



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Evaluación de SAFT-VR Mie y SAFT- γ Mie en la modelación de sistemas basados en aminas

Por

Vicente Ignacio Sanhueza Molina

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesores Guía

Andrés Mejía Universidad de Concepción

Fèlix Llorell Universitat Rovira i Virgili.

Agosto 2025

Concepción, Chile

© 2025, Vicente Ignacio Sanhueza Molina

© 2025, Vicente Ignacio Sanhueza Molina

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

Dedico este trabajo a mis padres Gastón y Paula

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a mi tutor, mentor, profesor Andrés Mejía, por su constante guía, consejo y por enseñarme a disfrutar la investigación; sin duda, ha dejado una huella en mi desarrollo tanto personal como profesional, y le estoy muy agradecido por ello.

A Fèlix Llorell por su constante apoyo en el desarrollo de este trabajo, su preocupación e integración para hacerme sentir parte del grupo de investigación. Además de su ayuda en un proceso tan desafiante como lo es el vivir en un nuevo país.

También quiero mencionar a Marcela Cartes (Marce), por su constante escucha en momentos de incertidumbre, su apoyo y siempre regalarnos una sonrisa, que junto a su presencia generan un sello especial y único en el grupo de Cohesión, muchas gracias por hacer del grupo un lugar especial que siempre tendré en mi memoria.

A mis padres por siempre motivar e impulsar mi desarrollo como una persona íntegra.

Gracias mi gran familia de numerosos tíos, tías, primos, primas, abuelos y abuelas que siempre me han apoyado.

Agradezco el incondicional apoyo de Martina, mi pareja. En aquellos momentos en que ningún cálculo convergía, que no aparecía aquel paper en idioma desconocido con el dato experimental preciso, o de largos días de redacción en LaTeX. Gracias por siempre impulsarme a seguir adelante.

Este fragmento no logra capturar lo agradecido que estoy con las personas que han decidido compartir conmigo este camino de desarrollo personal; de todas formas, realizo mi mejor esfuerzo por demostrar mi aprecio a mis amigos, quienes me han acompañado durante la carrera y mucho antes. Con quienes, próximamente, espero brindar en un asado como es usual.

Resumen

El aumento de emisiones de gases de efecto invernadero, específicamente el dióxido de carbono (CO_2), surgen propuestas conjuntas como el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París y el desafío de alcanzar cero emisiones netas para 2050 establecido por la ONU. Este trabajo se enfoca en la descripción de sistemas basados en aminas, dada la elevada madurez tecnológica de esta solución para la absorción de CO_2 . Reconociendo los altos requerimientos energéticos del proceso, se presenta el desafío de desarrollar nuevas aminas más eficientes. La escasez de datos experimentales de sistemas de CO_2 con aminas acuosas impulsa el uso de modelado con capacidad predictiva. Por ello, este trabajo desarrolló la modelación de soluciones acuosas de aminas mediante ecuaciones de estado de base molecular, capaces de describir el comportamiento físico y químico de interacción a través de una asociación física. Estas ecuaciones, agrupadas bajo el acrónimo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), son específicamente las versiones de tercera generación SAFT- γ Mie y SAFT-VR Mie.

El objetivo de esta investigación fue comparar cuantitativamente la capacidad descriptiva de ambos modelos para el equilibrio líquido-vapor en sistemas formados por soluciones acuosas de aminas, mediante la parametrización de compuestos puros y mezclas binarias. En la metodología, se desarrolló la parametrización para SAFT-VR Mie mediante datos experimentales y la construcción de las moléculas para SAFT- γ Mie. Para ello, se utilizó la herramienta SGTPy un código en lenguaje Python que incluye la codificación de ambas ecuaciones, posteriormente se realizó una comparación cuantitativa de ambos métodos a través de la desviación de los resultados en equilibrios de fase con datos experimentales extraídos de la literatura y la base de datos DIPPR.

Se concluye que la parametrización de compuestos mediante BOTTLE SAFT se reveló como un buen punto inicial, aunque la descripción de mezclas depende de una adecuada caracterización de sitios de asociación, rango (r_c^{AB}) y energía de asociación (ϵ^{AB}), sugiriendo un beneficio en el ajuste simultáneo de compuestos puros y mezclas. Al comparar las ecuaciones de estado, SAFT-VR Mie presenta una mejor descripción de los compuestos puros y mezclas binarias, aunque no se logra una descripción adecuada del sistema ternario. Por otro lado, SAFT- γ Mie, aunque capaz de capturar cualitativamente la gran mayoría de sistemas, presentó una mayor desviación cuantitativa. Para su aplicación futura en el estudio de nuevos solventes, es necesaria una revisión y generación de nuevas interacciones entre grupos funcionales SAFT- γ Mie, con un enfoque más amplio que considere mezclas y compuestos con múltiples grupos amino.

Keywords – Equilibrio Líquido Vapor, Amina, SAFT Gamma Mie, SAFT VR Mie

Abstract

The increase in greenhouse gas emissions, specifically carbon dioxide (CO_2), has led to joint initiatives such as the Kyoto Protocol and the Paris Agreement, as well as the challenge of achieving net-zero emissions by 2050 set by the United Nations. This work focuses on the description of amine-based systems, given the high technological maturity of this solution for CO_2 absorption. Recognizing the high energy requirements of the process, the development of more efficient amines arises as a major challenge. The scarcity of experimental data on CO_2 systems with aqueous amines motivates the use of predictive modeling. Therefore, this work developed the modeling of aqueous amine solutions using molecular-based equations of state, capable of describing physical and chemical interactions through physical association. These equations, grouped under the acronym SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), specifically refer to the third-generation versions SAFT- γ Mie and SAFT-VR Mie.

The objective of this research was to quantitatively compare the descriptive capability of both models for vapor-liquid equilibrium in systems composed of aqueous amine solutions, through the parametrization of pure compounds and binary mixtures. The methodology involved parametrizing SAFT-VR Mie using experimental data and constructing the molecular models for SAFT- γ Mie. For this purpose, the SGTPy tool was used, a Python-based code that implements both equations. A quantitative comparison was then performed based on the deviation of phase equilibrium predictions from experimental data extracted from the literature and the DIPPR database.

It is concluded that the parametrization of compounds using BOTTLE SAFT proved to be a good starting point; however, the description of mixtures depends on proper characterization of association sites, range (r_c^{AB}), and association energy (ϵ^{AB}), suggesting a benefit from simultaneous fitting of pure compounds and mixtures. When comparing the equations of state, SAFT-VR Mie provides a better description of pure compounds and binary mixtures, although it does not adequately describe the ternary system. On the other hand, SAFT- γ Mie, while capable of qualitatively capturing most systems, showed greater quantitative deviations. For future applications in the study of new solvents, it is necessary to review and generate new SAFT- γ Mie functional group interactions, with a broader approach that considers mixtures and compounds with multiple amino groups.

Keywords – Vapor-Liquid Equilibria, Amine, SAFT Gamma Mie, SAFT VR Mie

Índice general

AGRADECIMIENTOS	I
Resumen	II
Abstract	III
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	5
2.1. Marco Teórico	5
2.1.1. SAFT-VR Mie	5
2.1.2. SAFT- γ Mie	7
2.1.3. Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor	11
2.2. Hipótesis	12
2.3. Objetivos	12
2.3.1. Objetivos Generales	12
2.3.2. Objetivos Específicos	12
3. Metodología	14
4. Resultados	17
4.1. Resultados compuestos puros.	17
4.1.1. Dióxido de carbono (CO ₂) y Agua (H ₂ O)	19
4.1.2. Aminas	22
4.2. Resultados mezclas binarias.	29
4.2.1. CO ₂ y Agua	29
4.2.2. Soluciones acuosas basadas en aminas	30
4.3. Sistema Ternario	36
5. Conclusiones	38
Referencias	40
Anexos	44
A.	44

A0.1.	Expresiones	44
A0.1.1.	SAFT-VR Mie	44
A0.1.2.	Reglas de mezclado SAFT-VR Mie	47
A0.1.3.	SAFT- γ Mie	47
A0.1.4.	Reglas de Mezclado SAFT- γ Mie	48
A0.2.	Complemento Resultado	49
A0.3.	Parametros SAFT- γ Mie	51
B.		55
A0.1.	Resumen FI	55

Índice de tablas

3.1. Compuestos seleccionados para el estudio.	14
4.1. Parámetros moleculares utilizados en la modelación SAFT-VR Mie	17
4.2. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para CO_2	20
4.3. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para H_2O	21
4.4. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para MEA	23
4.5. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para EDA	24
4.6. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para 13DAP	26
4.7. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para 12DAP	27
4.8. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para Morph	29
4.9. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar, de la mezcla binaria CO_2 (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.	30
4.10. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar de la mezcla binaria MEA (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.	31
4.11. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria EDA (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla. .	33
4.12. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria 13DAP (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.	34
4.13. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria 12DAP (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.	35
4.14. Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria Morph (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.	36
4.15. Parámetros SAFT-VR Mie para sistema ternario MEA (1) + CO_2 (2) + Agua (3)	37
A0.1. Coeficientes $\phi_{i,n}$	47
A0.2. Parámetros de grupo SAFT- γ Mie	51
A0.3. Parámetros de interacción de grupos SAFT- γ Mie	52
A0.4. Parámetros de interacción de sitios de asociación SAFT- γ Mie	53
A0.5. Parámetros secundarios de interacción de grupos SAFT- γ Mie	53
A0.6. Parámetros secundarios de interacción de sitios de asociación SAFT- γ Mie . . .	53

Índice de figuras

4.1. Diagrama de moléculas y sitios asociativos en SAFT- γ Mie	18
4.2. Diagrama de moléculas y sitios asociativos en SAFT-VR Mie	18
4.3. Presión de vapor para CO ₂ puro	19
4.4. Densidad de fase para CO ₂ puro	19
4.5. Entalpía de vaporización para CO ₂ en (ΔH_{vap} - T). (■) Ecuación de estado desarrollada por Span y Wagner usada en NIST (1); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.	20
4.6. Presión de vapor para H ₂ O puro	21
4.7. Densidad de fase para H ₂ O puro	21
4.8. Entalpía de vaporización para H ₂ O en (ΔH_{vap} - T). (■) Ecuación de estado desarrollada por Wagner y Pruss (2); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.	21
4.9. Presión de vapor para MEA puro	22
4.10. Densidad de fase para MEA puro	22
4.11. Entalpía de vaporización para MEA en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.	23
4.12. Presión de vapor para EDA puro	24
4.13. Densidad de fase para EDA puro	24
4.14. Entalpía de vaporización para EDA en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.	24
4.15. Presión de vapor para 13DAP puro	25
4.16. Densidad de fase para 13DAP puro	25
4.17. Entalpía de vaporización para 13DAP en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.	25
4.18. Presión de vapor para 12DAP puro	26
4.19. Densidad de fase para 12DAP puro	26
4.20. Entalpía de vaporización para 12DAP en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.	27
4.21. Presión de vapor para Morph puro	28
4.22. Densidad de fase para Morph puro	28
4.23. Entalpía de vaporización para Morph en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.	28
4.24. Diagrama (P,x) CO ₂ (1)+Agua (2)	30
4.25. Diagrama (P,y) CO ₂ (1)+Agua(2)	30

4.26. Diagrama equilibrio de fase (P, x_{MEA}, y_{MEA}) para la mezcla MEA (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 323.15 K, (■) 313.15 K, (■) 303.15 K, (■) 293.15 K, (■) 283.15 K (4); (—), (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 323.15, 318.15, 303.15, 293.15 y 283.15 K, respectivamente (mirar 4.10); (—), (—), (—), (—), (—), SAFT- γ Mie a 323.15, 318.15, 303.15, 293.15 y 283.15 K, respectivamente.	31
4.27. Diagrama equilibrio de fase (T, x_{EDA}, y_{EDA}) para la mezcla EDA (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 179345 Pa, (■) 101325 Pa, (■) 53328 Pa, (■) 13332 Pa (5; 6); (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 179345, 101325, 53328 y 13332 Pa, respectivamente (mirar 4.11); (—), (—), (—), (—), SAFT- γ Mie a 179345, 101325, 53328 y 13332 Pa, respectivamente.	32
4.28. Diagrama equilibrio de fase (P, x_{EDA}, y_{EDA}) para la mezcla EDA (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 363.15 K, (■) 353.15 K, (■) 343.15 K, (■) 333.15 K, (■) 323.15 K, (■) 313.15 K, (■) 303.15 K, (■) 293.15 K (5); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 363.15, 353.15, 343.15, 333.15, 323.15, 313.15, 303.15, 293.15 K, respectivamente (mirar 4.11); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), SAFT- γ Mie a 363.15, 353.15, 343.15, 333.15, 323.15, 313.15, 303.15, 293.15 K, respectivamente.	33
4.29. Diagrama equilibrio de fase (P, x_{13DAP}, y_{13DAP}) para la mezcla 13DAP (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 373.15 K, (■) 353.15 K, (■) 343.15 K, (7); (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 373.15, 353.15 y 343.15 K, respectivamente (mirar 4.12); (—), (—), (—), SAFT- γ Mie a 373.15, 353.15 y 343.15 K, respectivamente.	34
4.30. Diagrama equilibrio de fase (T, x_{12DAP}, y_{12DAP}) para la mezcla 12DAP (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 101325 Pa (5); (—), SAFT-VR Mie a 101325 Pa (mirar 4.13); (—), SAFT- γ Mie a 101325 Pa.	35
4.31. Diagrama equilibrio de fase (P, x_{Morph}, y_{Morph}) para la mezcla Morph (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 368.15 K, (■) 348.15 K (8); (—), (—), SAFT-VR Mie a 368.15 y 348.15 K, respectivamente (mirar 4.14); (—), (—), SAFT- γ Mie a 368.15 y 348.15 K, respectivamente.	36
4.32. Diagrama equilibrio de fase ($P_{CO_2}, Loading\ CO_2$) para la mezcla MEA (1) + CO_2 (2) + Agua (3). Datos experimentales: (■) 393.15 K, (■) 373.15 K, (■) 353.15 K, (■) 333.15 K, (■) 313.15 K, (■) 298.15 K (9); (—), (—), (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 373.15, 353.15, 333.15, 313.15 y 298.15 K, respectivamente; (—), (—), (—), (—), (—), (—) SAFT- γ Mie a 373.15, 353.15, 333.15, 313.15 y 298.15 K, respectivamente.	37
A0.1.Procedimiento SAFT- VR Mie	50
A0.2.Acercamiento (P, x) CO_2 (1)+Agua(2)	50
A0.3.Acercamiento (P, y) CO_2 (1)+Agua(2)	50

Capítulo 1

Introducción

Las emisiones de gases de efecto invernadero específicamente el dióxido de carbono (CO_2), han ido en aumento desde valores inferiores a 300 ppm antes de la era industrial, hasta 428.43 ppm en la actualidad de acuerdo con Earth's CO_2 (10). Este incremento en la concentración del CO_2 aumenta el riesgo de impactos medioambientales generados por el cambio climático. En la búsqueda soluciones globales conjuntas para reducir los gases de efecto invernadero, se han propuesto tratados internacionales como el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París, en los que se plantea el objetivo de disminuir la cantidad de gases de efecto invernadero emitidos y no superar una temperatura global promedio sobre 1.5 °C respecto a los niveles preindustriales (11).

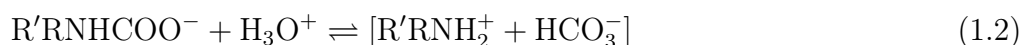
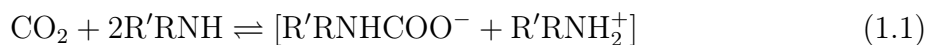
El desafío se intensifica al considerar el objetivo de alcanzar cero emisiones netas para 2050 (12), establecido por las Naciones Unidas y respaldado por el Acuerdo de París. En este contexto, es prioritario implementar procesos y tecnologías con una huella de carbono lo más cercana a cero o incluso negativas. Además, resulta indispensable evitar la liberación de gases de efecto invernadero generados en procesos productivos mediante la integración de estrategias de captura del CO_2 en plantas cementeras y termoeléctricas (13). Sin embargo, para cumplir con los objetivos globales, definidos en los acuerdos internacionales, no basta con capturar el CO_2 desde fuentes puntuales de emisión, sino que también resulta esencial la adopción de tecnologías capaces de absorber CO_2 en forma directa del aire, con el propósito de contrarrestar las emisiones fugitivas procedentes de fuentes difusas difíciles de mitigar (14). Este enfoque busca reducir de manera efectiva y sustancial la concentración de CO_2 presente en la atmósfera. Sin embargo, las tecnologías enfocadas en la captura directa desde el aire (DAC) aún presentan grandes desafíos técnicos y económicos, que dificultan su implementación masiva (15).

Para la captura de CO_2 existen diversas soluciones tecnológicas, entre las cuales se encuentran

la captura mediante absorción con soluciones líquidas, como aminas y líquidos iónicos (16; 17); la adsorción a baja temperatura utilizando sólidos, por ejemplo, adsorbentes basados en aminas soportadas en materiales porosos como sílica (18), carbón activado (19), zeolitas (20) y estructuras organometálicas (21); adsorción a temperatura intermedia con sólidos, como los generados a partir de hidróxidos de doble capa (22) y óxido de magnesio (23); adsorción a alta temperatura utilizando adsorbentes derivados de óxido de calcio (24) y silicatos alcalinos (25; 26); y la separación por membranas (27).

Dentro de las tecnologías antes mencionadas, los solventes líquidos presentan ventajas competitivas, destacando las aminas debido a sus propiedades favorables para la absorción de CO_2 y su elevada madurez tecnológica. La monoetanolamina (MEA) ha sido empleada de forma industrial para la captura de carbono por más de 50 años (28), debido a su alta tasa de absorción, gran capacidad de retención de CO_2 , baja viscosidad y razonable estabilidad química/térmica (29; 30). En términos generales, el proceso convencional de absorción del CO_2 mediante aminas consiste en poner en contacto el solvente y la corriente de gas dentro de un absorbedor, donde ocurre la reacción química a temperaturas que oscilan entre 40-60°C. Posterior a la absorción el gas ya purificado, sale del absorbedor con una reducción en su contenido de CO_2 inicial cercana, o incluso superior al 90 %. Posteriormente, el CO_2 capturado es desorbido por calentamiento a alta temperatura (100-120°C). Gracias a la alta selectividad de la absorción química con aminas, el CO_2 obtenido en la salida del desorbedor es prácticamente puro (31).

Respecto a la reacción antes mencionada, el mecanismo de reacción comienza con el dióxido de carbono reaccionando con el agua para formar bicarbonato (HCO_3^-) y con las moléculas de amina para formar una variedad de especies iónicas. En el caso de las aminas primarias y secundarias, la ruta más aceptada involucra la formación de una especie zwitteriónica de carbamato, seguida de una reacción de intercambio protónico que da lugar al carbamato correspondiente de la amina (32).



Donde R' representa un sustituyente alquilo en el caso de aminas secundarias o un átomo de hidrógeno en el caso de aminas primarias. Las aminas terciarias reaccionan con CO_2 mediante una ruta indirecta que promueve la hidratación del CO_2 para producir bicarbonato, como se muestra en la ecuación 1.3.



Las reacciones de especiación descritas anteriormente se caracterizan por su reversibilidad y por el hecho de que existe poco cambio en la identidad química de los reactantes (CO_2 y aminas), además recalcar que el proceso de absorción es exotermico, por lo que para realizar la desorción es necesario agregar energía en forma de calor.

Continuando con la descripción del proceso, la energía consumida en el proceso de absorción/desorción para la captura de CO_2 incluye el calor de regeneración requerido en el hervidor, la energía eléctrica para mover las bombas y el trabajo del compresor necesario para liberar el CO_2 en la desorción. El principal desafío es el alto requerimiento energético del proceso de desorción (33). Este calor de regeneración puede dividirse en tres componentes: el calor sensible para calentar el solvente, el calor de reacción necesario para revertir la reacción de absorción, y el calor latente para evaporar parcialmente el solvente al alcanzar la temperatura de la desorción. Estas demandas energéticas están estrechamente relacionadas con las propiedades de la amina seleccionada como absorbente. Para optimizar el proceso, es fundamental reducir el calor de regeneración, lo cual se logra minimizando el calor sensible, la capacidad calorífica, la entalpía de reacción, la cantidad de vapores generados durante la desorción y la entalpía de evaporación, así como evitando la degradación de las aminas. Al mismo tiempo, es necesario maximizar la capacidad cíclica del solvente, definida como la diferencia entre la concentración de CO_2 en las aminas a la salida del absorbedor y las que ingresan al desorbedor, típicamente expresada en g CO_2 /kg solución o mol CO_2 /L solución.

Pese a que la MEA es la amina más utilizada actualmente a nivel industrial para la absorción reversible de CO_2 , esta presenta limitaciones significativas, como su elevado requerimiento energético durante el proceso de regeneración, corrosión en los equipos utilizados en el proceso, y degradación durante la operación (34). Esto convierte a los procesos de absorción directa de CO_2 en una solución tecnológica relativamente costosa (15). Alternativamente, en los últimos años, se ha evaluado la posibilidad de sustituir las aminas por líquidos iónicos. Los líquidos iónicos son sales líquidas a temperatura ambiente, fruto de la asimetría existente entre el catión y el anión. Aunque diversos estudios han sido realizados con estos solventes (35; 36; 37; 38), aún existen interrogantes respecto a su capacidad de absorción, impacto ecológico, y el elevado costo económico asociado a su fabricación (39; 40) lo cual dificulta su implementación a gran escala. Basado en ello, surge el desafío de evaluar nuevas aminas que permitan hacer este proceso

económicamente competitivo.

En este contexto, el *Research and Innovation Center on CO₂ and Hydrogen RICH center*, publicó un estudio en el que evaluó 37 aminas con diferentes grupos funcionales y estructuras moleculares. Entre las más prometedoras se encuentran la etilendiamina (EDA) y morfina (Morph) (41), consideradas posibles alternativas a la MEA. Adicionalmente, Hanusch et al. demostraron que ciertas aminas basadas en pirrolizidina presentan una mayor eficiencia para la absorción de CO₂ en comparación con la MEA (42) en sistemas de captura de carbono (CCS) convencionales para gases de combustión. Sin embargo, esto no garantiza que dichos solventes sean los más eficientes para condiciones de baja de concentración de CO₂, tal y como concluyen los estudios realizados por Barzagli et al. (43; 44), donde se analizan múltiples soluciones de alcanoaminas. Los mejores resultados para las condiciones DAC son obtenidos por aminas primarias en medio acuoso y sin impedimentos estéricos, lo que beneficia la formación del carbamato/bicarbonato (43). En cualquier caso, existen todavía muy pocos estudios a dichas condiciones, así como un “gap” de conocimiento en la evaluación de estas nuevas aminas y otras en la simulación de procesos.

Otro de los desafíos actuales consiste en la falta de datos experimentales en condiciones de baja concentración de CO₂, así como una cantidad limitada para las nuevas aminas en otras condiciones más concentradas. Es por ello por lo que el uso de herramientas de modelado con capacidad predictiva es de interés a la hora de poder pre-establecer cuáles serán los solventes más prometedoros, acotando significativamente el trabajo experimental. Históricamente, el uso de modelos de coeficientes de actividad y de ecuaciones cúbicas de estado permite modelar la absorción del CO₂ en líquidos. Sin embargo, la presencia de reacciones químicas en la interacción CO₂-amina añade dificultad en la elaboración de un modelo preciso y predictivo. Una solución propuesta en la literatura es el uso de ecuaciones de estado con base molecular, capaces de describir el comportamiento físico y químico de interacción a través de una asociación física. El grupo más famoso de ecuaciones se agrupa bajo el acrónimo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), con resultados excelentes a la hora de describir el comportamiento del CO₂ en algunas aminas (45; 46; 47). Precisamente, este trabajo pretende usar dos versiones de tercera generación de esta ecuación de estado, SAFT- γ Mie (48) y SAFT-VR Mie, para describir el comportamiento termodinámico de sistemas agua - aminas en un amplio rango de temperaturas y concentraciones, comparando sus capacidades de descripción de estos sistemas.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Marco Teórico

Para el estudio propuesto se pretende describir la solubilidad en equilibrio de solventes líquidos basados en aminas, dentro de las recomendaciones propuestas por el *RICH Center*, cuyos cálculos fueron elaborados con la ecuación de segunda generación Soft SAFT (49), pero con códigos no abiertos. Por ello se propone el utilizar la herramienta de código abierto SGTPy (50), para modelar sistemas binarios para la absorción de aminas, utilizando las ecuaciones de estado moleculares SAFT- γ Mie y SAFT-VR Mie. En este trabajo, se parametrizan múltiples aminas y se compara el desempeño entre ambas ecuaciones de estado para los equilibrios binarios y un sistema ternario.

2.1.1. SAFT-VR Mie

Representa un caso particular de la SAFT- γ Mie, pero que no emplea grupos funcionales, sino optimización directa de sus parámetros a través del uso de información experimental.

Esta ecuación de estado utiliza el potencial Mie igualmente.

$$u^{Mie}(r) = \epsilon \frac{\lambda^r}{\lambda^r - \lambda^a} \left(\frac{\lambda^r}{\lambda^a} \right)^{\frac{\lambda^a}{\lambda^r - \lambda^a}} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right] \quad (2.1)$$

donde σ es el diámetro efectivo y ϵ la profundidad del potencial. λ_a y λ_r son los potenciales atractivos y repulsivos, respectivamente. r es la distancia entre los monómeros. La energía

residual de Helmholtz sigue la estructura común de las ecuaciones SAFT.

$$A = A^{IDEAL} + A^{MONO} + A^{RING} + A^{ASSOC} \quad (2.2)$$

En donde A^{IDEAL} corresponde a la energía libre de Helmholtz del gas ideal

$$\frac{A^{IDEAL}}{Nk_B T} = \left(\sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln(\rho_i \Lambda_i^3) \right) - 1 \quad (5)$$

donde $x_i = N_i/N$ es la fracción molar del componente i en la mezcla, $\rho_i = \frac{N_i}{V}$ es el número de densidad molecular, siendo N_i el número de moléculas del componente i y V el volumen total, $N = \sum_i^{N_c} N_i$ es el número total de moléculas, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta. La suma se realiza para los N_c componentes de la mezcla. El volumen térmico de Broglie Λ_i^3 implícitamente incluye los efectos rotacionales, vibracionales y traslacionales de la energía cinética (51).

Para los fluidos Mie, el término A^{MONO} está descrito por las siguientes expansiones de series de tercer orden con el inverso de la temperatura, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, con k_B la constante de Boltzmann.

$$\frac{A^{MONO}}{Nk_B T} = \left(\sum_{i=1}^C x_i m_i \right) (a^{HS} + \beta_1 a_1 + (\beta)^2 a_2 + (\beta)^3 a_3) \quad (2.3)$$

Siendo m_i el número de segmentos de la cadena de especies i (de un total de C componentes); a^{HS} es la energía de Helmholtz reducida de una mezcla de esferas duras. El primer, segundo y tercer termino, a_1, a_2, a_3 , son derivados de la teoría de perturbación de Barker-Henderson y datos de simulaciones de Monte Carlo. El desarrollo de estas expresiones es extenso, por esto mismo se desarrolla en el Anexo A.1.

A^{RING} es expresado como:

$$\frac{A^{RING}}{Nk_B T} = - \sum_{i=1}^C x_i (m_i - 1 + \chi_i \eta_i) \ln [g^{Mie}(\sigma_{ii})] \quad (2.4)$$

Para la ecuación anterior 2.4, se tiene que $g^{Mie}(\sigma_{ii})$ es la función de distribución radial en contacto con los monómeros Mie, que es descrita por una función de perturbación de segundo orden de la correspondiente función para esferas duras (52), η_i es la fracción de empaquetamiento $\eta = m_s \pi \rho \sigma^3 / 6$, con ρ la densidad molecular y χ es un parámetro que depende de la geometría del potencial de referencia. A^{RING} para el caso de cadenas lineares, es decir, el parámetro de anillo $\chi_i = 0$, es equivalente a la contribución de cadena normalmente utilizada en SAFT (A^{CHAIN}).

El término A^{ASSOC} es escrito como:

$$\frac{A^{ASSOC}}{Nk_B T} = \sum_{i=1}^C x_i \sum_{q=1}^{S_i} w_i^q \left[\ln X_i^q - \frac{X_i^q}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.5)$$

donde w_i^q y X_i^q son respectivamente, el número de sitios de asociación del tipo q y la fracción de estos que no están enlazados en especies i , C corresponde a los componentes i y S a los sitios. Esta última se define como:

$$X_i^q = \frac{1}{1 + \rho \sum_{j=1}^C x_j \sum_{r=1}^{S_j} n_j^r X_j^r \Delta_{ij}^{qr}} \quad (2.6)$$

siendo Δ_{ij}^{qr} la fuerza de asociación entre un sitio de tipo q y un sitio de tipo r , que es caracterizado por una energía de interacción entre sitios (ϵ^{qr}), un rango de asociación (r_c^{qr}) y la distancia entre los sitios de asociación y su correspondiente centro de asociación (r_d^{qr}). Además, Δ_{ij}^{qr} es una integral del promedio de orientación, cuyo valor es determinado por una metodología basada en la teoría de ecuación-integral (51). El cómputo del balance de sitios depende del esquema de asociación de la mezcla que haya sido seleccionado, el cual está definido por tres tipos de sitios: positivos (P), negativo (N) y bipolar (B).

Para mezclas binarias, los parámetros cruzados son calculados aplicando las siguientes reglas de mezclado. Para exponentes Mie ($\lambda_{a,ij}$ y $\lambda_{r,ij}$), tamaño (σ_{ij}), energía (ϵ_{ij}), energía de asociación (ϵ_{ij}^{AB}), rango de asociación ($r_{c,ij}^{AB}$), y distancia entre el sitio asociativo ($r_{d,ij}^{AB}$), se utilizan las reglas de mezcla, las cuales se encuentran en el Anexo A.27

2.1.2. SAFT- γ Mie

La ecuación de estado SAFT- γ Mie (*Statistical Associating Fluid Theory for group contribution Mie Potentials*), es una extensión de la teoría SAFT para modelar moléculas como cadenas heteronucleares de segmentos de esferas fusionadas con sitios asociativos.

Cada grupo k es descrito como un segmento esférico fusionado (o una cantidad v_k^* de segmentos idénticos). Los segmentos k e l interactúan mediante el potencial Mie, una generalización del potencial de Lennard-Jones con exponentes repulsivos y atractivos variables.

$$\Phi_{kl}^{Mie} = \frac{\lambda_{kl}^r}{\lambda_{kl}^r - \lambda_{kl}^a} \left(\frac{\lambda_{kl}^r}{\lambda_{kl}^a} \right)^{\frac{\lambda_{kl}^a}{\lambda_{kl}^r - \lambda_{kl}^a}} \epsilon_{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{\lambda_{kl}^r} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{\lambda_{kl}^a} \right] \quad (2.7)$$

Donde r_{kl} representa la distancia centro-centro entre los grupos k y l , σ_{kl} es un parámetro de

tamaño (corresponde al diámetro del segmento en caso de una interacción de segmento del mismo tipo ($k = l$)), ϵ_{kl} es el mínimo de la energía potencial de interacción entre los segmentos k y l , y λ_{kl}^r y λ_{kl}^a representan los exponentes de repulsión y atracción de las interacciones inter segmentos, respectivamente.

Adicionalmente, está el parámetro de forma S_k para considerar la proporción en la que contribuye un segmento de una molécula al total de la energía libre y otras propiedades termodinámicas. Interacciones polares fuertes como los puentes de hidrógeno son usualmente incorporadas mediante el uso de sitios asociación mediante un potencial de pozo cuadrado de corto rango. La interacción de pozo cuadrado entre la asociación de sitio de tipo a en un segmento k y un sitio b en un segmento l está dado por:

$$\Phi_{kl,ab}^{\text{HB}}(r_{kl,ab}) = \begin{cases} -\epsilon_{kl,ab}^{\text{HB}} & \text{si } r_{kl,ab} \leq r_{kl,ab}^c \\ 0 & \text{si } r_{kl,ab} > r_{kl,ab}^c \end{cases} \quad (2.8)$$

Donde $r_{kl,ab}$ es la distancia entre los centros de los dos sitios, $\epsilon_{kl,ab}^{\text{HB}}$ es la energía de asociación y $r_{kl,ab}^c$ es el rango de corte de la asociación. Un sitio a es posicionado a una distancia $r_{kk,aa}^d$ del centro del segmento k . Los parámetros son definidos de forma análoga para el sitio b en el segmento l . También hay que tener en consideración que $r_{kl,ab}^c$ también puede ser descrito en términos del volumen de enlace $K_{kl,ab}$. Para describir de forma completa los grupos de asociación, es necesario incluir el número de diferentes tipos de sitios $N_{ST,k}$ y el número de cada tipo de sitio, e.g., $n_{k,a}$, $n_{k,b}$, ..., $n_{k,NST,k}$.

La ecuación SAFT se puede expresar de forma genérica mediante una suma de contribuciones de la energía de Helmholtz del fluido, adoptando la siguiente forma:

$$A = A^{\text{IDEAL}} + A^{\text{MONO}} + A^{\text{CHAIN}} + A^{\text{ASSOC}} \quad (2.9)$$

En donde A^{IDEAL} corresponde a la energía libre de Helmholtz del gas ideal y presenta la misma ecuación que SAFT-VR Mie eq. 5

A^{MONO} corresponde a la energía de Helmholtz de los monómeros que conforman la molécula, los cuales son segmentos esféricos que interactúan a través de fuerzas repulsivas y dispersivas (atractivas), es obtenido desde el trabajo de Barker-Henderson, expansión de tercer orden para la perturbación de alta temperatura.

$$\frac{A^{\text{MONO}}}{Nk_B T} = \frac{A^{\text{HS}}}{Nk_B T} + \frac{A_1}{Nk_B T} + \frac{A_2}{Nk_B T} + \frac{A_3}{Nk_B T} \quad (2.10)$$

En la ecuación (2.10), A^{HS} es la energía libre de un sistema de referencia de esferas duras con un diámetro d_{kk} dependiente de la temperatura. Esta se obtiene como una suma de contribuciones de cada segmento, de acuerdo con:

$$\frac{A^{\text{HS}}}{N_k BT} = \left(\sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k \right) a^{\text{HS}} \quad (2.11)$$

donde N_G es el número de tipos de grupos presentes, y a^{HS} es la contribución (adimensional) a la energía libre de esferas duras por segmento. Esta última se obtiene siguiendo a Boublik y Mansoori et al. (53), como función de la densidad numérica ρ_s de los segmentos en el fluido, cuyo desarrollo en más detalle puede ser revisado en el Anexo A.30

El término de cadena A^{CHAIN} representa el cambio en la energía libre de Helmholtz de un fluido de segmentos Mie, cuando los segmentos son fusionados, para describir esto es utilizada la expresión TPT1 de Wertheim. Para esto es necesario implementar valores promedio para los parámetros moleculares:

El diámetro promedio del segmento molecular $\bar{\sigma}_{ii}$ y el diámetro efectivo de la esfera dura $\bar{d}_{ii}$ se definen como

$$\bar{\sigma}_{ii}^3 = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} \sigma_{kl}^3 \quad (2.12)$$

y

$$\bar{d}_{ii}^3 = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} d_{kl}^3 \quad (2.13)$$

respectivamente. En estas expresiones, $z_{k,i}$ representa la fracción molecular de un grupo dado k en una molécula i , que viene dada por

$$z_{k,i} = \frac{\nu_{k,i} \nu_k^* S_k}{\sum_{l=1}^{N_G} \nu_{l,i} \nu_l^* S_l} \quad (2.14)$$

La energía de interacción promedio $\bar{\epsilon}_{ii}$ y los exponentes que caracterizan el rango del potencial

$\bar{\lambda}_{ii}$ se dan, de manera similar, como

$$\bar{\epsilon}_{ii} = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} \epsilon_{kl} \quad (2.15)$$

$$\bar{\lambda}_{ii} = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} z_{k,i} z_{l,i} \lambda_{kl} \quad (2.16)$$

respectivamente; la ecuación (18) se utiliza tanto para los exponentes repulsivos $\bar{\lambda}_{ii}^r$ como para los atractivos $\bar{\lambda}_{ii}^a$. Con el uso de estos parámetros moleculares efectivos, la expresión TPT1 para el término de cadena es

$$\frac{A^{\text{CHAIN}}}{Nk_B T} = - \sum_{i=1}^{N_C} x_i \left(\sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k - 1 \right) \ln g_{ii}^{\text{Mie}}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x) \quad (2.17)$$

donde $g_{ii}^{\text{Mie}}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x)$ es la función de distribución radial evaluada en $\bar{\sigma}_{ii}$ en un fluido hipotético de fracción de empaquetamiento, que se calcula usando una expansión de segundo orden

$$\zeta_x = \frac{\pi}{6} \rho_s \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} x_{s,k} x_{s,l} d_{kl}^3 \quad (2.18)$$

$$g_{ii}^{\text{Mie}}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x) = g_d^{\text{HS}}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x) \exp[\beta \bar{\epsilon}_{ii} g_1(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x) + (\beta \bar{\epsilon}_{ii})^2 g_2(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x)] \quad (2.19)$$

donde $g_d^{\text{HS}}(\bar{\sigma}_{ii}; \zeta_x)$ representa la función de distribución radial de un sistema de esferas duras de diámetro $\bar{d}_{ii}$ evaluada a la distancia $\bar{\sigma}_{ii}$ y la fracción de empaquetamiento ζ_x ; esto se calcula usando la expresión de Boublik (53).

A^{ASSOC} corresponde a la contribución a la energía libre debido a la asociación de moléculas por medio de sitios de asociación de corto rango. Esto proviene de la expresión TPT1 de Wertheim, sumando el número de especies N_c , el número de grupos N_c y cantidad de tipos de sitios de cada grupo $N_{ST,k}$.

$$\frac{A^{\text{ASSOC}}}{Nk_B T} = \sum_{i=1}^{N_C} x_i \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \sum_{a=1}^{N_{ST,k}} n_{k,a} \left(\ln X_{i,k,a} + \frac{1 - X_{i,k,a}}{2} \right) \quad (2.20)$$

donde $n_{k,a}$ es el número de sitios de tipo a en el grupo k , y $X_{i,k,a}$ es la fracción de moléculas del componente i que no están enlazadas en un sitio de tipo a en el grupo k . $X_{i,k,a}$ se obtiene de la

solución de las ecuaciones de acción de masas.

$$X_{i,k,a} = \left[1 + \rho \sum_{j=1}^{N_C} x_j \sum_{l=1}^{N_G} \nu_{l,j} \sum_{b=1}^{N_{ST,l}} n_{l,b} X_{j,l,b} \Delta_{ij,kl,ab} \right]^{-1} \quad (2.21)$$

Aquí $\Delta_{ij,kl,ab}$ caracteriza la fuerza global de la asociación entre un sitio de tipo a en un grupo de tipo k del componente i y un sitio de tipo b en un grupo de tipo l del componente j . Esto se aproxima como:

$$\Delta_{ij,kl,ab} = F_{kl,ab} K_{kl,ab} I_{ij,kl,ab} \quad (2.22)$$

donde $F_{kl,ab} = \exp(e_{kl,ab}/k_B T) - 1$, $K_{kl,ab}$ es un parámetro de volumen de enlace, e $I_{ij,kl,ab}$ es una correlación polinómica de temperatura-densidad del integral de asociación para un monómero de Lennard-Jones, expresado como

$$I_{ij,kl,ab} = \sum_{p=0}^{10} \sum_{q=0}^{10-p} c_{pq} (\rho_s \sigma_x^3)^p \left(\frac{k_B T}{\bar{\epsilon}_{ij}} \right)^q \quad (2.23)$$

Para los coeficientes c_{pq} mirar (53); σ_x^3 y $\bar{\epsilon}_{ij}$ se dan, respectivamente, por

$$\sigma_x^3 = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} x_{s,k} x_{s,l} \sigma_{kl}^3 \quad (2.24)$$

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_{ii}^3 \bar{\sigma}_{jj}^3}}{\bar{\sigma}_{ij}^3} \sqrt{\bar{\epsilon}_{ii} \bar{\epsilon}_{jj}} \quad (2.25)$$

donde $\bar{\sigma}_{ii}$ y $\bar{\sigma}_{jj}$ se dan por la ecuación 2.12, y $\bar{\epsilon}_{ii}$ y $\bar{\epsilon}_{jj}$ se dan por la ecuación 2.15, y

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{\bar{\sigma}_{ii} + \bar{\sigma}_{jj}}{2} \quad (2.26)$$

Para los casos de mezclas también se deben de desarrollar los parámetros de mezcla, la expresión de los mismos son dispuestas en el Anexo

2.1.3. Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor

El equilibrio de fases es modelado usando el método $\phi - \phi$. Para el caso de sistemas binarios esto es descrito por

$$x_i \bar{\phi}_i^L = y_i \bar{\phi}_i^V, \quad i = 1, 2 \quad (2.27)$$

donde x_i e y_i son las fracciones molares de la fase líquida y vapor del compuesto i respectivamente. $\bar{\phi}_i^\alpha \equiv \bar{\phi}_i(T, p, \underline{n}^\alpha)$ corresponde al coeficiente de fugacidad de la especie i dentro de la fase α presente en la mezcla multicomponente. Los superíndices L y V, corresponden a las fases líquida y vapor respectivamente. $\bar{\phi}_i^\alpha$ es definido por la siguiente expresión (54).

$$\ln \bar{\phi}_i(T, p, \underline{n}^\alpha) = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^R(T, V, \underline{n}^\alpha)}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \ln \left[1 - \frac{V}{n^\alpha RT} \left(\frac{\partial A^R(T, V, \underline{n}^\alpha)}{\partial V} \right)_{T, \underline{n}^\alpha} \right] \quad (2.28)$$

Para el cálculo del coeficiente de fugacidad a partir de la energía residual de Helmholtz, es utilizada mediante la ecuación de estado SAFT-VR Mie o SAFT- γ Mie.

2.2. Hipótesis

- Se plantea que las ecuaciones de estado de modelo molecular basado en la teoría de asociación de Wertheim (i.e.,SAFT) SAFT- γ Mie y SAFT-VR Mie, puede describir con precisión las propiedades de equilibrio líquido-vapor de sistemas basados en aminas.

2.3. Objetivos

2.3.1. Objetivos Generales

- Comparar cuantitativamente la capacidad descriptiva de las ecuaciones de estado SAFT-VR Mie y SAFT- γ Mie para representar el equilibrio líquido-vapor en sistemas formados por soluciones acuosas de aminas, mediante la parametrización de compuestos puros y mezclas binarias.

2.3.2. Objetivos Específicos

- Identificar y seleccionar aminas prometedoras como solventes para la captura de CO₂ a partir de bibliografía.
- Ajustar los parámetros moleculares de SAFT-VR Mie a partir de datos experimentales de compuestos puros encontrados en la literatura.
- Aplicar SAFT- γ Mie y SAFT-VR Mie a sistemas binarios aminas-agua para verificar y obtener parámetros de interacción binaria.
- Evaluar y comparar el desempeño de ambas ecuaciones mediante métricas como la

desviación absoluta promedio porcentual.

Capítulo 3

Metodología

En el caso de la ecuación de estado SAFT- γ Mie, únicamente es necesario construir la molécula a partir de sus grupos funcionales y realizar el análisis de resultados, ya que sus parámetros ya están definidos en la base de datos del modelo. A continuación se presenta el flujo de trabajo seguido para la ecuación de estado SAFT-VR Mie, acompañado de un esquema explicativo en la sección de Anexo [A0.1](#).

En el contexto de la absorción de CO_2 se realiza una búsqueda bibliográfica enfocada en estudios que ya hayan realizado análisis de múltiples aminas, lo que permite acotar el trabajo de forma inicial para poder validar la hipótesis de la capacidad descriptiva de las ecuaciones de estado. dentro de los trabajos estudiados destacan el realizado por Barzagli et al. ([44](#)) y Shadab et al. ([49](#)). Adicionalmente, se debe cumplir que las aminas deben de poder ser construidas con los grupos ya parametrizados de SAFT- γ Mie, Con toda esta información se seleccionan las siguientes aminas para este estudio. Estas aminas son seleccionadas principalmente a su alta capacidad de absorción y variedad de grupos funcionales.

Tabla 3.1: Compuestos seleccionados para el estudio.

Compuesto	Abreviatura	Fórmula Química	CAS	REF.
Monoetanolamina	MEA	C_2H_7NO	141-43-5	(49)
Etilendiamina	EDA	$C_2H_8N_2$	107-15-3	(49)
1,3-diaminopropano	1,3-DAP	$NH_2(CH_2)_3NH_2$	109-76-2	(44)
1,2-diaminopropano	1,2-DAP	$CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$	78-90-0	(44)
Morfolina	Morph	$O(CH_2CH_2)_2NH$	110-91-8	(44)

Una vez seleccionados los compuestos puros, se procede a la búsqueda de los datos experimentales para cada compuesto, los cuales son citados en la sección de resultados. Posteriormente, se utiliza

la herramienta *Bottle SAFT* (55), la cual permite obtener parámetros para la ecuación de estado a partir de estados correspondientes de los compuestos. Adicionalmente, es necesario agregar un esquema asociativo que describa los sitios bipolares, positivos y negativos de la molécula, teniendo en cuenta la estructura química de la misma. Dado que en el trabajo se busca realizar una comparativa entre ambos métodos, se opta por utilizar el mismo esquema asociativo de los grupos funcionales que integrarían la molécula en SAFT- γ Mie. Estos parámetros son luego utilizados en el código de Python utilizando la librería SciPy's, función "minimize" mediante el método "Nelder-Melder", buscando minimizar la siguiente función error:

$$FO_{Error} = \frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^N \left[w_P \left| \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right| + w_\rho \left| \frac{\rho_{l_i}^{calc} - \rho_{l_i}^{exp}}{\rho_{l_i}^{exp}} \right| + w_H \left| \frac{\Delta H_{vap,i}^{calc} - \Delta H_{vap,i}^{exp}}{\Delta H_{vap,i}^{exp}} \right| \right] \quad (3.1)$$

Donde N_p es el número de puntos de datos experimentales, y P_i es la presión de vapor a una temperatura T_i . Finalmente, w_P es el peso asociado al error en la presión de vapor, w_ρ es el peso asociado al error en la densidad de la fase líquida ρ_{l_i} , y w_H es el peso asociado al error en la entalpía de vaporización $\Delta H_{vap,i}^{calc}$. Los pesos asignados son: uno para presión y densidad, y 0.2 para la entalpía.

Una vez el algoritmo converge tras minimizar el error, se computa el equilibrio líquido vapor de la mezcla binaria. Si esta presenta un buen ajuste, los parámetros se consideran válidos y se optimiza los parámetros de interacción de la mezcla. Mediante el algoritmo implementado en SGTPy (50) para las mezclas de aminas con agua, se utilizan los parámetros k_{ij} para corregir la energía de interacción cruzada para el potencial Mie y l_{ij} para la energía de asociación de interacción cruzada. Para el caso de agua con aminas se utiliza la función "fit_asso" de SGTPy, que mediante un ajuste de datos experimentales de datos experimentales correspondientes al equilibrio líquido vapor de la mezcla. La función objetivo minimizada es la siguiente:

$$OF_{VLE}(\xi) = w_y \sum_{j=1}^{N_p} \left[\left(\sum_{i=1}^c (y_{i,j}^{cal} - y_{i,j}^{exp}) \right)^2 \right] + w_P \sum_{j=1}^{N_p} \left[\left(\frac{P_j^{cal} - P_j^{exp}}{P_j^{exp}} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

Donde N_p es el número de puntos de datos experimentales, y_i es la fracción molar en fase vapor del componente i y P es la presión de burbuja. Finalmente, w_y es el peso asociado al error en la composición del vapor y w_P es el peso asociado al error en la presión de burbuja, ambos pesos fueron trabajados con el valor de 1.

La mezcla CO_2 con agua, se realiza el ajuste de la mezcla mediante k_{ij} y el rango de asociación de la mezcla r_c^{ABij} debido a que el CO_2 no asocia consigo mismo, pero sí presenta interacción

con los sitios del agua y las aminas. Por consiguiente, para poder capturar esta interacción es necesario introducir un rango de asociación para la mezcla. El ajuste de los parámetros antes mencionados se realiza mediante la función *fit_cross* de SGTPy, que minimiza una función objetivo idéntica a la antes mencionada.

Una vez realizadas todas las parametrizaciones, se calculan las desviaciones con respecto a los datos experimentales, para compuestos puros se reporta la desviación absoluta media porcentual (*AAD* %), de temperatura crítica (T_c), presión de saturación (P_{sat}), densidad vapor ρ_v solo para CO_2 y agua, ρ_l para todos los compuestos y finalmente entalpía de vaporización ΔH_{vap} .

Para las mezclas binarias se reporta la desviación con respecto a la presión de burbuja y fracción molar de la fase vapor.

$$\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{cal}}}{M_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.3)$$

Donde (N) es el número de puntos de datos, M corresponde a la propiedad de interés. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras de las mezclas.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Resultados compuestos puros.

Se presentan a continuación los parámetros obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales para los compuestos puros (Tabla 4.1). Posteriormente, se evaluarán los resultados particulares de cada compuesto junto al error asociado al ajuste realizado. Adicionalmente, en las figuras 4.1 y 4.2, se presenta una referencia gráfica de los sitios de asociación para SAFT-VR Mie y SAFT- γ Mie.

Tabla 4.1: Parámetros moleculares utilizados en la modelación SAFT-VR Mie

Compuesto	m_s	$\sigma[\text{\AA}]$	ϵ/k_b [K]	λ_r	ϵ^{AB}/k_b [K]	r_c^{AB}/σ	[B,P,N]	Ring	Ref.
CO ₂	1.694	3.047	235.73	18.067	-	-	[0,0,2]	-	(56)
MEA	3.511	2.942	410.10	18.910	2535.00	0.1780	[0,3,3]	-	TA
H ₂ O	1.731	2.454	110.85	8.308	1991.07	0.5624	[0,2,2]	-	(57)
EDA	3.183	3.097	302.90	12.750	2729.00	0.1824	[0,4,2]	-	TA
13DAP	2.898	3.500	370.20	15.910	2951.00	0.1839	[0,4,2]	-	TA
12DAP	3.427	3.275	298.40	13.490	2934.00	0.1797	[0,4,2]	-	TA
Morph	3.000	3.469	302.40	12.580	2802.00	0.1921	[0,1,2]	1.4938	TA

Los valores de λ_a y r_d^{AB}/σ son fijados en 6 y 0.4, respectivamente.

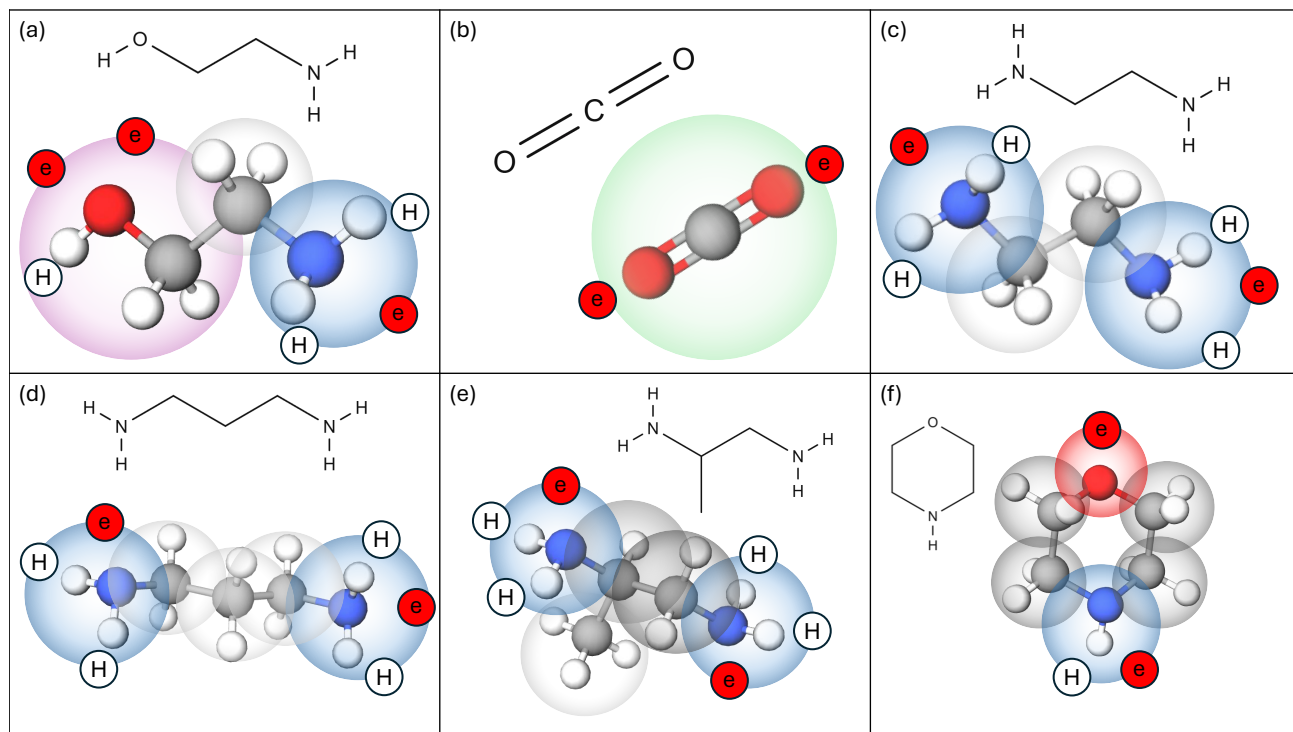


Figura 4.1: Diagrama de moléculas y sitios asociativos en SAFT- γ Mie

Los compuestos corresponden a (a) MEA, (b) CO₂, (c) EDA (d) 13DAP, (e) 12DAP y (f) Morph

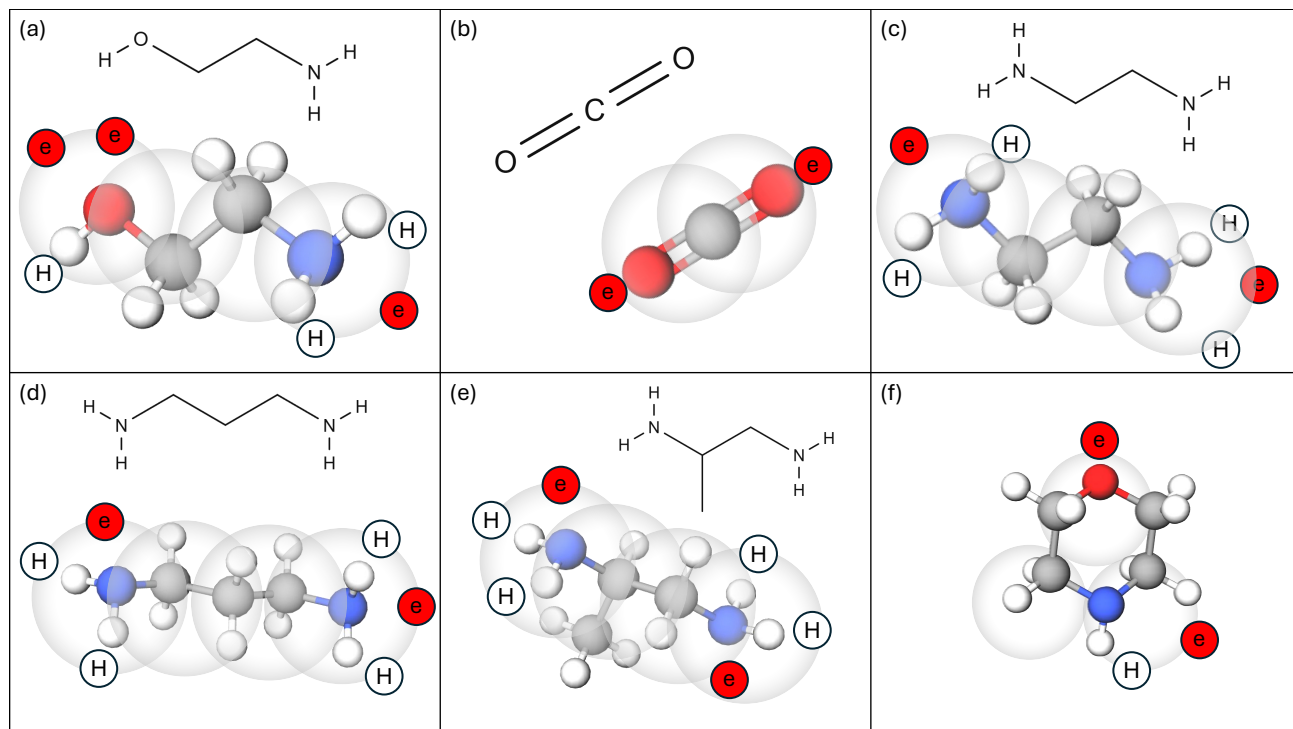


Figura 4.2: Diagrama de moléculas y sitios asociativos en SAFT-VR Mie

4.1.1. Dióxido de carbono (CO_2) y Agua (H_2O)

Siguiendo el orden presentado en la tabla 4.1 el primer compuesto es el dióxido de carbono (CO_2). Este compuesto ya fue parametrizado previamente por Dufal et al. (56), por lo que solo es necesario adicionar un esquema de sitios asociativos para el CO_2 , esto con el fin de poder capturar la reacción ocurrida con aminas en un sistema de captura de dióxido de carbono. Se decide optar por dos sitios negativos, representativos de las cargas electronegativas de los dos oxígenos, a través de los cuales se realiza en enlace con la amina. Esta aproximación coincide con la utilizada en SAFT- γ Mie, creando una comparativa uniforme entre ambas ecuaciones de estado. En cualquier caso, es importante recordar que la adición de estos sitios de asociación no afecta las propiedades del compuesto puro, ya que no se permite asociación entre moléculas de CO_2 . Se presenta a continuación la presión de saturación, entalpía y densidad en un rango amplio de temperaturas, junto a un resumen de las desviaciones de los modelos SAFT-VR Mie y SAFT- γ Mie con respecto a la información experimental, NIST o DIPPR 108 (3).

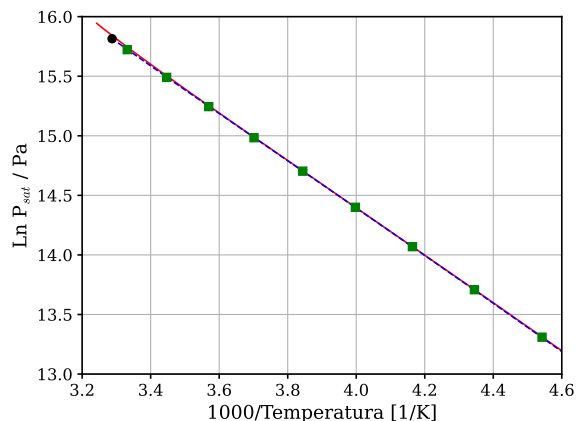


Figura 4.3: Presión de vapor para CO_2 puro en (P - T). (■) Ecuación de estado desarrollada por Span y Wagner usada en NIST (1); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (58).

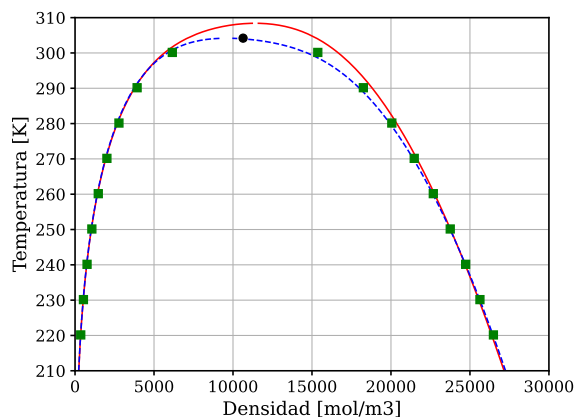


Figura 4.4: Densidad, fase líquida y vapor para CO_2 en (ρ - T). (■) Ecuación de estado desarrollada por Span y Wagner usada en NIST (1); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (58).

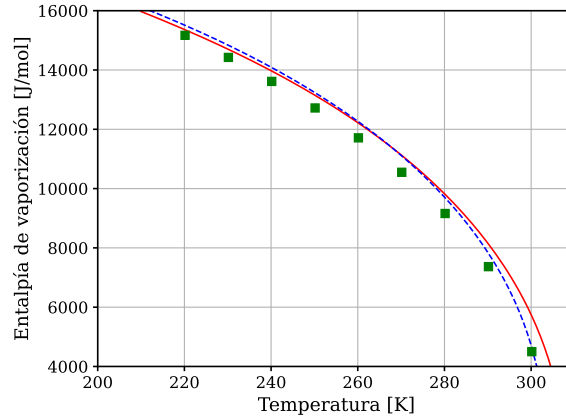


Figura 4.5: Entalpía de vaporización para CO_2 en $(\Delta H_{vap} - T)$. (■) Ecuación de estado desarrollada por Span y Wagner usada en NIST (1); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (---) SAFT- γ Mie.

Tabla 4.2: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para CO_2

SAFT	Comp.	T_c [K]	%AAD T_c	%AAD P_{sat}	%AAD ρ_l	%AAD ρ_v	%AAD ΔH_{vap}
VR Mie	CO_2	308.41	1.39	0.57	1.62	3.37	6.98
γ Mie	CO_2	304.17	0.01	0.19	0.89	3.68	4.15

* $\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras del compuesto puro.

Para el modelo SAFT-VR Mie ya ajustado de CO_2 por Dufal et al (56) se aprecian ligeras desviaciones cerca del punto crítico en la figura 4.4. Esta desviación es habitual, ya que las ecuaciones SAFT están basadas en teorías de campo medio y no tienen en cuenta la inhomogeneidad del sistema cerca del punto crítico, tendiendo a la sobreestimación del mismo. Para este compuesto particular, SAFT- γ presenta una descripción superior con una leve sobre estimación de la entalpía de vaporización.

Para el agua se utilizan los parámetros del trabajo realizado por Cripwell et al. (57), El agua cuenta con un esquema asociativo con 2 sitios negativos representando los dos pares de electrones presentes en el oxígeno de la molécula de agua y los dos sitios positivos, corresponden a los hidrógenos. Se presentan a continuación los resultados de ambas ecuaciones de estado

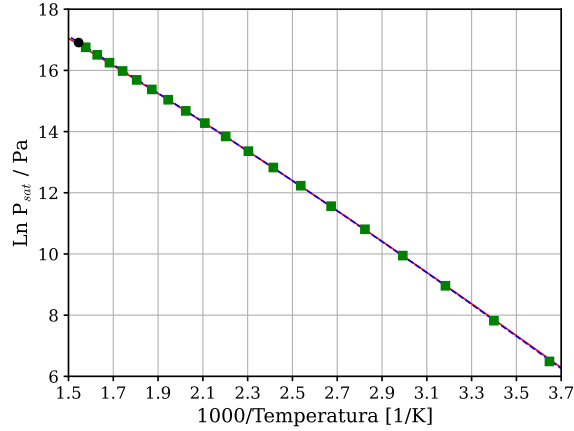


Figura 4.6: Presión de vapor para H_2O puro en (P - T). (■) Ecuación de estado desarrollada por Wagner y Pruß usada en NIST (2); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (59).

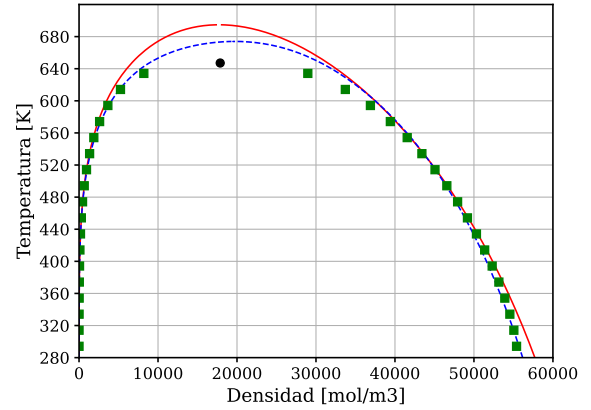


Figura 4.7: Densidad, fase líquida y vapor para H_2O en (ρ - T). (■) Ecuación de estado desarrollada por Wagner y Pruß usada en NIST (1); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (59).

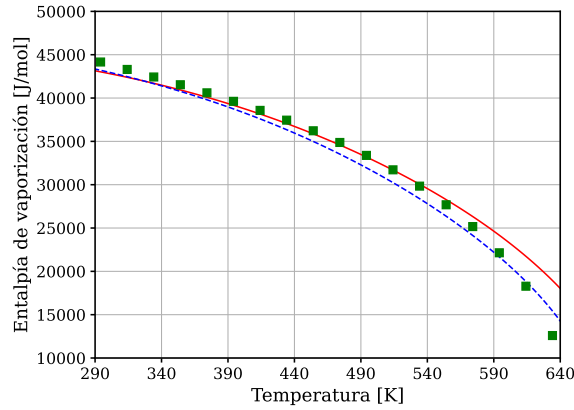


Figura 4.8: Entalpía de vaporización para H_2O en (ΔH_{vap} - T). (■) Ecuación de estado desarrollada por Wagner y Pruß (2); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (---) SAFT- γ Mie.

Tabla 4.3: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para H_2O

SAFT	Comp.	T_c [K]	%AAD T_c	%AAD P_{sat}	%AAD ρ_l	%AAD ρ_v	%AAD H_v
VR Mie	H_2O	694.75	7.36	1.25	1.84	3.93	4.08
γ Mie	H_2O	674.00	4.16	1.73	2.34	4.86	5.47

* $\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras del compuesto puro.

El agua parametrizada por Cripwell et al (57) presenta una buena descripción de la presión de saturación, pero se podría mejorar su descripción de la densidad en altas temperaturas y entalpía. La temperatura crítica se encuentra nuevamente sobrestimada, esta vez de forma más acusada

debido a la fuerte interacción de los puentes de hidrógeno, por las mismas razones expuestas con anterioridad. Para este trabajo no se considera necesario reparametrizar, ya que no se realizaron cálculos a temperaturas tan altas, como para percibir las desviaciones. Respecto a SAFT- γ Mie, esta presenta una mejor descripción del compuesto, particularmente para la densidad a baja temperatura. Cabe destacar que en ningún caso es posible reproducir la anomalía de la densidad con la temperatura entre 0 y 4 °C, tal y como se puede ver en la figura 4.7.

4.1.2. Aminas

Para la construcción de la monoetanolamina (MEA) en SAFT- γ Mie se utilizan los grupos "NH₂", "CH₂" y "CH₂OH" utilizando la configuración y parámetros del trabajo de Perdomo et al. (60) esta configuración se puede apreciar en la figura 4.1, un mismo esquema asociativo de tres sitios negativos y tres positivos [0,3,3] es implementado para SAFT-VR Mie. Esto teniendo en consideración el grupo amino primario, que presenta dos electrones libres, junto con un par de hidrógenos y grupo funcional alcohol presente en la molécula, con un hidrógeno y dos pares de electrones desapareados. Se presentan a continuación los resultados de ambas ecuaciones de estado.

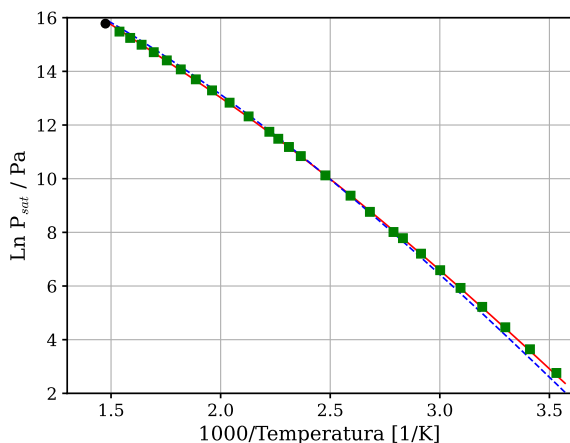


Figura 4.9: Presión de vapor para MEA puro en (P - T). (■) de 283.15 a 353.15 K (Belabbaci et al. (61)) y 358.6 a 441.9 K (Klepáčová et al. (62)); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (3).

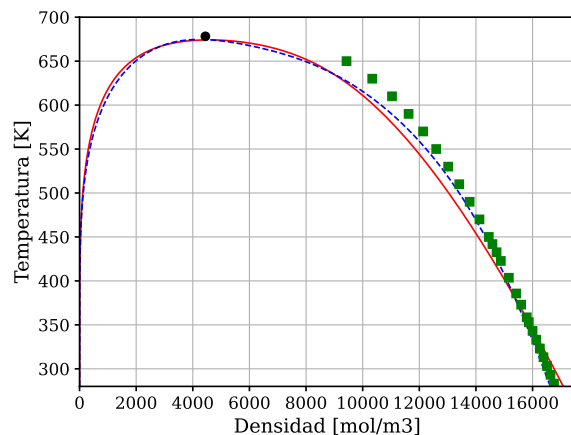


Figura 4.10: Densidad, fase líquida y vapor para MEA (ρ - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (3).

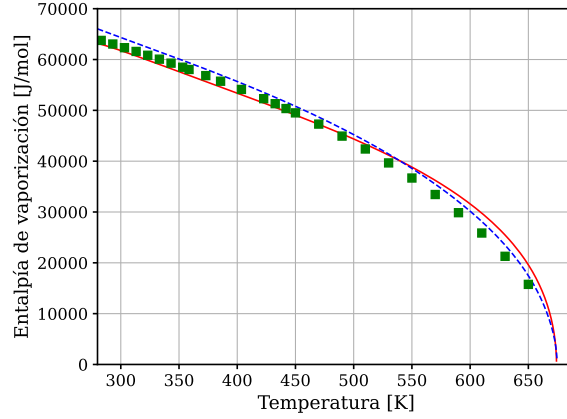


Figura 4.11: Entalpía de vaporización para MEA en $(\Delta H_{vap} - T)$. (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (---) SAFT- γ Mie.

Tabla 4.4: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para MEA

SAFT	Comp.	T_c [K]	%AAD T_c	%AAD P_{sat}	%AAD ρ_l	%AAD ρ_v	%AAD H_v
VR Mie	MEA	674.17	0.59	2.54	1.05	-	1.62
γ Mie	MEA	674.67	0.49	12.64	0.84	-	2.51

* $\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras del compuesto puro.

Se logra una buena descripción del compuesto, con ambas versiones de SAFT, aunque con una tendencia a subestimar la densidad de la fase líquida, debido a la limitada sobreestimación del punto crítico. Cabe destacar que la MEA para SAFT- γ Mie presenta parámetros de segundo orden para la asociación entre grupos y para sus sitios de asociación, además de un modelo no heteronuclear lo que permite una mayor diferenciación entre los grupos, permitiendo adicionar una mayor contribución para poder representar los sistemas, esto es presentado en mayor detalle en el Anexo A0.5 y A0.6. Además, el esquema asociativo y construcción de la molécula es plasmado en el esquema 4.1.

Para la generación del compuesto EDA en SAFT- γ Mie se tiene en consideración dos grupos amino "NH₂" y dos grupos "CH₂". Para SAFT-VR Mie se replica este esquema teniendo en consideración los sitios positivos y negativos de los grupos amino, obteniendo un esquema asociativo del tipo [0,4,2], cuatro sitios positivos y dos negativos, tal como se ve en la tabla 4.1. Se presentan a continuación los resultados de ambas ecuaciones de estado

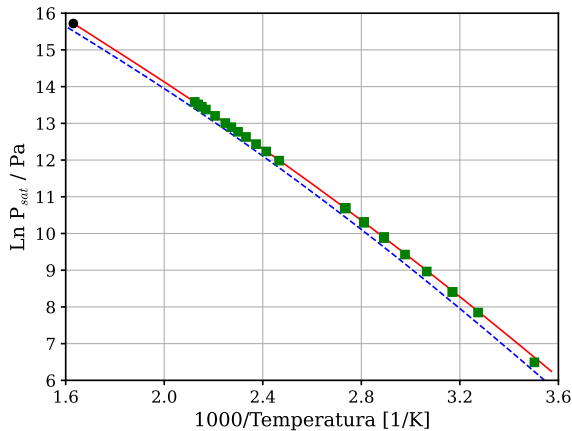


Figura 4.12: Presión de vapor para EDA puro en (P - T). (■) Datos experimentales (5; 63); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT-γ Mie; (●) Punto crítico (3).

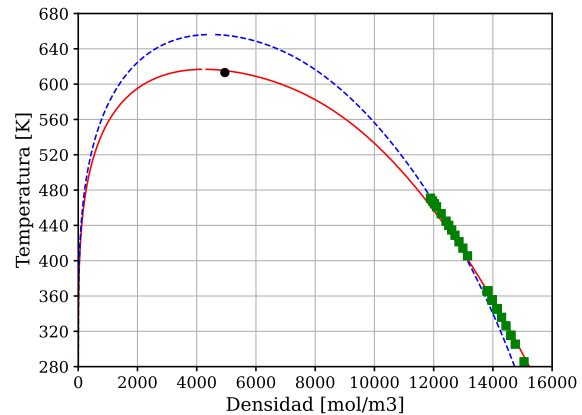


Figura 4.13: Densidad, fase líquida y vapor para EDA (ρ - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT-γ Mie; (●) Punto crítico (3).

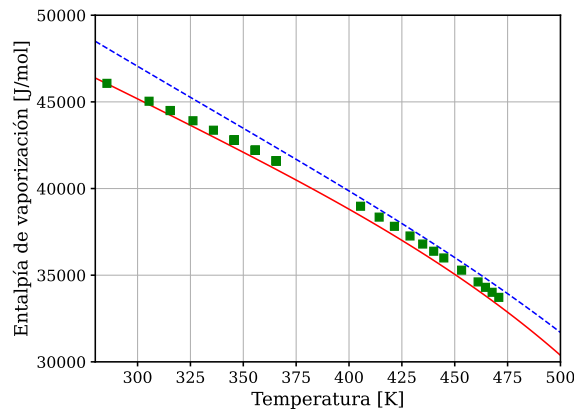


Figura 4.14: Entalpía de vaporización para EDA en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (---) SAFT-γ Mie.

Tabla 4.5: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para EDA

SAFT	Comp.	T_c [K]	%AAD T_c	%AAD P_{sat}	%AAD ρ_l	%AAD ρ_v	%AAD H_v
VR Mie	EDA	616.79	0.60	1.16	0.51	-	1.13
γ Mie	EDA	656.22	7.03	20.85	1.10	-	2.02

* %AAD = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras del compuesto puro.

La EDA logra una buena descripción por parte de SAFT-VR Mie, pero para SAFT-γ Mie comienza a presentar problemas para lograr una buena descripción a partir de la parametrización actual de grupos con los que es construida la molécula, La predicción a partir de este método de contribución de grupos genera una presión de vapor inferior en todo el rango de temperatura, así

como desviaciones de la densidad de líquido a baja temperatura y una importante sobreestimación de la temperatura crítica.

Para la construcción de la molécula de 13DAP en SAFT- γ Mie se tienen en consideración dos grupos "NH₂" y tres grupos "CH₂", y para SAFT-VR Mie se considera un esquema asociativo igual al de la EDA, debido a la presencia de idénticos grupos funcionales. Se presentan a continuación los resultados de ambas ecuaciones de estado

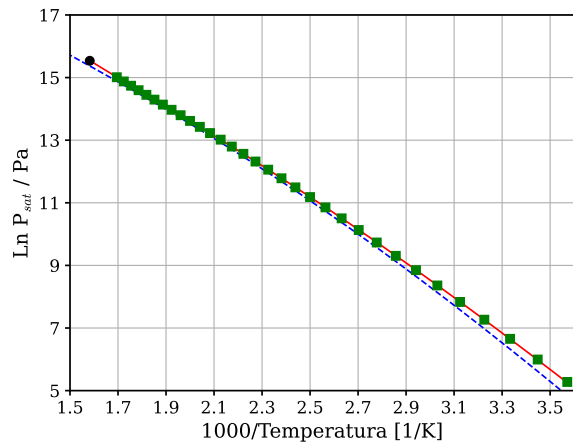


Figura 4.15: Presión de vapor para 13DAP puro en (P - T). (■) Datos experimentales (5); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (—) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (3).

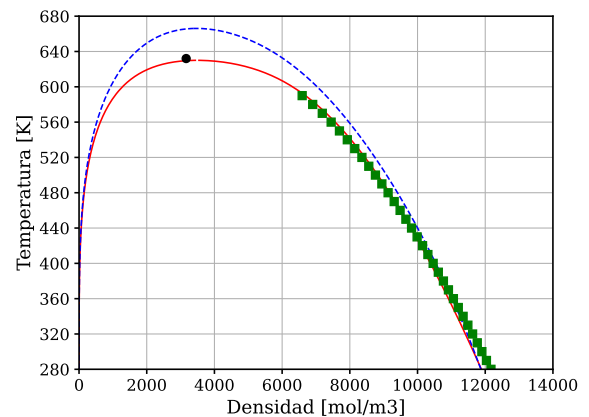


Figura 4.16: Densidad, fase líquida y vapor para 13DAP (ρ - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (—) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (3).

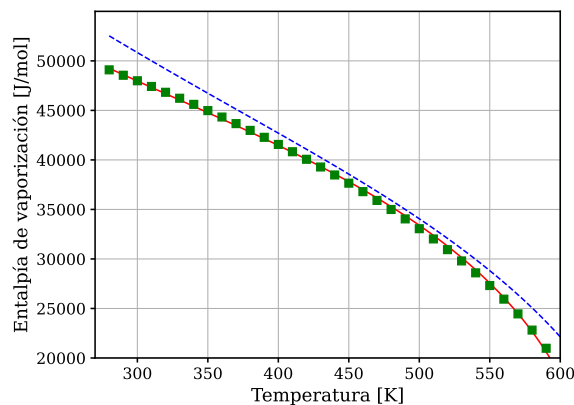


Figura 4.17: Entalpía de vaporización para 13DAP en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (—) SAFT- γ Mie.

Tabla 4.6: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para 13DAP

SAFT	Comp.	T_c [K]	%AAD T_c	%AAD P_{sat}	%AAD ρ_l	%AAD ρ_v	%AAD H_v
VR Mie	13DAP	629.99	0.32	0.43	1.15	-	0.55
γ Mie	13DAP	666.14	5.40	13.73	3.05	-	4.45

* $\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras del compuesto puro.

13DAP igualmente logra una buena descripción por parte de SAFT-VR Mie, pero SAFT- γ Mie nuevamente no logra una buena descripción a partir de la parametrización actual de grupos con los que es construida la molécula, con una presión de saturación menor a la experimental en todo el rango de temperatura, también una sobre estimación de la temperatura crítica y entalpía de vaporización.

El compuesto 12DAP, es construido en SAFT- γ Mie mediante múltiples grupos funcionales, en particular para poder construir la molécula se utilizan dos grupos "NH₂" y un grupo de "CH", "CH₂" y "CH₃" como se ve en la figura 4.1 (e), Para SAFT-VR Mie se consideran los sitios de los grupos aminos, de igual forma como es modelada la EDA, pero con un mayor valor en los segmentos (m_s) y diámetro (σ) de cada segmento. Se presentan a continuación los resultados de ambas ecuaciones de estado

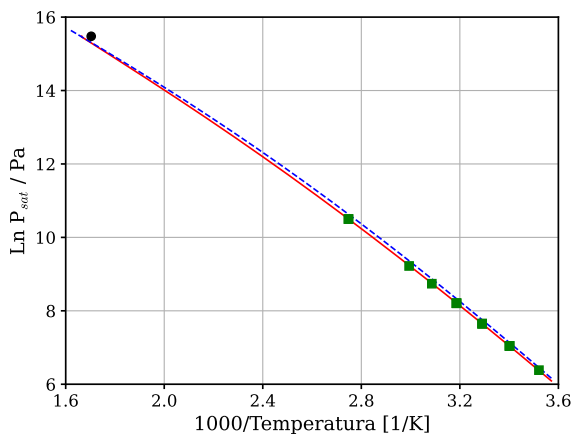


Figura 4.18: Presión de vapor para 12DAP puro en (P - T). (■) Datos experimentales (5); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (3).

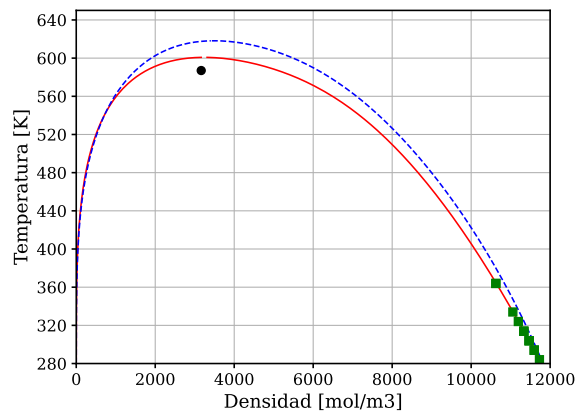


Figura 4.19: Densidad, fase líquida y vapor para 12DAP (ρ - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (3).

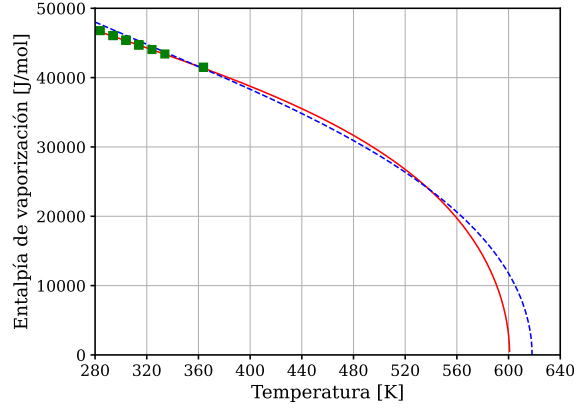


Figura 4.20: Entalpía de vaporización para 12DAP en $(\Delta H_{vap} - T)$. (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (---) SAFT- γ Mie.

Tabla 4.7: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para 12DAP

SAFT	Comp.	T_c [K]	%AAD T_c	%AAD P_{sat}	%AAD ρ_l	%AAD ρ_v	%AAD H_v
VR Mie	12DAP	600.82	2.35	0.56	0.04	-	0.18
γ Mie	12DAP	618.20	5.31	11.85	1.09	-	1.32

* $\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras del compuesto puro.

Para el compuesto 12DAP se plantea realizar el ajuste a partir de una menor cantidad de puntos para ver la incidencia en la descripción posterior que tendría en el ajuste para la descripción del puro y mezcla binario, de todas formas se logra una buena descripción por parte de SAFT-VR Mie del compuesto puro. En este caso, SAFT- γ Mie no se desvía tan considerablemente, presenta presión de saturación menor a la experimental en todo el rango de temperatura, aunque se repite la sobre estimación de la temperatura crítica y entalpía de vaporización.

Finalmente, la morfina es descrita mediante grupos funcionales ya preexistentes como "cNH" especialmente parametrizado para aminas en moléculas cíclicas, además de "cCH₂" para los grupos alcano que componen parte del el anillo hexagonal; sin embargo, se utiliza el grupo funcional éter "cO" con un sitio negativo que fue originalmente parametrizado para éteres lineares, lo cual pudiese tener una incidencia en la deficiente descripción de un éter cíclico. Adicionalmente, no hay parámetros para la interacción de este grupo funcional con los otros que componen la molécula, por ejemplo entre "cNH" y "cCH₂", lo cual puede ser una oportunidad para mejorar la descripción en SAFT- γ Mie, especialmente de la presión de saturación. El diagrama con los sitios y grupos funcionales diferenciados por color se encuentra en la figura 4.1 (f). Para SAFT-VR Mie se tienen en consideración el par de electrones e hidrogeno presente en

el grupo amino, y las 2 parejas de electrones del oxígeno. En este caso en particular siguiendo la misma cantidad de sitios que SAFT- γ Mie, se considera un esquema [0,1,2] al considerar las dos parejas de electrones como un solo sitio negativo. Se presentan a continuación los resultados de ambas ecuaciones de estado

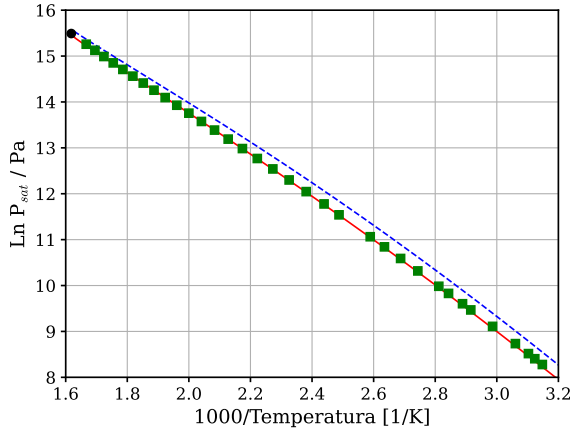


Figura 4.21: Presión de vapor para Morph puro en (P - T). (■) Datos experimentales (5); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (58).

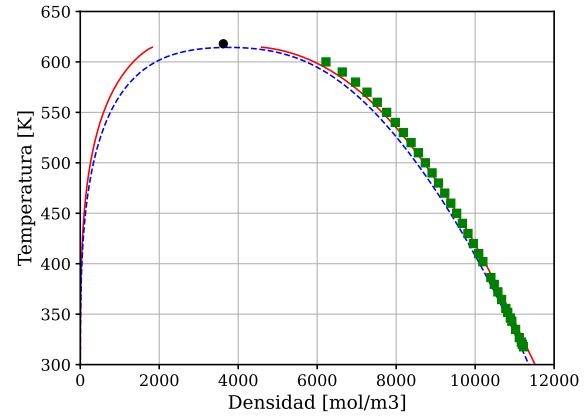


Figura 4.22: Densidad, fase líquida y vapor para Morph (ρ - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (ver 4.1); (---) SAFT- γ Mie; (●) Punto crítico (58).

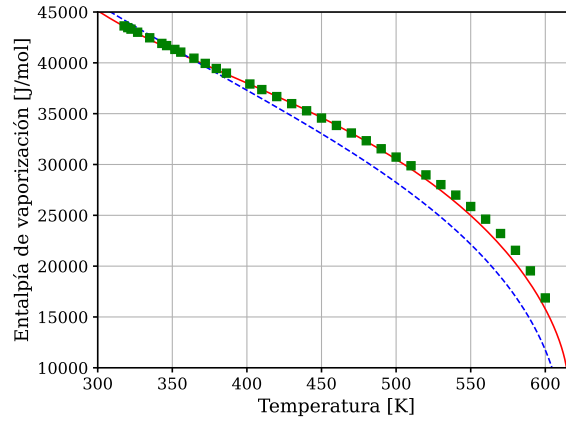


Figura 4.23: Entalpía de vaporización para Morph en (ΔH_{vap} - T). (■) DIPPR 801 (3); (—) SAFT-VR Mie (mirar 4.1); (---) SAFT- γ Mie.

Tabla 4.8: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) para Morph

SAFT	Comp.	T _c [K]	%AAD T _c	%AAD P _{sat}	%AAD ρ _l	%AAD ρ _v	%AAD H _v
VR Mie	Morph	617.83	0.36	1.86	0.89	-	1.34
γ Mie	Morph	614.41	0.58	33.76	0.72	-	0.85

* %AAD = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{cal}}}{M_i^{\text{exp}}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, *exp* es el valor experimental y *cal* el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras del compuesto puro.

En cuanto a la descripción de las propiedades por parte de SAFT-γ Mie, No logra un buen ajuste de los datos experimentales en presión de saturación y entalpia de evaporación.

4.2. Resultados mezclas binarias.

Se presentan los resultados obtenidos de la combinación de los compuestos puros. Para la ecuación de estado SAFT-VR Mie en la mayoría de los casos es necesario incorporar algún parámetro de ajuste para la mezcla, ya sea k_{ij} , l_{ij} o r_c . A continuación se incluyen las figuras correspondientes a los equilibrios líquido-vapor para las diferentes mezclas y sus correspondientes desviaciones respecto a datos experimentales, NIST o DIPPR 801 (3). Adicionalmente, se presentan los parámetros de interacción ajustados para cada mezcla en SAFT-VR Mie en las tablas 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14. Los grupos utilizados para la construcción de las moléculas en SAFT-γ Mie y otros parámetros de esta ecuación de estado se encuentran en el Anexo A0.3 y A0.3.

4.2.1. CO₂ y Agua

Para la mezcla binaria CO₂ (1) y agua (2), se adicionan los parámetros de interacción binaria para SAFT-VR Mie $r_c^{AB,ij}$ y k_{ij} con el objetivo de capturar la interacción entre el agua y CO₂. Estos parámetros permiten describir la curvatura presente en la fracción molar de vapor de CO₂ que se puede apreciar en la figura 4.25. A continuación se presentan los resultados de la mezcla.

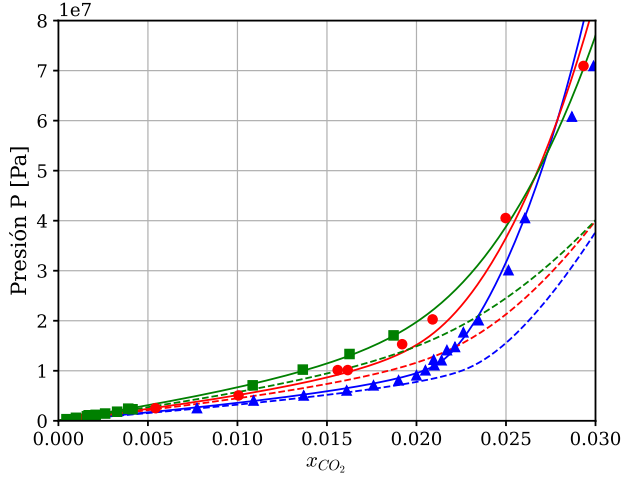


Figura 4.24: Diagrama de equilibrio de fase (P, x_{CO_2}) para la mezcla CO_2 (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 373.15 K, (●) 348.15 K, (▲) 323.15 K (64; 65; 66); (—), (—), (—) SAFT-VR Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 K, respectivamente (mirar 4.9); (---), (---), (---) SAFT- γ Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 K, respectivamente.

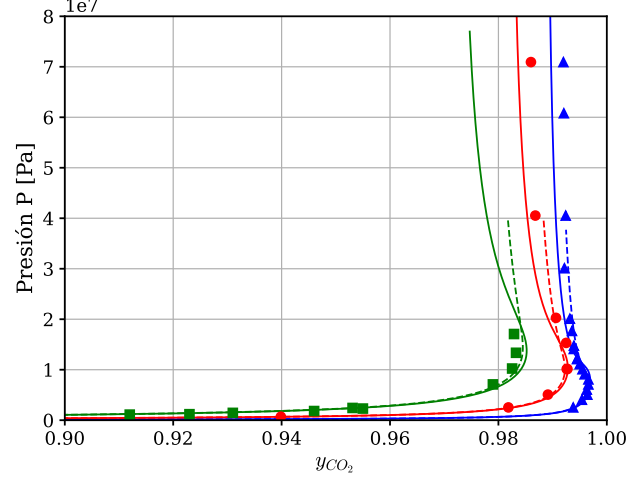


Figura 4.25: Diagrama de equilibrio de fase (P, y_{CO_2}) para la mezcla CO_2 (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 373.15 K, (●) 348.15 K, (▲) 323.15 K (64; 65; 66); (—), (—), (—) SAFT-VR Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 K, respectivamente (mirar 4.9); (---), (---), (---) SAFT- γ Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 K, respectivamente.

Tabla 4.9: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar, de la mezcla binaria CO_2 (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.

SAFT	Comp. (1)	Comp. (2)	%AAD P	%AAD y_1	k_{ij0}	k_{ij1}	$r_c^{AB_{ij}}$ [Å]
VR Mie	CO_2	Agua	7.43	0.16	-0.04854	0.0004031	1.741
γ Mie	CO_2	Agua	21.06	0.45	-	-	-

* %AAD = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{cal}}}{M_i^{\text{exp}}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras de la mezcla.

Para este sistema se logra una buena descripción por parte de ambas ecuaciones de estado a bajas presiones; sin embargo, a medida que la presión asciende, la desviación por parte de SAFT- γ Mie se ve incrementada. Adicionalmente, cabe reiterar la importancia de los parámetros de interacción mezcla para la correcta descripción de la curvatura en la fracción molar de la fase vapor que se aprecia en la figura 4.25, donde se implementa un parámetro de interacción cruzada k_{ij} de dependencia lineal con la temperatura.

4.2.2. Soluciones acuosas basadas en aminas

Para las mezclas con aminas es necesario implementar los parámetros de interacción cruzada k_{ij} y l_{ij} para refinar la descripción de las mezclas. En este sistema existen interacciones entre los sitios positivos y negativos presentes en el agua, y los sitios negativos y positivos del grupo

amino. Adicionalmente, en SAFT- γ Mie está la interacción entre los diferentes grupos utilizados. Para mayor detalle sobre esto se sugiere revisar el Anexo A.

A continuación se tiene la mezcla MEA con agua. Este sistema tiene la particularidad de que los parámetros de SAFT- γ Mie fueron particularmente ajustados para este compuesto, por lo que se tiene una buena descripción del sistema binario. Para la construcción de la molécula de monoetanolamina se utilizan los grupos "NH₂", "CH₂" y "CH₂OH" utilizando la configuración y parámetros del trabajo de Perdomo et al. (60) esta configuración se puede apreciar en la figura 4.1, un mismo esquema asociativo de tres sitios negativos y tres positivos [0,3,3] es implementado para SAFT-VR Mie, a continuación se presentan los resultados

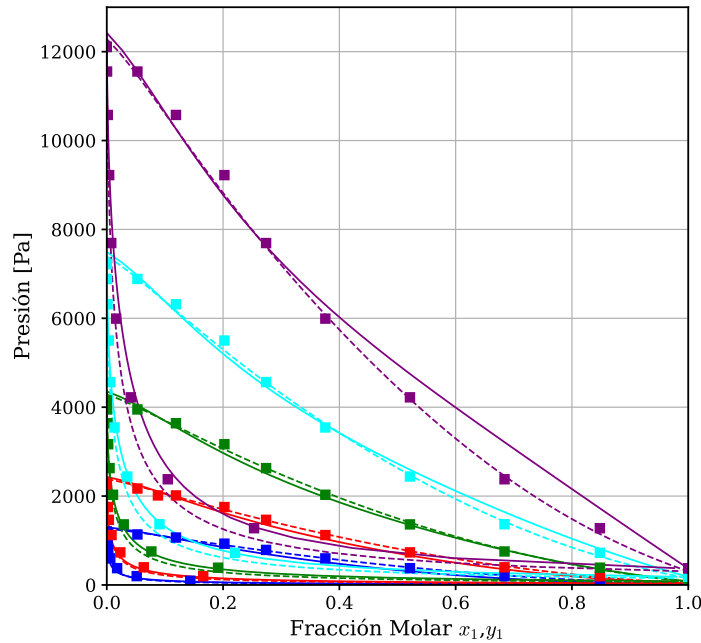


Figura 4.26: Diagrama equilibrio de fase (P, x_{MEA}, y_{MEA}) para la mezcla MEA (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 323.15 K, (■) 313.15 K, (■) 303.15 K, (■) 293.15 K, (■) 283.15 K (4); (—), (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 323.15, 318.15, 303.15, 293.15 y 283.15 K, respectivamente (mirar 4.10); (—), (—), (—), (—), (—), SAFT- γ Mie a 323.15, 318.15, 303.15, 293.15 y 283.15 K, respectivamente.

Tabla 4.10: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar de la mezcla binaria MEA (1) + H₂O (2) y parámetros de la mezcla.

SAFT	Comp. (1)	Comp. (2)	%AAD P_{sat}	%AAD y_1	k_{ij}	l_{ij}
VR Mie	MEA	Agua	9.74	24.88	-0.1444	0.1405
γ Mie	MEA	Agua	3.52	28.02	-	-

* %AAD = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras de la mezcla.

El equilibrio líquido vapor para MEA y agua es bien descrito por ambas ecuaciones, con una

desviación por parte de SAFT-VR Mie a medida que incrementa la fracción molar de MEA, sobrestimado la presión de burbuja a medida que incrementa la temperatura.

Los siguientes sistemas binarios utilizan aminas que no han sido parte del ajuste de los grupos funcionales en SAFT- γ Mie, por lo que los resultados serán una demostración de las capacidades de la ecuación de estado para aplicarse en moléculas similares o mediante grupos funcionales preexistentes.

Para el sistema EDA con agua, en SAFT- γ Mie se consideran las interacciones entre grupos "NH₂", "CH₂" y "H₂O", además entre sitios asociativos del grupo amino y agua, más detalle en el Anexo A. Para SAFT-VR Mie está la interacción entre los sitios positivos y negativos de los grupos amino para la molecula EDA y los sitios positivos y negativos del agua, ambos métodos logran capturar cualitativamente la interacción entre ambos compuestos, lo que puede apreciarse en las figuras 4.27 y 4.28.

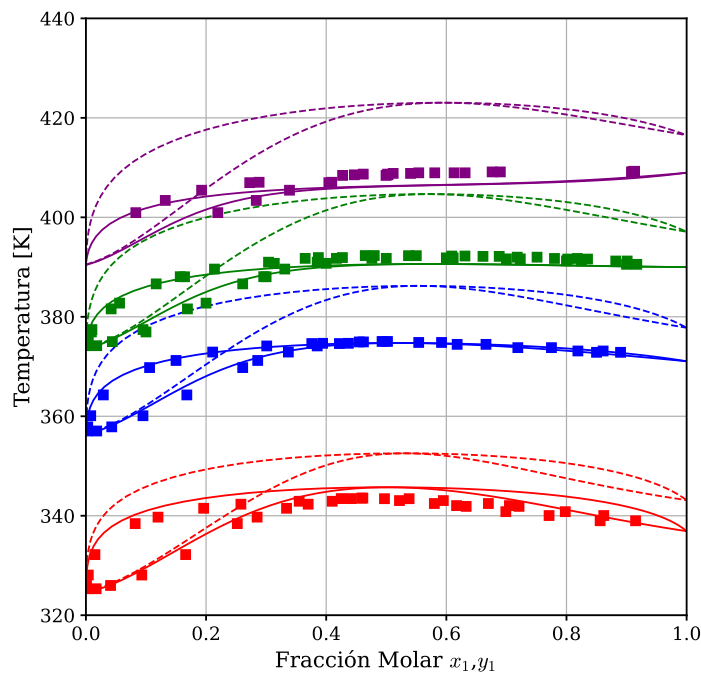


Figura 4.27: Diagrama equilibrio de fase (T, x_{EDA}, y_{EDA}) para la mezcla EDA (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 179345 Pa, (■) 101325 Pa, (■) 53328 Pa, (■) 13332 Pa (5; 6); (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 179345, 101325, 53328 y 13332 Pa, respectivamente (mirar 4.11); (---), (---), (---), (---), SAFT- γ Mie a 179345, 101325, 53328 y 13332 Pa, respectivamente.

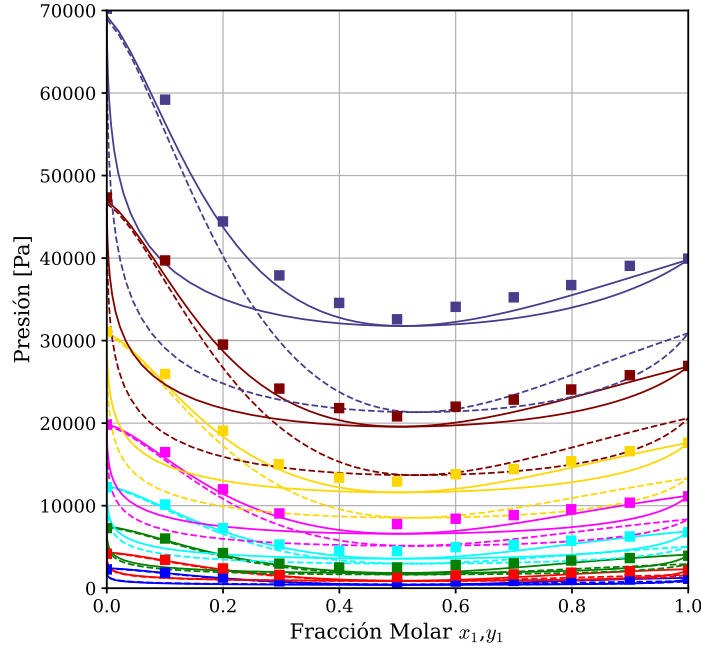


Figura 4.28: Diagrama equilibrio de fase (P, x_{EDA}, y_{EDA}) para la mezcla EDA (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 363.15 K, (■) 353.15 K, (■) 343.15 K, (■) 333.15 K, (■) 323.15 K, (■) 313.15 K, (■) 303.15 K, (■) 293.15 K (5); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 363.15, 353.15, 343.15, 333.15, 323.15, 313.15, 303.15, 293.15 K, respectivamente (mirar 4.11); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), SAFT- γ Mie a 363.15, 353.15, 343.15, 333.15, 323.15, 313.15, 303.15, 293.15 K, respectivamente.

Tabla 4.11: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria EDA (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.

SAFT	Comp. (1)	Comp. (2)	%AAD P	%AAD y_1	k_{ij}	l_{ij}
VR Mie	EDA	Agua	5.20	15.55	-0.1825	0.0857
γ Mie	EDA	Agua	25.41	27.33	-	-

* %AAD = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{cal}}}{M_i^{\text{exp}}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras de la mezcla.

Para el ajuste de la mezcla se utilizan los datos isobáricos, en los cuales se reportan las fracciones molares de las fases vapor y líquida, y para contrastar el resultado obtenido de la parametrización en SAFT-VR Mie se calcula el equilibrio para los datos experimentales para las isotermas de la figura 4.28, en las cuales se puede apreciar una buena descripción del sistema junto al azeótropo negativo. Para SAFT- γ Mie ocurre el comportamiento previsto de una desviación en el extremo del puro para la amina, debido a la subestimación de la presión de saturación del compuesto puro, aunque se logra describir cualitativamente el azeótropo a una fracción molar bastante cercana.

El sistema 13DAP con agua, para la ecuación de estado SAFT-VR Mie presenta un incremento

en la desviación de la presión de burbuja a medida que incrementa la temperatura del sistema, especialmente en la sección media de la figura 4.29. Potencialmente, esto puede ser por una deficiente parametrización de las interacciones entre sitios de asociación o energía del potencial Mie. Para SAFT- γ Mie, las isothermas de menor temperatura presentan un ajuste cualitativo de los datos experimentales, pero las desviaciones se incrementan a medida que la temperatura aumenta, probablemente debido a la sub descripción de la presión de burbuja del 13DAP puro.

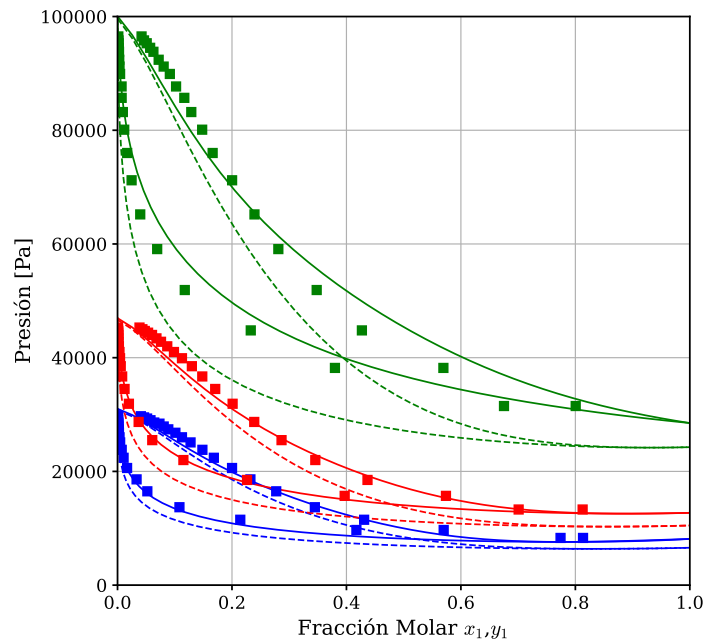


Figura 4.29: Diagrama equilibrio de fase (P, x_{13DAP}, y_{13DAP}) para la mezcla 13DAP (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 373.15 K, (■) 353.15 K, (■) 343.15 K, (○); (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 373.15, 353.15 y 343.15 K, respectivamente (mirar 4.12); (---), (---), (---), SAFT- γ Mie a 373.15, 353.15 y 343.15 K, respectivamente.

Tabla 4.12: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria 13DAP (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.

SAFT	Comp. (1)	Comp. (2)	%AAD P	%AAD y_1	k_{ij}	l_{ij}
VR Mie	13DAP	Agua	21.03	21.48	-0.1240	0.06252
γ Mie	13DAP	Agua	25.51	39.34	-	-

* %AAD = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{cal}}}{M_i^{\text{exp}}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras de la mezcla.

El compuesto 12DAP mediante la ecuación de estado SAFT- γ Mie presenta una subestimación de la presión de vapor, probablemente por la ausencia de parámetros de interacción ϵ_{kl} entre los grupos "CH" y "NH₂", lo que posteriormente se refleja en la mezcla, visualizándose en el extremo derecho de la figura 4.30, El sistema 12DAP con agua es bien descrito por SAFT-VR

Mie con una mayor desviación en la fracción molar de vapor. En contraste, SAFT- γ Mie presenta un azeótropo negativo no existente en la mezcla.

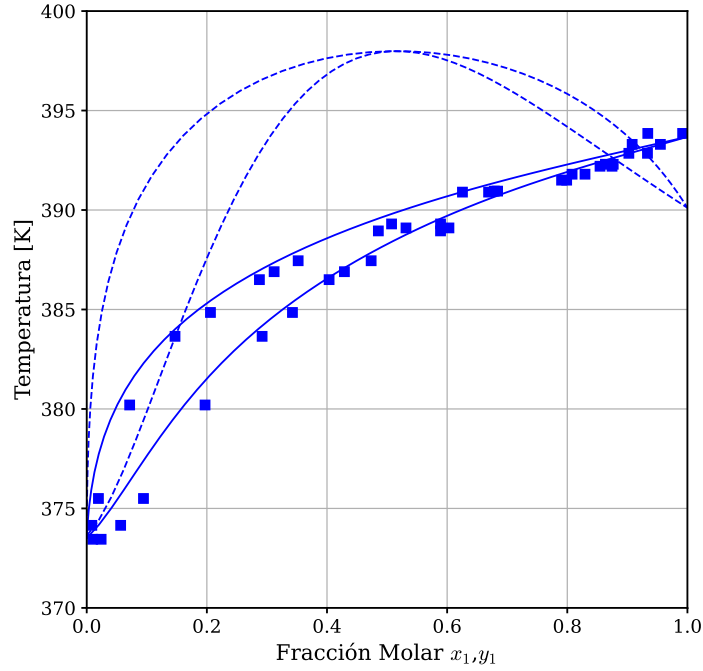


Figura 4.30: Diagrama equilibrio de fase (T, x_{12DAP}, y_{12DAP}) para la mezcla 12DAP (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 101325 Pa (5); (—), SAFT-VR Mie a 101325 Pa (mirar 4.13); (---), SAFT- γ Mie a 101325 Pa.

Tabla 4.13: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria 12DAP (1) + H_2O (2) y parámetros de la mezcla.

SAFT	Comp. (1)	Comp. (2)	%AAD P	%AAD y_1	k_{ij}	l_{ij}
VR Mie	12DAP	Agua	1.98	9.56	-0.09447	0.03900
γ Mie	12DAP	Agua	16.61	26.21	-	-

El sistema morfolina y agua, tiene dificultades para poder capturar la curvatura del sistema mediante SAFT-VR Mie. Para este sistema, la morfolina implementa el parámetro de anillo, debido a su forma cíclica plana, ya que esta molécula presenta una estructura similar al benceno, se decide usar un número de segmentos $m_s = 3$ acompañado de un parámetro de anillo $\chi = 1.4938$, lo cual genera una buena descripción del compuesto puro, pero al momento de establecer el sistema binario sin parámetros de mezcla se obtiene un resultado similar al de SAFT- γ Mie, con un azeótropo positivo. Luego de implementar los parámetros k_{ij} y l_{ij} se logra mejorar el ajuste, pero con una extraña curvatura en el segmento de fracción molar menor a 0.2. Esto puede ser debido a un no óptima selección de sitios asociativos o energía de asociación de sitios. Por otra parte, SAFT- γ Mie presenta un azeótropo positivo inexistente en la mezcla, lo cual puede

ser debido a la utilización del parámetro "cO" que fue parametrizado mediante éteres lineales en una molécula cíclica, además de no tener parámetros para la interacción entre grupos para "cNH" con "cO" y "cO" con "cCH₂", por lo que la adición de estos parámetros ayudaría a una mejor descripción del sistema.

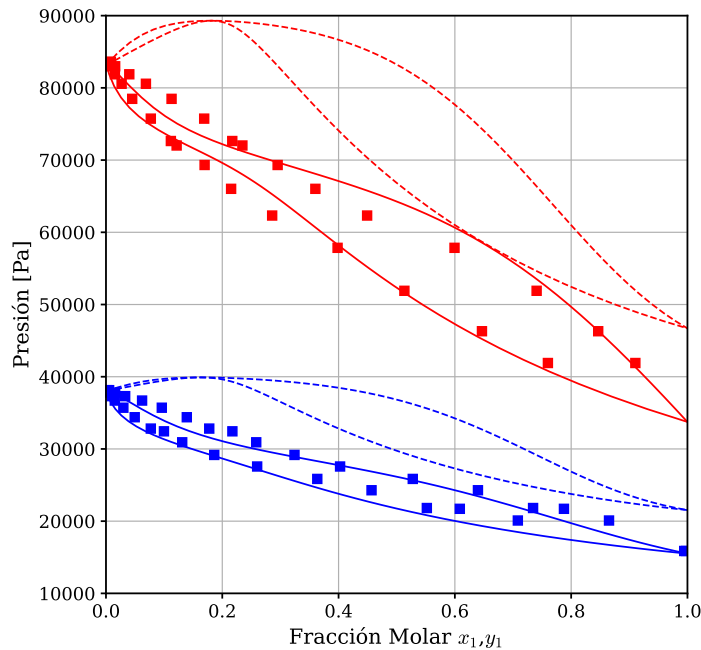


Figura 4.31: Diagrama equilibrio de fase (P, x_{Morph}, y_{Morph}) para la mezcla Morph (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 368.15 K, (■) 348.15 K (8); (—), (—), SAFT-VR Mie a 368.15 y 348.15 K, respectivamente (mirar 4.14); (---), (---), SAFT- γ Mie a 368.15 y 348.15 K, respectivamente.

Tabla 4.14: Resumen desviación absoluta media porcentual (%AAD) presión de saturación, fracción molar mezcla binaria Morph (1) + H₂O (2) y parámetros de la mezcla.

SAFT	Comp. (1)	Comp. (2)	%AAD P	%AAD y_1	k_{ij}	l_{ij}
VR Mie	Morph	Agua	2.93	21.70	-0.14080	0.05319
γ Mie	Morph	Agua	21.28	138.56	-	-

* %AAD = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{cal}}}{M_i^{\text{exp}}} \right|$, donde N es el número de puntos de datos, exp es el valor experimental y cal el valor calculado. Los datos experimentales corresponden a los reportados en las figuras de la mezcla.

4.3. Sistema Ternario

Los parámetros utilizados son presentados en la siguiente tabla:

Tabla 4.15: Parámetros SAFT-VR Mie para sistema ternario MEA (1) + CO₂ (2) + Agua (3)

SAFT	Comp. (1)	Comp. (2)	k_{ij0}	k_{ij1}	l_{ij}	$r_c^{AB_{ij}}$
VR Mie	MEA	Agua	-0.1444	-	0.1405	-
VR Mie	CO ₂	Agua	-0.04854	0.0004031	-	1.7410
VR Mie	MEA	CO ₂	-	-	-	4.9851

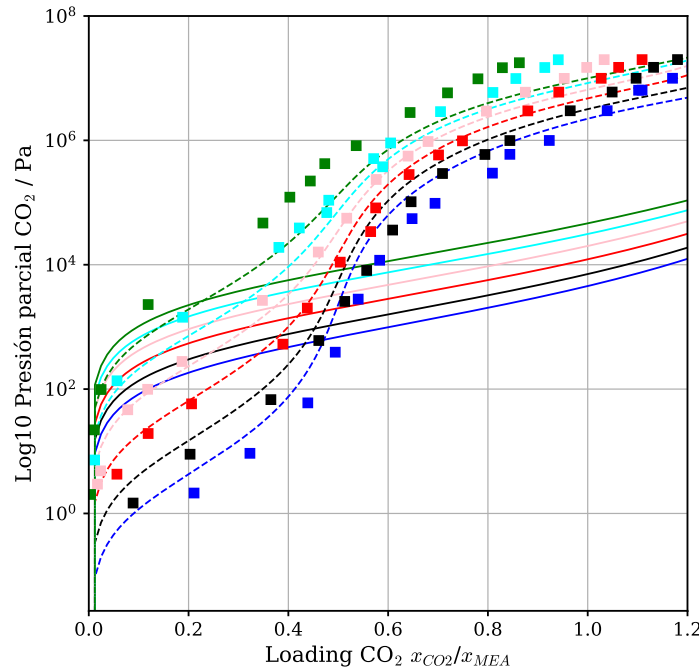


Figura 4.32: Diagrama equilibrio de fase (P_{CO_2} , $Loading\ CO_2$) para la mezcla MEA (1) + CO₂ (2) + Agua (3). Datos experimentales: (■) 393.15 K, (■) 373.15 K, (■) 353.15 K, (■) 333.15 K, (■) 313.15 K, (■) 298.15 K (9); (—), (—), (—), (—), (—), SAFT-VR Mie a 373.15, 353.15, 333.15, 313.15 y 298.15 K, respectivamente; (—), (—), (—), (—), (—), SAFT-γ Mie a 373.15, 353.15, 333.15, 313.15 y 298.15 K, respectivamente.

SAFT-γ Mie describe bien el sistema hasta una carga de 1.2, lo cual es previsible dado que la MEA tiene parámetros específicos (ver Anexos A0.5 y A0.6). A pesar de ajustar dos de los tres sistemas binarios, SAFT-VR Mie no describe bien el sistema ternario. El sistema restante corresponde al de MEA con CO₂, pero al no existir datos experimentales de este sistema, se realiza un ajuste del rango de asociación para la mezcla $r_c^{AB,ji}$ MEA con CO₂ a partir de los datos del sistema ternario. Ello logra reducir la sobreestimación de la presión de vapor del CO₂ en rango de baja carga; sin embargo, la curvatura en forma de "S" presente en los datos experimentales es capturada por el sistema SAFT-VR Mie, pero a una carga mucho mayor. Esto puede ser debido a una incorrecta selección de sitios de asociación de la amina o CO₂, ya que de momento el sistema ternario estaría absorbiendo una mayor cantidad de CO₂ de la que debiese. En este sentido, un trabajo futuro que explore una mayor variedad de esquemas de asociación podría ser clave para lograr una mejor descripción del sistema ternario con SAFT-VR Mie.

Capítulo 5

Conclusiones

1. La parametrización de compuestos mediante BOTTLE SAFT, permite una inicialización correcta para una primera estimación de parámetros moleculares. Sin embargo, sin la adecuada descripción de sitios de asociación ([B,P,N]), rango r_c^{AB} y energía de asociación ϵ^{AB} , la descripción de mezclas binarias se verá fuertemente afectada, por lo que un acercamiento del problema desde la optimización mediante el ajuste del compuesto puro en simultáneo a mezclas binarias es beneficioso.
2. La implementación de SAFT- γ Mie en mezclas binarias presenta resultados deficientes para compuestos no utilizados en el ajuste dentro de la generación de los parámetros, afectando principalmente a la predicción de la presión de saturación, lo cual influye directamente en la mezcla binaria. Aunque en varios de los casos cualitativamente se logra capturar comportamientos como azeotropos, las desviaciones del compuesto puro no permiten predecir bien el sistema binario.
3. La implementación de un reajuste de los parámetros, junto a la incorporación de la interacción de grupos de "cNH" con "cO" y "cO" con "cCH₂", para los casos de Morfolina y "CH" con "NH₂" para 12DAP son necesarios para un mejor ajuste de los compuestos puros y mezclas en los que se encuentren estos compuestos.
4. Respecto a las desviaciones de ambas ecuaciones de estado, SAFT-VR Mie logra una mejor descripción de los compuestos puros y mezclas binarias, pero no ha sido posible obtener una buena predicción, en el caso del sistema ternario no se logra establecer una configuración exitosa. Por el otro lado, SAFT- γ Mie logra capturar cualitativamente la gran mayoría de sistemas incluyendo el ternario. Sin embargo, cuantitativamente presenta una mayor desviación. En el caso de que se desee utilizar alguna de estas herramientas

para el estudio de nuevos solventes, con los parámetros actuales SAFT- γ Mie aún tiene pendiente la generación de nuevas interacciones para poder describir en su totalidad nuevos sistemas y para los parámetros para aminas ya existentes, se hace necesario una revisión de los mismos, pero con un enfoque más amplio que considere mezclas y compuestos con múltiples grupos amino.

5. La ecuación de estado SAFT- γ Mie, con los parámetros actuales, no logra describir con precisión los sistemas binarios de aminas en solución acuosa. Esto afecta negativamente su capacidad de representar sistemas más complejos, como mezclas ternarias con dióxido de carbono, por lo que no se recomienda su aplicación directa en simulaciones de procesos de absorción de CO_2 sin ajustes previos en los parámetros de grupos e interacción de grupos que corrijan estas desviaciones.
6. La ecuación de estado SAFT-VR Mie logra una buena descripción del sistema binario MEA/agua. Sin embargo, presenta grandes desviaciones en el sistema ternario con CO_2 , lo que sugiere la necesidad de una nueva parametrización de los compuestos puros. Se recomienda evaluar distintos esquemas de asociación para las aminas y el dióxido de carbono, realizando el ajuste buscando la minimización de las funciones objetivos en conjunto tanto para compuestos puros como para las mezclas.

Referencias

- [1] R. Span and W. Wagner *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 25, pp. 1509–1596, 1996.
- [2] W. Wagner and A. Prus *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 31, pp. 387–535, 2002.
- [3] *DIPPR Project 801 - Full Version*. Design Institute for Physical Property Research/AIChE, 2005; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2015; 2016; 2017; 2018; 2019; 2020; 2021; 2023; 2024.
- [4] A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, and L. Negadi *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 2312–2316, 2009.
- [5] N. C.-B. Ahmed, L. Negadi, I. Mokbel, and J. Jose *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, pp. 719–724, 2011.
- [6] J. Schmelzer and K. Quitzsdi *Z. Phys. Chem.*, vol. 252, pp. 280–288, 1973.
- [7] A. A. Trollebø, A. Hartono, M. Usman, M. Saeed, and H. F. Svendsen *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 141, p. 105965, 2020.
- [8] H. S. Wu, W. E. I. Locke, and S. I. Sandler *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, pp. 127–130, 1991.
- [9] F.-Y. Jou, A. E. Mather, and F. D. Otto *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 73, pp. 140–147, 1995.
- [10] J. Rogelj, D. Huppmann, V. Krey, K. Riahi, L. Clarke, M. Gidden, Z. Nicholls, and M. Meinshausen *Nat.*, vol. 573, 2019.
- [11] M.-C. C. Segger *Camb. Int. Law J.*, vol. 5, pp. 202–237, 2016.
- [12] S. Fankhauser, S. Smith, M. Allen, K. Axelsson, T. Hale, C. Hepburn, J. Kendall, R. Khosla, J. Lezaun, E. Mitchell-Larson, M. Obersteiner, L. Rajamani, R. Rickaby, N. Seddon, and T. Wetzer *Nature Clim. Change*, vol. 12, pp. 15–21, 2021.
- [13] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, and X. Fan *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 138, p. 110490, 2021.
- [14] K. S. Lackner, S. Brennan, J. M. Matter, A.-H. A. Park, A. Wright, and B. van der Zwaan *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, pp. 13156–13162, 2012.
- [15] M. Fasihi, O. Efimova, and C. Breyer *J. Clean. Prod.*, vol. 224, pp. 957–980, 2019.
- [16] L. B. Hamdy, C. Goel, J. A. Rudd, A. R. Barron, and E. Andreoli *Mater. Adv.*, vol. 2, pp. 5843–5880, 2021.
- [17] X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang, and Y. Huang *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 6668–6681, 2012.
- [18] L. Bouhadjar, B. Boukoussa, D. E. Kherroub, A. Hakiki, A. Elaziouti, N. Laouedj, N. Benhadria, and K. Chikh *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, pp. 326–331, 2019.
- [19] L. Keller, B. Ohs, L. Abduly, and M. Wessling *Chem. Eng. J.*, vol. 359, pp. 476–484, 2019.

- [20] S. F. Santos, A. A. Sá, P. M. Araújo, and A. E. Rodrigues *Sep. Purif. Technol.*, vol. 241, p. 116728, 2020.
- [21] N. Rodriguez, M. L. Ferrari, J. P. M. Arpagaus, M. Costa, and M. Mazzotti *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 61, pp. 97–112, 2017.
- [22] J. Yang, M. Tang, X. Zhang, H. Li, and X. Yang *J. Clean. Prod.*, vol. 365, p. 132766, 2022.
- [23] C. Rangel-Yagui, A. P. Jr., and L. C. Tavares *J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 8, pp. 147–163, 2005.
- [24] F. Bermejo-Pareja, F. Benito-León, P. Vega, J. Medrano, J. Bermejo, and E. Rodríguez *Arch. Gerontol. Geriatr.*, vol. 46, pp. 123–129, 2008.
- [25] P. Singh, M. N. M. Charan, and S. M. Mahajani *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 2046–2060, 2011.
- [26] A. Berrueta, U. Cano, I. Martín, P. Rodríguez, I. A. Urresti, and A. Ursúa *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, pp. 1028–1047, 2018.
- [27] P. Kumar, U. Kumar, A. Kumar, A. B. Pandit, and S. Kumar *Sep. Purif. Technol.*, vol. 266, p. 117748, 2021.
- [28] M. Caplow *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, pp. 6795–6803, 1968.
- [29] M. Tao, N. Xu, J. Gao, W. Zhang, Y. Li, M. T. Bernards, Y. Shi, Y. He, and H. Pan *Energy Fuels*, vol. 33, pp. 474–483, 2019.
- [30] X. Li, L. Zhang, C. Zhang, L. Wang, Z. Tang, and R. Gao *Processes*, vol. 11, p. 2089, 2023.
- [31] W. Gao, S. Liang, R. Wang, Q. Jiang, Y. Zhang, Q. Zheng, B. Xie, C. Y. Toe, X. Zhu, J. Wang, L. Huang, Y. Gao, Z. Wang, C. Jo, Q. Wang, L. Wang, Y. Liu, B. Louis, J. Scott, A.-C. Roger, R. Amal, H. He, and S.-E. Park *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, pp. 8584–8686, 2020.
- [32] F. A. Perdomo, S. H. Khalit, C. S. Adjiman, A. Galindo, and G. Jackson *AIChE J.*, vol. 67, p. e17194, 2021.
- [33] Z. Liang, K. Fu, R. Idem, and P. Tontiwachwuthikul *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 278–288, 2016.
- [34] C. Gouedard, D. Picq, F. Launay, and P. L. Carrette *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 10, pp. 244–270, 2012.
- [35] F. O. Ochedi, J. Yu, H. Yu, Y. Liu, and A. Hussain *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, pp. 77–109, 2021.
- [36] D. Hospital-Benito, C. Moya, M. Gazzani, and J. Palomar *Chem. Eng. J.*, vol. 468, p. 143630, 2023.
- [37] S. Huang, P. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, X. Liu, and M. He *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 12, pp. 14380–14395, 2024.
- [38] C. Moya, D. Hospital-Benito, R. Santiago, J. Lemus, and J. Palomar *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 4, p. 100038, 2020.
- [39] H. Baaqel, V. Tulus, B. Chachuat, G. Guillén-Gosálbez, and J. Hallett vol. 47, pp. 1825–1830, 2020.
- [40] F. Vega, F. M. Baena-Moreno, L. M. G. Fernández, E. Portillo, B. Navarrete, and Z. Zhang *Appl. Energy*, vol. 260, p. 114313, 2020.
- [41] F. Vega, M. Cano, S. Camino, B. Navarrete, and J. A. Camino *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 73, pp. 95–103, 2018.

- [42] J. M. Hanusch, I. P. Kerschgens, F. Huber, M. Neuburger, and K. Gademann *Chem. Commun.*, vol. 55, pp. 949–952, 2019.
- [43] F. Barzagli, C. Giorgi, F. Mani, and M. Peruzzini *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, pp. 14013–14021, 2020.
- [44] F. Barzagli, M. Peruzzini, and R. Zhang *Proc. GHGT-17*, vol. XX, p. 10, 2024. SSRN preprint.
- [45] J. Rodriguez, N. M. Dowell, F. Llovel, C. S. Adjiman, G. Jackson, and A. Galindo *Mol. Phys.*, vol. 110, pp. 1325–1348, 2012.
- [46] N. M. Dowell, F. Llovel, C. S. Adjiman, G. Jackson, and A. Galindo *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 1883–1899, 2010.
- [47] A. Najafloo and S. Zarei *Fluid Phase Equilib.*, vol. 456, pp. 25–32, 2018.
- [48] V. Papaioannou, T. Lafitte, C. Avendaño, C. S. Adjiman, G. Jackson, E. A. Müller, and A. Galindo *J. Chem. Phys.*, vol. 140, p. 114105, 2014.
- [49] F. Shadab, I. I. I. Alkhatib, and L. F. Vega *Energy Fuels*, vol. 38, pp. 17805–17821, 2024.
- [50] A. Mejía, E. A. Müller, and G. Chaparro Maldonado *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 61, pp. 1244–1250, 2021.
- [51] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller, and G. Jackson *J. Chem. Phys.*, vol. 139, p. 154504, 10 2013.
- [52] E. A. Müller and A. Mejía *Langmuir*, vol. 33, pp. 11518–11529, 2017.
- [53] A. J. Haslam, A. González-Pérez, S. Di Lecce, S. H. Khalit, F. A. Perdomo, S. Kournopoulos, M. Kohns, T. Lindeboom, M. Wehbe, S. Febra, G. Jackson, C. S. Adjiman, and A. Galindo *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, pp. 5862–5890, 2020.
- [54] J. M. Uceda, M. Cartes, and A. Mejía *J. Chem. Eng. Data*, vol. 70, pp. 2371–2385, 2025.
- [55] A. Ervik, A. Mejía, and E. A. Müller *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 56, pp. 1609–1614, 2016.
- [56] S. Dufal, T. Lafitte, A. J. Haslam, A. Galindo, G. N. Clark, C. Vega, and G. J. and *Mol. Phys.*, vol. 113, pp. 948–984, 2015.
- [57] J. T. Cripwell, S. A. M. Smith, C. E. Schwarz, and A. J. Burger *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, pp. 9693–9706.
- [58] C. L. Yaws, *Yaws’ Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons (Electronic Edition)*. Knovel, 2010.
- [59] D. Möller, *Chemistry for Environmental Scientists (2nd Edition)*. De Gruyter, 2022.
- [60] F. A. Perdomo, S. H. Khalit, E. J. Graham, F. Tzirakis, A. I. Papadopoulos, I. Tsivintzelis, P. Seferlis, C. S. Adjiman, G. Jackson, and A. Galindo *Fluid Phase Equilib.*, vol. 566, p. 113635, 2023.
- [61] A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, and L. Negadi *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 2312–2316, 2009.
- [62] K. Klepáčová, P. J. G. Huttenhuis, P. W. J. Derks, and G. F. Versteeg *J. Chem. Eng. Data.*, vol. 56, pp. 2242–2248, 2011.
- [63] M. Hirata, S. Suda, T. Hakuta, and K. Nagahama *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 2, pp. 143–149, 1969.
- [64] A. Bamberger, G. Sieder, and G. Maurer *J. Supercrit. Fluids*, vol. 17, pp. 97–110, 2000.

-
- [65] S.-X. Hou, G. C. Maitland, and J. M. Trusler *J. Supercrit. Fluids*, vol. 73, pp. 87–96, 2013.
- [66] N. Spycher, K. Pruess, and J. Ennis-King *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 67, pp. 3015–3031, 2003.

Anexo A

A0.1. Expresiones

A0.1.1. SAFT-VR Mie

Continuando con el desarrollo del término a^{HS} está descrito por la siguiente ecuación

$$a^{HS} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (\text{A.1})$$

Donde ρ_s es la densidad de segmentos esféricos, el cual está relacionado con la densidad total de la mezcla ρ a través de la ecuación $\rho_s = \rho \sum_i^n x_i m_i$. Los momentos de la densidad ζ_l son definidos como

$$\zeta_l = \frac{\pi \rho_s}{6} \left(\sum_{i=1}^n x_{s,i} d_{ii}^l \right), \quad l = 0, 1, 2, 3 \quad (\text{A.2})$$

donde $x_{s,i}$ es la fracción de segmentos del componente i ,

$$x_{s,i} = \frac{m_i x_i}{\sum_{k=1}^n m_k x_k} \quad (\text{A.3})$$

El diámetro efectivo d_{ii} de para los segmentos de cada componente es obtenido con

$$d_{ii} = \int_0^{\sigma_{ii}} (1 - \exp(-\beta u_{ii}^{\text{Mie}}(r))) dr \quad (\text{A.4})$$

la energía promedio de primer orden a_1 de la mezcla está determinada por cada par de interacción,

$$a_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} a_{1,ij} \quad (\text{A.5})$$

donde la expresión analítica para $a_{1,ij}$ es usada

$$a_{1,ij} = C_{ij} \left[x_{0,ij}^{\lambda_a^{ij}} (a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_a^{ij}) + B_{ij}(\rho_s; \lambda_a^{ij})) - x_{0,ij}^{\lambda_r^{ij}} (a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_r^{ij}) + B_{ij}(\rho_s; \lambda_r^{ij})) \right] \quad (\text{A.6})$$

con $x_{0,ij} = \sigma_{ij}/d_{ij}$

$$B_{ij}(\rho_s; \lambda_{ij}) = 2\pi\rho_s d_{ij}^3 \epsilon_{ij} \left[\frac{1 - \zeta_x/2}{(1 - \zeta_x)^3} I_{\lambda,ij} - \frac{9\zeta_x(1 + \zeta_x)}{2(1 - \zeta_x)^3} J_{\lambda,ij} \right] \quad (\text{A.7})$$

$$\zeta_x = \frac{\pi\rho_s}{6} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} d_{ij}^3 \quad (\text{A.8})$$

Las cantidades $I_{\lambda,ij}$ y $J_{\lambda,ij}$ están dadas por

$$I_{\lambda,ij} = \frac{x_{0,ij}^{3-\lambda_{ij}} - 1}{\lambda_{ij} - 3} \quad (\text{A.9})$$

$$J_{\lambda,ij} = \frac{(x_{0,ij})^{4-\lambda_{ij}}(\lambda_{ij} - 3) - (x_{0,ij})^{3-\lambda_{ij}}(\lambda_{ij} - 4) - 1}{(\lambda_{ij} - 3)(\lambda_{ij} - 4)} \quad (\text{A.10})$$

El término perturbación $a_{1,ij}^S$, para el correspondiente potencial Sutherland es obtenido mediante

$$a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{ij}) = -2\rho_s \left(\frac{\pi\epsilon_{ij}d_{ij}^3}{\lambda_{ij} - 3} \right) \left(\frac{1 - \zeta_x^{\text{eff}}(\lambda_{ij})/2}{(1 - \zeta_x^{\text{eff}}(\lambda_{ij}))^3} \right) \quad (\text{A.11})$$

Donde la fracción de empaquetamiento efectiva $\zeta_x^{\text{eff}}(\lambda_{ij})$ es obtenida mediante una aproximación de un fluido van der Waals,

$$\zeta_x^{\text{eff}}(\lambda_{ij}) = c_1(\lambda_{ij})\zeta_x + c_2(\lambda_{ij})\zeta_x^2 + c_3(\lambda_{ij})\zeta_x^3 + c_4(\lambda_{ij})\zeta_x^4. \quad (\text{A.12})$$

Los coeficientes c_1 , c_2 , c_3 y c_4 son aproximados a los de un fluido puro.

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,81096 & 1,7888 & -37,578 & 92,284 \\ 1,0205 & -19,341 & 151,26 & -463,50 \\ -1,9057 & 22,845 & -228,14 & 973,92 \\ 1,0885 & -6,1962 & 106,98 & -677,64 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\lambda_{ij} \\ 1/\lambda_{ij}^2 \\ 1/\lambda_{ij}^3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

El mismo procedimiento es aplicado para el término de fluctuación de segundo orden a_2 de la mezcla

$$a_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} a_{2,ij} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} a_{2,ij} = \frac{1}{2} K^{HS} (1 + \chi_{ij}) \epsilon_{ij} C_{ij}^2 & \left[x_{0,ij}^{2\lambda_a^{ij}} (a_{1,ij}^S(\rho_s; 2\lambda_a^{ij}) + B_{ij}(\rho_s; 2\lambda_a^{ij})) \right. \\ & - 2x_{0,ij}^{\lambda_a^{ij} + \lambda_r^{ij}} (a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_a^{ij} + \lambda_r^{ij}) + B_{ij}(\rho_s; \lambda_a^{ij} + \lambda_r^{ij})) \\ & \left. + x_{0,ij}^{2\lambda_r^{ij}} (a_{1,ij}^S(\rho_s; 2\lambda_r^{ij}) + B_{ij}(\rho_s; 2\lambda_r^{ij})) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

En esta expresión K^{HS} es la compresibilidad isotérmica de la mezcla de esferas duras.

$$K^{HS} = \frac{(1 - \zeta_x)^4}{1 + 4\zeta_x + 4\zeta_x^2 - 4\zeta_x^3 + \zeta_x^4} \quad (\text{A.16})$$

$$\chi_{ij} = f_1(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x + f_2(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x^5 + f_3(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x^8 \quad (\text{A.17})$$

$$\bar{\zeta}_x = \frac{\pi \rho_s}{6} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} \sigma_{ij}^3 \quad (\text{A.18})$$

$$\alpha_{ij} = C_{ij} \left(\frac{1}{\lambda_{a,ij} - 3} - \frac{1}{\lambda_{r,ij} - 3} \right) \quad (\text{A.19})$$

Finalmente, el tercer término de la perturbación es obtenido desde la siguiente expresión:

$$a_{3,ij} = -\epsilon_{ij}^3 f_4(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x \exp(f_5(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x + f_6(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x^2) \quad (\text{A.20})$$

las funciones f_k ($k = 1, \dots, 6$) en las ecuaciones A.17 y A.20 son obtenidos mediante la ecuación generalizada con los coeficientes de la tabla A0.1

$$f_k(\alpha_{ij}) = \left(\sum_{n=3}^6 \phi_{k,n} \alpha_{ij}^n \right) / \left(1 + \sum_{n=4}^6 \phi_{k,n} \alpha_{ij}^{n-3} \right) \quad (\text{A.21})$$

Tabla A0.1: Coeficientes $\phi_{i,n}$

n	$\phi_{1,n}$	$\phi_{2,n}$	$\phi_{3,n}$	$\phi_{4,n}$	$\phi_{5,n}$	$\phi_{6,n}$	$\phi_{7,n}$
0	7.5365557	-359.44	1550.9	-1.19932	-1911.28	9236.9	10
1	-37.60463	1825.6	-5070.1	9.063632	21390.175	-129430	10
2	71.745953	-3168.0	6534.6	-17.9482	-51320.7	357230	0.57
3	-46.83552	1884.2	-3288.7	11.34027	37064.54	-315530	-6.7
4	-2.467982	-0.82376	-2.7171	20.52142	1103.742	1390.2	-8
5	-0.50272	-3.1935	2.0883	-56.6377	-3264.61	-4518.2	...
6	8.0956883	3.7090	0	40.53683	2556.181	4241.6	...

A0.1.2. Reglas de mezclado SAFT-VR Mie

$$(\lambda_{k,ij} - 3) = \sqrt{(\lambda_{k,ii} - 3)(\lambda_{k,jj} - 3)}; \quad k = a, r \quad (\text{A.22})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (\text{A.23})$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\sqrt{\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3}}{\sigma_{ij}^3} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A.24})$$

$$\epsilon_{ij}^{AB} = \sqrt{\epsilon_{ii}^{AB} \epsilon_{jj}^{AB}} (1 - l_{ij}) \quad (\text{A.25})$$

$$r_{c,ij}^{AB} = \frac{r_{c,ii}^{AB} + r_{c,jj}^{AB}}{2} \quad (\text{A.26})$$

$$r_{d,ij}^{AB} = \frac{r_{d,ii}^{AB} + r_{d,jj}^{AB}}{2} \quad (\text{A.27})$$

En las expresiones anteriores k_{12} y l_{12} son los parámetros de interacción binaria, son obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales de equilibrio líquido vapor del sistema binario. Estos dependiendo de la mezcla está la opción de darles dependencia de la temperatura (54).

$$k_{ij} = k_{ij,0} + k_{ij,1} \cdot T + k_{ij,2} \cdot T^2 + \frac{k_{ij,3}}{T} \quad (\text{A.28})$$

$$l_{ij} = l_{ij,0} + l_{ij,1} \cdot T + l_{ij,2} \cdot T^2 + \frac{l_{ij,3}}{T} \quad (\text{A.29})$$

A0.1.3. SAFT- γ Mie

La contribución (adimensional) a la energía libre de esferas duras por segmento

$$a^{\text{HS}} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + 3 \frac{\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (\text{A.30})$$

donde:

$$\rho_s = \rho \left(\sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k \right) \quad (\text{A.31})$$

y los ζ_m son las densidades de momento, dadas por:

$$\zeta_m = \frac{\pi \rho_s}{6} \sum_{k=1}^{N_G} x_k S_k d_{kk}^m, \quad m = 0, 1, 2, 3 \quad (\text{A.32})$$

$x_{s,k}$ es la fracción de segmentos de un grupo de tipo k en la mezcla:

$$x_{s,k} = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} x_i \nu_{k,i} \nu_k^* S_k}{\sum_{j=1}^{N_c} x_j \sum_{l=1}^{N_G} \nu_{l,j} \nu_l^* S_l} \quad (\text{A.33})$$

Los dos términos restantes en la expansión se evalúan usando sumatorias análogas sobre las contribuciones de energía libre por segmento, cada una con su correspondiente potencia de la temperatura recíproca, de donde el término de primer orden (la energía atractiva media), el término de segundo orden (la fluctuación de energía) y el término de tercer orden pertenecientes a A^{mono} vienen dados por

$$\frac{A_q}{N k_B T} = \left(\frac{1}{k_B T} \right)^q \left(\sum_{i=1}^{N_q} x_i \sum_{k=1}^{N_G} \nu_{k,i} \nu_k^* S_k \right) a_q, \quad q = 1, 2, 3 \quad (\text{A.34})$$

Los a_q se obtienen sumando los términos de interacción por pares $a_{q,kl}$ entre los grupos k y l sobre todos los pares de grupos funcionales presentes en el sistema:

$$a_q = \sum_{k=1}^{N_G} \sum_{l=1}^{N_G} x_{s,k} x_{s,l} a_{q,kl}, \quad q = 1, 2, 3 \quad (\text{A.35})$$

Para mayor detalle se recomienda revisar el trabajo de Haslam et al. (53)

A0.1.4. Reglas de Mezclado SAFT- γ Mie

Estos parámetros de grupo son conocidos igualmente como *Unlike* o cruzados, estos son necesarios para las expresiones antes mencionadas y debido a la naturaleza hetero nuclear del modelo SAFT- γ Mie, en el cálculo de compuestos puros. Estos parámetros son generados generalmente mediante reglas de mezclado o data experimental en caso de ser requerido.

Para el diámetro de segmento cruzado σ_{kl} y diámetro cruzado de esfera dura d_{kl}

$$\sigma_{kl} = \frac{\sigma_{kk} + \sigma_{ll}}{2}; \quad d_{kl} = \frac{d_{kk} + d_{ll}}{2} \quad (\text{A.36})$$

La energía de dispersión cruzada ϵ_{kl} , entre los grupo k y l es calculado:

$$\epsilon_{kl} = \frac{\sqrt{\sigma_{kk}^3 \sigma_{ll}^3}}{\sigma_{kl}^3} \sqrt{\epsilon_{kk} \epsilon_{ll}} \quad (\text{A.37})$$

Los exponentes de interacción cruzada segmento-segmento λ_{kl}^r y λ_{kl}^a son obtenidos mediante:

$$\lambda_{kl} = 3 + \sqrt{(\lambda_{kk} - 3)(\lambda_{ll} - 3)} \quad (\text{A.38})$$

En mezclas que presentan asociación, se requiere adicionalmente integrar la energía de asociación cruzada $\epsilon_{kl,ab}^{HB}$ y el volumen de enlace, $K_{kl,ab}$.

$$\epsilon_{kl,ab}^{HB} = \sqrt{\epsilon_{kk,aa}^{HB} \epsilon_{ll,bb}^{HB}} \quad (\text{A.39})$$

$$K_{kl,ab} = \left(\frac{\sqrt[3]{K_{kk,aa}} + \sqrt[3]{K_{ll,bb}}}{2} \right)^3 \quad (\text{A.40})$$

A0.2. Complemento Resultado

Algoritmo seguido en la metodología para el cálculo de los diferentes sistemas en SAFT-VR Mie

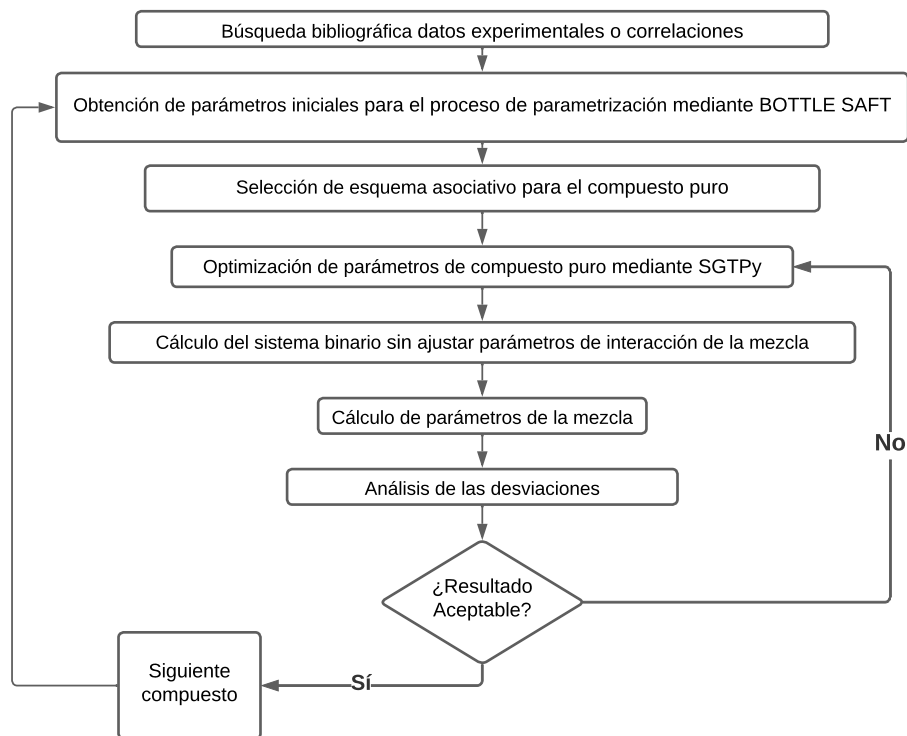


Figura A0.1: Procedimiento SAFT- VR Mie

Acercamiento al equilibrio líquido vapor para el sistema CO_2 con Agua

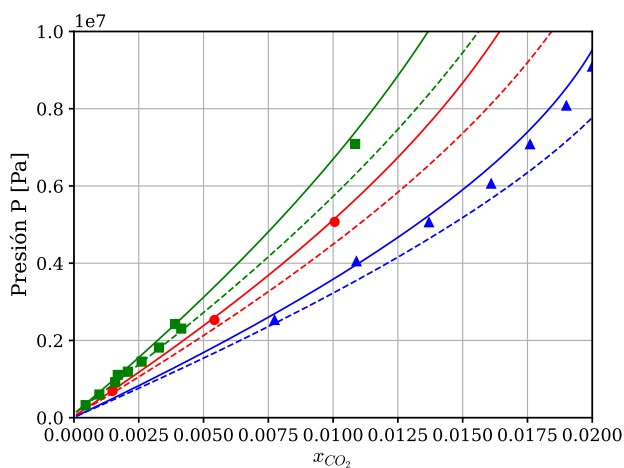


Figura A0.2: Acercamiento al diagrama de equilibrio de fase (P, x_{CO_2}) para la mezcla CO_2 (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 373.15 [K], (●) 348.15 [K], (▲) 323.15 [K] (64; 65; 66); (—), (—), (—) SAFT-VR Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 [K] respectivamente (mirar 4.9); (---), (---), (---) SAFT- γ Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 [K] respectivamente.

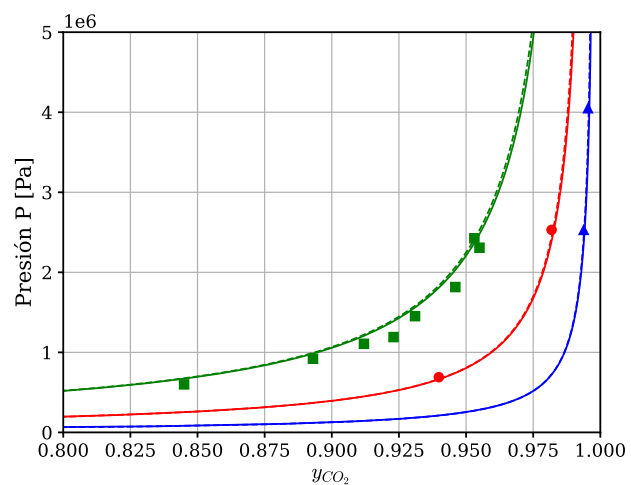


Figura A0.3: Acercamiento al diagrama de equilibrio de fase (P, y_{CO_2}) para la mezcla CO_2 (1) + Agua (2). Datos experimentales: (■) 373.15 [K], (●) 348.15 [K], (▲) 323.15 [K] (64; 65; 66); (—), (—), (—) SAFT-VR Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 [K] respectivamente (mirar 4.9); (---), (---), (---) SAFT- γ Mie a 373.15, 348.15 y 323.15 [K] respectivamente.

A0.3. Parametros SAFT- γ Mie

Se presentan los grupos utilizados en SAFT- γ Mie

Tabla A0.2: Parámetros de grupo SAFT- γ Mie

Grupo	v_k^*	S_k	σ_{ii} [Å]	ϵ_{ii}/k_b [K]	$\lambda_{a_{kk}}$	$\lambda_{r_{kk}}$	$N_{st,kk}$	$n_{H_{kk}}$	$n_{e1_{kk}}$	$n_{e2_{kk}}$
CO ₂	2	0.8468	3.0500	207.89	26.408	5.055	2	0	1	1
H ₂ O	1	1.0000	3.0063	266.68	17.020	6.000	2	2	2	0
CH	1	0.07210	5.2950	95.621	8.000	6.0	0	0	0	0
CH ₂	1	0.22932	4.8801	473.390	19.871	6.0	0	0	0	0
CH ₃	1	0.57255	4.0772	256.77	15.050	6.0	0	0	0	0
NH ₂	1	0.79675	3.2477	284.78	10.254	6.0	2	2	1	0
CH ₂ OH	2	0.58538	3.4054	407.22	22.699	6.0	2	1	2	0
cCH ₂	1	0.24751	4.7852	477.36	20.386	6.0	0	0	0	0
cO	1	0.47500	3.000	586.52	26.870	6.0	0	0	0	0
cNH	1	0.16529	4.981	631.92	19.491	6.0	2	1	1	0

Se presentan a continuación las interacciones entre grupos de SAFT- γ Mie

Tabla A0.3: Parámetros de interacción de grupos SAFT- γ Mie

Grupo k	Grupo l	ϵ_{kl}/k_b [K]	$\lambda_{r_{kl}}$
CH ₃	CH ₂	350.77	CR
CH ₃	CH	387.48	CR
CH ₃	cCH ₂	355.95	CR
CH ₃	H ₂ O	358.18	100
CH ₃	CO ₂	205.7	CR
CH ₃	CH ₂ OH	333.2	CR
CH ₃	NH ₂	244.15	CR
CH ₃	cNH	583.72	CR
CH ₂	CH	506.21	CR
CH ₂	cCH ₂	469.67	CR
CH ₂	H ₂ O	423.63	100
CH ₂	CO ₂	276.45	CR
CH ₂	CH ₂ OH	423.17	CR
CH ₂	NH ₂	348.39	CR
CH ₂	cNH	429.49	CR
cCH ₂	H ₂ O	350.99	28
cCH ₂	CO ₂	269.68	CR
cCH ₂	NH ₂	332.15	CR
cCH ₂	cNH	605.45	CR
H ₂ O	CO ₂	226.38	CR
H ₂ O	CH ₂ OH	353.37	CR
H ₂ O	NH ₂	358.55	CR
H ₂ O	cNH	523.83	8.4243
CO ₂	NH ₂	200.62	49.975
CO ₂	cNH	80.101	39.706
CH ₂ OH	NH ₂	528.21	52.305
CH ₂ OH	CO ₂	312.3	CR
CH ₂	cO	325.94	10.054
cO	CH ₂ OH	606.8	CR
cO	H ₂ O	350.09	14.872
cCH ₂	CH ₂ OH	424.64	CR

CR corresponde a que es calculado mediante una regla de mezclado

Se presentan las interacciones entre sitios de asociación utilizados en SAFT- γ Mie.

Tabla A0.4: Parámetros de interacción de sitios de asociación SAFT- γ Mie

Grupo k	Sitio a	Grupo l	Sitio b	$\epsilon_{AB_{kl}}/k_b$ [K]	K_{AB}
H ₂ O	H	H ₂ O	e1	1985.4	101.69
H ₂ O	e1	CO ₂	e1	1398.1	91.419
H ₂ O	e1	CH ₂ OH	H	621.68	425
H ₂ O	H	CH ₂ OH	e1	2153.2	147.4
H ₂ O	e1	NH ₂	H	1988.3	55.824
H ₂ O	H	NH ₂	e1	1460	179.6
H ₂ O	e1	cNH	H	1701	1.6177
H ₂ O	H	cNH	e1	2838.4	37.395
CO ₂	e1	NH ₂	e1	4023.9	120.35
CO ₂	e2	NH ₂	e1	5981.4	1.0036
CO ₂	e1	cNH	e1	5696.6	4.6758
CO ₂	e2	cNH	e1	6017.9	1.1003
CH ₂ OH	H	CH ₂ OH	e1	2097.9	62.309
CH ₂ OH	e1	NH ₂	H	629.88	346.08
CH ₂ OH	H	NH ₂	e1	2403.8	26.192
NH ₂	e1	NH ₂	H	1070.8	95.225
cNH	H	cNH	e1	1511.6	87.651
cO	e1	CH ₂ OH	H	1472.5	433.15
cO	e1	H ₂ O	H	2193.2	50.01

Tabla A0.5: Parámetros secundarios de interacción de grupos SAFT- γ Mie

Grupo k	Grupo l	Caso aplicación	ϵ_{kl}/k_b [K]	$\lambda_{r_{kl}}$
CH ₂ OH	H ₂ O	[R(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=0,1,2$ (<i>excluyendo butanol</i>)	358.02	CR
NH ₂	H ₂ O	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	339.89	CR
NH ₂	CO ₂	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	134.58	50.06

Tabla A0.6: Parámetros secundarios de interacción de sitios de asociación SAFT- γ Mie

Grupo k	Sitio a	Grupo l	Sitio b	Caso aplicación	$\epsilon_{AB_{kl}}/k_b$ [K]	K_{AB}
CH ₂ OH	H	H ₂ O	e1	[R(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=0,1,2$ *	600	490.19
CH ₂ OH	e1	H ₂ O	H	[R(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=0,1,2$ *	2000.6	130.02
NH ₂	H	H ₂ O	e1	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	1364.4	22.45
NH ₂	e1	H ₂ O	H	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	1877.5	459.18
NH ₂	e1	CO ₂	e1	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	3313	3280.3
NH ₂	e1	CO ₂	e2	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	4943.6	142.64
NH ₂	H	CH ₂ OH	e1	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	629.88	346.08
NH ₂	e1	CH ₂ OH	H	NH ₂ [(CH ₂) _n]CH ₂ OH; $n=1,2$	2403.8	26.192

* excluyendo butanol

Todos los parámetros pertenecientes a las tablas del presente anexo son extraídos de la base de datos de SGTPy (50) 0.0.22.

Anexo B

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

RESUMEN DE MEMORIA DE TÍTULO

Departamento	: Departamento de Ingeniería Química
Carrera	: Ingeniería Civil Química
Nombre del memorista	: Vicente Sanhueza Molina
Título de la memoria	: Evaluación de SAFT-VR Mie y SAFT- γ Mie en la modelación de propiedades de equilibrio líquido-vapor de sistemas con aminas y agua.
Fecha de la presentación oral	: 29 agosto.
Profesor(es) Guía	: Andrés Mejía y Fèlix Llovell.
Profesor(es) Revisor(es)	: Luis Arteaga

A0.1. Resumen FI

El aumento de emisiones de CO₂ y temperaturas globales impulsa políticas para reducir los gases de efecto invernadero. Este trabajo se enfoca en sistemas de aminas para absorción de CO₂, solución madura pero energéticamente exigente, buscando aminas más eficientes. Dada la escasez de datos experimentales, se planteó describir con ecuaciones de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*): SAFT- γ Mie y SAFT-VR Mie los sistemas binarios.

El objetivo fue comparar la capacidad descriptiva de ambos modelos para equilibrio líquido-vapor en soluciones acuosas de aminas (puros y binarios). La metodología constó de la optimización de parámetros SAFT-VR Mie (datos experimentales), construcción molecular SAFT- γ Mie (SGTPy)

y evaluando de desviaciones.

Se determina que aminos con múltiples grupos primarios y baja resistencia estérica son las con mejores resultados. Descripción de mezclas requiere caracterización de sitios de asociación (r_c^{AB}) y energía (ϵ^{AB}), sugiriendo ajuste un simultáneo de compuestos puros y mezclas. SAFT-VR Mie ajustó mejor puros y binarios, sin describir el sistema ternario. SAFT- γ Mie fue cualitativamente efectiva, con mayor desviación cuantitativa. Para futura aplicación, SAFT- γ Mie necesita revisión de interacciones entre grupos.