



Universidad de Concepción
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR MONTE CARLO

MEMORIA DE TÍTULO PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Autor:
Juan Pablo Peña
Profesor Guía:
Andrés Mejía

Enero 2025

Resumen

El presente trabajo se basa en la simulación molecular mediante el método Monte Carlo para estudiar el equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor (VLLE), de las mezclas agua + CPME + alcohol (etanol y 1-butanol). A través del colectivo de Gibbs, se simuló el equilibrio trifásico a una presión de 101.3 kPa para ambas mezclas, comparando los resultados simulados con datos experimentales obtenidos en la literatura.

Se comenzó determinando el equilibrio de los compuestos puros, seguido por los sistemas binarios, y finalmente los ternarios, con el objetivo de evaluar el desempeño del campo de fuerza y las interacciones binarias. Los resultados fueron verificados mediante un análisis gráfico de las propiedades a lo largo de los ciclos de simulación, junto con el gráfico de coexistencia de las fases. Se obtuvieron resultados favorables para la mayoría de los compuestos, excepto para el CPME, el cual presentó errores importantes en la predicción de su equilibrio líquido-vapor (VLE), observados en su densidad y presión de vapor.

Los errores del campo de fuerza del CPME fueron trasladados a los equilibrios binarios y ternarios que involucraban un equilibrio del tipo VLE. Sin embargo, el campo de fuerza del CPME demostró mejor desempeño para simular su fase líquida y con ello el equilibrio líquido-líquido (LLE).

En el sistema ternario, se logró generar un equilibrio trifásico, aunque con diferencias cuantitativas con respecto a los datos experimentales. Finalmente, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad de los parámetros σ y ε para evaluar su impacto en las propiedades de equilibrio y determinar ajustes que podrían mejorar los resultados para investigaciones futuras.

Abstract

This work is based on molecular simulation using the Monte Carlo method to study the liquid-liquid-vapor equilibrium (VLLE) of the water + CPME + alcohol (ethanol and 1-butanol) mixtures. Through the Gibbs ensemble, the three-phase equilibrium was simulated at a pressure of 101.3 kPa for both mixtures, comparing the results obtained with experimental data reported in the literature.

The study began by determining the equilibrium of the pure compounds, followed by binary systems, and finally ternary systems, with the aim of evaluating the performance of the force field and binary interactions. The results were verified through a graphical analysis of the properties over the simulation cycles, along with the phase coexistence diagram. Favorable results were obtained for most compounds, except for CPME, which showed significant errors in predicting its liquid-vapor equilibrium (VLE), observed in its density and vapor pressure.

The errors in the CPME force field carried over to the binary and ternary equilibria involving VLE. However, the CPME force field proved to be better for simulating its liquid phase and, consequently, liquid-liquid equilibrium (LLE).

In the ternary system, a three-phase equilibrium was successfully generated, although with quantitative differences compared to experimental data. Finally, a sensitivity analysis of the parameters σ and ε was conducted to evaluate their impact on equilibrium properties and determine adjustments that could improve results for future research.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	1
3. Marco teórico	2
3.1. Monte Carlo	2
3.1.1. Cadena de Markov	3
3.1.2. Algoritmo de Metropolis	3
3.2. Colectivo de Gibbs	4
3.2.1. Movimientos de partículas	5
3.2.2. Cambios de volumen	6
3.2.3. Transferencia de partículas	7
3.3. Colectivo de Gibbs para n-fases	8
3.4. Campos de Fuerza	9
3.4.1. Interacciones Intramoleculares	10
3.4.2. Interacciones Intermoleculares	10
4. Metodología	12
5. Resultados	14
6. Conclusiones	27
Referencias	28
Anexos	30

1. Introducción

La termodinámica del equilibrio de fases es un área de gran importancia en la ingeniería química y en los procesos relacionados (Prausnitz et al., 1999). El lograr la eficiencia en los procesos químicos requiere un gran conocimiento del equilibrio de fases, ya sea para la destilación, absorción o procesos de separación (Ungerer et al., 2005). Un caso particular que ha ido ganando importancia con los años, es la deshidratación de alcoholes mediante la adición de un tercer componente, el cual permite la extracción del alcohol (Mejía et al., 2024).

Cuando distintas fases entran en contacto, estas tienden a intercambiar sus componentes hasta que la composición de cada fase alcanza un valor constante, o dicho de otra manera, de equilibrio (Prausnitz et al., 1999). Un caso particular es el LLLE o VLLE, este último estudiado en gran parte en la extracción de líquidos o solventes presentes en agua junto con otros compuestos (Marcilla et al., 2009).

La investigación del equilibrio de fases en un sistema multicomponente no es una tarea sencilla (Frolkova et al., 2016) puesto que el medir las propiedades de un fluido a través del tiempo es complicado (Ungerer et al., 2005); por ello se han desarrollado diferentes modelos termodinámicos para poder predecir el comportamiento y propiedades de estos. Las ecuaciones de estados son las más utilizadas y, en el caso de líquidos, el modelo NRTL es de los más usados (Frolkova et al., 2016). Estos modelos no siempre son adecuados dada la falta de información experimental que se requiere para determinar sus parámetros claves, surgiendo como alternativa la simulación molecular (Ungerer et al., 2005). Este método considera pequeños sistemas de partículas (a escala de unos pocos nanómetros), donde se determina el comportamiento microscópico del sistema a partir de las diferentes interacciones entre sus componentes. Un método de simulación molecular particular es la simulación Monte Carlo, esta utiliza un método estadístico para generar configuraciones representativas del sistema dada la probabilidad de distribución de su energía potencial (Ungerer et al., 2007). Las propiedades macroscópicas del sistema son determinadas a partir del promedio de pequeñas muestras del sistema microscópico (Ungerer et al., 2005), he ahí la conexión con la realidad.

Existen diversos ensambles o colectivos de la simulación Monte Carlo, sin embargo, el más efectivo para tratar el equilibrio de fases es el colectivo de Gibbs (Lopes y Tildesley, 1997), propuesto por Panagiotopoulos para determinar el equilibrio de dos fases a partir de una sola simulación (A. Z. Panagiotopoulos, 1987). El método propuesto contempla la representación de dos cajas o fases como representación del sistema para el equilibrio, a volumen constante y luego ampliado a presión constante para el caso de mezclas (A. Panagiotopoulos et al., 1988). Existen tres movimientos característicos para que las partículas alcancen esta condición: movimientos de partículas dentro de las cajas, cambios de volumen entre las cajas e intercambio de partículas entre las cajas (A. Panagiotopoulos et al., 1988).

Dada la efectividad del método de Gibbs, Canongia Lopes planteó la extensión del método para más de dos fases, incrementando el número de subsistemas involucrados (Lopes y Tildesley, 1997). Resultado importante para el desarrollo de este trabajo y simular el equilibrio trifásico.

2. Objetivos

- Determinar el equilibrio de fases de mezclas trifásicas VLLE mediante simulación molecular Monte Carlo.
- Corroborar el equilibrio determinado mediante información experimental.

3. Marco teórico

3.1. Monte Carlo

El método Monte Carlo (MC), de manera sencilla, realiza la evolución del sistema a partir de movimientos aleatorios generados sobre las partículas. A diferencia de la dinámica molecular, la cual se basa en la resolución de las ecuaciones de Newton (Ungerer et al., 2005), el método Monte Carlo se centra en la resolución de la función de partición en el espacio configuracional (espacio de dimensiones $3N$), ya que este sólo considera la energía potencial y no el momento de las partículas. A partir de los movimientos aleatorios se busca el equilibrio del sistema mediante la probabilidad de aceptar o rechazar dicho cambio en la configuración, sin embargo, existen más pasos involucrados en el método, los cuales se presentan a continuación:

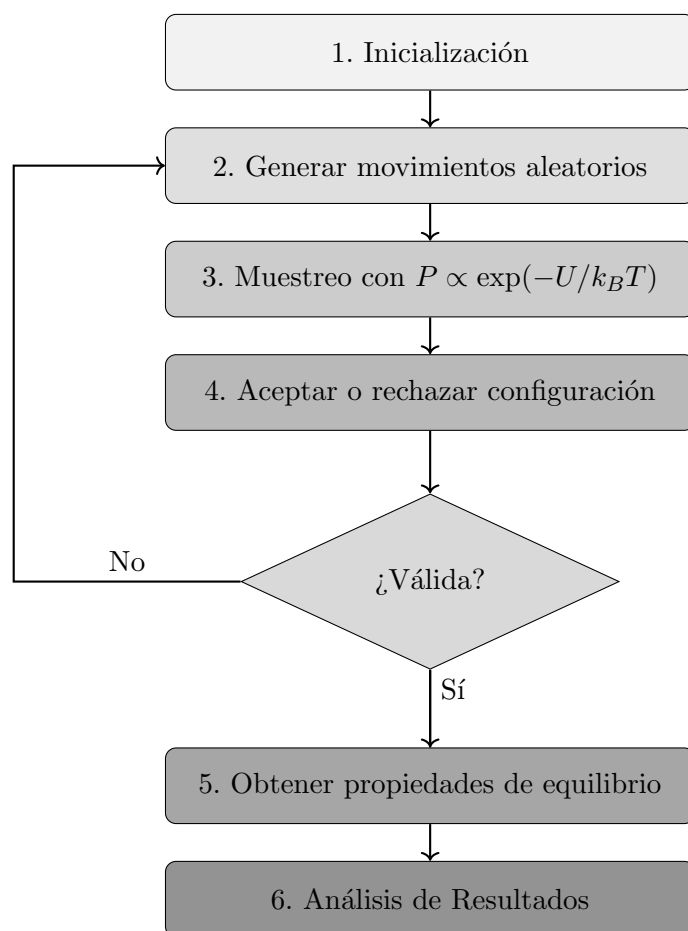


Figura 1: Esquema método Monte Carlo.

La inicialización consiste en otorgarle a la simulación los parámetros necesarios para su funcionamiento, siendo estos la configuración inicial (referente a la posición de las partículas y dimensiones de las cajas), el campo de fuerzas (el cual se detallará más adelante) y las condiciones de la simulación. Este último hace referencia al tipo de colectivo que se utilizará, cantidad de fases, ciclos de equilibración y producción, y tipos de movimientos que se realizarán. Es importante determinar la cantidad de ciclos de equilibración y producción para que la recolección de propiedades del sistema no se vean afectadas por las condiciones iniciales del mismo. Generalmente, la equilibración es mayor para moléculas más complejas, altas densidades, bajas temperaturas y moléculas con grandes interacciones polares (Ungerer et al., 2005).

Dependiendo del tipo de colectivo, se pueden determinar distintas propiedades. Por ejemplo, al fijar la temperatura, se determina la energía y viceversa, lo mismo ocurre con la relación

entre presión y volumen, o entre el número de partículas y el potencial químico (Ungerer et al., 2005). El colectivo de interés en este trabajo consiste en el de Gibbs y su aplicación a mezclas (A. Panagiotopoulos et al., 1988). Cada tipo de colectivo se compone de movimientos asociados a estos, en el caso del colectivo de Gibbs, este presenta movimientos característicos de tres colectivos, NVT , NPT y μVT , junto con el movimiento de transferencia de partículas, característico de este (Ungerer et al., 2005). Los movimientos son generados a través del uso de números aleatorios y un criterio que se debe cumplir para aceptar o rechazar dicho movimiento, establecido a partir de la probabilidad de ocurrencia, o dicho de otra forma, la densidad de probabilidad. Existen varias formas de generar números aleatorios, sin embargo, el método MC utiliza las cadenas de Markov con la ayuda del algoritmo de Metropolis el cual tiene como finalidad recorrer todo el espacio configuracional.

Finalmente, luego de generar los movimientos aleatorios, se deja al sistema evolucionar hasta que se completan los ciclos, buscando el equilibrio. Se obtienen valores de número de partículas, energía, presión, densidad y potencial químico de las π fases a lo largo de los ciclos. Luego se prosigue al análisis de los resultados, el cual es importante, puesto que, para un sistema de varias fases se debe cumplir que el potencial químico y la presión en las π cajas sea igual, sin embargo, a veces esto no es suficiente para asegurarse que la simulación es correcta. Una forma práctica de confirmar esto, y evitar que el sistema se encuentre en un estado metaestable (Fernandes y Fartaria, 2015), consiste en analizar gráficamente la fracción de todas las partículas ($x = n_i/N$) vs. la fracción del volumen total tomado de la caja i ($y = V_i/V$), para así observar los puntos de coexistencia. Ya confirmada la consistencia de los datos, se extraen los parámetros de interés, donde el software a utilizar presenta funciones para obtener la estadística de estos, lo cual se detallará en la sección de metodología.

3.1.1. Cadena de Markov

Se define la probabilidad de que el sistema se transforme desde una configuración a hacia una configuración b por π_{ab} , la condición para que la cadena de Markov converja hacia la densidad de probabilidad ρ se define a continuación, en forma matricial:

$$\pi \rho = \rho \quad (1)$$

donde las dimensiones de la matriz cuadrada π y el vector ρ es el número de todas las posibles configuraciones del sistema (Ungerer et al., 2005). El resultado importante de esta ecuación se define a partir de la reversibilidad microscópica, para un par de configuraciones a y b :

$$\rho_a \pi_{ab} = \rho_b \pi_{ba} \quad (2)$$

El cual plantea que el flujo de configuraciones de a hacia b debe ser igual al inverso, de b hacia a . Siendo en la práctica suficiente con definir π_{ab} y π_{ba} con tal que ambos flujos sean iguales (Ungerer et al., 2005).

3.1.2. Algoritmo de Metropolis

El algoritmo de Metropolis es una forma de generar una cadena de Markov a partir de la generación de una nueva configuración por un cambio o movimiento aleatorio. Se realiza en dos pasos, primero se genera la nueva configuración y luego esta es aceptada o rechazada de acuerdo al criterio de aceptación para generar la distribución de probabilidad deseada (Ungerer et al., 2005). Considerando la condición de balance detallado propuesto en la Ec. (2), existen muchas configuraciones de la matriz $\pi(a \rightarrow b)$ que la igualdad. De acuerdo con el algoritmo de dos pasos, se define la matriz de transición $\alpha(a \rightarrow b)$ como la probabilidad de generar la nueva configuración y $acc(a \rightarrow b)$ la probabilidad de aceptarla (Frenkel y Smit, 2002), se tiene así:

$$\pi(a \rightarrow b) = \alpha(a \rightarrow b) \times acc(a \rightarrow b) \quad (3)$$

además, el algoritmo sugiere que α es una matriz simétrica, por lo que reescribiendo la Ec. (2):

$$\rho_a \times \text{acc}(a \rightarrow b) = \rho_b \times \text{acc}(b \rightarrow a) \quad (4)$$

$$\frac{\text{acc}(a \rightarrow b)}{\text{acc}(b \rightarrow a)} = \frac{\rho_b}{\rho_a} \quad (5)$$

al igual que antes, existen muchas opciones para $\text{acc}(a \rightarrow b)$ que cumplen la condición, la propuesta por Metropolis se basa en que la probabilidad no puede ser superior a la unidad (Frenkel y Smit, 2002), se tiene entonces:

$$\frac{\text{acc}(a \rightarrow b)}{\text{acc}(b \rightarrow a)} = \frac{\min(1, \chi)}{\min\left(1, \frac{1}{\chi}\right)} \quad (6)$$

por lo que reemplazando en la Ec. (5), se tiene:

$$\chi = \frac{\rho_b}{\rho_a} \quad (7)$$

Finalmente, se define la probabilidad de aceptación para un cambio desde una configuración antigua a una nueva como:

$$P_{\text{acc}}(\text{old} \rightarrow \text{new}) = \min\left(1, \frac{\rho_{\text{new}}}{\rho_{\text{old}}}\right) \quad (8)$$

donde ρ es la densidad de probabilidad de la configuración en el colectivo estadístico, la cual es obtenida a partir de la función de partición. Si la configuración no cumple el criterio de aceptación, esta se rechaza y se genera un nuevo movimiento para ser evaluado.

3.2. Colectivo de Gibbs

El colectivo de Gibbs fue propuesto por Panagiotopoulos para tratar el equilibrio de fases de dos subsistemas (dos cajas), sin la consideración de una interfase, a partir de una sola simulación que combina los colectivos NVT , NPT y μVT . El método fue propuesto inicialmente para volumen constante, y luego extendido para mezclas a presión constante (A. Panagiotopoulos et al., 1988). De manera rigurosa, se tiene que en el límite termodinámico el colectivo de Gibbs a volumen constante es equivalente al colectivo canónico (Frenkel y Smit, 2002) y a presión constante al colectivo isotérmico-isobárico (Ungerer et al., 2005).

Considerando un sistema de N partículas donde están se distribuyen en dos volúmenes V_1 y V_2 tal que el volumen total $V = V_1 + V_2$ permanece constante, la función de partición para el colectivo de Gibbs a volumen constante queda definida por (Frenkel y Smit, 2002):

$$Q_G(N, V, T) \equiv \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{V \Lambda^{3N} N_1! (N - N_1)!} \int_0^V dV_1 V_1^{N_1} (V - V_1)^{N - N_1} \quad (9)$$

$$\times \int ds_1^{N_1} \exp[-\beta U(s_1^{N_1})] \int ds_2^{N - N_1} \exp[-\beta U(s_2^{N - N_1})]$$

donde s_i son posiciones adimensionales, Λ es un factor dependiente de la temperatura, llamado longitud de onda de Broglie, obtenido a partir de la integración del momento (Ungerer et al., 2005), $U(s_1^{N_1})$ es el potencial intermolecular total de interacción de las N_1 partículas correspondientes al volumen V_1 (A. Z. Panagiotopoulos, 1995), y $\beta = 1/k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzmann (1.3806610-23 J/K).

La función de partición representa la suma o integral de todos los estados posibles del sistema, la cual es definida a partir del factor de Boltzmann $\exp(-\beta U(s_i^{N_i}))$ el cual expresa que los estados de baja energía son más probables que los de alta energía. A partir de esto se define la

densidad de probabilidad del colectivo, la cual establece la probabilidad de encontrar al sistema en una configuración dada (Ungerer et al., 2005).

$$\rho(N_1, V_1, s_1^{N_1}, s_2^{N-N_1}) \propto \frac{V_1^{N_1} (V - V_1)^{N-N_1}}{N_1! (N - N_1)!} \exp \left(-\beta \left[U(s_1^{N_1}) + U(s_2^{N-N_1}) \right] \right) \quad (10)$$

En el caso del colectivo de Gibbs a presión constante, la densidad de probabilidad varía un poco, dado que el volumen ya no es constante. Por lo que al considerar esta variación, la densidad de probabilidad se define de la siguiente manera (A. Z. Panagiotopoulos, 1995):

$$\rho(N_1, V_1, s_1^{N_1}, s_2^{N_2}) \propto \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \exp \left(-\beta \left[U(s_1^{N_1}) + U(s_2^{N_2}) \right] - \beta P(V_1 + V_2) \right) \quad (11)$$

Notar que $N_2 = N - N_1$ y la relación $V - V_1 = V_2$ ya no es válida puesto que los volúmenes ahora son independientes.

A partir de tres movimientos característicos se busca el equilibrio del sistema: movimientos aleatorios de partículas, cambios de volumen y transferencias de partículas (A. Z. Panagiotopoulos, 1987), a continuación se presenta la idea del colectivo de Gibbs de manera gráfica.

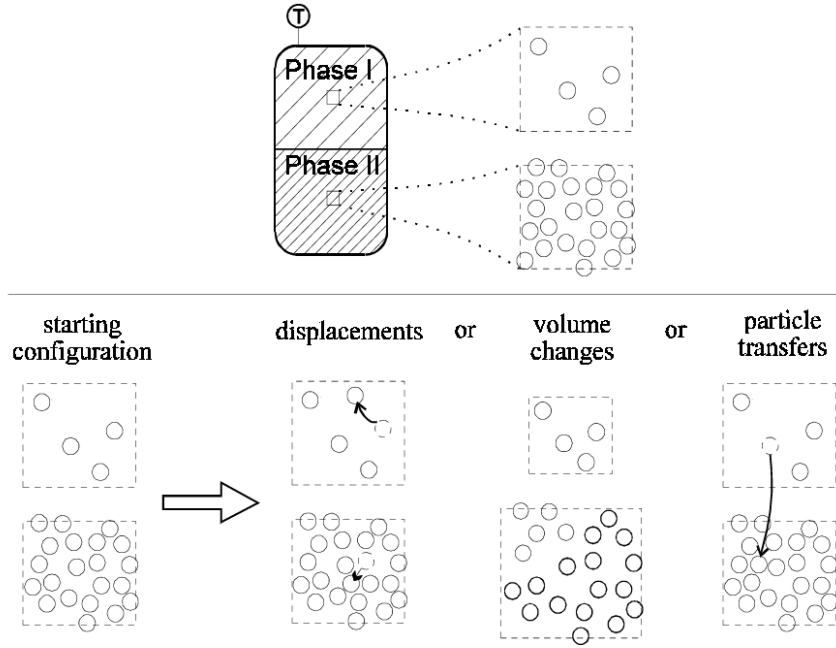


Figura 2: Esquema colectivo de Gibbs, siendo los movimientos de partículas característicos del colectivo NVT , los cambios de volumen del colectivo NPT y el intercambio de partículas similar al colectivo μVT . Las líneas punteadas indican condiciones periódicas de contorno, las cuales han sido ampliamente explicadas en la literatura (A. Z. Panagiotopoulos, 1995).

3.2.1. Movimientos de partículas

Los movimientos de partículas son los primeros en realizarse en la simulación, ya que las diferentes configuraciones resultantes de los movimientos provocan que la energía del sistema varíe. El objetivo del algoritmo es encontrar la configuración de menor energía posible, que corresponde al estado de equilibrio del sistema. Estos movimientos pueden ser: traslación, rotación, voltear, reptar y pivotar (Ungerer et al., 2005), los cuales se detallan en la Fig. (3). La probabilidad de aceptación de estos movimientos es la misma en el colectivo de Gibbs, tanto a presión constante

como a volumen constante (A. Z. Panagiotopoulos, 1995), y se obtiene a partir de la condición de balance detallado (Frenkel y Smit, 2002).

$$\frac{\rho_{new}}{\rho_{old}} = \frac{\exp(-\beta U_{new})}{\exp(-\beta U_{old})} \quad (12)$$

$$P_{acc}(move) = \min(1, \exp(-\beta \Delta U_1 - \beta \Delta U_2)) \quad (13)$$

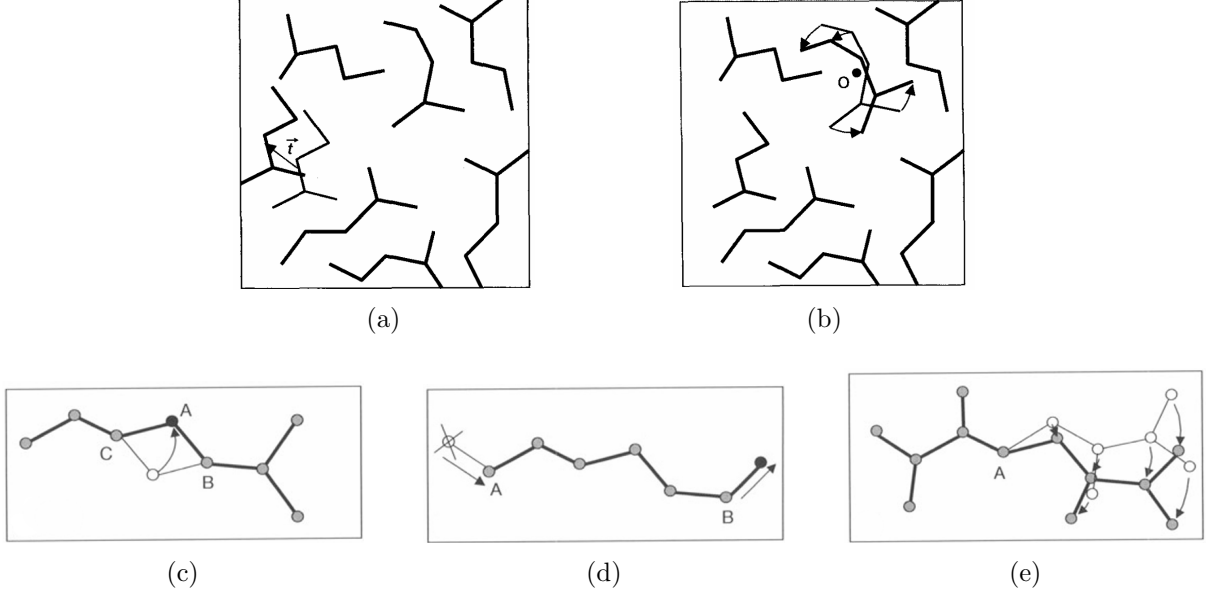


Figura 3: Movimientos de partículas: (a) Traslación, (b) Rotación, (c) Voltar, (d) Reptar, (e) Pivotar (Ungerer et al., 2005).

3.2.2. Cambios de volumen

Para cambios de volumen, estos se generan de manera inversa entre las cajas en Gibbs a volumen constante, esto quiere decir $+\Delta V$ y $-\Delta V$, movimiento esencial para alcanzar el equilibrio mecánico al considerar que las presiones de ambas cajas o fases deben ser iguales $\langle P_1 \rangle = \langle P_2 \rangle$ (Ungerer et al., 2005), la probabilidad de aceptación es:

$$\frac{\rho_{new}}{\rho_{old}} = \frac{(V_1^{new})^{N_1} (V - V_1^{new})^{N-N_1} \exp(-\beta U_{new})}{(V_1^{old})^{N_1} (V - V_1^{old})^{N-N_1} \exp(-\beta U_{old})} \quad (14)$$

$$P_{acc}(volume) = \min \left[1, \left(\frac{V_1 + \Delta V}{V_1} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2 - \Delta V}{V_2} \right)^{N_2} \exp(-\beta \Delta U_1 - \beta \Delta U_2) \right] \quad (15)$$

A presión constante la relación difiere un poco, ya que ahora los cambios de volumen se realizan de manera independiente entre las cajas, puesto que la presión se fija previamente (A. Z. Panagiotopoulos, 1995), así:

$$\frac{\rho_{new}}{\rho_{old}} = \frac{(V_1^{new})^{N_1} (V - V_1^{new})^{N-N_1} \exp(-\beta U_{new} - \beta P V_{new})}{(V_1^{old})^{N_1} (V - V_1^{old})^{N-N_1} \exp(-\beta U_{old} - \beta P V_{old})} \quad (16)$$

$$P_{acc}(volume) = \min \left[1, \left(\frac{V_1 + \Delta V_1}{V_1} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2 - \Delta V_2}{V_2} \right)^{N_2} \times \exp(-\beta \Delta U_1 - \beta \Delta U_2 - \beta P(\Delta V_1 + \Delta V_2)) \right] \quad (17)$$

donde ΔV_1 corresponde al cambio de volumen en la región 1 y ΔV_2 al cambio de volumen en la región 2. Los cambios de volumen provocan desplazamientos en las partículas del sistema, siendo el vector de desplazamiento diferente para cada una con el objetivo de mantener los centros de masa y la conformación de cada molécula sin alterar (Ungerer et al., 2005).

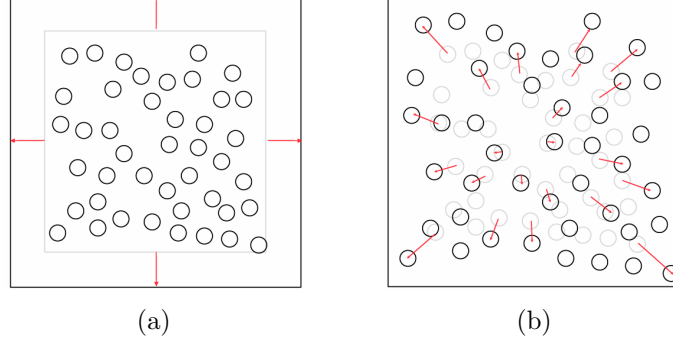


Figura 4: Cambio de volumen en una caja junto con el desplazamiento de las partículas: (a) posiciones antes del ΔV ; (b) posiciones después del ΔV .

3.2.3. Transferencia de partículas

Para la transferencia de una partícula, esta se selecciona aleatoriamente de una caja y se inserta en otra en una posición aleatoria (Ungerer et al., 2005). Este procedimiento es el mismo tanto para el conjunto de Gibbs a volumen constante como a presión constante (A. Z. Panagiotopoulos, 1995). La probabilidad de aceptación de la transferencia de una partícula de la caja 1 a la caja 2 es:

$$\frac{\rho_{new}}{\rho_{old}} = \frac{N_1!N_2!V_1^{N_1-1}V_2^{N_2+1}}{(N_1-1)!(N_2+1)!V_1^{N_1}V_2^{N_2}} \exp(-\beta U_{new} - \beta U_{old}) \quad (18)$$

la cual puede ser rápidamente generalizada para multicomponentes reemplazando los N_1 y N_2 por $N_{1,i}$ y $N_{2,i}$ respectivamente (A. Z. Panagiotopoulos, 1995), obteniendo:

$$P_{acc}(transfer) = \min \left(1, \frac{N_{1,i}}{V_1} \frac{V_2}{N_{2,i} + 1} \exp(-\beta \Delta U_1 - \beta \Delta U_2) \right) \quad (19)$$

donde $N_{1,i}$ y $N_{2,i}$ son el número de moles de la especie i en cada fase antes de la transferencia. El principio que se debe cumplir para alcanzar el equilibrio entre estas es que el potencial químico sea el mismo para la especie i , $\langle \mu_i^1 \rangle = \langle \mu_i^2 \rangle$. Por otro lado, el potencial químico en el colectivo NVT o NPT no puede ser obtenido de manera sencilla por un promedio. Uno de los métodos desarrollados es el basado en la teoría de distribución del potencial de Widom (A. Z. Panagiotopoulos, 1987). Denominado test de Widom, este determina el potencial químico a partir de inserciones y eliminaciones de partículas en una caja, sin embargo, estas no se mantienen, por lo tanto, no son efectivas (Ungerer et al., 2005). A partir del colectivo canónico el potencial químico está dado por:

$$\mu_i = -k_B T \ln \left\langle \frac{V}{(N_i + 1)\Lambda_i^3} \exp(-\beta \Delta U^+) \right\rangle \quad (20)$$

donde ΔU^+ hace referencia a la variación en la energía del sistema cuando se inserta una molécula, y el corchete a que este es un promedio de todas las inserciones (Ungerer et al., 2005). La expresión para el colectivo NPT es un poco diferente, escrita para una región I :

$$\mu_i = -k_B T \ln \left\langle \frac{V_I}{N_{I,1} + 1} \exp(-\beta \Delta U_1^+) \right\rangle \quad (21)$$

donde V_I corresponde al volumen de la caja donde se realiza el test y ΔU_I^+ es el cambio en la energía potencial durante los intentos de transferencia de partículas (A. Z. Panagiotopoulos, 1995).

En el caso de moléculas largas la probabilidad de encontrar un espacio libre para su inserción o transferencia es baja, dada su forma particular. Por lo que para incrementar la probabilidad de éxito se generan movimientos tal que se favorecen las posiciones más probables, esto quiere decir que el muestreo está sesgado (Ungerer et al., 2005). Por lo que las expresiones para la transferencia de partículas debe ser corregida, utilizando así Configurational Bias Monte Carlo (CBMC), para moléculas lineales largas o ramificadas que pueden adoptar numerosas configuraciones. La molécula crece por paso, testeando de manera aleatoria varias posiciones posibles r_k , $k = 1 \dots k_{max}$ hasta el siguiente átomo. La posición del nuevo átomo es seleccionada entre todas las posiciones probadas, con probabilidad:

$$p(r_i) = \frac{\exp(-\beta u(r_i))}{\sum_{k=1}^{k_{max}} \exp(-\beta u(r_k))} \quad (22)$$

donde $u(r_k)$ es el incremento en la energía potencial asociada a la adición de un nuevo átomo en la posición r_k . Una vez la posición r_i es seleccionada se prosigue al siguiente átomo hasta que se completa la molécula (Ungerer et al., 2005). Por lo que considerando este criterio, la probabilidad de aceptación se deberá modificar, lo cual se detalla en el Anexo I.

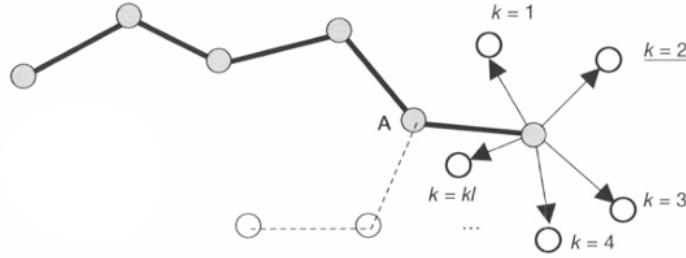


Figura 5: Ejemplo de CBMC testeado a $k_{max} = k_l$, se seleccionó la posición $k = 2$ y la línea punteada señala la posición anterior al cambio (Ungerer et al., 2005).

3.3. Colectivo de Gibbs para n-fases

La teoría propuesta anteriormente sirve para tratar el equilibrio bifásico, sin embargo, el interés de este trabajo radica en el equilibrio trifásico, por lo que se debe ampliar un poco este conocimiento. A partir de la función de partición en el colectivo NVT , se puede escribir la función de partición del colectivo de Gibbs en función de las funciones de partición de cada sistema (Lopes y Tildesley, 1997). El análisis para s subsistemas considera $V = \sum_{i=1}^s V_i$ y $N = \sum_{i=1}^s N_i$. Escribiendo la función de manera recursiva, se tiene que la función de partición de Gibbs es para s subsistemas es:

$$\bar{Q}_s = \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \dots \sum_{n_s=0}^{N-(n_1+\dots+n_{s-2})} \int_0^V dV_1 \int_0^{V-V_1} dV_2 \dots \int_0^{V-(V_1+\dots+V_{s-2})} dV_{s-1} \prod_{i=1}^s Q_{n_i V_i T} \quad (23)$$

o escrita a partir de la función de partición canónica (Lopes y Tildesley, 1997):

$$\begin{aligned} \bar{Q}_s = & \frac{1}{\Lambda^{3N} V^{s-1} N!} \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \cdots \sum_{n_s=0}^{N-(n_1+\cdots+n_{s-2})} \binom{N}{n_1} \binom{N-n_1}{n_2} \cdots \binom{N-(n_1+\cdots+n_{s-2})}{n_s-1} \\ & \times \int_0^V dV_1 \int_0^{V-V_1} dV_2 \cdots \int_0^{V-(V_1+\cdots+V_{s-2})} dV_{s-1} \\ & \times \prod_{i=1}^s V_i^{n_i} \int d\xi_i^{n_i} \exp(-\beta U_i(n_i)) \end{aligned} \quad (24)$$

La probabilidad de encontrar una configuración de las n_s partículas en los s subsistemas respectivos de volúmenes $V_1, V_2, \dots, V_s$ está dada por:

$$\rho(n_1, n_2, \dots, n_s; V_1, V_2, \dots, V_s; T) \propto \frac{V_1^{n_1} V_2^{n_2} \cdots V_s^{n_s}}{n_1! n_2! \cdots n_s!} \times \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^s U_i(n_i)\right) \quad (25)$$

Por lo que para el caso específico de tres subsistemas, la función de partición y la densidad de probabilidad quedaría determinada por:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_3 = & \frac{1}{\Lambda^{3N} V^2} \sum_{n_1=0}^N \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \frac{V_1^{n_1} V_2^{n_2} V_3^{n_3}}{n_1! n_2! n_3!} \int_0^V dV_1 \int_0^{V-V_1} dV_2 \\ & \times \int d\xi_1^{n_1} \int d\xi_2^{n_2} \int d\xi_3^{n_3} \exp(-\beta (U_1(n_1) + U_2(n_2) + U_3(n_3))) \end{aligned} \quad (26)$$

$$\rho(n_1, n_2, n_3, V_1, V_2, V_3; T) \propto \frac{V_1^{n_1} V_2^{n_2} V_3^{n_3}}{n_1! n_2! n_3!} \times \exp\left(-\beta U_1(n_1) - \beta U_2(n_2) - \beta U_3(n_3)\right) \quad (27)$$

Expresando que en el esquema Monte Carlo es necesario determinar todas las configuraciones posibles de los subsistemas involucrados. Para el caso de cambios de volumen y transferencia de partículas, estos movimientos se realizan entre dos cajas, por lo que la probabilidad de aceptación es la determinada anteriormente y no existe diferencia si se añaden más subsistemas (Lopes y Tildesley, 1997). Por lo tanto, probabilidad de aceptación para los movimientos aleatorios será:

$$P_{acc}(move) = \min(1, \exp(-\beta \Delta U_1 - \beta \Delta U_2 - \beta \Delta U_3)) \quad (28)$$

Finalmente, el criterio que debe cumplirse para el equilibrio de fases es el mismo planteado para un sistema heterogéneo de tres fases (Prausnitz et al., 1999), pero considerando los promedios estadísticos:

$$\langle T^I \rangle = \langle T^{II} \rangle = \langle T^{III} \rangle \quad (29)$$

$$\langle P^I \rangle = \langle P^{II} \rangle = \langle P^{III} \rangle \quad (30)$$

$$\langle \mu_i^I \rangle = \langle \mu_i^{II} \rangle = \langle \mu_i^{III} \rangle \quad (31)$$

donde el superíndice corresponde a la fase del sistema y el subíndice i los componentes.

3.4. Campos de Fuerza

Se tiene que la energía es de gran importancia para la mecánica estadística, siendo la base para el cálculo de las funciones de partición y con ello propiedades del sistema. Esta se descompone en la suma de la energía cinética K y potencial U (Ungerer et al., 2005).

$$E = U + K \quad (32)$$

El método Monte Carlo se centra principalmente en la energía potencial del sistema (puesto que la energía cinética es determinada analíticamente), dividiéndose de acuerdo a dos tipos de contribuciones: intermoleculares e intramoleculares (Ungerer et al., 2005):

$$U = U_{int} + U_{ext} \quad (33)$$

3.4.1. Interacciones Intramoleculares

Para el caso de las interacciones intramoleculares, estas representan la interacción de la molécula con sus propios átomos, se consideran del tipo: enlace, ángulo y torsión.

$$U_{int} = U_{str} + U_{bend} + U_{tors} \quad (34)$$

Para la energía del tipo enlace esta está asociada a la variación del largo l del enlace entre dos átomos vecinos. Considerando un resorte como aproximación y caracterizada por el potencial armónico (Ungerer et al., 2005):

$$U_{str} = \frac{1}{2} k_{str} (l - l_o)^2 \quad (35)$$

donde l_o corresponde al valor medio del largo y k_{str} la rigidez del enlace.

La energía de ángulo es la asociada al ángulo θ entre dos enlaces sucesivos, se expresa a partir del potencial armónico (Ungerer et al., 2005):

$$\frac{U_{bend}}{k_B} = \frac{1}{2} k_{bend} (\theta - \theta_o)^2 \quad (36)$$

donde θ_o corresponde al valor medio del ángulo y k_{bend} es la constante de rigidez.

La energía de torsión se genera cuando se tienen cuatro átomos sucesivos, es la relacionada con el ángulo diedro φ que se genera (Ungerer et al., 2005), expresándola a partir de una serie de Fourier:

$$\frac{U_{tors}}{k_B} = \sum_{n=0}^p a_n \cos(n\varphi) \quad (37)$$

3.4.2. Interacciones Intermoleculares

Las interacciones del tipo intermolecular se dividen en el potencial electrostático, a partir de la ley de Coulomb, la energía de polarización, e interacciones de repulsión y dispersión representadas mediante el potencial de Lennard-Jones (Ungerer et al., 2005).

$$U_{ext} = U_{pol} + U_{LJ} + U_{el} \quad (38)$$

La energía de polarización corresponde a la interacción entre un campo electrostático y el momento dipolar inducido de una partícula debido a este, se expresa a partir de:

$$U_{pol} = -\frac{1}{2} \alpha_p E^2 \quad (39)$$

donde α_p corresponde a la polarizabilidad de la molécula y E al campo electrostático, el cual se puede determinar mediante la siguiente aproximación (Ungerer et al., 2005):

$$E \approx \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_j}{r_j^2} \quad (40)$$

la sumatoria considera todas las cargas del sistema, excepto la de la molécula en cuestión, r_j es la distancia entre la molécula polarizada y la carga q_j .

Para la energía potencial Lennard-Jones (U_{LJ}) esta considera las fuerzas de repulsión y dispersión, para el caso de un sistema con diferentes tipos de átomos (Ungerer et al., 2005) se tiene:

$$U_{LJ} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (41)$$

donde σ corresponde distancia de separación donde las fuerzas atractivas y repulsivas se equilibran, ε es la profundidad del mínimo de energía de interacción y r la distancia entre los centros de fuerza de las partículas. Sin embargo, las fuerzas de dispersión y repulsión decrecen con la distancia de separación, por lo que para disminuir el tiempo computacional se introduce el término de radio de corte, el cual ignora el potencial a partir de una distancia dada, generalmente se consideran 10 Å o la mitad de la caja de simulación (Ungerer et al., 2005). A partir de esto, la energía ignorada por el radio de corte puede ser estimada a partir de una corrección de largo alcance, la cual considera al sistema como homogéneo, donde r_c corresponde al radio de corte y ρ es la densidad promedio de los centros de fuerza en la caja de simulación:

$$U_{LJ} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j \\ r_{ij} < r_c}} 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{8}{3}\pi\rho\varepsilon\sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (42)$$

Esta aproximación se puede omitir aumentando la distancia del $r_c = 5\sigma$ tal que la energía es prácticamente cero, siendo σ el mayor de entre los compuestos. Los parámetros σ_{ij} y ε_{ij} dependen del par de átomos considerados y se pueden obtener a partir de los componentes puros σ_i y ε_i utilizando las reglas de mezclado (Ungerer et al., 2005), considerando la de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (43)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (44)$$

La energía potencial electrostática se origina a partir de la interacción entre las cargas estáticas de las moléculas (Ungerer et al., 2005), se obtiene a partir de la ley de Coulomb:

$$U_{el} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (45)$$

donde la suma incluye todos los posibles pares i, j de cargas parciales q_i, q_j , con r_{ij} la distancia de separación y $\varepsilon_o = 8.8541910^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$. Este tipo de interacción decrece lentamente con respecto a la distancia, por lo que no siempre puede ser truncada mediante el r_c , en especial en moléculas con fuertes interacciones como el agua (Ungerer et al., 2005). Un método más adecuado de integración para tratar este tipo de potencial puede ser el campo reactivo o a partir de las sumas de Ewald. Este último separa el potencial electrostático en tres partes: el espacio real, el espacio recíproco y la autointeracción, mostrados respectivamente:

$$U_{el} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j \\ r_{ij} < r_c}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) - \frac{1}{2V} \sum_{\substack{k_{ew} \neq 0 \\ r_{ij} > r_c}} \frac{4\pi}{k_{ew}^2} |\rho(k_{ew})|^2 e^{-k_{ew}^2/4\alpha} - \sum_i \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} q_i^2 \quad (46)$$

donde $\rho(k_{ew})$ corresponde a la densidad de carga de la pantalla, α es la anchura de la pantalla y k_{ew} es el vector de cada onda en el espacio de Fourier.

4. Metodología

Los pasos necesarios para realizar el método Monte Carlo, según el esquema propuesto en la Fig. (1), son: el pre-procesamiento de datos (paso 1), la generación de los resultados (pasos 2, 3 y 4), y el post pro-procesamiento de estos (pasos 5 y 6).

En el pre-procesamiento se comienza creando las cajas de simulación, requiriendo información del tipo experimental o teórica, de presión, temperatura, densidades de los puros y en caso de mezclas, la composición de equilibrio. Por otro lado el campo de fuerza se modelará mediante TraPPE, el cual considera las siguientes energías:

$$U = U_{str} + U_{bend} + U_{tors} + U_{LJ} + U_{el} \quad (47)$$

Los parámetros del campo de fuerza son detallados en el Anexo II. Considerando el sistema de Agua (1) + CPME (2) + 1-butanol (3), se presenta a continuación un ejemplo de cálculo para generar una caja de simulación.

Se tiene que las condiciones de equilibrio son $T = 355$ K, $P = 101.325$ KPa, y composiciones de la fase líquida $x_1 = 0.489$ y $x_2 = 0.061$. Para estas condiciones se tiene una densidad aproximada del agua líquida de 970 kg/m^3 . Sean 1000 moléculas o partículas en esta fase, las que corresponden al agua serán 489, por lo que el volumen que ocuparán se puede calcular de la siguiente forma:

$$V_1 = \frac{489(\text{moléculas}) 18 \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) 10^{30} \left(\frac{\text{\AA}^3}{\text{m}^3} \right)}{970 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) N_0 \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right) 1000 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kmol}} \right)} \quad (48)$$

$$V_1 = 15070 \text{\AA}^3 \quad (49)$$

Donde N_0 es el número de Avogadro. Al repetir el cálculo para los demás compuestos y, considerando una mezcla ideal, se obtiene que el volumen total de la caja es:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (50)$$

por lo tanto, las dimensiones de la caja en Ángstrom serán:

$$L_x = L_y = L_z = \sqrt[3]{V} \quad (51)$$

El mismo procedimiento es aplicado en todas las cajas para obtener sus diferentes dimensiones. También se debe señalar la probabilidad de ocurrencia de los movimientos, en este caso, se llevan a cabo en dos pasos, donde cada uno presenta una cantidad de ciclos determinados. En el primer paso se permiten solamente cambios de volumen y movimientos de partículas y, en el segundo, se añade la posibilidad de transferencia. Con esto se busca que el sistema alcance cierto equilibrio mecánico y energético antes de realizar transferencias de las partículas.

Tabla 1: Ejemplo probabilidades.

Probabilidad	Traslación	Rotación	Volumen	Transferencia	N° de ciclos
Paso 1	0.5	0.495	0.005	0	5000
Paso 2	0.2	0.2	0.005	0.595	25000

Los resultados se obtienen mediante subrutinas de cálculo, descritas en su mayoría por autores (Frenkel y Smit, 2002), que simulan los movimientos aleatorios de partículas, cambios en el volumen y transferencias. Estos movimientos son aceptados o rechazados de acuerdo al criterio de aceptar el cambio (Ec. 8). Tras realizar movimientos en las N partículas del sistema, se

completa un ciclo. Tras finalizar los ciclos definidos en el pre-procesamiento, se finaliza el cálculo y se analizan los resultados.

El post-procesamiento de los datos se basa en el enfoque de bloques, con el cual se generan los promedios estadísticos e incertidumbres para los ciclos de producción designados. Se dividen los datos en n bloques, en los cuales se determina su promedio a partir de la siguiente ecuación:

$$\bar{m} = \frac{1}{b} \sum_{i=1}^b m_i \quad (52)$$

donde m_i son los datos obtenidos de la simulación y b la cantidad de datos en el bloque designado. Luego de obtener los promedios de cada bloque, se realizan los promedios entre los bloques, así:

$$\langle m \rangle = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \bar{m}_k \quad (53)$$

donde n es la cantidad de bloques y $\bar{m}_k$ el promedio de cada bloque. A continuación se presenta un esquema visual del método:

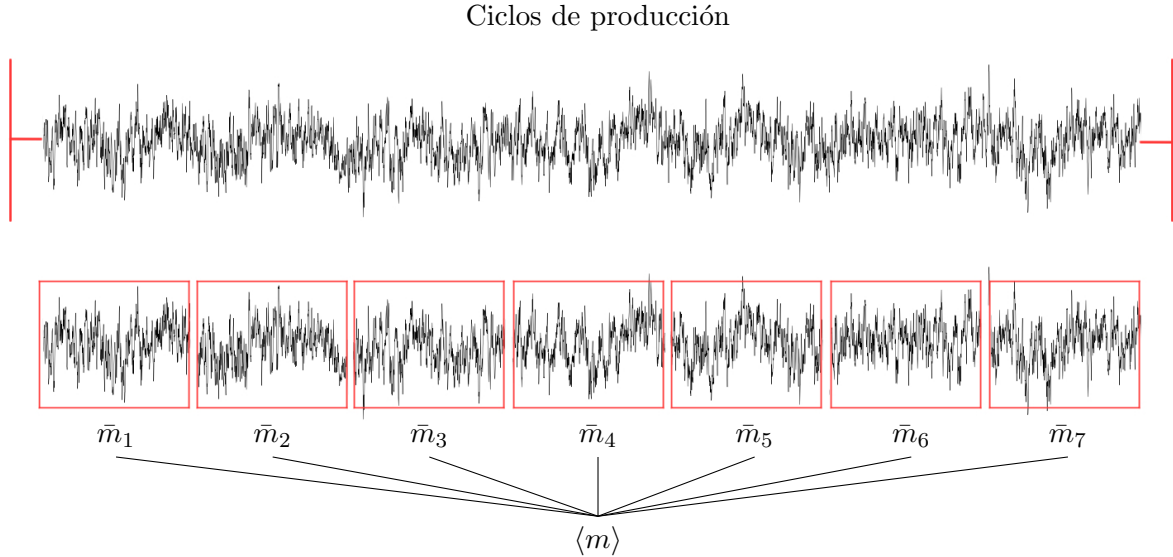


Figura 6: Estadística de bloques para los ciclos de producción.

Las incertidumbres son determinadas a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{\bar{m}} = \left[\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \bar{m}_k^2 - \langle m \rangle^2 \right]^{1/2} \quad (54)$$

$$\sigma_{\langle m \rangle} = \frac{\sigma_{\bar{m}}}{\sqrt{n-1}} \quad (55)$$

5. Resultados

Las incertidumbres no se presentaron de manera gráfica debido a la magnitud de estas, por lo que fueron reportadas en tablas en el Anexo IV.

Para los sistemas de un solo componente, se verificó el campo de fuerza mediante la simulación del equilibrio líquido-vapor. Posteriormente, se analizó la evolución de la densidad a lo largo de los ciclos para evaluar la estabilidad del sistema, junto con el gráfico de coexistencia para verificar la separación de las fases y confirmar que estas se encontraban en equilibrio. Verificado esto, se obtuvieron las propiedades de equilibrio y compararon con datos obtenidos en la literatura.

Se observa que la densidad del agua para el equilibrio líquido-vapor, se estabiliza aproximadamente en el ciclo 2.5×10^6 , presentando valores similares a la densidad experimental a esta temperatura para la fase líquida y vapor, tal como se observa en la Fig.(7).

El gráfico de coexistencia del agua, representado en la Fig.(8), presenta dos zonas donde se agrupan los puntos, representando la separación y coexistencia de las fases.

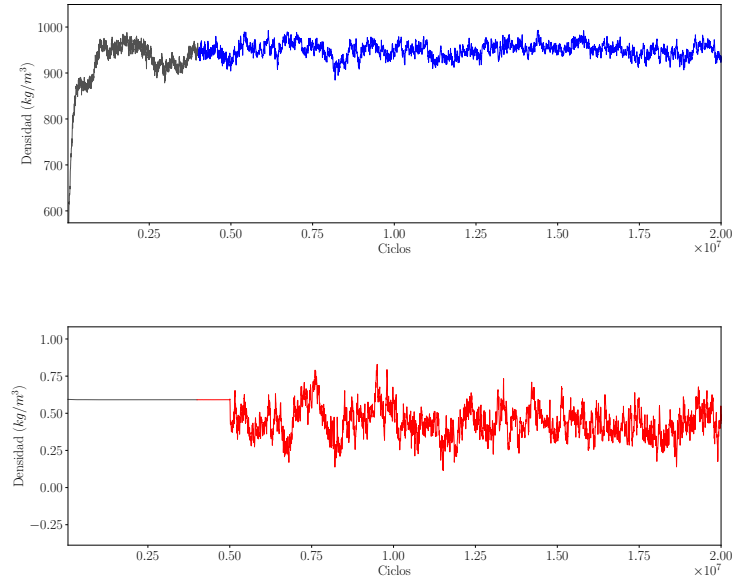


Figura 7: Densidad vs. ciclos para el agua a 354 K. Ciclos de producción de las fases: (—) líquido; (—) vapor.

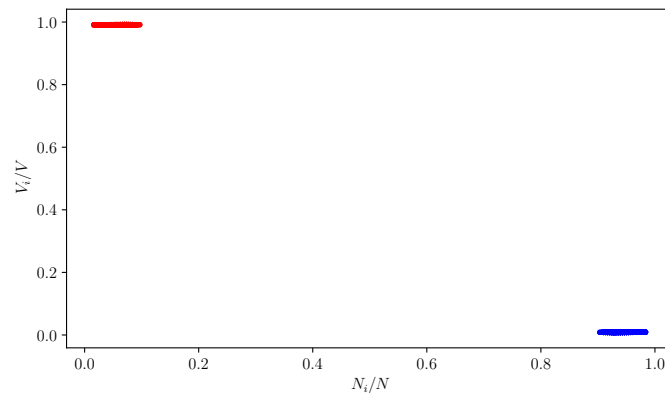
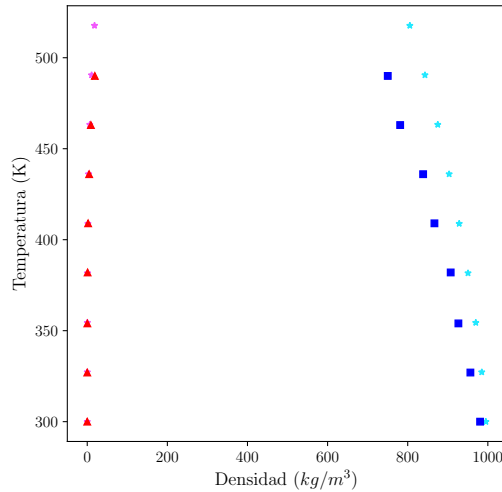


Figura 8: Coexistencia de las para el equilibrio VLE del agua a 354 K. (—) líquido ; (—) vapor.

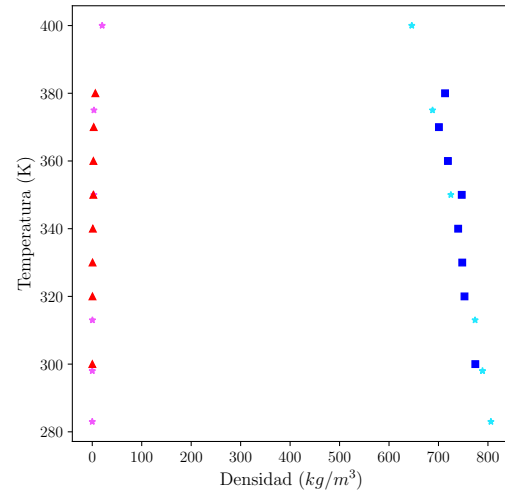
El campo de fuerza del agua, Fig.(9a), presenta una subestimación de la densidad del líquido con respecto a los datos de la literatura, sin embargo, presentan la misma tendencia. Simula correctamente la fase vapor.

El campo de fuerza del 1-butanol, Fig.(9c), y etanol, Fig.(9b), se ajustan a los datos obtenidos de la literatura, tanto para la fase vapor como para la fase líquida, sin presentar mayores desviaciones para ambas fases.

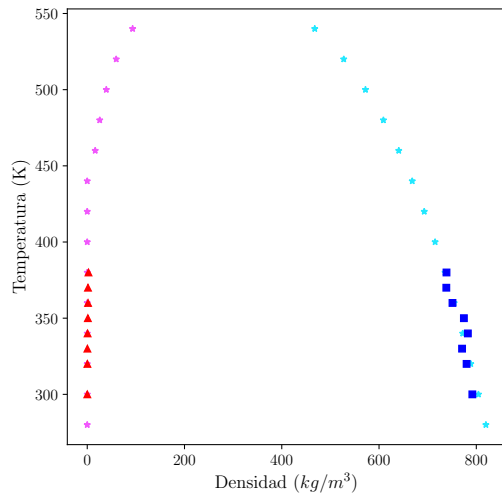
El campo de fuerza del CPME, Fig.(9d), se aleja de la curva de líquido obtenida de la literatura. Se presentan comportamientos extraños para la fase líquida y vapor al variar la temperatura.



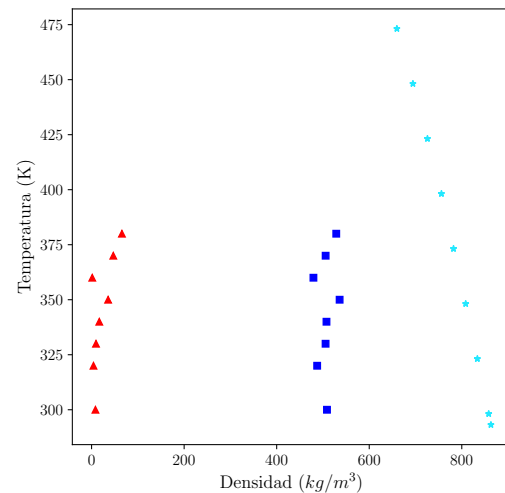
(a) NIST, 2023.



(b) Patel y Brooks, 2005.



(c)



(d) Baird et al., 2019.

Figura 9: Densidad vs. temperatura de equilibrio. (a) agua; (b) etanol; (c) 1-butanol; (d) CPME. Puntos simulados: ■: líquido; ▲: vapor. Puntos experimentales ★: líquido; ★: vapor. Referencias de los datos experimentales en cada subfigura.

Para el caso del CPME, se buscó comprobar la capacidad del campo de fuerza de poder reproducir una sola fase a la vez, junto con la presión de su vapor, representado en la Fig.(10).

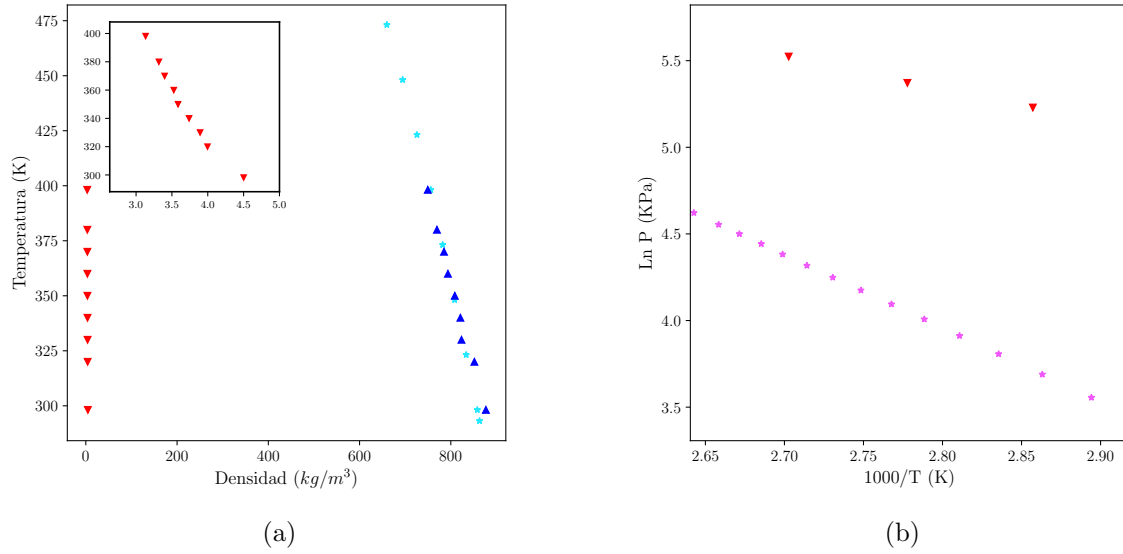


Figura 10: Propiedades del CPME: (a) Densidad vs. temperatura en 1 caja a 101.3 kPa para las fases: ▼ vapor; ▲ líquido; ★: líquido experimental. (b) Diagrama Clausius-Clapeyron: ★: vapor experimental (Mejía y Cartes, 2019).

Se observa que el campo de fuerza del CPME, en condiciones isobáricas, se ajusta a los datos obtenidos de la literatura para la fase líquida. El vapor presenta un comportamiento típico de uno al subir la temperatura y mantener la presión, Fig.(10a). Sin embargo, el campo de fuerza no es capaz de reproducir la presión del vapor, tal como se observa en la Fig.(10b).

Para el sistema binario, agua + CPME, este presenta un equilibrio líquido-líquido para las temperaturas estudiadas entre 286 y 343 K (Männistö et al., 2017). Se realizó el mismo análisis que en los compuestos puros, para así obtener sus propiedades de equilibrio. El sistema binario, a la temperatura de 322.1 K, se estabiliza alrededor del ciclo 5×10^6 , obteniendo densidades similares a las densidades experimentales de los puros a esa temperatura, Fig.(11).

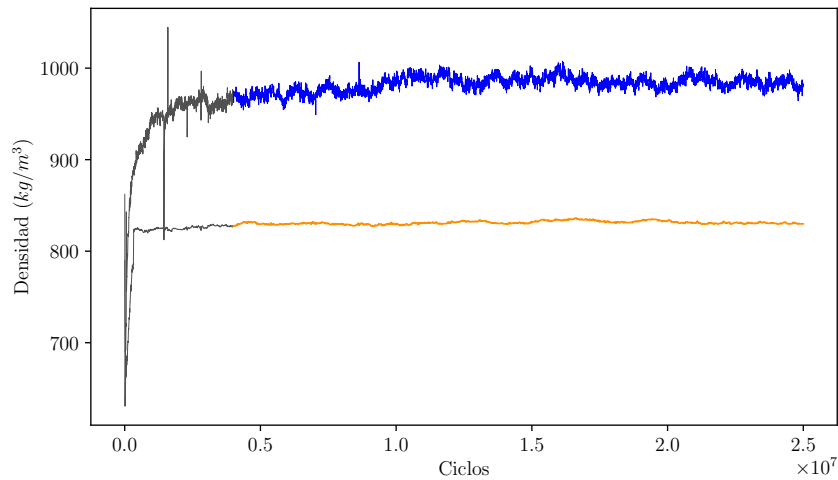


Figura 11: Densidad vs. ciclos de la mezcla binaria agua + CPME a 322.1 K y 101.3 kPa. Ciclos de producción: (—) líquido 1; (—) líquido 2.

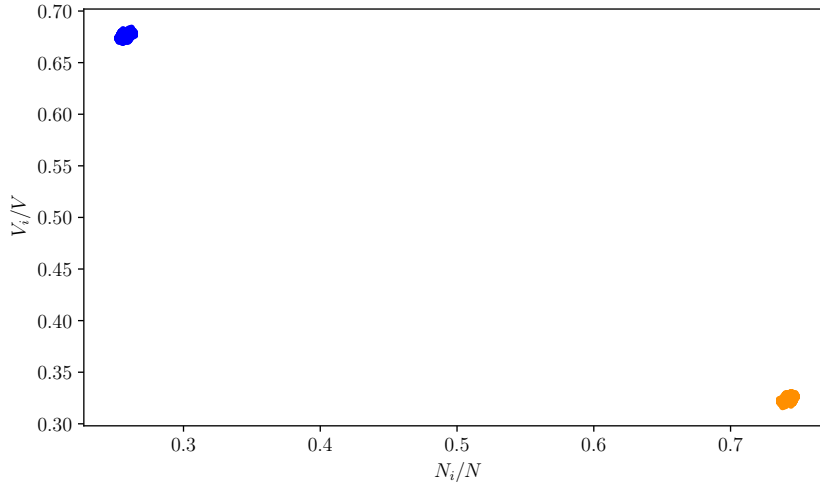


Figura 12: Coexistencia de las fases para la mezcla binaria, Agua + CPME, a 322.1 K y 101.3 kPa. (—) líquido 1; (—) líquido 2.

El gráfico de coexistencia para la mezcla binaria, agua + CPME, presenta dos zonas de puntos bien agrupados, representando la coexistencia y estabilidad de las fases para los ciclos de producción designados, Fig.(12).

La densidad de la fase acuosa presentada en la Fig.(13a), es similar a la densidad del agua pura al incrementar la temperatura. La fase orgánica presenta una densidad similar a la del CPME puro, sin embargo, a medida que aumenta la concentración de agua en la fase orgánica, su densidad disminuye en gran medida. El gráfico de equilibrio presenta una composición del CPME en la fase acuosa cercana a cero en todo el rango de temperatura. A medida que aumenta la temperatura, se observa una mayor cantidad de agua en la fase orgánica, en comparación a la exhibida experimentalmente, Fig.(13b).

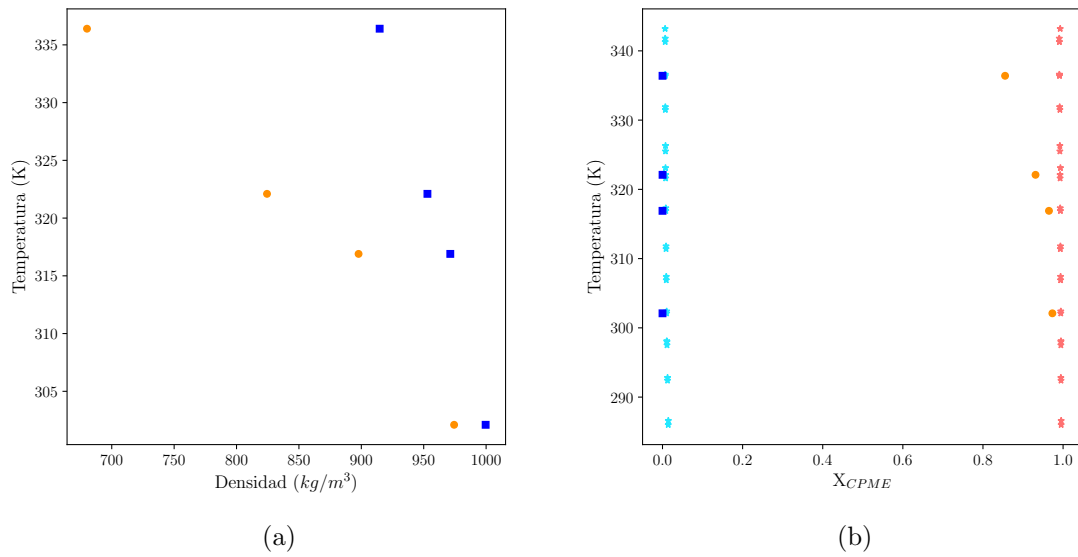


Figura 13: (a) Densidad de la mezcla binaria agua + CPME; (b) Curva de equilibrio de la mezcla binaria Agua + CPME. Puntos simulados: ■: líquido 1; ●: líquido 2. Datos experimentales: ★: X_{CPME}^{exp} en el líquido 1; ★: X_{CPME}^{exp} en el líquido 2 (Männistö et al., 2017).

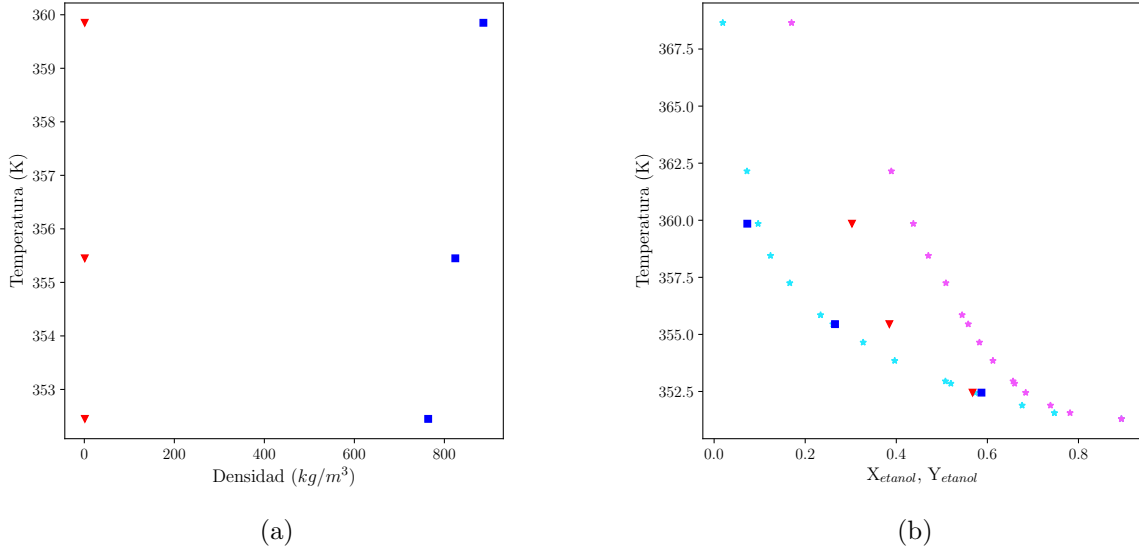


Figura 14: (a) Densidad de la mezcla binaria agua + etanol; (b) Curva de equilibrio de la mezcla binaria agua + etanol. Puntos simulados: ■: líquido; ▼: vapor. Datos experimentales: ★: X_{etanol}^{exp} en el líquido; ★: Y_{etanol}^{exp} en el vapor (Hadrlich, 2009).

El equilibrio etanol + agua presenta el comportamiento característico de este sistema, tal como se observa en la Fig.(14b), presentando errores con respecto al vapor. Las densidades de este sistema se comportan como se esperaría de una mezcla, al aumentar la composición de un compuesto, la densidad tiende a ir a la del puro aumentado, Fig.(14a).

El equilibrio 1-butanol + agua, se ajusta a los datos experimentales, no presentando mayores errores para ambas fases, mostrado en la Fig.(15b). Se observan dos densidades del líquido para la misma temperatura, esto debido a la forma del equilibrio, Fig.(15a).

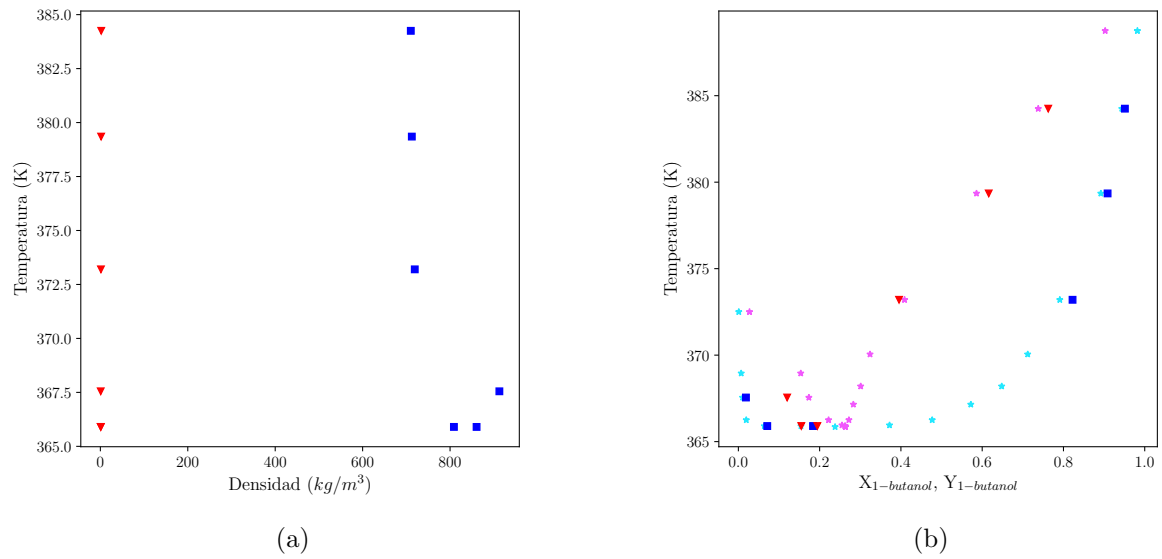


Figura 15: (a) Densidad de la mezcla binaria agua + 1-butanol; (b) Curva de equilibrio de la mezcla binaria agua + 1-butanol. Puntos simulados: ■: líquido; ▼: vapor. Datos experimentales: ★: $X_{1-butanol}^{exp}$ en el líquido; ★: $Y_{1-butanol}^{exp}$ en el vapor (Ellis y Garbett, 1960).

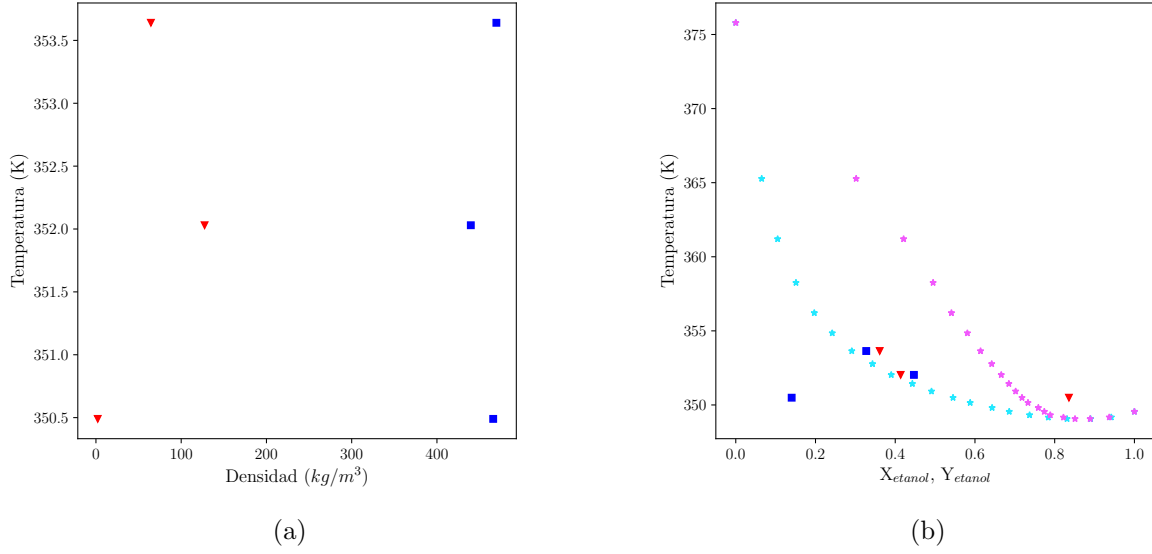


Figura 16: (a) Densidad de la mezcla binaria etanol + CPME; (b) Curva de equilibrio de la mezcla binaria etanol + CPME a 94 kPa. Puntos simulados: ■: líquido; ▼: vapor. Datos experimentales: ★: X_{etanol}^{exp} en el líquido; ★: Y_{etanol}^{exp} en el vapor (Mejía y Cartes, 2019).

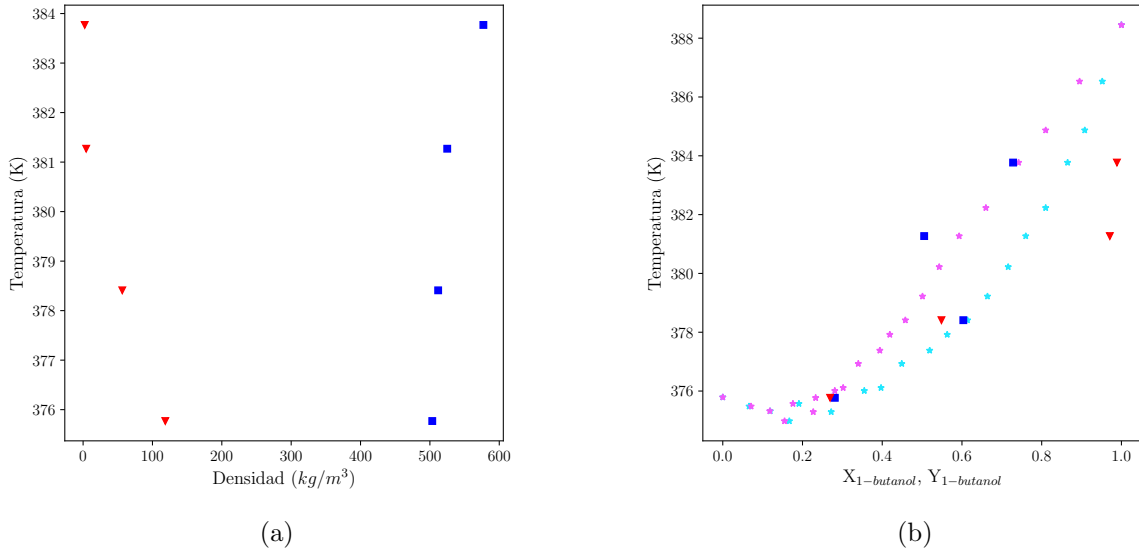


Figura 17: (a) Densidad de la mezcla binaria 1-butanol + CPME; (b) Curva de equilibrio de la mezcla binaria 1-butanol + CPME a 94 kPa. Puntos simulados: ■: líquido; ▼: vapor. Datos experimentales: ★: $X_{1-butanol}^{exp}$ en el líquido; ★: $Y_{1-butanol}^{exp}$ en el vapor (Mejía, Cartes y Velásquez, 2020).

Los sistemas binarios etanol + CPME y 1-butanol + CPME, presentados en la Fig.(16) y Fig.(17) respectivamente, presentan errores en su fase líquida y vapor con respecto al equilibrio determinado, y densidades esperadas. Se observan, además, errores para el vapor, ya observados en el CPME puro.

El sistema ternario, al igual que con los sistemas puros y binarios, se analizó la densidad de las fases junto con el gráfico de coexistencia. Para el Agua + CPME + alcohol (etanol, 1-butanol), se tiene un equilibrio trifásico del tipo líquido-líquido-vapor, entre los rangos de temperatura de 320 y 356 K aproximadamente, según los datos obtenidos en la literatura (Mejía, Cartes y Chaparro, 2020).

El sistema evoluciona a través de los ciclos, obteniéndose tres densidades diferentes, características de cada fase, tal como se muestra en la Fig.(18). Este sistema se estabiliza aproximadamente en el ciclo 1×10^7 . El tamaño de las cajas de simulación, varía a lo largo de esta, donde en la caja uno las partículas mantuvieron su distribución característica de un líquido, y la caja disminuyó levemente su tamaño, Fig.(19). Para la caja dos, al igual que la caja uno, mantuvo su distribución, disminuyendo levemente su tamaño, Fig.(20). Para la caja tres, esta duplicó su tamaño, y cambió la distribución de las partículas, Fig.(21).

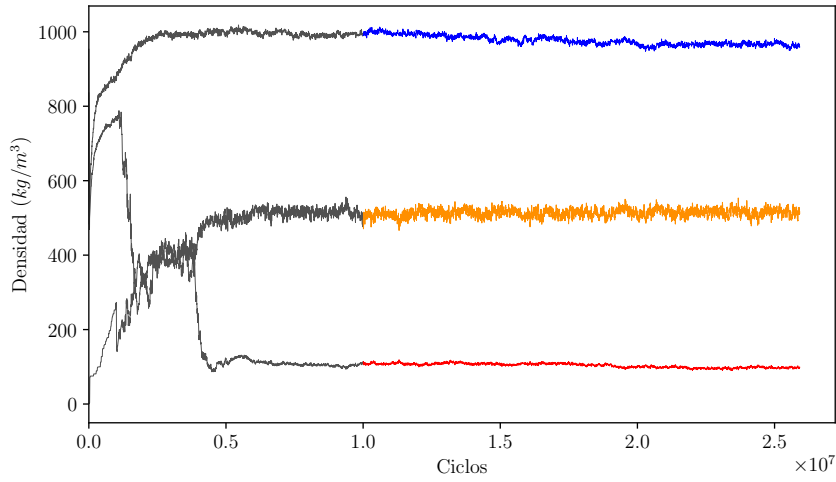


Figura 18: Densidad vs. ciclos de la mezcla Agua + CPME + 1-butanol a 337.58 K y 101.3 kPa. Ciclos de producción de las fases: (—) líquido 1; (—) líquido 2; (—) vapor.

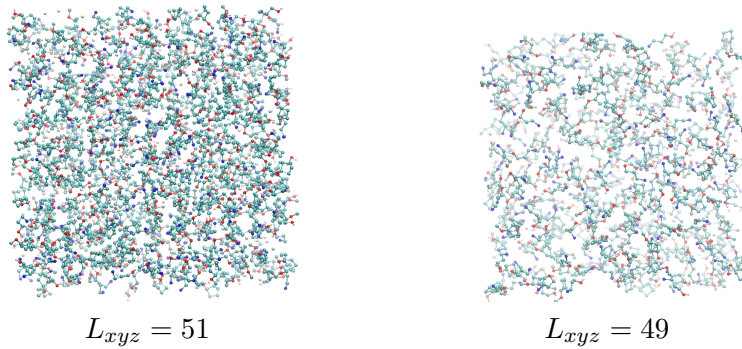


Figura 19: Distribución de partículas en la caja uno para la mezcla de Agua + CPME + 1-Butanol a 337.58 K y 101.325 kPa. Para los ciclos 1×10^6 y 2.5×10^7 respectivamente.

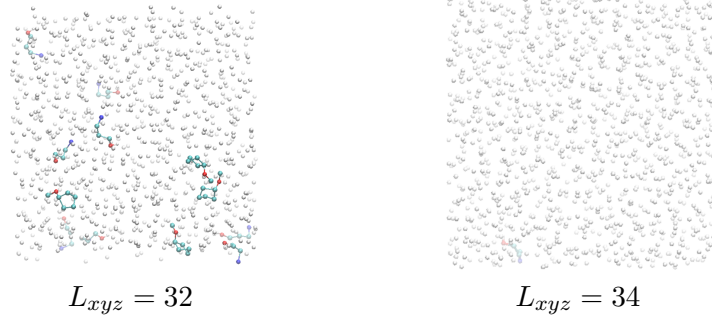


Figura 20: Distribución de partículas en la caja dos para la mezcla de Agua + CPME + 1-Butanol a 337.58 K y 101.3 kPa. Para los ciclos 1×10^6 y 2.5×10^7 respectivamente.

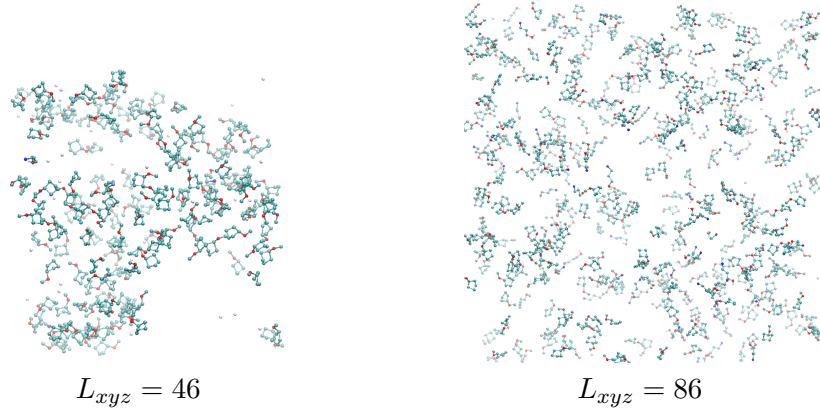


Figura 21: Distribución de partículas en la caja tres para la mezcla de Agua + CPME + 1-Butanol a 337.58 K y 101.3 kPa. Para los ciclos 1×10^6 y 2.5×10^7 respectivamente.

El gráfico de coexistencia de Agua + CPME + 1-butanol, presenta tres zonas de puntos bien agrupados, representando la coexistencia y estabilidad de las tres fases, Fig.(22).

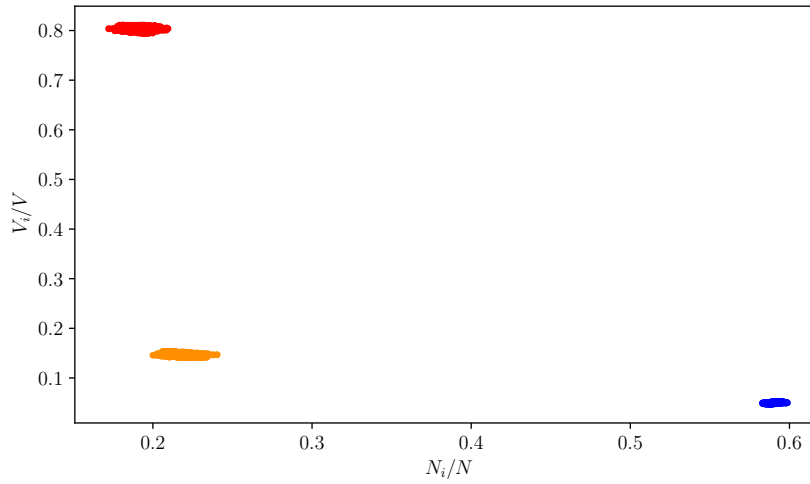


Figura 22: Coexistencia de las fases de la mezcla trifásica Agua + CPME + 1-butanol a 337.58 K y 101.3 kPa. (—) líquido 1 ; (—) líquido 2; (—) vapor.

Al corroborar la estabilidad y validez para todos los datos de equilibrio, tal como se mostró anteriormente, se obtuvieron los diagramas trifásicos, Fig.(23) y Fig.(24). Los datos obtenidos por la simulación se encuentran detallados en el Anexo III en la Tabla 19 y Tabla 20.

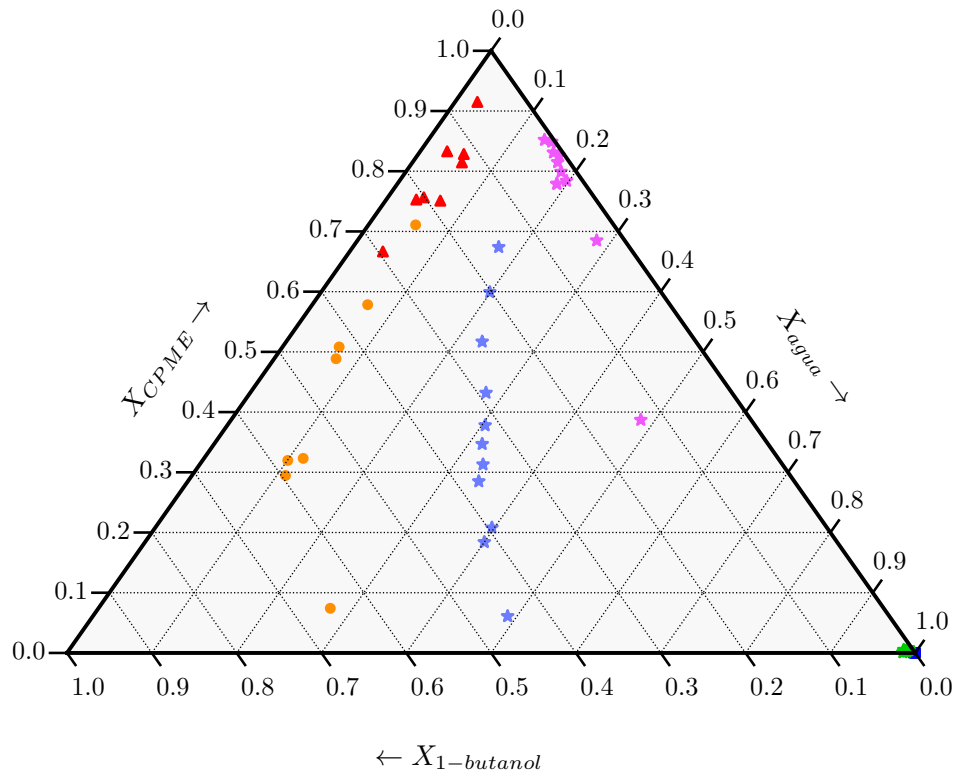


Figura 23: VLLE no isotérmico a 101.3 kPa para la mezcla ternaria de Agua + CPME + 1-butanol. Puntos simulados: ■: líquido 1; ●: líquido 2; ▲: vapor. Puntos experimentales: ★: líquido 1; ★: líquido 2; ★: vapor (Mejía, Cartes y Chaparro, 2020).

Para el equilibrio agua + CPME + 1-butanol, Fig.(23), se observa que los datos simulados logran generar el equilibrio trifásico, sin embargo, estos difieren de manera cuantitativa de los datos experimentales. Los datos experimentales y simulados presentan una tendencia similar con respecto al líquido 2 y líquido 1. La simulación no logra predecir correctamente la composición de agua en el líquido 2 y vapor, presentando una subestimación con respecto a la composición de equilibrio de esta, lo cual se traduce, a su vez, en un aumento de las composiciones del CPME y 1-butanol en ambas fases.

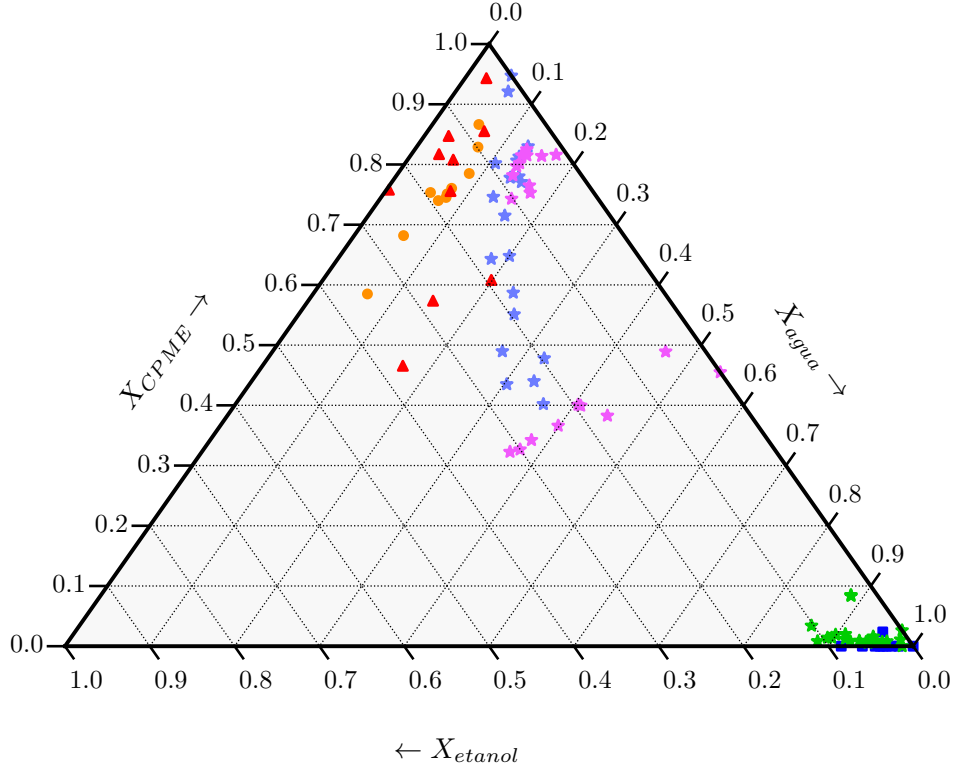


Figura 24: VLLE no isotérmico a 101.3 kPa para la mezcla ternaria de Agua + CPME + etanol. Puntos simulados: ■: líquido 1; ●: líquido 2; ▲: vapor. Puntos experimentales: ★: líquido 1; ★: líquido 2; ★: vapor (Mejía et al., 2024), (Mejía, Cartes y Chaparro, 2020).

Para el equilibrio agua + CPME + etanol, Fig.(24), se observa que la simulación logra generar el equilibrio trifásico, sin embargo, este difiere de manera cuantitativa del obtenido experimentalmente. Se tiene una subestimación de la composición de equilibrio del agua en el líquido 2 y vapor, provocando un aumento de la composición de CPME y etanol en ambas fases. La fase líquido 1, presenta una insolubilidad mayor de CPME y etanol que la obtenida experimentalmente.

Las densidades del trifásico, representadas en la Fig.(25), para ambas mezclas, presentan un comportamiento similar para el líquido 1, líquido 2 y vapor. La densidad del líquido 1 es la esperada para una mezcla compuesta principalmente de agua. El líquido 2 y vapor, presentan comportamientos y valores de densidades similares a los del CPME puro, para el VLE.

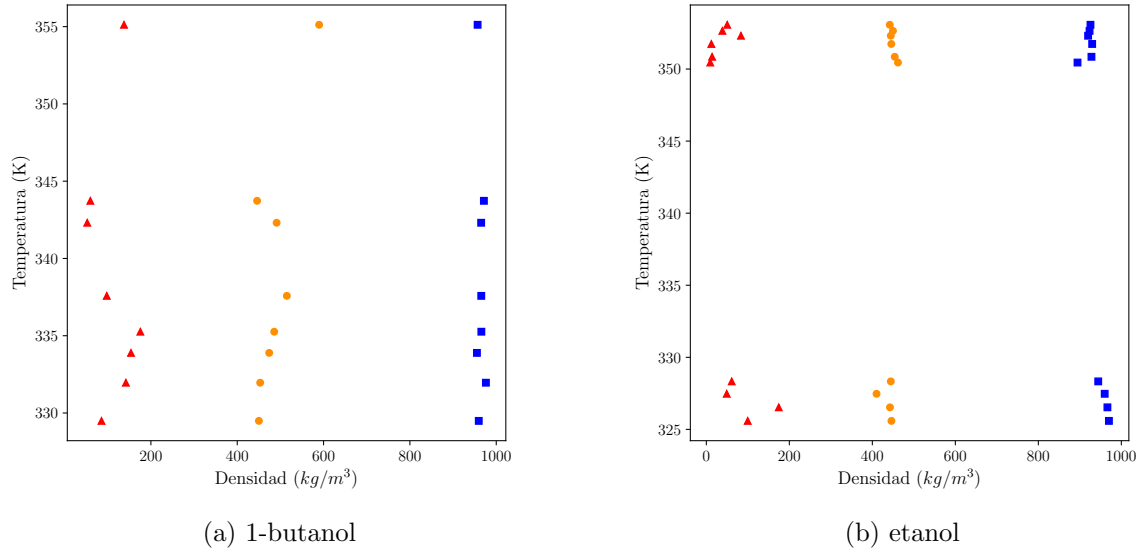
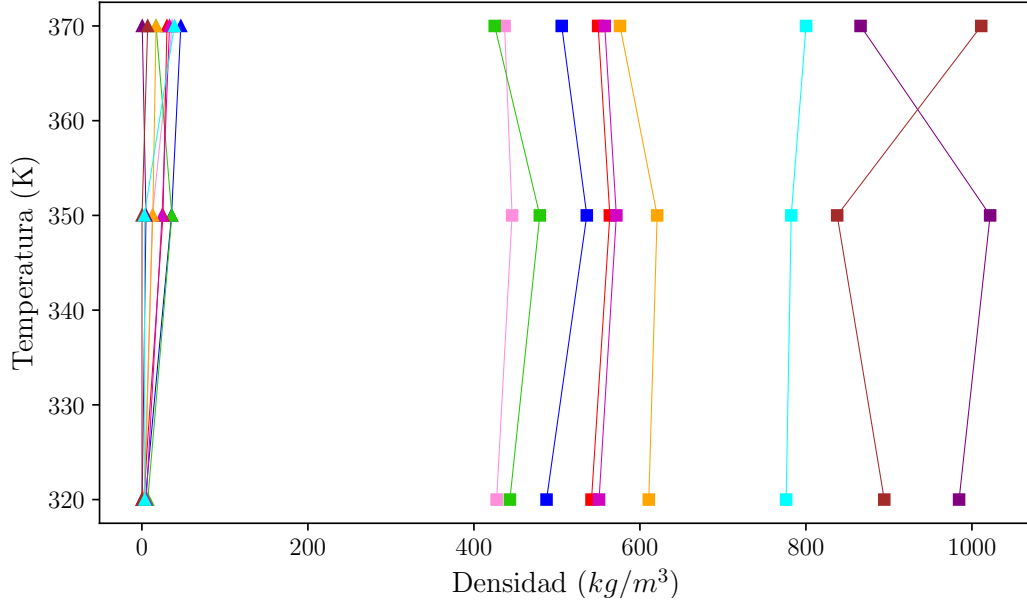
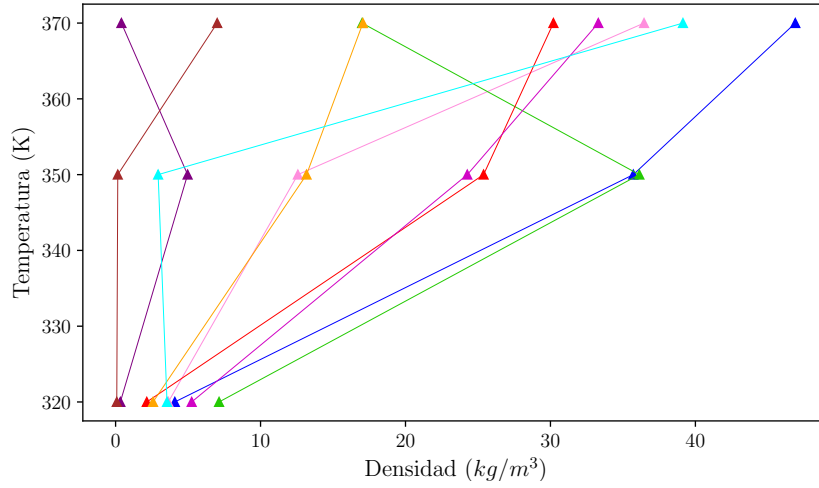


Figura 25: Densidad vs. temperatura de la mezcla agua + CPME + alcohol a 101.3 kPa. Puntos simulados: ■: líquido 1; ●: líquido 2; ▲: vapor.

Se realizó un análisis de sensibilidad para los parámetros del campo de fuerza del CPME, σ y ε , para observar el comportamiento del equilibrio líquido-vapor. Se presentan los cambios en la Fig.(26) señalados de la forma $\pm i \pm j$, para un de cambio del $i\%$ en σ y $j\%$ en ε . Se observa que en términos generales una disminución en σ provoca un aumento en la densidad del líquido y el vapor. Por otro lado, un aumento en ε , disminuye la densidad del vapor, y aumenta la densidad del líquido. Una disminución del mismo signo para los parámetros de σ y ε , mejora la densidad del líquido y vapor, pero no en mejor medida que una disminución y aumento de σ y ε respectivamente. De los cambios que se utilizaron, el que genera una mejor densidad con respecto a la experimental del CPME, es una disminución del 20 % en σ y un aumento del 10 % en ε . Considerando este caso, se simuló el equilibrio bifásico y trifásico de las mezclas para observar el comportamiento de su equilibrio al modificar estos parámetros.



(a) Fase vapor - Fase líquida



(b) Fase vapor ampliada

Figura 26: Sensibilidad del equilibrio líquido-vapor del CPME para un cambio en los parámetros σ y ε para las fases: ■: líquido; ▲: vapor, siendo estos los sin alterar. (■-▲)₊₅₊₅; (■-▲)₊₅₋₅; (■-▲)₋₅₋₅; (■-▲)₋₅₊₅; (■-▲)₋₁₀₊₁₀; (■-▲)₋₃₀₊₁₀; (■-▲)₋₃₀₊₃₀; (■-▲)₋₂₀₊₁₀.

Tabla 2: Comparación VLLE agua(1) + CPME(2) + 1-butanol(3) a 337.58 y 101.3 kPa para sensibilidad ajustada.

Data	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
	x_1^o	x_2^o	x_1^w	x_2^w	y_1	y_2
Experimental	0.334	0.313	0.988	0.004	0.197	0.784
Simulación	0.10047	0.31973	0.99922	5.23-08	0.042380	0.75665
Simulación sensibilidad	0.21610	0.36803	0.99995	3.74E-05	0.035345	0.75296

Tabla 3: Comparación VLLE agua(1) + CPME(2) + etanol(3) a 350.45 y 101.3 kPa para sensibilidad ajustada.

Data	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
	x_1^o	x_2^o	x_1^w	x_2^w	y_1	y_2
Experimental	0.2708	0.4897	0.8631	0.034	0.3732	0.3266
Simulación	0.070123	0.74004	0.91514	5.7E-05	0.16547	0.46574
Simulación sensibilidad	0.212690	0.56170	0.99907	3.2E-04	0.18929	0.41296

Tabla 4: Comparación VLE etanol(1) + CPME(2) a 353.64 K y 101.3 kPa para sensibilidad ajustada.

Data	x_1	y_1
Experimental	0.291	0.614
Simulación	0.32725	0.36103
Simulación sensibilidad	0.31104	0.38328

Tabla 5: Comparación VLE 1-butanol(1) + CPME(2) a 381.27 K y 101.3 kPa para sensibilidad ajustada.

Data	x_1	y_1
Experimental	0.760	0.593
Simulación	0.505	0.971
Simulación sensibilidad	0.5637	0.99441

Se observa una mejora para el LLVE entre la fase orgánica y vapor con respecto al valor experimental, para el 1-butanol y etanol, con un mejor desempeño para este último. El equilibrio entre la fase orgánica y acuosa empeoró con respecto a la experimental, considerando que en este caso el campo de fuerza mejoró el equilibrio LVE, pero empeoró el LLE que se simulaba de buena forma anteriormente, Tabla 2 y Tabla 3. Los equilibrios bifásicos no presentan un gran cambio con respecto a la simulación anterior y data experimental, mostrados en la Tabla 4 y Tabla 5.

6. Conclusiones

La simulación molecular mediante el método de Monte Carlo consiguió determinar un equilibrio trifásico para la mezcla agua + CPME + alcohol (etanol y 1-butanol). Sin embargo, los resultados obtenidos difieren cuantitativamente de los valores experimentales.

Los parámetros del campo de fuerza utilizados para el CPME no fueron apropiados, lo que generó errores en la predicción de su presión de vapor y las densidades del VLE del compuesto puro. A pesar de ello, el campo de fuerza demostró un mejor desempeño para la simulación de la fase líquida del CPME. Estos errores en la densidad del compuesto se trasladaron a los equilibrios binarios y ternarios que incluyen a este.

En las mezclas binarias de agua + CPME, las densidades calculadas coinciden con las esperadas para composiciones bajas del otro compuesto. Sin embargo, al aumentar la fracción de agua en la fase orgánica, se observa una marcada disminución en su densidad.

El campo de fuerza utilizado para el 1-butanol resultó ser adecuado, permitiendo reproducir correctamente tanto el VLE del compuesto puro, como el VLE de la mezcla agua + 1-butanol.

En el caso del equilibrio binario VLE de la mezcla etanol + agua, los resultados no se ajustan en su totalidad a la fase vapor, sin embargo, exhiben el mismo comportamiento.

Los parámetros σ y ε tienen un impacto considerable sobre las propiedades del equilibrio, reflejado de manera sencilla en las densidades de las fases. Su optimización es crucial para obtener mejores resultados en investigaciones futuras.

Referencias

- Baird, Z. S., Uusi-Kyyny, P., Pokki, J.-P., Pedegert, E., & Alopaeus, V. (2019). Vapor Pressures, Densities, and PC-SAFT Parameters for 11 Bio-compounds. *International Journal of Thermophysics*, 40(11), 102. <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2570-9>
- Chen, B., Potoff, J., & Siepmann, J. (2001). Monte Carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. Transferable potentials for phase equilibria. 5. United-atom description of primary, secondary and tertiary alcohols. *J. Phys. Chem. B*, 105, 3093-3104.
- Ellis, S. R. M., & Garbett, R. D. (1960). A New Equilibrium Still for the Study of Partially Miscible Systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 52(5), 385-388. <https://doi.org/10.1021/ie50605a023>
- Fernandes, F., & Fartaria, R. (2015). Gibbs Ensemble Monte Carlo. *American Journal of Physics*, 83, 809. <https://doi.org/10.1119/1.4921392>
- Frenkel, D., & Smit, B. (2002). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (2nd ed). Academic Press.
- Frolkova, A., Zakharova, D., Frolkova, A., & Balbenov, S. (2016). Liquid–liquid and liquid–liquid equilibrium for ternary system water–acetonitrile–cyclohexene at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 408, 10-14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.039>
- Hadrich, B. (2009). Identification of Best Model for Equilibrium Data of Ethanol-Water Mixture.
- Lopes, J., & Tildesley, D. (1997). Multiphase equilibria using the Gibbs ensemble Monte Carlo method. *Molecular Physics*, 92(2), 187-195. <https://doi.org/10.1080/00268979709482088>
- Männistö, M., Pokki, J.-P., Fournis, L., & Alopaeus, V. (2017). Ternary and Binary LLE Measurements for Solvent (2-Methyltetrahydrofuran and Cyclopentyl Methyl Ether) + Furfural + Water between 298 and 343 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 110, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.016>
- Marcilla, A., Olaya, M., Serrano, M., Velasco, R., & Reyes-Labarta, J. (2009). Gibbs energy based procedure for the correlation of type 3 ternary systems including a three-liquid phase region. *Fluid Phase Equilibria*, 281(1), 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.04.005>
- Mejía, A., & Cartes, M. (2019). Experimental Determination of Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium and Isothermal Interfacial Tensions for the Binary Ethanol + Cyclopentyl Methyl Ether Mixture. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(5), 1970-1977. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01000>
- Mejía, A., Cartes, M., & Chaparro, G. (2020). Isobaric vapor–liquid equilibrium and isothermal surface tension for hexane + cyclopentyl methyl ether binary system. *Fluid Phase Equilibria*, 518, 112768. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112768>
- Mejía, A., Cartes, M., Chaparro, G., & Müller, E. A. (2024). Assessment and modeling of the isobaric vapor-liquid-liquid equilibrium for water + cyclopentyl methyl ether + alcohol (ethanol or propan-1-ol) ternary mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 397, 124087. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124087>
- Mejía, A., Cartes, M., & Velásquez, A. (2020). Vapor–Liquid Equilibrium and Interfacial Tension for the 1-Butanol + Cyclopentyl Methyl Ether Binary Mixture. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(8), 4142-4149. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00472>
- NIST. (2023). Saturation Properties for Water — Temperature Increments [Accessed: 2023-12-10]. https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?TLow=300&THigh=400&TInc=1&Digits=5&ID=C7732185&Action=Load&Type=SatP&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=mol%2Fmol&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF
- Panagiotopoulos, A. Z. (1987). Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Molecular Physics*, 61(4), 813-826. <https://doi.org/10.1080/00268978700101491>

- Panagiotopoulos, A. Z. (1995). Gibbs Ensemble Techniques. En M. Baus, L. F. Rull & J.-P. Ryckaert (Eds.), *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids* (pp. 463-501). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0065-6_11
- Panagiotopoulos, A., Quirke, N., Stapleton, M., & Tildesley, D. (1988). Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble: Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria. *Molecular Physics*, 63(4), 527-545. <https://doi.org/10.1080/00268978800100361>
- Patel, S., & Brooks, C. L. (2005). Structure, Thermodynamics, and Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol from Molecular-Dynamics Simulations Using Nonadditive Interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 123(16), 164502. <https://doi.org/10.1063/1.2009730>
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Azevedo, E. G. d. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (3rd). Prentice Hall PTR.
- Ungerer, P., Nieto-Draghi, C., Rousseau, B., Ahunbay, G., & Lachet, V. (2007). Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions. *Journal of Molecular Liquids*, 134(1-3), 71-89. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2006.12.019>
- Ungerer, P., Tavitian, B., Boutin, A., & Tavitian, B. (2005). *Applications of molecular simulation in the oil and gas industry: Monte Carlo methods*. Ed. TECHNIP.

Anexos

Anexo I. CBMC

La probabilidad de transferir una partícula de la especie i desde la caja A a la caja B, utilizando CBMC, está dada por (Ungerer et al., 2005):

$$P_{acc} = \min \left[1, \frac{N_i^A V^B W_B^{\text{new}}}{(N_i^B + 1) V^A W_A^{\text{old}}} \times \exp \left(-\beta \left(-U_{\text{ext old}}^A + \bar{U}_{\text{ext old}}^A + U_{\text{ext new}}^B - \bar{U}_{\text{ext new}}^B \right) \right) \right] \quad (56)$$

donde los parámetros W_{new} y W_{old} se determinan de la siguiente forma:

$$W_{\text{new}} = \prod_{l=n}^m \left(\frac{1}{k_{\text{máx}}^l} \sum_{k=1}^{k_{\text{máx}}^l} \exp \left(-\beta \bar{U}_{\text{ext}}(r_k) \right) \right) \quad (57)$$

$$W_{\text{old}} = \prod_{l=n}^m \left(\frac{1}{k_{\text{máx}}^l} \left(\exp \left(-\beta \bar{U}_{\text{ext}}(r_o) \right) + \sum_{k=1}^{k_{\text{máx}}^l - 1} \exp \left(-\beta \bar{U}_{\text{ext}}(r_k) \right) \right) \right) \quad (58)$$

el subíndice o se refiere a las coordenadas de la antigua configuración y el subíndice k a las posiciones testeadas. $\bar{U}_{\text{ext}}(r_k)$ es el incremento en la energía potencial de LJ asociado a la adición de un centro de fuerza en la ubicación r_k (Ungerer et al., 2005). $\bar{U}_{\text{ext}}$ hace referencia a configuraciones del tipo UA y U_{ext} a configuraciones del tipo AUA.

Anexo II. parámetros TraPPE

Tabla 6: Parámetros para el modelo del agua.

Modelo	σ [Å]	ε/k_B [K]	q_H [e]	q_O [e]	l_{OM} [Å]
TIP4P	3.1536	78.03	0.52	0	0.104

Tabla 7: Parámetros para 1-butanol (Chen et al., 2001).

Centro de masa	ε/k_B [K]	σ [Å]	q [e]	M
[CH3]-UA	98	3.75	0	15.03
[CH2]-UA	46	3.95	0	14.02
[CH2]-OH-UA	46	3.95	0.265	14.02
[O]-OH-UA	93	3.02	-0.7	15.99
[H]-OH-UA	0	0	0.435	1.00

Tabla 8: Longitudes de enlace para 1-butanol (Chen et al., 2001).

Enlace	Largo [$\text{\AA}$]
[CH3]-[CH2]	1.54
[CH2]-[CH2]	1.54
[CH2]-[O]	1.43
[O]-[H]	0.945

Tabla 9: Parámetros angulares para 1-butanol (Chen et al., 2001).

Ángulo	θ [$^\circ$]	k_θ/k_B [K/rad 2]
[CH3]-[CH2]-[CH2]	114	62500
[CH2]-[CH2]-[CH2]	114	62500
[CH2]-[CH2]-[O]	109.47	50400
[CH2]-[O]-[H]	108.5	55400

Tabla 10: Parámetros de torsión para 1-butanol (Chen et al., 2001).

Torsión	c_0/k_B [K]	c_1/k_B [K]	c_2/k_B [K]	c_3/k_B [K]
[CH3]-[CH2]-[CH2]-[CH2]	0	710.06	-136.38	1582.64
[CH2]-[CH2]-[CH2]-[O]	0	353.24	-106.68	1539.86
[CH2]-[CH2]-[O]-[H]	0	419.64	-58.34	375.86

Tabla 11: Parámetros para 1-etanol (Chen et al., 2001).

Centro de masa	ε/k_B [K]	σ [$\text{\AA}$]	q [e]	M
[CH3]-UA	98	3.75	0	15.03
[CH2]-UA-OH	46	3.95	0.265	14.02
[O]-OH-UA	93	3.02	-0.7	15.99
[H]-OH-UA	0	0	0.435	1.00

Tabla 12: Longitudes de enlace 1-etanol (Chen et al., 2001).

Enlace	Largo [$\text{\AA}$]
[CH3]-[CH2]	1.54
[CH2]-[O]	1.43
[O]-[H]	0.945

Tabla 13: Parámetros de ángulo 1-etanol (Chen et al., 2001).

Ángulo	θ [$^\circ$]	k_θ/k_B [K/rad 2]
[CH3]-[CH2]-[O]	109.47	50400
[CH2]-[O]-[H]	108.5	55400

Tabla 14: Parámetros de torsión 1-etanol (Chen et al., 2001).

Torsión	c_0/k_B [K]	c_1/k_B [K]	c_2/k_B [K]	c_3/k_B [K]
[CH3]-[CH2]-[O]-[H]	0	419.64	-58.34	375.86

Tabla 15: Parámetros para CPME.

Centro de masa	ε/k_B [K]	σ [Å]	q [e]	M
[CH3]-UA	98	3.75	0.25	15.03
[CH2]-cyc-UA	56	3.88	0.00	14.02
[CH]-cyc-UA	10	4.33	0.25	13.02
[O]-UA-ETER	55	2.80	-0.50	15.99

Tabla 16: Longitudes de enlace y constantes de resorte para CPME.

Enlace	Largo [Å]	K_{str} [K]
[CH3]-[O]	1.41	362338.22
[O]-[CH]	1.41	362338.22
[CH]-[CH2]	1.54	196266.53
[CH2]-[CH2]	1.54	196266.53

Tabla 17: Parámetros angulares para CPME.

Ángulo	θ [°]	k_θ [K/rad ²]
[CH3]-[O]-[CH]	112	50304.62
[O]-[CH]-[CH2]	112	60389.70
[CH]-[CH2]-[CH2]	105	62503.34
[CH2]-[CH]-[CH2]	105	62503.34
[CH2]-[CH2]-[CH2]	105	62503.34

Tabla 18: Parámetros de torsión para CPME.

Torsión	c_0/k_B [K]	c_1/k_B [K]	c_2/k_B [K]	c_3/k_B [K]
[CH3]-[O]-[CH]-[CH2]	0	1449.35	-327.11	1112.18
[O]-[CH]-[CH2]-[CH2]	0	352.27	-105.68	769.97
[CH2]-[CH2]-[CH2]-[CH2]	0	91832.61	-33038.20	2994.32
[CH]-[CH2]-[CH2]-[CH2]	0	91832.61	-33038.20	2994.32
[CH2]-[CH]-[CH2]-[CH2]	0	91832.61	-33038.20	2994.32

Anexo III. Datos simulación

Tabla 19: Datos simulación VLLE agua(1) + CPME(2) + 1-butanol(3) a 101.3 kPa.

T/K	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
	x_1^o	x_2^o	x_1^w	x_2^w	y_1	y_2
329.49	0.055622	0.71088	0.99954	0.000463	0.026261	0.91513
331.96	0.065338	0.57833	1	1.66E-08	0.03168	0.83307
333.89	0.066808	0.50821	0.99791	8.46E-06	0.035345	0.75296
335.26	0.072931	0.48863	0.9996	1.74E-08	0.039091	0.66674
337.58	0.10047	0.31973	0.99922	5.23E-08	0.04238	0.75665
342.31	0.11034	0.29467	1	2.49E-08	0.05356	0.8286
343.73	0.11693	0.32312	1	1.43E-08	0.058332	0.81464
355.12	0.20587	0.089673	0.99964	9.9433E-06	0.060257	0.72842

Tabla 20: Datos simulación VLLE agua(1) + CPME(2) + etanol(3) a 101.3 kPa.

T/K	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
	x_1^o	x_2^o	x_1^w	x_2^w	y_1	y_2
325.59	0.054755	0.86642	0.99993	8.14E-09	0.025171	0.94335
326.53	0.054201	0.75347	0.98280	6.58E-07	0.028611	0.8474
327.47	0.058229	0.68190	0.95521	0	0.032392	0.81722
328.33	0.064094	0.58499	0.94005	2.08E-07	0.002841	0.75817
350.45	0.070123	0.74004	0.91514	5.72E-05	0.16547	0.46574
350.85	0.076661	0.74522	0.96090	8.94E-06	0.14702	0.57380
351.74	0.08408	0.78504	0.96868	0.000132	0.19849	0.60829
352.31	0.07503	0.75109	0.95227	0.023723	0.053753	0.80798
352.65	0.075666	0.76043	0.96445	4.56E-05	0.07659	0.75586
353.07	0.072463	0.82889	0.97442	4.87E-05	0.066611	0.85536

Tabla 21: Datos simulación VLE etanol(1) + agua(2) a 101.3 kPa.

T/K	x_1	y_1
352.45	0.58699	0.56749
355.45	0.26543	0.38479
359.85	0.072828	0.30264

Tabla 22: Datos simulación VLE butanol(1) + agua(2) a 101.3 kPa.

T/K	x_1	y_1
365.9	0.071087	0.19434
365.9	0.183810	0.15483
367.55	0.018618	0.12006
373.2	0.82237	0.39539
379.35	0.90860	0.61611
384.25	0.95116	0.76254

Tabla 23: Datos simulación VLE CPME(1) + agua(2) a 101.3 kPa.

T/K	x_1	y_1
302.1	0.973267	1.0E-05
322.1	0.931219	1.3E-04
336.4	0.85524	7.0E-05

Tabla 24: Datos simulación VLE 1-butanol(1) + CPME(2) a 94 kPa.

T/K	x_1	y_1
375.77	0.28107	0.26928
378.41	0.6034	0.54856
381.27	0.505	0.971
383.77	0.72829	0.98874

Tabla 25: Datos simulación VLE etanol(1) + agua(2) a 94 kPa.

T/K	x_1	y_1
350.49	0.14021	0.8357
352.03	0.44683	0.4136
353.64	0.32725	0.36103

Tabla 26: Densidades para el sistema VLLE agua(1) + CPME(2) + 1-butanol(3) a 101.3 kPa.

T/K	ρ_L^o [kg/m^3]	ρ_L^w [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
329.49	450.14	959.52	85.549
331.96	453.19	976.03	142.07
333.89	474.06	955.23	153.90
335.26	485.67	965.52	175.59
337.58	514.95	965.31	97.771
342.31	491.28	965.09	52.547
343.73	446.04	971.39	59.772
355.12	589.75	956.84	137.71

Tabla 27: Densidades para el sistema VLLE agua(1) + CPME(2) + etanol(3) a 101.3 kPa.

T/K	ρ_L^o [kg/m ³]	ρ_L^w [kg/m ³]	ρ_V [kg/m ³]
325.59	446.01	970.08	99.715
326.53	442.53	966.48	174.5
327.47	410.13	959.92	49.208
328.33	444.48	944.34	61.147
350.45	461.73	894.43	9.47
350.85	454.01	928.02	13.869
351.74	445.69	929.74	12.071
352.31	444.439	920	83.454
352.65	449.73	923.45	38.707
353.07	441.98	925.61	50.359

Tabla 28: Densidades simuladas para el sistema VLE agua.

T/K	ρ_L [kg/m ³]	ρ_V [kg/m ³]
300	980.72	0.025126
327	956.45	0.096121
354	926.48	0.33663
382	907.26	0.93663
409	866.67	2.2192
436	838.47	4.8028
463	781.15	9.1465
490	750.18	18.984

Tabla 29: Densidades simuladas para el sistema VLE 1-butanol.

T/K	ρ_L [kg/m ³]	ρ_V [kg/m ³]
300	791.87	0.14462
320	780.05	0.32511
330	770.77	0.32762
340	782.64	0.72533
350	774.48	1.2791
360	751.04	1.6737
370	738.34	1.5324
380	738.72	2.5682

Tabla 30: Densidades simuladas para el sistema VLE etanol.

T/K	ρ_L [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
300	774.46	0.15915
320	752.57	0.41005
330	748.04	0.55703
340	739.80	1.1974
350	747.04	2.1097
360	719.06	2.2823
370	700.87	2.9228
380	713.31	6.2472

Tabla 31: Densidades simuladas para el sistema VLE CPME.

T/K	ρ_L [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
300	508.67	8.3103
320	487.49	4.0861
330	505.66	9.5303
340	507.62	16.652
350	536.00	35.716
360	479.41	1.4592
370	505.78	46.892
380	528.73	65.577

Anexo IV. Incertidumbres simulación

Tabla 32: Incertidumbres para el VLLE agua(1) + CPME(2) + 1-butanol(3) a 101.3 kPa.

T/K	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
	x_1^o	x_2^o	x_1^w	x_2^w	y_1	y_2
329.49	1.7E-03	1.6E-03	1.5E-04	1.5E-04	7.4E-04	9.8E-04
331.96	1.4E-03	1.7E-03	1.3E-07	1.4E-08	6.8E-04	2.9E-03
333.89	8.7E-04	4.3E-03	1.3E-04	4.9E-06	9.5E-04	3.5E-03
335.26	2.4E-03	6.6E-03	1.3E-04	1.1E-08	1.1E-03	4.8E-03
337.58	1.7E-03	2.2E-03	4.8E-06	4.7E-08	1.0E-03	3.4E-03
342.31	1.5E-03	9.8E-04	5.2E-07	2.1E-08	1.3E-03	2.1E-03
343.73	2.2E-03	2.3E-03	1.5E-06	1.3E-08	1.3E-03	3.6E-03
355.12	2.4E-03	1.3E-03	1.8E-04	6.4E-09	1.7E-03	6.5E-03

Tabla 33: Incertidumbres para el VLLE agua(1) + CPME(2) + etanol(3) a 101.3 kPa.

T/K	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
	x_1^o	x_2^o	x_1^w	x_2^w	y_1	y_2
325.59	2.2E-03	2.0E-03	2.0E-05	6.8E-09	1.4E-03	1.6E-03
326.53	1.1E-03	2.3E-03	2.1E-04	5.1E-07	1.0E-03	2.3E-03
327.47	1.4E-03	2.2E-03	3.7E-04	0.0E+00	8.9E-04	4.5E-03
328.33	2.6E-03	4.2E-03	4.3E-04	1.4E-07	9.1E-04	4.3E-03
350.45	1.2E-03	2.1E-03	2.1E-03	1.5E-05	3.8E-03	3.6E-03
350.85	1.4E-03	1.5E-03	3.7E-04	5.6E-06	2.3E-03	1.5E-03
351.74	8.2E-04	1.1E-03	3.7E-04	7.1E-05	1.8E-03	1.3E-03
352.31	1.0E-03	2.5E-03	2.5E-03	1.1E-05	1.2E-03	3.3E-03
352.65	1.6E-03	1.7E-03	5.0E-04	2.1E-05	1.7E-03	1.4E-03
353.07	1.1E-03	1.4E-03	1.8E-03	1.4E-05	1.2E-03	1.7E-03

Tabla 34: Incertidumbres para el VLE agua(1) + etanol(2) a 101.3 kPa.

T/K	x_1	y_1
352.45	0.0055	0.0020
355.46	0.0030	0.0111
359.85	0.0040	0.0247

Tabla 35: Incertidumbres para el VLE agua(1) + butanol(2) a 101.3 kPa.

T/K	x_1	y_1
365.90	0.0010	0.0041
365.90	0.0043	0.0109
367.55	0.0008	0.0026
373.20	0.0045	0.0068
379.35	0.0034	0.0048
384.25	0.0014	0.0039

Tabla 36: Incertidumbres para el LLE CPME(1) + agua(2) a 101.3 kPa.

T/K	x_1^o	x_1^w
302.10	0.002046	0.000028
322.10	0.002485	0.000194
336.40	0.017413	0.000109

Tabla 37: Incertidumbres densidades para el sistema VLLE agua + CPME + 1-butanol a 101.3 kPa.

T/K	ρ_L^o [kg/m^3]	ρ_L^w [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
329.49	2.1496	1.8705	1.2528
331.96	2.8790	2.4513	5.4650
333.89	3.1908	1.6052	0.7950
335.26	1.7835	6.6285	0.3960
337.58	2.1615	2.0910	1.2116
342.31	1.8139	1.9946	2.9567
343.73	3.5071	3.3230	8.0649
355.12	1.5231	4.4665	5.9629

Tabla 38: Incertidumbres densidades para el sistema VLLE agua + CPME + etanol a 101.3 kPa.

T/K	ρ_L^o [kg/m^3]	ρ_L^w [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
325.59	4.4326	4.1433	3.0140
326.53	1.6684	3.1830	4.2849
327.47	5.8274	1.9481	4.4463
328.33	4.1885	2.1759	9.1182
350.45	8.4391	4.8950	0.3178
350.85	0.7489	3.3686	0.1542
351.74	1.0273	4.0085	0.3905
352.31	1.1556	5.7275	0.6018
352.65	0.4950	4.9896	0.5637
353.07	5.3847	4.4049	0.6365

Tabla 39: Incertidumbres densidades para el sistema VLE etanol + agua a 101.3 kPa.

T/K	ρ_L [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
352.45	2.6033	0.0374
355.46	3.3391	0.0222
359.85	3.4800	0.0398

Tabla 40: Incertidumbres densidades para el sistema VLE butanol + agua a 101.3 kPa.

T/K	ρ_L [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
365.90	4.1434	0.015652
365.90	3.5404	0.033608
367.55	4.1785	0.022796
373.20	2.5732	0.021866
379.35	5.1069	0.017878
384.25	3.4264	0.036588

Tabla 41: Incertidumbres densidades para el sistema LLE CPME + agua a 101.3 kPa.

T/K	ρ_L^o [kg/m ³]	ρ_L^w [kg/m ³]
302.10	0.47006	4.1996
322.10	0.55311	7.3502
336.40	3.26600	9.6039

Tabla 42: Incertidumbres densidades para el sistema VLE agua.

T/K	ρ_L [kg/m ³]	ρ_V [kg/m ³]
300	4.0286	0.00066024
327	2.1916	0.0018519
354	5.2723	0.010367
382	2.9704	0.031544
409	2.4852	0.055598
436	4.573	0.095182
463	5.1782	0.18787
490	6.8343	0.76267

Tabla 43: Incertidumbres densidades para el sistema VLE 1-butanol.

T/K	ρ_L [kg/m ³]	ρ_V [kg/m ³]
300	2.7925	0.0051333
320	3.7308	0.014912
330	3.5525	0.013519
340	2.8875	0.080209
350	3.7831	0.067897
360	3.2085	0.085648
370	4.4356	0.12229
380	6.7739	0.20091

Tabla 44: Incertidumbres densidades para el sistema VLE etanol.

T/K	ρ_L [kg/m ³]	ρ_V [kg/m ³]
300	5.3005	0.0069367
320	8.0861	0.04516
330	3.4858	0.014875
340	3.0293	0.061384
350	5.1043	0.11101
360	4.1851	0.1096
370	4.7014	0.15336
380	5.2631	1.0698

Tabla 45: Incertidumbres densidades para el sistema VLE CPME.

T/K	ρ_L [kg/m^3]	ρ_V [kg/m^3]
300	4.2566	0.041364
320	3.4988	0.079168
330	2.4559	0.062483
340	4.4104	0.19911
350	2.1082	0.065917
360	1.3106	0.21002
370	2.5731	0.22504
380	2.3077	0.13813