-EOS*)
$$a0 = R * T * (ro1 * Log[ro1 / ro] + ro2 * Log[ro2 / ro]) - R * T * ro * Log[1 - ro * b] -$$

$$(ro * a) / (b * (d2 - d1)) * Log[(1 + d2 * ro * b) / (1 + d1 * ro * b)] -$$

$$R * T * ro * Log[Pref / (R * T * ro)];$$

(*Regla de mezclado cuadrática: QMR*)

(*Parámetros cohesivo y covolumen de los puros*)

alfa1 = (1 + m1 * (1 - Sqrt[T / Tc1]))²;
a1 = omegaa * (R * Tc1)² * alfa1 / Pc1;
b1 = omegab * R * Tc1 / Pc1;
alfa2 = (1 + m2 * (1 - Sqrt[T / Tc2]))²;
a2 = omegaa * (R * Tc2)² * alfa2 / Pc2;
b2 = omegab * R * Tc2 / Pc2;
(*Parámetro de interacción*)
k12 = 0.02368581329062645` ;
(*Parámetro cohesivo y covolumen de la mezcla*)
$$a = (ro1^2 * a1 + 2 * ro1 * ro2 * Sqrt[a1 * a2] * (1 - k12) + ro2^2 * a2) / ro^2;$$

$$b = (ro1 * b1 + ro2 * b2) / ro;$$

(*Cálculo de los potenciales químicos*)

ro = ro1 + ro2;
pq1 = D[a0, ro1];

```

pq2 = D[a0, ro2];

(*Sistema de ecuaciones (fo1, fo2 y fo3) del equilibrio de fases*)
vmin = FullSimplify[b /. {ro1 -> x1 * ro, ro2 -> (1 - x1) * ro}];
P = P;
pq1 = pq1;
pq2 = pq2;
fo1 = (pq1 /. {ro1 -> x1 * ro1, ro2 -> (1 - x1) * ro1}) -
      (pq1 /. {ro1 -> y1 * rov, ro2 -> (1 - y1) * rov});
fo2 = (pq2 /. {ro1 -> x1 * ro1, ro2 -> (1 - x1) * ro1}) -
      (pq2 /. {ro1 -> y1 * rov, ro2 -> (1 - y1) * rov});
fo3 = (P /. {ro1 -> x1 * ro1, ro2 -> (1 - x1) * ro1}) -
      (P /. {ro1 -> y1 * rov, ro2 -> (1 - y1) * rov});

(*Condiciones de entrada del equilibrio de fases*)
T = 298.15;
x1 = 0.2;

(*Resolución numérica del sistema de ecuaciones: fo1,
fo2 y fo3 para la condición de burbuja*)
(*Valores iniciales*)
ro10 = 1 / (1.1 * vmin);
rov0 = 1 / 200 000;
y10 = 0.1;
(*Método de Newton*)
sol = {ro1, rov, y1} /. FindRoot[{fo1 == 0, fo2 == 0, fo3 == 0},
      {ro1, ro10}, {rov, rov0}, {y1, y10}, WorkingPrecision -> 50];
Clear[ro1, rov, y1];
ro10 = Re[sol[[1]]];
rov0 = Re[sol[[2]]];
y10 = Re[sol[[3]]];
Psat = P /. {ro1 -> x1 * ro10, ro2 -> (1 - x1) * ro10};

(*Condiciones del VLE*)
ro1 = ro10; (*mol/cm³*)
rov = rov0; (*mol/cm³*)
y1 = y10;
P = Psat; (*bar*)

(*****)

(*****Cómputo del comportamiento interfacial a  $\beta_{12}=0$ *****)

(*Densidades homogéneas de los componentes*)
ro11 = x1 * ro1;
ro21 = (1 - x1) * ro1;

```

```

ro1v = y1 * ro1;
ro2v = (1 - y1) * ro1;

(*Potenciales químicos en el equilibrio*)
pqe1 = pq1 /. {ro1 -> ro11, ro2 -> ro21};
pqe2 = pq2 /. {ro1 -> ro11, ro2 -> ro21};

(*Ecuación no lineal a resolver*)
ec = Sqrt[c11] * (pq2 - pqe2) - Sqrt[c22] * (pq1 - pqe1);

(*Tensión interfacial de los puros desde Paper: Lam y Benson*)
ten1 = 24.38; (*mN/m*)
ten2 = 27.94; (*mN/m*)
(*Elección de la variable monótona*)
(*Como ten2 > ten 1, se elige  $\rho_2$  como variable monótona*)

(*Discretización de la variable  $\rho_2$ *)
h1 = ro2v;
h2 = ro21;
n = 1000;
h = (h2 - h1) / n;
valro2 = Table[h1 + j * h, {j, 0, n}];
q = Length[valro2];

(*Algoritmo de Newton*)
ro10 = ro1v;
k = 0;
Table[k = k + 1;
  s = {ro1} /. FindRoot[ec == 0, {ro1, ro10}, WorkingPrecision -> 50];
  ro10 = s[[1]];
  val = {ro2, ro10};
  kn = Length[val];
  Table[Mk,j = val[[j]], {j, 1, kn}], {ro2, valro2}];

(*Extracción de datos de la matriz Mk,j*)
matriz = Table[Mi,j, {i, 1, k}, {j, 1, kn}];
valro1 = matriz[[All, 2]];

(*Cómputo de la tensión interfacial*)
c12 = Sqrt[c11 * c22];
(*Usando como variable la densidad
del componente 2 porque es monótona definida*)
valro11 = valro1;
valro22 = valro2;
poldro = Interpolation[Transpose[Join[{valro22}, {valro11}]]][ro2];
(*Derivada  $d\rho_1/d\rho_2$  numérica*)

```



```

d1d2 = (D[poldro, ro2]) /. {ro2 → valro22};
W = a0 - (ro1 * pqe1 + ro2 * pqe2);
wsat = -P;
den2 = 2 * ((W /. {ro1 → valro11}) - wsat);
num2 = (c22 + 2 * c12 * droldro2 + c11 * droldro22) /. {droldro2 → d1d2};
g2 = Sqrt[den2 * num2];
mm = Length[valro11];
valtension2 = Table[
  NIntegrate[g2[[i]], {ro2, valro22[[i]], valro22[[i + 1]]}], {i, 1, mm - 1}];
p2 = Length[valtension2];
(*Tensión interfacial*)
tension = Sum[valtension2[[i]], {i, 1, p2}] * Sqrt[(101325/1.01325)] * 109
(*mN/m*)

(*Proyección ρ1*-ρ2*)
data = Table[{valro2[[i]] * b1, valro1[[i]] * b1}, {i, 1, k}];
plot1 = ListLinePlot[data, PlotStyle → Black];
puntov = {{ro2v * b1, rolv * b1}};
puntol = {{ro2l * b1, roll * b1}};
plotv = ListPlot[puntov, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
plotl = ListPlot[puntol, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
graficorolro2 =
  Show[plotv, plotl, plotl, PlotRange → All, AxesLabel → {"ρ2", "ρ1"}]

(*Proyecciones concentración - espacio*)
datagpt = W /. {ro1 → valro1, ro2 → ro2i};
Table[deri = d1d2[[i]], {i, 1, q}];
z1 = 0;
Table[GPTi = datagpt[[i]], {i, 1, q}];
valz = -Re[Table[zi+1 = Re[zi] +
  NIntegrate[Sqrt[(1 / (2 * (GPTi - wsat)) * (c11 * deri2 + 2 * c12 * deri + c22))],
    {ro2i, valro2[[i + 1]], valro2[[i]]}], {i, 1, q - 1}]];
qq = Length[valz];
datarol1 = Table[valro1[[i]] * b1, {i, 2, q}];
datos1 = Table[{valz[[i]] * Sqrt[a1/c11], datarol1[[i]]}, {i, 1, qq}];
punto1 = {{z1, rolv * b1}};
datarolz = Join[punto1, datos1];
dataro22 = Table[valro2[[i]] * b1, {i, 2, q}];
datos2 = Table[{valz[[i]] * Sqrt[a1/c11], dataro22[[i]]}, {i, 1, qq}];
punto2 = {{z1, ro2v * b1}};
dataro2z = Join[punto2, datos2];
(*Proyección ρ1*-z*)
puntov1z = {{0, rolv * b1}};
puntollz = {{Last[valz] * Sqrt[a1/c11], roll * b1}};
plotv1z = ListPlot[puntov1z, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
plotllz = ListPlot[puntollz, PlotStyle → Black, PlotRange → All];

```

```

plotro1z = ListLinePlot[dataro1z, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
graficoro1z =

  Show[plotv1z, plotl1z, plotro1z, AxesLabel → {"z*", "ρ1*"}, PlotRange → All]
(*Proyección ρ2*-z*)
puntov2z = {{0, ro2v * b1}};
punto12z = {{Last[valz] * Sqrt[a1 / c11], ro21 * b1}};
plotv2z = ListPlot[puntov2z, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
plotl2z = ListPlot[punto12z, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
plotro2z = ListLinePlot[dataro2z, PlotStyle → Blue, PlotRange → All];
graficoro2z =

  Show[plotv2z, plotl2z, plotro2z, AxesLabel → {"z*", "ρ2*"}, PlotRange → All]

```



B.2. Técnica de Kou et al. para $\beta_{12} = 0$

De manera complementaria a la sección B.1, en este fichero se presenta el cómputo del comportamiento interfacial para la misma mezcla binaria y a las mismas condiciones del equilibrio. Sólo que en este caso, se utiliza el procedimiento numérico de Kou et al.

Gran parte del fichero pertenece al fichero B.1, debido a que se realiza el mismo cómputo del equilibrio de fases. Las novedades del fichero B.2 es la implementación de la técnica de Kou et al., para llevar a cabo el cálculo de la tensión interfacial y la determinación de los perfiles de concentración en la interfase, $\rho_1^* - z^*$ y $\rho_2 - z^*$.

Las condiciones de entrada y salida del fichero que será presentado a continuación son equivalentes a las descritas en la tabla B.1.

El fichero de cómputo puede ser revisado en las siguientes hojas.



```

(*VLE + Propiedades interfaciales para ciclohexano(1) +
tolueno(2) a 298.15 K*)

(*Desde "Parámetros de los componentes puros" a
"potenciales químicos en el equilibrio": Idéntico a fichero B.1*)

(*Implementación de la técnica de Kou et al. (2014):
Usar variable auxiliar "u"*)

(*Expresiones y dominio de u*)
landa = c11 + c22;
uv = Sqrt[c11/landa] * ro1v + Sqrt[c22/landa] * ro2v;
ul = Sqrt[c11/landa] * ro1l + Sqrt[c22/landa] * ro2l;

(*Discretización de la variable u*)
h1 = uv;
h2 = ul;
n = 500;
h = (h2 - h1) / n;
valu = Table[h1 + j * h, {j, 0, n}];
q = Length[valu];

(*Sistema de ecuaciones a resolver con la técnica de Kou et al.*)
ec1 = Sqrt[c11/landa] * ro1 + Sqrt[c22/landa] * ro2 - u;
ec2 = Sqrt[c11] * (pq2 - pqe2) - Sqrt[c22] * (pq1 - pqe1);

(*Resolución numérica del sistema de ecuaciones*)
(*Valores iniciales*)
ro10 = ro1v;
ro20 = ro2v;
(*Método de Newton*)
k = 0;
Table[k = k + 1;
  s = {ro1, ro2} /. FindRoot[{ec1 == 0, ec2 == 0}, {ro1, ro10}, {ro2, ro20}];
  ro10 = s[[1]];
  ro20 = s[[2]];
  val = {u, ro10, ro20};
  kn = Length[val];
  Table[Mk,j = val[[j]], {j, 1, kn}];, {u, valu}];

(*Extracción de datos de la matriz Mk,j*)
matriz = Table[Mi,j, {i, 1, k}, {j, 1, kn}];
valro1 = matriz[[All, 2]];
valro2 = matriz[[All, 3]];

(*Cómputo de la tensión interfacial*)

```

```

c12 = Sqrt[c11 * c22];
W = a0 - (ro1 * ppe1 + ro2 * ppe2);
wsat = -P;
valgpt = W /. {ro1 → valro1, ro2 → valro2};
(*Tensión interfacial*)
tension =
  Sum[(0.5 * (valu[[i + 1]] - valu[[i]]) * (Sqrt[2 * landa * (valgpt[[i]] - wsat)] +
    Sqrt[2 * landa * (valgpt[[i + 1]] - wsat)])),
    {i, 1, k - 1}] * Sqrt[(101325 / 1.01325)] * 109 (*mN/m*)

(*Proyección ρ1*-ρ2*)
data = Table[{valro2[[i]] * b1, valro1[[i]] * b1}, {i, 1, k}];
plot1 = ListLinePlot[data, PlotStyle → Black];
puntov = {{ro2v * b1, ro1v * b1}};
puntol = {{ro2l * b1, ro1l * b1}};
plotv = ListPlot[puntov, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
plotl = ListPlot[puntol, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
graficorolro2 =
  Show[plotv, plotl, PlotRange → All, AxesLabel → {"ρ2", "ρ1"}]

(*Proyecciones concentración - espacio*)
z1 = 0;
tetha = 0.5;
Table[ui = valu[[i]], {i, 1, q}];
Table[gpti = valgpt[[i]], {i, 1, q}];
valz =
  Table[zi+1 = Re[zi] + (ui+1 - ui) / (tetha * Sqrt[2 / landa * (gpti - wsat)] + (1 - tetha) *
    Sqrt[2 / landa * (gpti+1 - wsat)]), {i, 1, q - 1}];
qq = Length[valz];
datarol1 = Table[valro1[[i]] * b1, {i, 2, q}];
datos1 = Table[{valz[[i]] * Sqrt[a1 / c11], datarol1[[i]]}, {i, 1, qq}];
punto1 = {{z1, ro1v * b1}};
datarolz = Join[punto1, datos1];
dataro22 = Table[valro2[[i]] * b1, {i, 2, q}];
datos2 = Table[{valz[[i]] * Sqrt[a1 / c11], dataro22[[i]]}, {i, 1, qq}];
punto2 = {{z1, ro2v * b1}};
dataro2z = Join[punto2, datos2];
(*Proyección ρ1*-z*)
puntov1z = {{0, ro1v * b1}};
puntollz = {{Last[valz] * Sqrt[a1 / c11], ro1l * b1}};
plotv1z = ListPlot[puntov1z, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
plotllz = ListPlot[puntollz, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
plotrolz = ListLinePlot[datarolz, PlotStyle → Black, PlotRange → All];
graficorolz =
  Show[plotv1z, plotllz, plotrolz, AxesLabel → {"z", "ρ1"}, PlotRange → All]

```



```
(*Proyección  $\rho_2^*$ -z*)  
puntov2z = {{0, ro2v * b1}};  
punto12z = {{Last[valz] * Sqrt[a1 / c11], ro21 * b1}};  
plotv2z = ListPlot[puntov2z, PlotStyle → Black, PlotRange → All];  
plot12z = ListPlot[punto12z, PlotStyle → Black, PlotRange → All];  
plotro2z = ListLinePlot[dataro2z, PlotStyle → Blue, PlotRange → All];  
graficoro2z =  
  Show[plotv2z, plot12z, plotro2z, AxesLabel → {"z*", " $\rho_2^*$ "}, PlotRange → All]
```



B.3. Técnica de elección de la variable monótona para $0 < \beta_{12} < 1$

La otra posibilidad de cálculo de la ecuación de Euler - Lagrange es cuando el parámetro simétrico está en el rango $]0, 1[$. En este caso la ecuación de Euler - Lagrange se reduce a una ODE de segundo orden no lineal.

El presente fichero es una extensión del fichero B.1, en que para resolver de manera numérica el sistema de ecuaciones no lineales resultante de la aproximación por diferencias finitas de la ODE, se consideran como valores iniciales del vector $\underline{\rho}_1$ los obtenidos para $\beta_{12} = 0$ (en el fichero B.1).

Además de las variables de entrada y salida presentes en la tabla B.1, se debe agregar la condición de entrada del valor del parámetro simétrico.

Para el cálculo de las propiedades interfaciales: tensión interfacial, proyección concentración - concentración, y perfiles concentración - espacio, se debe poner atención en la NOTA descrita al final del fichero B.3.

En la siguiente puede ser revisado el fichero B.3.



```

(*VLE + Propiedades interfaciales para ciclohexano(1) +
tolueno(2) a 298.15 K*)

(*Desde "Parámetros de los componentes puros" a
"Extracción de datos de la matriz  $M_{k,j}$ ": Idéntico a fichero B.1*)

(*****Cómputo del comportamiento interfacial a  $\beta_{12} \neq 0$ *****

Clear[ $\beta$ ];
 $\beta = 0.036070605541072075`$ ;
 $c12 = (1 - \beta) * \text{Sqrt}[c11 * c22]$ ;

(*Solución de la ODE*)
dpq1 = (pq1 - pqe1) /. {ro1  $\rightarrow$  ro1i, ro2  $\rightarrow$  ro2i};
dpq2 = (pq2 - pqe2) /. {ro1  $\rightarrow$  ro1i, ro2  $\rightarrow$  ro2i};
gpt = W /. {ro1  $\rightarrow$  ro1i, ro2  $\rightarrow$  ro2i};
Table[ro2i = h1 + i * h, {i, 0, n}];
(*Concentraciones homogéneas de los puros*)
ro10 = ro1v;
ro1n = ro1l;
ro20 = ro2v;
ro2n = ro2l;
(*ODE no lineal a resolver*)
ode =
Table[(((c22 + 2 * c12 * (ro1i+1 - ro1i-1) / (2 * h) + c11 * ((ro1i+1 - ro1i-1) / (2 * h))2) *
((c11 * dpq2 - c12 * dpq1) * (ro1i+1 - ro1i-1) / (2 * h) - (c22 * dpq1 - c12 * dpq2)) +
2 * (gpt - wsat) * (c11 * c22 - c122) *
(ro1i+1 - 2 * ro1i + ro1i-1) / h2) == 0, {i, 1, n - 1}];
(*Vector inicial de  $\rho_1$ : Obtenido con  $\beta_{12}=0$ *)
valrolini = Table[valrol[[i]], {i, 2, n}];
valoresini = Table[{ro1i, valrolini[[i]]}, {i, 1, n - 1}];
(*Método de Newton*)
solucion = FindRoot[ode, valoresini, WorkingPrecision  $\rightarrow$  10];
(*Vector de  $\rho_1$  para  $\beta_{12} \neq 0$ *)
datarol = Table[ro1i /. solucion, {i, 0, n}];

(*Cómputo de la tensión interfacial*)

(*Proyección  $\rho_1^* - \rho_2^*$ *)

(*Proyecciones concentración - espacio*)

(*NOTA: El algoritmo de cálculo de las
propiedades anteriores es similar al del fichero B.1,
sólo se debe cambiar "c12" por " $c12=(1-\beta)*\text{Sqrt}[c11*c22]$ ",
y "valrol" por "datarol"*)

```

B.4. Optimización de β_{12} en mezclas binarias

El presente fichero ilustra el algoritmo de cálculo para llevar a cabo la optimización del parámetro simétrico en la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) a 298.15 K. En primer lugar se presentan los cálculos de burbuja para el rango de composición molar fase líquida. Posteriormente se desarrolla el cómputo del vector de concentración ρ_1 para cada composición x_1 a $\beta_{12} = 0$. Luego, los valores obtenidos son utilizados como valores iniciales del vector ρ_1 para la resolución de la ODE no lineal a $\beta_{12} \neq 0$. Finalmente se describe el cálculo de los vectores de tensión interfacial para cada composición x_1 a cada valor de β_{12} . Estos valores se evalúan en la función objetivo y según el criterio de detención del método de Newton, se decide si continuar o finalizar con la optimización de β_{12} . En la siguiente tabla se resumen las variables de entrada y salida presentes en el fichero.

Tabla B.2: Condiciones de entrada y salida para la optimización de β_{12} .

Variab les	Símb olos
Variables de entrada	
Condiciones del equilibrio de fases	T, x_1
Parámetros de los componentes puros	T_{ci}, P_{ci}, ω_i o m_i, c_{ii}
Parámetros del modelo EOS	$\Omega_a, \Omega_b, d_1, d_2, \alpha(T)$
Parámetro de interacción de QMR	k_{12}
Resultados del fichero	
Parámetro simétrico óptimo	β_{12}
Primera derivada de la función objetivo	$FO'(\beta_{12})$
Segunda derivada de la función objetivo	$FO''(\beta_{12})$

Fuente: Elaboración propia.

En las siguientes hojas puede ser revisado el fichero de cómputo descrito anteriormente.

(*Optimización de β_{12} para la mezcla ciclohexano(1) + tolueno(2) a 298.15 K*)

(*****Cálculo del VLE para un rango de composición x_1 *****)

(*Parámetros de los componentes puros*)

Tc1 = 553.4; (*K*)
Pc1 = 40.73; (*bar*)
m1 = 0.702643228568343` ;
c11 = 3.240976636255134` * 10⁻¹⁹; (*J m⁵ mol⁻²*)
Tc2 = 591.7; (*K*)
Pc2 = 41.14; (*bar*)
m2 = 0.7733576573154617` ;
c22 = 3.59798717699404` * 10⁻¹⁹; (*J m⁵ mol⁻²*)

(*Parámetros y expresiones para PR-EOS*)

omegaa = 0.457235;
omegab = 0.077796;
d1 = 1 - Sqrt[2.0];
d2 = 1 + Sqrt[2.0];
alfa1 = (1 + m1 * (1 - Sqrt[T/Tc1]))²;
a1 = omegaa * (R * Tc1)² * alfa1 / Pc1;
b1 = omegab * R * Tc1 / Pc1;
alfa2 = (1 + m2 * (1 - Sqrt[T/Tc2]))²;
a2 = omegaa * (R * Tc2)² * alfa2 / Pc2;
b2 = omegab * R * Tc2 / Pc2;
R = 83.14; (*bar cm³ mol⁻¹ K⁻¹*)
Pref = 1; (*bar*)

(*Expresión de la presión para PR-EOS*)

$$P = R * T * ro / (1 - b * ro) - (a * ro^2) / ((1 + d1 * ro * b) * (1 + d2 * ro * b));$$

(*Densidad de energía de Helmholtz para PR-EOS*)

$$a0 = R * T * (ro1 * \text{Log}[ro1 / ro] + ro2 * \text{Log}[ro2 / ro]) - R * T * ro * \text{Log}[1 - ro * b] -$$

$$(ro * a) / (b * (d2 - d1)) * \text{Log}[(1 + d2 * ro * b) / (1 + d1 * ro * b)] -$$

$$R * T * ro * \text{Log}[Pref / (R * T * ro)];$$

(*Regla de mezclado cuadrática: QMR*)

(*Parámetros cohesivo y covolumen de los puros*)

alfa1 = (1 + m1 * (1 - Sqrt[T/Tc1]))²;
a1 = omegaa * (R * Tc1)² * alfa1 / Pc1;
b1 = omegab * R * Tc1 / Pc1;
alfa2 = (1 + m2 * (1 - Sqrt[T/Tc2]))²;
a2 = omegaa * (R * Tc2)² * alfa2 / Pc2;
b2 = omegab * R * Tc2 / Pc2;

```

(*Parámetro de interacción*)
k12 = 0.02368581329062645` ;
(*Parámetro cohesivo y covolumen de la mezcla*)
a =  $\frac{1}{ro^2} * (ro1^2 * a1 + 2 * ro1 * ro2 * \sqrt{a1 * a2} * (1 - k12) + ro2^2 * a2)$ ;
b =  $\frac{1}{ro} * (ro1 * b1 + ro2 * b2)$ ;

(*Cálculo de los potenciales químicos*)
ro = ro1 + ro2;
pq1 = D[a0, ro1];
pq2 = D[a0, ro2];

(*Sistema de ecuaciones (fo1,fo2 y fo3) del equilibrio de fases*)
vmin = (FullSimplify[b] /. {ro1 -> x10 * ro1, ro2 -> (1 - x10) * ro1});
P = P;
pq1 = pq1;
pq2 = pq2;
fo1 = (pq1 /. {ro1 -> x1 * ro1, ro2 -> (1 - x1) * ro1}) -
      (pq1 /. {ro1 -> y1 * rov, ro2 -> (1 - y1) * rov});
fo2 = (pq2 /. {ro1 -> x1 * ro1, ro2 -> (1 - x1) * ro1}) -
      (pq2 /. {ro1 -> y1 * rov, ro2 -> (1 - y1) * rov});
fo3 = (P /. {ro1 -> x1 * ro1, ro2 -> (1 - x1) * ro1}) -
      (P /. {ro1 -> y1 * rov, ro2 -> (1 - y1) * rov});

(*Condiciones de entrada del equilibrio de fases*)
T = 298.15; (*K*)
(*Vector de composición
líquida: Desde información experimental de tensión (Paper de Lam y Benson)*)
valx1 = {0.1048, 0.2148, 0.3135, 0.3674, 0.3982, 0.5050, 0.5918, 0.7455};
m = Length[valx1];

(*Resolución numérica del sistema de ecuaciones: fo1,
fo2 y fo3, para cada punto de burbuja x1*)
(*Método de Newton*)
k = 0;
Table[k = k + 1;
      (*Valores iniciales*)
      y10 = 0.1;
      x10 = x1;
      ro10 = 1 / (1.1 * vmin);
      rov0 = 1 / 200 000;
      (*Resolución iterativa del método de Newton*)

```

```

sol = {rol, rov, y1} /. FindRoot[{fo1 == 0, fo2 == 0, fo3 == 0},
  {rol, rol0}, {rov, rov0}, {y1, y10}, WorkingPrecision -> 50];
Clear[rol, rov, y1];
rol0 = sol[[1]];
rov0 = sol[[2]];
y10 = sol[[3]];
Psat = P /. {rol -> x1 * rol0, ro2 -> (1 - x1) * rol0};
valeq = {x1, Re[y10], Re[rol0], Re[rov0], Re[Psat]};
jn = Length[valeq];
Table[Mk,j = valeq[[j]], {j, 1, jn}];, {x1, valx1}];

(*Extracción de datos de la matriz Mk,j*)
matriz1 = Table[Mi,j, {i, 1, k}, {j, 1, jn}];

(*Condiciones resultantes del equilibrio de fases*)
x1 = matriz1[[All, 1]];
y1 = matriz1[[All, 2]];
rol = matriz1[[All, 3]]; (*mol/cm3*)
rov = matriz1[[All, 4]]; (*mol/cm3*)
P = matriz1[[All, 5]]; (*bar*)

(*****)

(*****Cómputo de la tensión para cada composición x1 a β12=0*****
(*Valor de β12*)
beta = 0;

(*Vectores de densidades homogéneas de los componentes*)
rol1 = x1 * rol;
ro21 = (1 - x1) * rol;
rolv = y1 * rov;
ro2v = (1 - y1) * rov;

(*Gran potencial termodinámico*)
W = a0 - (pqe1 * rol + pqe2 * ro2);
(*Vector del gran potencial termodinámico en el equilibrio*)
wsat = -P;

(*Asignando los valores homogéneos de las densidades a cada subíndice i,
que representa cada composición x1*)
Table[rolvi = rolv[[i]], {i, 1, m}];
Table[rol1i = rol1[[i]], {i, 1, m}];
Table[ro2vi = ro2v[[i]], {i, 1, m}];

```

```

Table[ro21i = ro21[[i]], {i, 1, m}];

(*Discretización de la variable  $\rho_2$  para cada composición  $x_1$ *)
Table[
  h1 = ro2vi;
  h2 = ro21i;
  n = 1000; (*número de puntos utilizados*)
  h = (h2 - h1) / n;
  valro2i = Table[h1 + j * h, {j, 0, n}], {i, 1, m}];

(*Vectores de potenciales químicos en el equilibrio*)
pq1le = pq1 /. {ro1 → ro11, ro2 → ro21};
pq2le = pq2 /. {ro1 → ro11, ro2 → ro21};
pqe1 = pq1le;
pqe2 = pq2le;

(*Solución de la ecuación no lineal a resolver  $\rho_1(\rho_2)$ *)
kk = 0;
Table[kk = kk + 1;
  (*Ecuación no lineal a resolver*)
  ec = Sqrt[c11] * (pq2 - pqe2[[i]]) - Sqrt[c22] * (pq1 - pqe1[[i]]);
  (*Algoritmo de Newton*)
  l = 0;
  (*Valor inicial de  $\rho_1$ *)
  ro10 = ro1vi;
  Table[l = l + 1;
    ss = {ro1} /. FindRoot[{ec == 0}, {ro1, ro10}, WorkingPrecision → 10];
    ro10 = ss[[1]];
    valores = {ro2, ro10};
    ln = Length[valores];
    Table[MMkk,1,j = valores[[j]], {j, 1, ln}];, {ro2, valro2i}}; {i, 1, m}];

(*Observación: el algoritmo anterior resuelve iterativamente la ecuación no
lineal para cada composición  $x_1$  en cada punto de la discretización de  $\rho_2$ *)

(*Extracción de datos de la matriz MMkk,1,j*)
matriz2 = Table[Table[MMk,L,j, {L, 1, l}, {j, 1, ln}], {K, 1, kk}];
Table[valx1i = matriz2[[i, All]], {i, 1, m}];
(*Vector de concentración del componente 1 para cada composición  $x_1$ *)
Table[valro1i = valx1i[[All, 2]], {i, 1, m}];

(*****)

```



```

(*****Optimización de  $\beta_{12}$ *****)

(*Información experimental de tensión interfacial: Paper de Lam y Benson*)
valtenexp = {27.22, 26.66, 26.09, 25.82, 25.81, 25.37, 25.13, 24.72} * 0.001; (*N/m*)
nexp = Length[valtenexp];

(*Valor de  $\beta_{12}$  inicial*)
 $\beta_0 = 0.03$ ;
d $\beta = 0.01$ ;
nbeta = 3;
c12 = (1 -  $\beta$ ) * Sqrt[c11 * c22];

(*Solución de la ODE no lineal*)
tol = 1;
While[Abs[tol] > 1 * 10-6, (*Criterio para realizar la optimización*)
   $\beta_i = \beta_0$ ;
  g = 0;
  Table[g = g + 1;
    kkk = 0;
    Table[kkk = kkk + 1;
      (*Guardando información con índice "j" para cada punto de
         $x_1$  y con índice "i" para cada punto de la discretización de  $\rho_2$ *)
      ll = 0;
      Table[ll = ll + 1;
        PQ1 = pq1 /. {ro1 -> ro1ji, ro2 -> ro2ji};
        PQ2 = pq2 /. {ro1 -> ro1ji, ro2 -> ro2ji};
        GPT = (a0 /. {ro1 -> ro1ji, ro2 -> ro2ji}) - (pqe1[[j]] * ro1ji + pqe2[[j]] * ro2ji);
        val = {PQ1 - pqe1[[j]], PQ2 - pqe2[[j]], GPT};
        lln = Length[val];
        Table[MMMkkk,ll,t = val[[t]], {t, 1, lln}];, {i, 1, n}];, {j, 1, m}];

    (*Extracción de datos de la matriz MMMkkk,ll,t*)
    matriz3 = Table[Table[MMMK,L,t, {L, 1, ll}, {t, 1, lln}], {K, 1, kkk}];
    Table[rangoj = matriz3[[j, All]], {j, 1, m}];
    (*Vectores de  $\Delta\mu_1$ *)
    Table[deltapotqui1j = rangoj[[All, 1]], {j, 1, m}];
    (*Vectores de  $\Delta\mu_2$ *)
    Table[deltapotqui2j = rangoj[[All, 2]], {j, 1, m}];
    (*Vectores de  $\Omega$ *)
    Table[granptj = rangoj[[All, 3]], {j, 1, m}];
  ];
];

```

```

(*Guardando  $\rho_2^j$ :
  para cada composición  $x_1$  (i) en cada punto de la discretización de  $\rho_2$  (j) *)
Table[hj = (ro2lj - ro2vj) / n; ro2ij = ro2vj + i * hj, {j, 1, m}, {i, 0, n}];

(*Vectores de valores iniciales para  $\rho_1$ . Valores obtenidos en  $\beta_{12}=0$ *)
valinicial = Table[{ro1i-1j, valro1j[[i]]}, {j, 1, m}, {i, 2, n}];

(*Vectores de condiciones homogéneas*)
Table[ro10j = ro1vj, {j, 1, m}];
Table[ro1nj = ro1lj, {j, 1, m}];
Table[ro20j = ro2vj, {j, 1, m}];
Table[ro2nj = ro2lj, {j, 1, m}];

(*Guardando el vector de
  condiciones iniciales de  $\rho_1$  para cada incógnita de  $\rho_1$ *)
xx = 0;
Table[xx = xx + 1;
  x = 0;
  Table[x = x + 1;
    datos = {ro1ij, valro1j[[i + 1]]};
    xn = Length[datos];
    Table[NNxx,x,e = datos[[e]], {e, 1, xn}], {i, 1, n - 1}], {j, 1, m}];

(*Extracción de datos de la matriz NNxx,x,e*)
matriz4 = Table[Table[NNK,L,j, {L, 1, x}, {j, 1, xn}], {K, 1, xx}];
Table[rango2j = matriz4[[j, All]], {j, 1, m}];
Table[inro1j = rango2j[[All, 1]], {j, 1, m}];
Table[invalidro1j = rango2j[[All, 2]], {j, 1, m}];
Table[
  valinicialesj = Table[{inro1j[[i]], invalidro1j[[i]]}, {i, 1, n - 1}], {j, 1, m}];

(*Resolución de la ODE no lineal para un rango de composición de  $x_1$ *)
(*Aplicación del método de Newton para
  la resolución del sistema de ecuaciones no lineales*)
rr = 0;
Table[rr = rr + 1;
  ode =
  Table[(((c22 + 2 * c12 * (ro1i+1j - ro1i-1j) / (2 * hj) + c11 * ((ro1i+1j - ro1i-1j) / (2 * hj))2) *
    (c11 * deltapotqui2j[[i]] - c12 * deltapotqui1j[[i]])) *

```

$$\left(\frac{\text{ro1}_{i+1}^j - \text{ro1}_{i-1}^j}{2 * h_j} - (c22 * \text{deltapotqui1}_j[[i]] - c12 * \text{deltapotqui2}_j[[i]]) \right) + 2 * (\text{granpt}_j[[i]] - \text{wsat}[[j]]) * (c11 * c22 - c12^2) * \left(\frac{\text{ro1}_{i+1}^j - 2 * \text{ro1}_i^j + \text{ro1}_{i-1}^j}{h_j^2} \right) = 0, \{i, 1, n-1\};$$

```

solucion = FindRoot[ode, valiniciales_j];
datarol = Table[ro1_i^j /. solucion, {i, 0, n}];
data = {datarol};
rrn = Length[data];
Table[MM_rr,r = data[[r]], {r, 1, rrn}];, {j, 1, m}];

(*Extracción de datos de la matriz MM_rr,r*)
matriz5 = Table[MM_Q,j, {Q, 1, rr}, {j, 1, rrn}];
(*Vector de rho_1 para cada composición x_1*)
Table[dataden1_j = Part[matriz5[[j, All]], 1], {j, 1, m}];

(*Observación: El método de Newton anterior permite determinar el nuevo vector
de rho_1 (para beta_12 != 0) para cada composición x_1 (j) en cada punto de la
discretización de rho_2 (i). El vector resultante se denota por "dataden1_j"*)

(*Cómputo de la tensión para cada composición x_1 a beta_12 != 0*)
bb = 0;
Table[bb = bb + 1;
valro11 = dataden1_j;
valro22 = valro2_j;
poldro = Interpolation[Transpose[Join[{valro22}, {valro11}]]][ro2];
d1d2 = (D[poldro, ro2]) /. {ro2 -> valro22};
granpt = a0 - (ro1 * pqe1[[j]] + ro2 * pqe2[[j]]);
den2 = 2 * ((granpt /. {ro1 -> valro11}) - wsat[[j]]);
num2 = (c22 + 2 * c12 * dro1dro2 + c11 * dro1dro2^2) /. {dro1dro2 -> d1d2};
g2 = Sqrt[den2 * num2];
mm = Length[valro11];
valtension2 =
Table[NIntegrate[g2[[i]], {ro2, valro22[[i]], valro22[[i+1]]}], {i, 1, mm-1}];
p2 = Length[valtension2];
(*La tensión a continuación está en N/m*)
tension2 = Sum[valtension2[[i]], {i, 1, p2}] * Sqrt[(101325/1.01325)] * 100^3;
dataten = {tension2};
bbn = Length[dataten];
Table[RR_bb,i = dataten[[i]], {i, 1, bbn}];,
{j, 1, m}];

```

```

(*Extracción de datos de la matriz RRbb,i*)
matriz6 = Table[RRB,j, {B, 1, bb}, {j, 1, bbn}];
(*Vector de tensión para cada composición x1 a un β12 fijo*)
datatension = matriz6[[All, 1]];
valbetatension = {datatension};
ggn = Length[valbetatension];
Table[Gg,o = valbetatension[[o]], {o, 1, ggn}];, {β, {βi - dβ, βi, βi + dβ}}];

(*Extracción de datos de la matriz Gg,o*)
matriz7 = Table[GGG,j, {GG, 1, g}, {j, 1, ggn}];
(*Vectores de tensión para el rango de x1 en cada valor de β12*)
Table[valtenteoj = Part[matriz7[[j]], 1], {j, 1, nbeta}];

(*Función objetivo a minimizar*)
Table[foj = (100/nexp) * Sum[Abs[valtenexp[[i]] - valtenteoj[[i]]] / valtenexp[[i]],
  {i, 1, nexp}], {j, 1, nbeta}];
(*Diferencias finitas para la primera y segunda derivada*)
dfo = (fo3 - fo1) / (2 * dβ);
d2fo = (fo3 - 2 * fo2 + fo1) / dβ2;
(*Nuevo valor de β12 obtenido con el método de Newton*)
β0 = βi - dfo / d2fo;
tol = dfo;
(*Imprime el vector compuesto por: valor de β12,
primera derivada, segunda derivada*)
Print[{β0, dfo, d2fo}];]

(*Observación: El método de optimización finalizará
para el primer valor de "dfo" menor o igual a 10-6. En este
caso se debe verificar que el valor de d2fo sea mayor que cero,
para que realmente el β12 obtenido minimice la función objetivo*)

```