



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

PREDICCIÓN DE EQUILIBRIO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO-LÍQUIDO

POR

Benjamín Ignacio Medina Cid

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

Profesor Guía:

Andrés Mejía Matallana

Agosto 2025

Concepción, (Chile)

© 2025 Benjamín Ignacio Medina Cid

© 2025, Benjamín Ignacio Medina Cid

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, a mi tutor Andrés Mejía y a Marce por su buena onda y buena disposición siempre que se necesita, a mis amigos y el café de las 11:00 a.m. que me mantiene funcionando

Resumen

En ingeniería de química es importante, tanto para sintetizar procesos como para optimizarlos, el entendimiento profundo del equilibrio de fases multicomponentes, con el fin de verificar la capacidad de generar distintas fases, ya que son limitantes a la hora de considerar las etapas de extracción de componentes puros. En particular en este trabajo se analiza una mezcla de biocombustibles que contiene butanol (1) / agua (3)/ hexadecano (3), el cual es una elección más sustentable a la hora de generar energía, pero tiene el problema de contener agua que imposibilita una buena combustión, entonces, lleva a la problemática de este escrito: ¿Cómo se puede separar el agua? Asimismo, la regla de fases de Gibbs permite, teniendo conocimientos de la cantidad de componentes y variables intensivas que se puedan fijar, evidenciar el número máximo de fases que pueda generar una mezcla multicomponente, aunque no verifica su número exacto. En este contexto entra la idea de implementar ecuaciones de estado y equilibrio, como la SAFT- γ -Mie o el balance de masa de Rachford-Rice respectivamente. Donde la primera es una formulación que descompone de la energía de Helmholtz que contiene las contribuciones necesarias para predecir el comportamiento de moléculas y mezclas, mientras que la segunda da información de la separación de dichos componentes. Entre tanto, en este trabajo se analizan equilibrios termodinámicos, ya sea de los componentes puros, mezclas binarias y ternarias con la finalidad de modelar de mejor manera su separación de fases. Utilizando la ecuación de estado SAFT- γ -Mie se modelan los diagramas con curvas x - x - T tanto para VLLE como para LLLE. Lo observable es que efectivamente puede generar ambos equilibrios trifásicos y a la vez se observa en el primer equilibrio la nula formación de un vapor por debajo del equilibrio binario de menor temperatura a presión atmosférica, por otro lado, el LLLE presenta gran representatividad a la hora de ser modelado con SAFT- γ -Mie con excepción de la fase rica en alcohol que presenta desviaciones poco deseadas.

En otras palabras, se concluye que se puede predecir con gran precisión cada uno de los equilibrios termodinámicos utilizando SAFT- γ -Mie, pero teniendo alta capacidad de mejora usando ecuaciones de estado que se ajusten mediante datos experimentales a las condiciones estudiadas para refinar la predicción en todas sus fases. Aunque en primera instancia, si se carece de información experimental, SAFT- γ -Mie parece ser una excelente alternativa a modo de iniciación. Se recomienda a futuras investigaciones la utilización de SAFT-VR-Mie que podría permitir un mejor ajuste, generar más datos experimentales que actualmente son bastante limitados para esta mezcla ternaria y poder comparar mediante simulación molecular para integrar y tener una mejor visión de este.

Palabras clave – SAFT- γ -Mie

Abstract

In chemical engineering, a deep understanding of multicomponent equilibria is essential, both for synthesizing processes and for process optimization, as it enables the ability to generate different phases, which can become a limiting factor at the moment of considering extraction of pure components. In particular, this work analyzes a butanol/water/hexadecane mixture, which is a more sustainable option in regards of generating energy, but the problem is that it contains water which makes good combustion impossible; therefore, the following problem arises: How can water be separated?

By having knowledge of the number of components and the intensive variables than can be fixated, the Gibbs phase rule allows to demonstrate the maximum number of phases that a multicomponent mixture can generate, but it does not verify the exact number of phases.

In this context, the idea is to implement equations of state and equilibria, such as SAFT- γ -Mie or the Rashford-Rice mass balance respectively. Whereas the first one is a formulation that decomposes the Helmholtz energy that contains the necessary contributions for predicting the molecules and mixtures behavior. While the second one provides information about the separation of said components. Meanwhile, this work analyzes thermodynamic equilibria, whether of pure components, binary or tertiary mixtures, with the aim of better modeling their phase separation. Using the SAFT- γ -Mie equation of state, the diagrams are modeled with x-x-T curves for both VLLE and LLLE. What can be observed is that it can effectively generate both three-phase equilibria, and at the same time, no vapor formation is observed below the binary equilibrium of lower temperature at atmospheric pressure. On the other hand, the LLLE is highly representative when modeled with SAFT- γ -Mie, except for the alcohol-rich phase which presents undesired deviations.

In other words, it can be concluded that each of the thermodynamic equilibria can be predicted with great precision by using SAFT- γ -Mie but leaving room for improvement by using equations of state that can be adjusted through experimental data at the studied conditions to refine the predictions in all its phases. Although at first glance, if experimental data is lacking, SAFT- γ -Mie seems like an excellent alternative as a starting point. For future research it is recommended the use of SAFT-VR-Mie, which could allow a better adjustment, generate more experimental data is limited at the moment for this ternary mixture and enable comparison through molecular simulation to integrate and gain a better understanding of it.

Keywords – SAFT- γ -Mie

Índice general

AGRADECIMIENTOS	I
Resumen	II
Abstract	III
Objetivos	1
1. Objetivos	1
1.1. Objetivo general	1
1.2. Objetivo específico	1
1.2.1. Actividad	1
1.3. Objetivo específico	1
1.3.1. Actividad	1
2. Introducción	2
3. Metodología	4
3.1. Modelo SAFT- γ -Mie	4
3.1.1. Potencial Mie y reglas de combinación	4
3.1.2. Contribuciones a la energía libre de Helmholtz	5
3.1.3. Parámetros del modelo	5
3.1.4. Equilibrio termodinámico	6
3.1.5. Estrategia de convergencia para el equilibrio trifásico	7
3.1.6. Análisis de estabilidad	8
3.1.7. Implementación computacional	8
3.1.8. Análisis estadístico de la predicción del equilibrio de fases	9
4. Resultados y Discusión	10
4.1. Equilibrios de los componentes puros	10
4.2. Equilibrios de las mezclas binarias	12
4.3. Equilibrio líquido-líquido-vapor de la mezcla ternaria	17
4.4. Equilibrio líquido-líquido-líquido de mezcla ternaria	19
5. Conclusión	23
Referencias	25
Apéndices	27

6. Anexo	27
6.1. Anexo 1	27

Índice de tablas

3.1.1. Parámetros de grupos puros para el enfoque SAFT- γ -Mie por contribución de grupos.	6
3.1.2. Principios extremales de equilibrio de fases.	7
4.1.1. %AAD de las densidades molares y presión de vapor para los compuestos puros en las condiciones del equilibrio LLLE del sistema 1-butanol (1) + agua (2) + hexadecano (3).	11
4.2.1. Desviaciones relativas absolutas promedio (%AAD) predichas por el modelo SAFT- γ -Mie para el sistema 1-butanol (1) + 1-hexadecano (2) a $T = 323.18$ K.	14
4.2.2. Desviaciones relativas absolutas promedio (%AAD) predichas por el modelo SAFT- γ -Mie para el sistema 1-butanol (1) + agua (2).	15
4.2.3. Desviaciones relativas absolutas promedio (%AAD) en la predicción del modelo SAFT- γ -Mie para el sistema agua (2) + 1-hexadecano (1).	17
4.4.1. Desviación absoluta promedio (%AAD) entre densidades experimentales y calculadas para el LLLE a distintas temperaturas.	21
4.4.2. %AAD de las composiciones molares para el equilibrio LLLE del sistema 1-butanol (1) + agua (2) + hexadecano (3).	21

Índice de figuras

3.1.1.Representación gráfica del aporte de cada contribución de la ecuación SAFT: a partir de un fluido de esferas duras (HS), se agregan las energías de dispersión (seg), de formación de cadenas (chain) y de interacciones asociativas (assoc).	5
3.1.2.Parámetros disponibles de interacciones de pares de segmentos Mie para la EoS SAFT- γ -Mie, En amarillo son nuevos datos ajustados, en azul datos disponibles a partir de trabajos anteriores y en gris parámetros ajustado mediante reglas de mezclado. (Bernet et al., 2024)	6
4.1.1.(a) Envoltente de líquido-vapor de Temperatura-Densidad y (b) Diagrama P-T para Agua (★ Datos de KNOVEL; – Modelo SAFT- γ -Mie)	11
4.1.2.(a) Envoltente de líquido de Temperatura-Densidad y (b) Diagrama P-T para 1-Butanol (★ Datos de KNOVEL; – Modelo SAFT- γ -Mie)	12
4.1.3.(a) Envoltente de líquido de Temperatura-Densidad y (b) Diagrama P-T para 1-Hexadecano (★ Datos de KNOVEL; – Modelo SAFT- γ -Mie).	12
4.2.1.Equilibrio líquido-vapor (VLE) para el sistema 1-butanol + 1-hexadecano a $T = 323.18$ K. Comparación entre el modelo SAFT- γ -Mie (línea continua) y datos experimentales (★) de Baños et al. (1992).	14
4.2.2.Equilibrio VLLE para el sistema 1-butanol + agua a presión atmosférica. Resultados del modelo SAFT- γ -Mie (línea continua) comparados con datos experimentales de Aoki and Moriyoshi (1978) (símbolo ★).	15
4.2.3.Equilibrio VLLE para el sistema agua + 1-hexadecano modelado con SAFT- γ -Mie a $P = 101.325$ Pa. Comparación con datos experimentales reportados por Mokbel et al. (2016) y Revellame et al. (2016).	17
4.3.1.Predicción del equilibrio VLLE del sistema 1-butanol (1)+ agua (2)+ 1-hexadecano (3) con SAFT- γ -Mie a 1 atm.	18
4.4.1.Mapa x_1 - x_3 - T (2D). Predicción SAFT- γ -Mie del LLLE en la mezcla 1-butanol (1) + agua (2) + 1-hexadecano (3) a presión atmosférica. Las curvas delimitan la región trifásica sobre el plano ternario a cada temperatura.	22
4.4.2.Diagrama x_1 - x_3 - T (3D). Predicción SAFT- γ -Mie del LLLE en la mezcla 1-butanol (1) + agua (2) + 1-hexadecano (3) a presión atmosférica. La superficie representa la envoltente de la región trifásica con el plano triangular a cada temperatura.	22
6.1.1.Equilibrio de fases líquido-líquido-líquido experimental hecho por laboratorio de cohesión UdeC	27

Capítulo 1

Objetivos

1.1. Objetivo general

Determinar mediante una ecuación de estado molecular el equilibrio de fases líquido-líquido-líquido.

1.2. Objetivo específico

Definir la ecuación de estado a utilizar y verificar utilidad en componentes puros.

1.2.1. Actividad

Realizar una búsqueda bibliográfica de información experimental, teórica y de simulación disponible para el equilibrio trifásico líquido-líquido-líquido.

Seleccionar las condiciones termodinámicas para realizar el modelo.

1.3. Objetivo específico

Determinar el equilibrio líquido-líquido-líquido de mezcla ternaria 1-butanol + 1-hexadecano + agua.

1.3.1. Actividad

Determinar el equilibrio trifásico líquido-líquido-líquido en función de la temperatura, presión y composición.

Comparar los resultados obtenidos mediante el modelo con la información experimental y/o teórica disponible.

Capítulo 2

Introducción

El equilibrio de fases multicomponente constituye un pilar para el diseño y la optimización de operaciones de separación en la industria de procesos químicos. En particular, los sistemas ternarios que exhiben coexistencia de tres fases líquidas (LLLE), también denominados sistemas tipo III, son relevantes en formulación de solventes, deshidratación de biocombustibles, limpieza de efluentes y diseño de decantadores y columnas de extracción. Estos sistemas presentan topologías complejas (fuertes contrastes de polaridad, baja miscibilidad o formación de micelas) que desafían tanto la experimentación como el modelado termodinámico (Seeto et al., 1983).

Para abordar esto, se emplea en este trabajo la ecuación de estado SAFT- γ -Mie, una metodología de contribución de grupos que representa moléculas heteronucleares como cadenas de segmentos Mie con asociación explícita y reglas de combinación bien definidas en caso de no estar optimizadas. La formulación descompone la energía libre de Helmholtz en contribuciones ideal, de referencia/monómero (dispersión), de cadena y de asociación, con la posibilidad de agregar un término polar cuando corresponde (Lafitte et al., 2013; Papaioannou et al., 2014). Esta estructura permite capturar, con parámetros físicos y de interacción cruzada, el comportamiento de mezclas fuertemente no ideales en rangos amplios de temperatura y presión.

El caso de estudio seleccionado es el sistema 1-butanol (1) / agua (2) / 1-hexadecano (3), reconocido experimentalmente por presentar LLLE a condiciones cercanas a ambiente (aprox. 291–303 K) (Seeto et al., 1983). La elección responde a tres razones: (i) combina un componente fuertemente asociativo y polar (agua), un alcohol parcialmente miscible (1-butanol) y un alcano altamente apolar (1-hexadecano), generando una marcada segregación de fases; (ii) existen datos experimentales de referencia para validar densidades, composiciones y tensión en el punto trifásico; y (iii) su relevancia industrial es alta en operaciones de extracción líquido-líquido y ruptura de emulsiones.

Metodológicamente, primero se verifican los parámetros de grupos y de interacción con datos de fases puras (densidades, P_{sat}) y binarios (VLE/LLE) reportados en la literatura, utilizando la ecuación de estado SAFT- γ -Mie (Papaioannou et al., 2014). El equilibrio trifásico se resuelve por minimización de la energía de Gibbs a T y P fijos, imponiendo igualdad de potenciales químicos y fracciones molares positivas, y se apoya en un análisis de estabilidad mediante la función de distancia del plano tangente (TPD) para la generación de condiciones iniciales coherentes. La implementación computacional se realiza con **SGTpy**, que ofrece rutinas de estabilidad y cálculo de equilibrios multifase para ecuaciones tipo SAFT (Mejía et al., 2021).

De forma deliberada, se descarta el uso de tensiones interfaciales para determinar las composiciones de equilibrio. Aunque las tensiones obedecen la desigualdad triangular y, como caso límite, la regla de Antonov en la región trifásica, la termodinámica del equilibrio de volúmenes molares se rige por la igualdad de potenciales químicos; por ende, las tensiones interfaciales influyen en cinética y topología, pero no constituyen condición necesaria para calcular las fracciones de equilibrio a escala macroscópica (Seeto et al., 1983).

En síntesis, el objetivo general es predecir el LLLE del sistema agua / 1-butanol / 1-hexadecano mediante SAFT- γ -Mie, validando densidades y composiciones de las tres fases frente a datos experimentales, y evaluando la capacidad predictiva del enfoque sin recurrir a tensiones interfaciales ni a parámetros más allá de los verificados en fases puras y binarias.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Modelo SAFT- γ -Mie

Uno de los modelos más utilizados de SAFT fue su variación de VR-Mie (*SAFT-VR-Mie*), propuesto inicialmente por Lafitte et al. (2006), es una ecuación de estado molecular que representa a las moléculas como cadenas homonucleares compuestas por segmentos esféricos que interactúan mediante un potencial de referencia. Esta formulación fue extendida posteriormente para incorporar cadenas heteronucleares y se fundamenta en la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT), junto con el uso del potencial de Mie como descripción de las interacciones intermoleculares (Papaioannou et al., 2014). Cada segmento de la cadena posee interacciones determinadas por dicho potencial, el cual generaliza al clásico potencial de Lennard-Jones. No obstante, el desarrollo del potencial Mie precede históricamente al de Lennard-Jones (Mie, 1903; Jones and Chapman, 1924).

Esta teoría ha demostrado ser altamente precisa en la modelación de compuestos como alcanos, alcoholes y agua, gracias a la inclusión de dos parámetros adicionales, λ_r y λ_a , que permiten una mejor representación de fuerzas repulsivas presentes en moléculas no polares (Dufal et al., 2014).

3.1.1. Potencial Mie y reglas de combinación

Las interacciones entre pares de segmentos k y l se modelan mediante un potencial Mie generalizado:

$$\Phi_{kl}^{\text{Mie}}(r) = \frac{\lambda_{r,kl}}{\lambda_{r,kl} - \lambda_{a,kl}} \left(\frac{\lambda_{r,kl}}{\lambda_{a,kl}} \right)^{\frac{\lambda_{a,kl}}{\lambda_{r,kl} - \lambda_{a,kl}}} \varepsilon_{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{kl}}{r} \right)^{\lambda_{r,kl}} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r} \right)^{\lambda_{a,kl}} \right] \quad (3.1.1)$$

donde $\lambda_{r,kl}$ y $\lambda_{a,kl}$ son los exponentes de repulsión y atracción, respectivamente, σ_{kl} es el

diámetro del segmento y ε_{kl} representa la energía de interacción.

3.1.2. Contribuciones a la energía libre de Helmholtz

La EoS SAFT- γ -Mie está basada en la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim (Wertheim, 1984a,b, 1986a,b, 1987) para modelar enlaces de asociación molecular, y en la teoría de Barker-Henderson para describir la dispersión entre segmentos con potencial Mie, a partir de una referencia de esferas duras. La energía libre de Helmholtz adimensional se descompone en cuatro contribuciones:

$$\tilde{a} = \tilde{a}_{\text{ideal}} + \tilde{a}_{\text{mono}} + \tilde{a}_{\text{cadena}} + \tilde{a}_{\text{assoc}} \quad (3.1.2)$$

Donde $\tilde{a} = \frac{A}{Nk_B T}$, con A la energía libre de Helmholtz, N el número total de moléculas, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Las contribuciones individuales representan, respectivamente: (1) el comportamiento ideal del gas, (2) la interacción dispersiva entre segmentos, (3) la formación de cadenas y (4) la asociación mediante sitios atractivos.

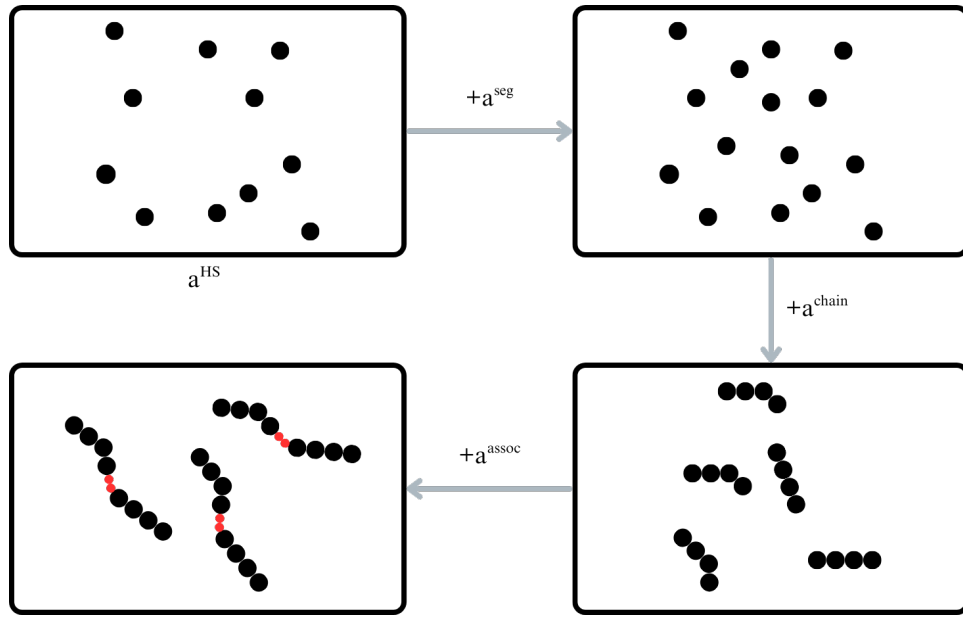


Figura 3.1.1: Representación gráfica del aporte de cada contribución de la ecuación SAFT: a partir de un fluido de esferas duras (HS), se agregan las energías de dispersión (seg), de formación de cadenas (chain) y de interacciones asociativas (assoc).

3.1.3. Parámetros del modelo

Para fines de esta memoria, los parámetros de grupos utilizados en el modelo SAFT- γ -Mie son los siguientes:

Tabla 3.1.1: Parámetros de grupos puros para el enfoque SAFT- γ -Mie por contribución de grupos.

Grupo k	v_k^s	S_k	λ_k^r	λ_k^a	σ_k (Å)	(ϵ_{kk}/k_B) (K)	$N_{ST,k}$	$n_{k,H}$	n_{k,ϵ_1}	n_{k,ϵ_2}
CH ₃	1.00	0.57255	15.050	6.000	4.0773	256.77	0	0	0	0
CH ₂	1.00	0.22932	15.050	6.000	4.8801	473.39	0	0	0	0
H ₂ O	1.00	1.00000	17.020	6.000	3.0663	266.68	2	2	2	0
CH ₂ OH	2.00	0.58538	22.699	6.000	3.4054	407.22	2	1	2	0

v_k^s , S_k y σ_k representan el número de segmentos, el factor de forma y el diámetro de segmento del grupo k ; λ_k^r y λ_k^a los exponentes del potencial Mie; ϵ_{kk} la energía de interacción; y $N_{ST,k}$ el número de tipos de sitios de asociación. (Haslam et al., 2020)

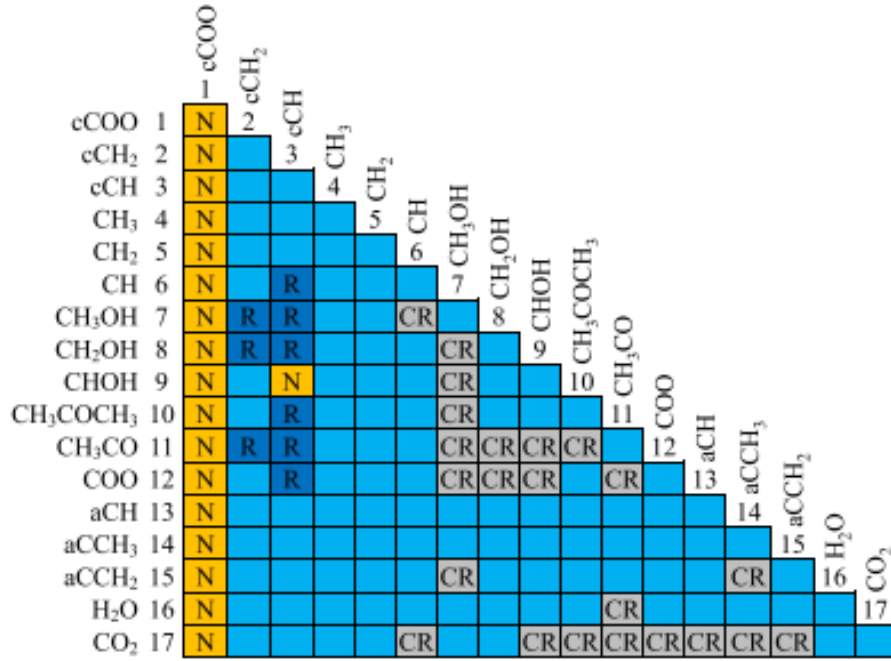


Figura 3.1.2: Parámetros disponibles de interacciones de pares de segmentos Mie para la EoS SAFT- γ -Mie, En amarillo son nuevos datos ajustados, en azul datos disponibles a partir de trabajos anteriores y en gris parámetros ajustado mediante reglas de mezclado. (Bernet et al., 2024)

3.1.4. Equilibrio termodinámico

El equilibrio de fases puede plantearse como un problema variacional: en un sistema aislado (U, V, N) el equilibrio corresponde a un máximo de la entropía total, mientras que en conjuntos equivalentes se obtienen principios de mínima energía libre: en (T, P, N) , mínimo de G , en (T, V, n) con mínimo de A . En esta memoria se adopta la formulación en (T, V, N) propia de SAFT- γ -Mie, trabajando con la energía libre de Helmholtz molar residual.

En equilibrio, las variables intensivas satisfacen que la presión calculada es del equilibrio, y tanto los potenciales químicos como las temperaturas para cada fase son iguales, lo que es equivalente, usando la relación de fugacidades:

$$x_i^\alpha \hat{\phi}_i^\alpha = x_i^\beta \hat{\phi}_i^\beta = x_i^\gamma \hat{\phi}_i^\gamma \quad \forall i = 1, \dots, C. \quad (3.1.3)$$

Para una EoS expresada en función de $a^R(T, \rho, \mathbf{x})$, el coeficiente de fugacidad se obtiene de las derivadas de a^R (Mejía et al., 2024a):

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{\rho} \left\{ \left(\frac{\partial a^R}{\partial x_i} \right)_{T, \rho, x_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^C [x_j \left(\frac{\partial a^R}{\partial x_j} \right)_{T, \rho, x_{j \neq i}}] \right\} + \left(\frac{\partial a^R}{\partial \rho} \right)_T - \ln \left\{ \frac{1}{RT} \left(\left(\frac{\partial a^R}{\partial \rho} \right)_T - \frac{a^R}{\rho} \right) + 1 \right\} \quad (3.1.4)$$

La ecuación 3.1.4 garantiza consistencia termodinámica y son las utilizadas para evaluar (3.1.3) en cada fase dentro de las ecuaciones de SAFT- γ -Mie.

Tabla 3.1.2: Principios extremales de equilibrio de fases.

Variables independientes	Función a minimizar
(T, P, N)	G
(T, V, N)	A

3.1.5. Estrategia de convergencia para el equilibrio trifásico

El modelo utilizado busca describir los datos experimentales de equilibrio líquido-líquido-líquido reportados por Seeto et al. (1983). Dado que el sistema se estudia a presión y temperatura constantes, la energía de Gibbs G sería el potencial termodinámico adecuado.

El procedimiento para resolver el equilibrio trifásico VLLE ternario es el siguiente:

- Se resuelven previamente los equilibrios binarios (LLE y VLE) entre los pares de componentes, para obtener puntos de referencia para el equilibrio VLLE binario.
- Se interpolan estos resultados para generar condiciones iniciales cercanas al punto trifásico del sistema ternario y que definan los límites de la fase vapor.
- Finalmente, se aplica un algoritmo de minimización de Gibbs junto con las condiciones de equilibrio químico para determinar las composiciones y fracciones molares de cada fase.

3.1.6. Análisis de estabilidad

Para determinar la estabilidad de una fase en una mezcla multicomponente, se utiliza la función de distancia de plano tangente (Tangent Plane Distance Function, TPD), que evalúa si una composición tentativa reduce la energía libre del sistema. Esta función se define como:

$$tpd(w, z) = \sum_{i=1}^C w_i \left[\ln(w_i) + \ln(\hat{\phi}_i(w)) - \ln(z_i) - \ln(\hat{\phi}_i(z)) \right] \quad (3.1.5)$$

donde:

- w es la composición tentativa de la fase.
- z es la composición global del sistema.
- $\hat{\phi}_i$ son los coeficientes de fugacidad del componente i , calculados desde la ecuación de estado.

El signo del valor mínimo de esta función indica el criterio de estabilidad de la fase:

- TPD > 0 : la fase actual es estable.
- TPD $= 0$: la fase tentativa está en equilibrio con la actual.
- TPD < 0 : la fase actual es inestable; la inclusión de una nueva fase reduce la energía libre.

Este criterio se implementa computacionalmente mediante la función `tpd_min()`, que permite encontrar el mínimo de TPD a partir de una composición tentativa inicial w_0 , la composición global z , la temperatura T , la presión P , y los estados de agregación de la fase tentativa y la mezcla. Esta herramienta facilita la detección automática de inestabilidades y el análisis de posibles equilibrios trifásicos.

3.1.7. Implementación computacional

Todos los cálculos se realizaron utilizando la librería `SGTpy` en `Python` (Mejía et al., 2021). El equilibrio trifásico se resolvió mediante la minimización de la función de Rachford-Rice modificada:

$$\sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i^k \exp(\theta_i) - 1)}{1 + \sum_{j=1, j \neq r}^{\pi} \beta_j (K_i^j \exp(\theta_i) - 1)} = 0 \quad (3.1.6)$$

donde K_i^j es la constante de equilibrio para el componente i en la fase j con respecto a una fase de referencia r $\frac{x_i^j}{x_i^r} = \frac{\theta_i^r}{\theta_i^j}$, θ_i es la variable de estabilidad del componente i , se puede considerar

estable para valores que tiendan a 0 y valores negativos son de alta inestabilidad; y β_j es la fracción molar de la fase j . Esta ecuación se resolvió simultáneamente para todas las especies y fases mediante la implementación de la librería `multiflash` propuesta por (Gupta et al., 1991), la cual analiza tanto la estabilidad de las especies como su composición de equilibrio. A esta se debe agregar la presión, temperatura, composición global de la mezcla y el estado de las fases de interés, para fines de este trabajo se implementarán fases VL , LL , VLL , LLL .

3.1.8. Análisis estadístico de la predicción del equilibrio de fases

Para evaluar la precisión del modelo SAFT- γ -Mie en la predicción del equilibrio líquido-líquido (LLE) y de equilibrios binarios (VLE, LLE) y componentes puros (VLE), se emplean métricas estadísticas basadas en el cálculo del porcentaje de desviación absoluta promedio (%AAD, por sus siglas en inglés). Esta métrica permite cuantificar el grado de concordancia entre los resultados calculados y los valores experimentales disponibles para presiones de equilibrio y composiciones molares de fase. El porcentaje AAD se define como:

$$\%AAD_{\tau} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\tau_i^{\text{cal}} - \tau_i^{\text{exp}}}{\tau_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.1.7)$$

donde τ representa la magnitud evaluada (presión P o temperatura absoluta T), N es el número total de puntos experimentales disponibles, τ_i^{cal} corresponde al valor calculado por el modelo y τ_i^{exp} al valor experimental.

Para el caso particular de composiciones su AAD es el porcentaje de desviación relativo respecto a los datos experimentales, ya sea para componentes puros, mezclas binarias o mezclas ternarias, dado que las desviaciones suelen ser más sensibles a sutiles cambios generados por convergencias numéricas.

$$\%AAD_{\theta} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N |\theta_i^{\text{cal}} - \theta_i^{\text{exp}}| \quad (3.1.8)$$

donde θ representa la magnitud evaluada (composición molar de la fase), N es el número total de puntos experimentales disponibles, θ_i^{cal} corresponde al valor calculado por el modelo y θ_i^{exp} al valor experimental.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Equilibrios de los componentes puros

La mejor forma de comenzar a evaluar un adecuado equilibrio líquido-líquido-líquido, es verificar con información experimental los equilibrios de los componentes puros de la mezcla ternaria. Los datos experimentales empleados en esta sección fueron obtenidos de la base de datos KNOVEL ([Design Institute for Physical Properties, 2024](#); [Yaws, 2014](#)), la cual proporciona acceso a información confiable tanto para presiones de vapor como densidad de líquidos. En las figuras 4.1.1 a 4.1.3 se compara la predicción del modelo con los datos de equilibrios de los componentes puros, sus respectivos AAD %.

Se puede notar que, a diferencia del agua pura, tanto 1-butanol como 1-hexadecano presentan desviaciones (AAD %) importantes en la predicción de la presión de vapor, ya que en ambas se subestima considerablemente la presión a temperaturas cercanas a la temperatura crítica. Lo cual no es impedimento para utilizar este modelo en este estudio por las condiciones de presión y temperatura ambientales que tiene el ELLL en los datos experimentales reportados por ([Seeto et al., 1983](#)).

Cabe destacar que, para las condiciones de equilibrio de fases líquido-líquido-líquido, esto es, $T = 291.15$ K, $T = 296.15$ K, $T = 303.15$ K a presión atmosférica, las desviaciones suelen disminuir en su mayoría, como se especifican en la siguiente tabla:

Tabla 4.1.1: %AAD de las densidades molares y presión de vapor para los compuestos puros en las condiciones del equilibrio LLE del sistema 1-butanol (1) + agua (2) + hexadecano (3).

Compuesto	1-butanol	Agua	1-hexadecano
ρ (densidad molar)	1.798	0.647	0.451
P (presión de vapor)	3.866	1.558	5.777
Total	2.832	1.103	3.114

^a %AAD _{ρ} para una propiedad θ es %AAD _{$\rho, P(\theta)$} = $\frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\theta_i^{\text{calc}} - \theta_i^{\text{exp}}}{\theta_i^{\text{exp}}} \right|$, con $\theta \in \{\rho_l, \rho_v, P\}$ y N_p el número de puntos experimentales por temperatura.

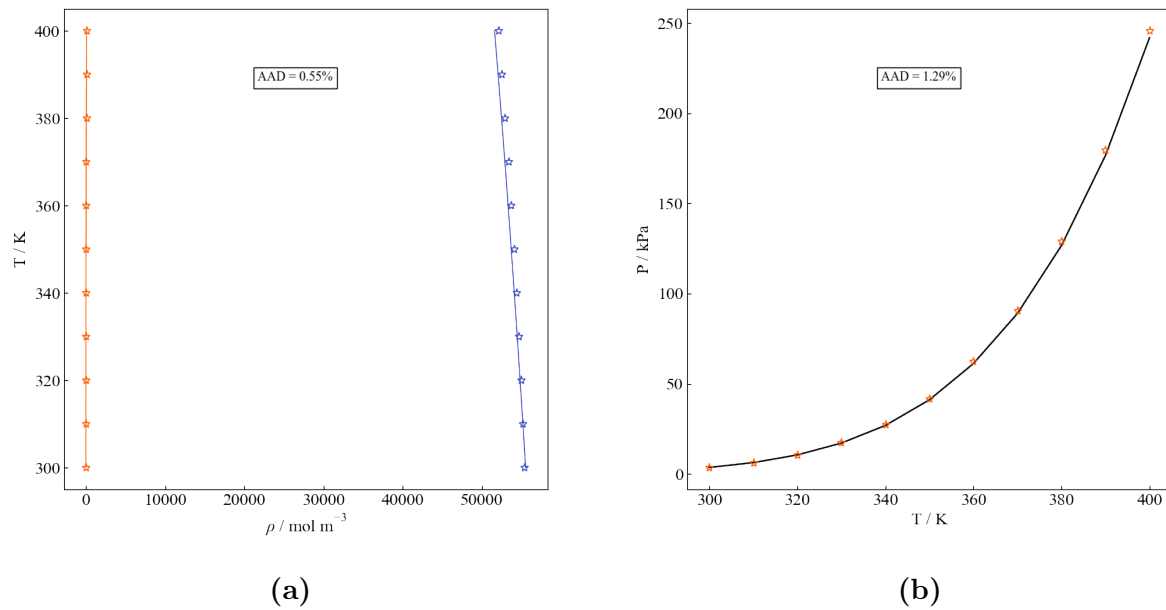


Figura 4.1.1: (a) Envoltura de líquido-vapor de Temperatura-Densidad y (b) Diagrama P-T para Agua (★ Datos de KNOVEL; — Modelo SAFT- γ -Mie)

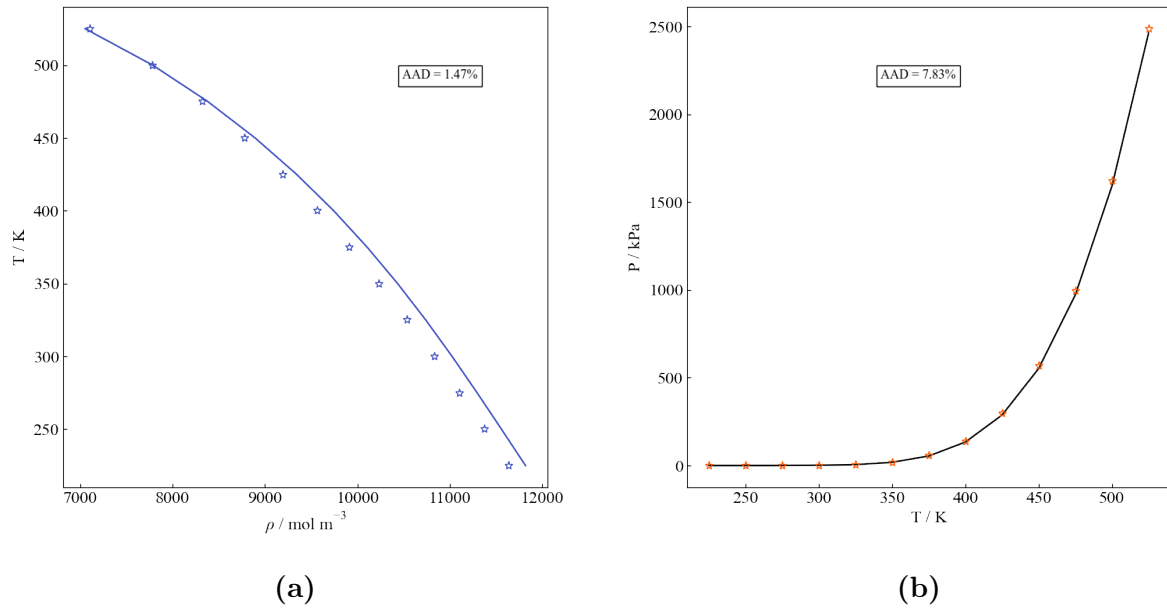


Figura 4.1.2: (a) Envoltante de líquido de Temperatura-Densidad y (b) Diagrama P-T para 1-Butanol (★ Datos de KNOVEL; — Modelo SAFT- γ -Mie)

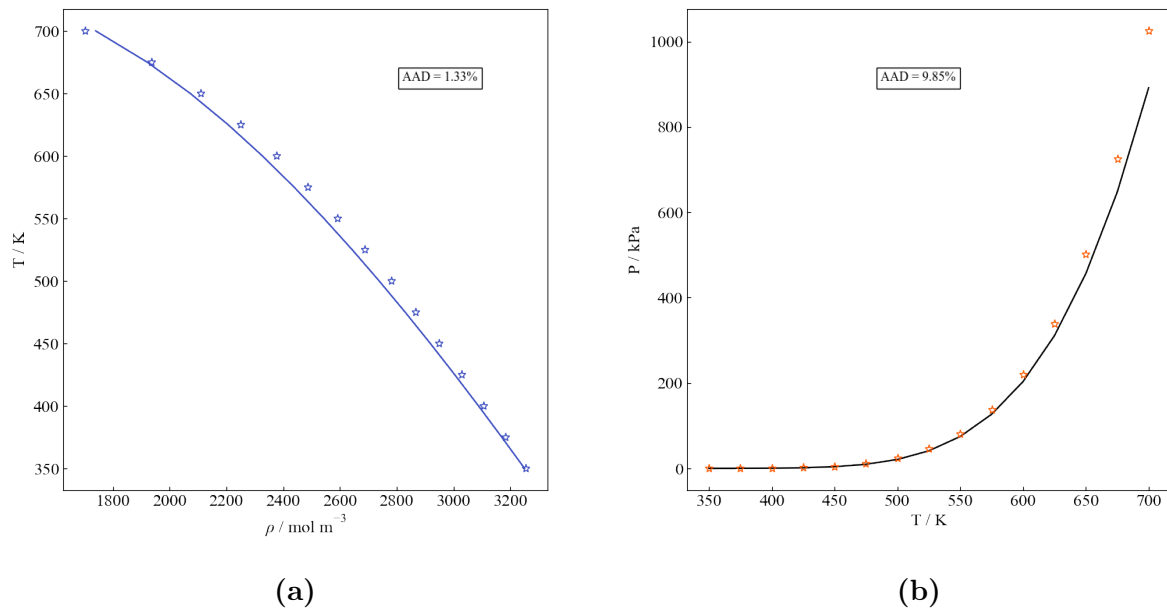


Figura 4.1.3: (a) Envoltante de líquido de Temperatura-Densidad y (b) Diagrama P-T para 1-Hexadecano (★ Datos de KNOVEL; — Modelo SAFT- γ -Mie).

4.2. Equilibrios de las mezclas binarias

Antes del análisis del equilibrio trifásico líquido-líquido-líquido (LLLE) del sistema ternario 1-butanol (1) + agua (2) + 1-hexadecano (3), se resolvieron los tres equilibrios de fases binarios

que lo componen: 1-butanol + 1-hexadecano, 1-butanol + agua, y agua + 1-hexadecano. Esta etapa es fundamental tanto para validar la implementación computacional del modelo SAFT- γ -Mie como para definir condiciones iniciales realistas que permitan la convergencia numérica del sistema ternario. Todos los cálculos se realizaron utilizando la librería **SGTpy**, desarrollada por [Mejía et al. \(2021\)](#), la cual permite calcular propiedades interfaciales y equilibrios de fases en mezclas multicomponente a partir de la teoría de gradiente cuadrático y las ecuaciones de estado SAFT-VR-Mie y SAFT- γ -Mie.

Equilibrio 1-butanol + 1-hexadecano

Para el sistema binario 1-butanol + 1-hexadecano, se resolvió el equilibrio líquido-vapor (VLE) mediante la función **bubblePy()** incluida en el paquete **SGTpy**, la cual permite calcular las composiciones en la fase de burbuja bajo condiciones de presión fija. Con esta herramienta, se construyó una isoterma de equilibrio a una temperatura de $T = 323.18$ K, evaluando el sistema a lo largo de todo el rango de composición molar, desde mezclas ricas en 1-butanol hasta mezclas ricas en hexadecano. El comportamiento observado corresponde al de una mezcla parcialmente miscible, en la cual el 1-butanol se comporta como el componente más volátil, tal como se espera en función de sus propiedades termodinámicas.

Los resultados obtenidos con el modelo se compararon con los datos experimentales reportados por [Baños et al. \(1992\)](#), quienes estudiaron la presión de vapor del sistema en el rango de temperaturas entre 293.18 y 323.18 K. El modelo SAFT- γ -Mie logró reproducir adecuadamente tanto la forma general de la curva de equilibrio como las composiciones de coexistencia líquido-vapor. Sin embargo, se cuantificó un error medio absoluto relativo (AAD%) en la predicción de la presión de 14.82 %. Este valor sugiere que, si bien las tendencias cualitativas del sistema, como la miscibilidad parcial y la volatilidad relativa entre los componentes, se encuentran bien representadas, aún persisten desviaciones cuantitativas relevantes en la predicción precisa de las presiones de equilibrio.

Adicionalmente, se realizó una evaluación de la desviación en las composiciones de equilibrio mediante la función **flash()**, utilizando como condiciones de entrada tanto la presión reportada experimentalmente como la temperatura fija de 323.18 K. Esta estrategia permitió obtener estimaciones más realistas de las composiciones líquida y vapor bajo condiciones experimentales controladas, y comparar directamente con los valores experimentales disponibles. Las diferencias observadas entre simulación y experimento podrían deberse a limitaciones en la capacidad del modelo SAFT- γ -Mie para representar correctamente las interacciones como fuerzas atractivas o dispersivas presentes en el sistema.

En particular, el 1-hexadecano es una molécula altamente apolar y no se asocia con el 1-butanol, y que en general presenta una miscibilidad muy limitada con alcoholes. Esta

característica no es completamente capturada por el modelo, el cual tiende a predecir un menor grado de inmiscibilidad del hexadecano, es decir, sobreestima la solubilidad en la fase líquida, haciendo que el equilibrio sea más miscible de lo que realmente se observa experimentalmente. Esta tendencia puede apreciarse gráficamente en la Figura 4.2.1, donde se visualizan las desviaciones entre las curvas experimental y calculada.

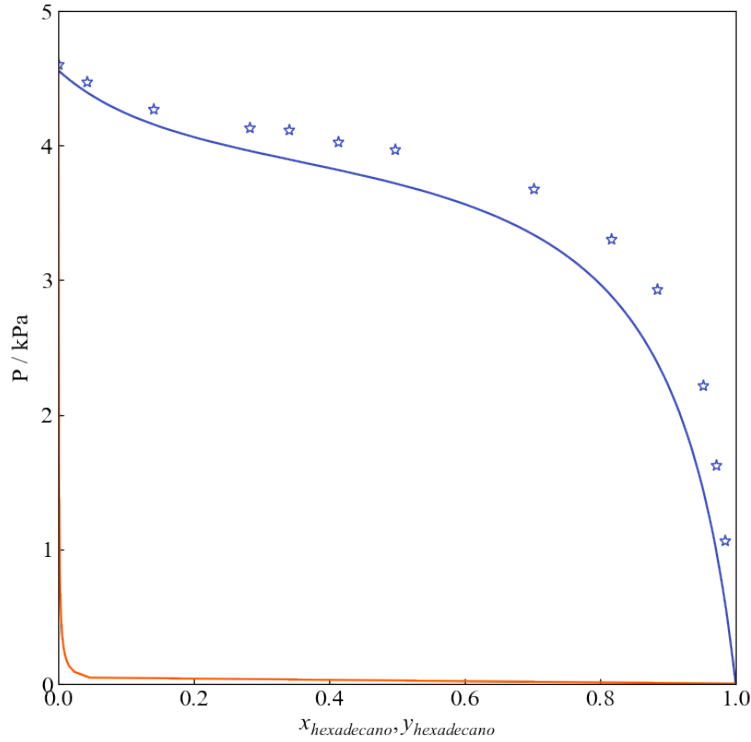


Figura 4.2.1: Equilibrio líquido-vapor (VLE) para el sistema 1-butanol + 1-hexadecano a $T = 323.18$ K. Comparación entre el modelo SAFT- γ -Mie (línea continua) y datos experimentales ($\star$) de Baños et al. (1992).

Tabla 4.2.1: Desviaciones relativas absolutas promedio (%AAD) predichas por el modelo SAFT- γ -Mie para el sistema 1-butanol (1) + 1-hexadecano (2) a $T = 323.18$ K.

Modelo	P	x_1
SAFT- γ -Mie	14.82	17.15

$$^a \% \text{ AAD } P = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{P_i^{\text{calc}} - P_i^{\text{exp}}}{P_i^{\text{exp}}} \right|, \quad \% \text{ AAD } x_1 = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} |x_{1,i}^{\text{calc}} - x_{1,i}^{\text{exp}}|.$$

Equilibrio 1-butanol + agua

Para el sistema 1-butanol + agua, se resolvió el equilibrio líquido-líquido-vapor (VLLE) utilizando la función `vllc()` de `SGTPy`, que implementa directamente las condiciones de

equilibrio químico entre tres fases a temperatura y presión constantes. Se identificó la región de coexistencia VLLE mediante barridos en composición global, partiendo desde composiciones cercanas a cada compuesto puro. La validación se realizó con base en los datos experimentales reportados por (Aoki and Moriyoshi, 1978), quienes determinaron la solubilidad del sistema bajo distintas presiones. El modelo SAFT- γ -Mie predijo correctamente la existencia de la región trifásica y la separación de fases, ajustando bien las composiciones experimentales reportadas. A pesar de que los errores absolutos promedio son mayores que en otros sistemas, estos se mantienen dentro de rangos razonables, considerando la fuerte polaridad del sistema.

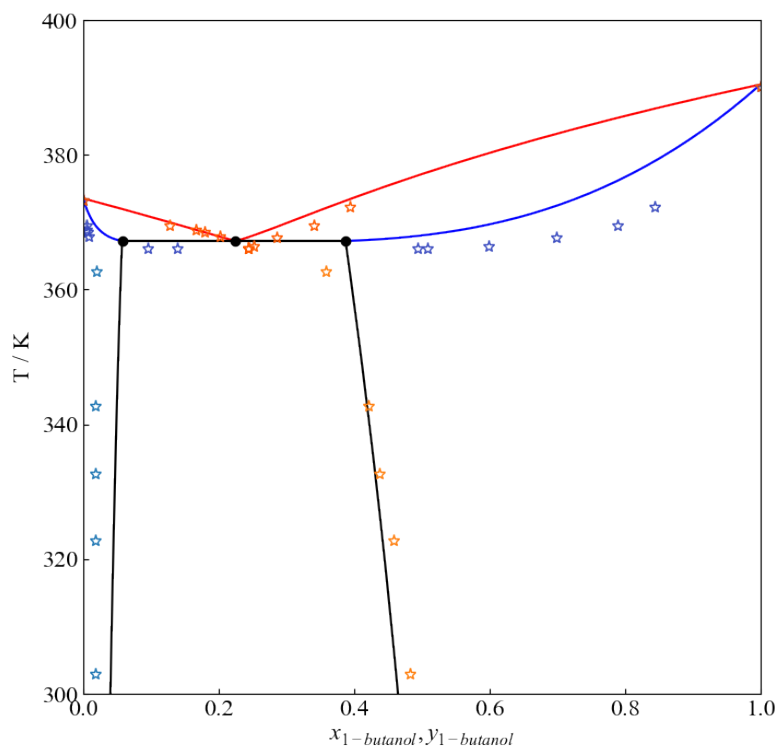


Figura 4.2.2: Equilibrio VLLE para el sistema 1-butanol + agua a presión atmosférica. Resultados del modelo SAFT- γ -Mie (línea continua) comparados con datos experimentales de Aoki and Moriyoshi (1978) (símbolo $\star$).

Tabla 4.2.2: Desviaciones relativas absolutas promedio (%AAD) predichas por el modelo SAFT- γ -Mie para el sistema 1-butanol (1) + agua (2).

Modelo	x_1	w_1	y_1	T
SAFT- γ -Mie	1.59	2.95	6.26	0.78

$$^a \% \text{ AAD } \theta_i = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} |\theta_i^{\text{calc}} - \theta_i^{\text{exp}}|, \text{ con } \theta = x, w, y; \% \text{ AAD } T = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{T_i^{\text{calc}} - T_i^{\text{exp}}}{T_i^{\text{exp}}} \right|.$$

Equilibrio agua + 1-hexadecano

En el caso del sistema agua + 1-hexadecano, que se caracteriza por una inmiscibilidad prácticamente total, también se utilizó la función `vllc()`, con la hipótesis de coexistencia entre dos fases líquidas y una vapor. Para este sistema se consideraron dos fuentes experimentales: [Mokbel et al. \(2016\)](#), quienes reportaron datos de equilibrio líquido-líquido de mezclas con n-alcanos en diferentes condiciones, y [Revellame et al. \(2016\)](#), quienes estudiaron equilibrios trifásicos del sistema agua + n-hexadecano + triacetina. Dado que no existen datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para este sistema a presión atmosférica, no se calcularon errores en presión. La determinación del equilibrio binario para este par de componentes presentó una dificultad particular de convergencia debido a que, en condiciones cercanas al equilibrio, las fracciones molares de uno de los componentes en determinada fase alcanzaban valores del orden de 10^{-14} . Estos valores sobrepasan el límite manejado por `Python`, provocando que una fase redondeara el valor a 1 y la otra a 10^{-14} . Esta discrepancia generaba una suma total de fracciones molares superior a la unidad, situación físicamente imposible.

Para evitar este problema, fue necesario asignar condiciones iniciales que se mantuvieran fuera de dichos límites extremos, de forma que el algoritmo pudiera identificar la fase sin que ninguna de las fracciones molares fuera tratada como 1 o 0, ya que en tales casos la función `vllc` interpretaba la fase como un fluido puro, imposibilitando la convergencia del cálculo. De esta forma, el modelo logró predecir la separación clara entre las fases acuosa y orgánica como fue predicho por ([Mejía et al., 2024b](#)), reflejando la alta inmiscibilidad del sistema y validando los parámetros de grupo asignados a cada compuesto.

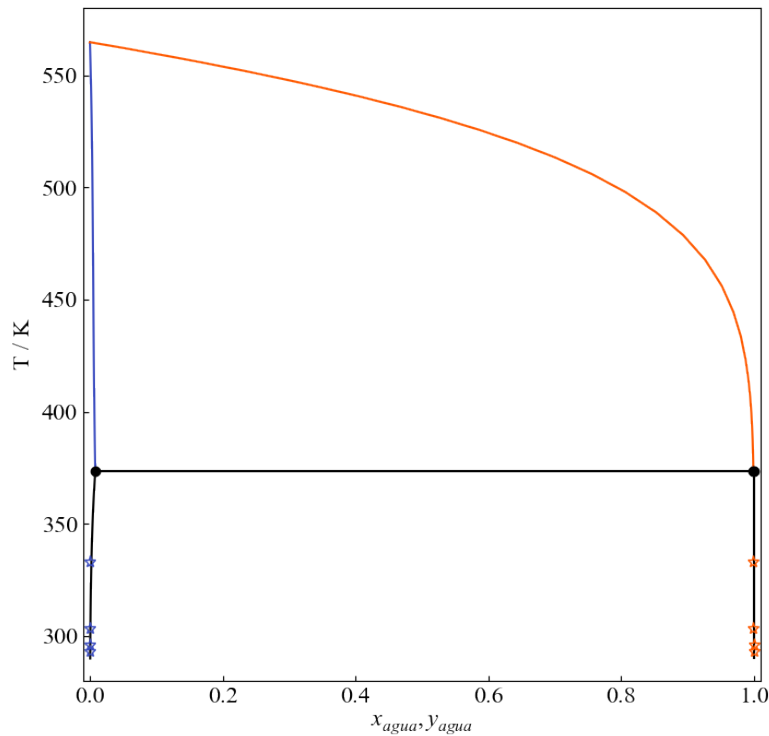


Figura 4.2.3: Equilibrio VLLE para el sistema agua + 1-hexadecano modelado con SAFT- γ -Mie a $P = 101.325$ Pa. Comparación con datos experimentales reportados por Mokbel et al. (2016) y Revellame et al. (2016).

Tabla 4.2.3: Desviaciones relativas absolutas promedio (%AAD) en la predicción del modelo SAFT- γ -Mie para el sistema agua (2) + 1-hexadecano (1).

Modelo	P	x_1	w_1
SAFT- γ -Mie	0.44	0.05	0.07

$$^a \% \text{ AAD } \theta_i = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} |\theta_i^{\text{calc}} - \theta_i^{\text{exp}}|, \text{ con } \theta = x, w; \% \text{ AAD } P = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{P_i^{\text{calc}} - P_i^{\text{exp}}}{P_i^{\text{exp}}} \right|.$$

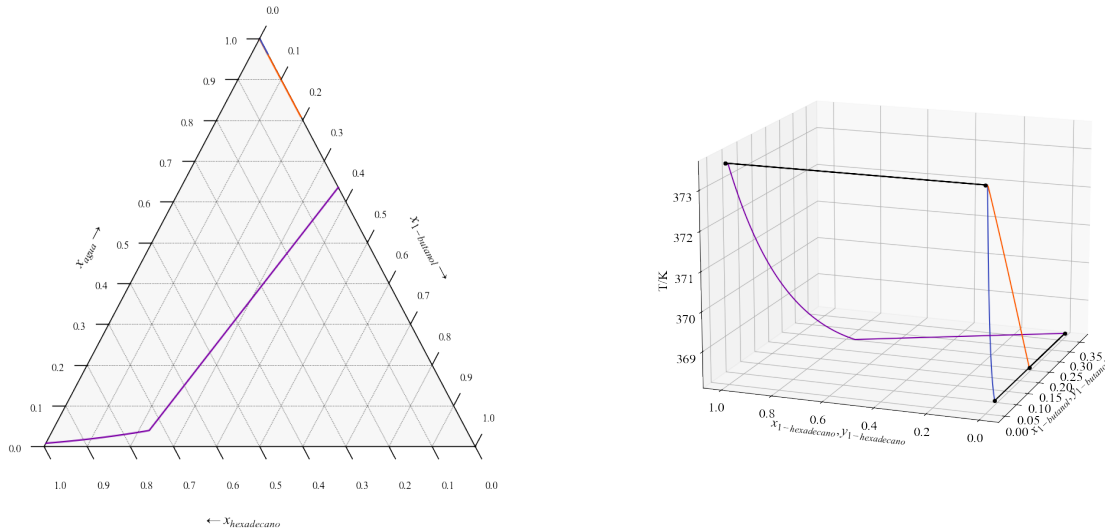
4.3. Equilibrio líquido-líquido-vapor de la mezcla ternaria

Una vez validados los equilibrios de fases binarios mediante `vllb()`, se procedió al modelado del sistema ternario 1-butanol (1) + agua (2) + 1-hexadecano (3) mediante el modelo SAFT- γ -Mie, con el objetivo de estudiar el equilibrio vapor-líquido-líquido (VLLE). A diferencia de los análisis anteriores, en esta etapa no se realizó una comparación con datos experimentales, ya que no existen reportes disponibles para el VLLE de este sistema ternario. Por tanto, no se evaluó el desempeño del modelo en términos de errores AAD, y el estudio tuvo un carácter netamente cualitativo.

El modelado se llevó a cabo a presión fija de 101.325 kPa (1 atm), buscando identificar composiciones capaces de presentar coexistencia trifásica líquida en equilibrio con una fase vapor. La finalidad principal fue ver si la presencia del compuesto más apolar, el 1-hexadecano, podría inducir la aparición de una fase vapor a temperaturas menores que aquellas observadas en los sistemas binarios agua + 1-butanol (VLLE ~ 368 K) y agua + 1-hexadecano (VLLE ~ 373 K).

En este contexto, se aplicó la función `vllb()` del paquete `SGTpy`, el cual permite identificar los puntos máximo y mínimo en temperatura donde puede existir una fase vapor en los sistemas binarios; a continuación, utilizando `vlle()`, paquete que evalúa equilibrio trifásicos ternarios, se desplazó desde el equilibrio binario agua + 1-butanol, agregando +0,05 a la composición de 1-hexadecano con el fin de desplazar hasta el siguiente equilibrio binario agua + 1-hexadecano.

En la Figura 4.3.1a se presenta el diagrama ternario bidimensional obtenido a presión constante, donde se visualizan las composiciones de las fases coexistentes en el equilibrio VLLE predicho. Por su parte, la Figura 4.3.1b muestra la representación tridimensional de las fracciones molares, evidenciando la separación en dos fases líquidas acompañadas de una fase vapor, bajo las condiciones de modelado establecidas.



(a) Proyección ternaria isobárica del VLLE (b) Diagrama de mezcla ternaria x_1-x_3-T del predicho con SAFT- γ -Mie. VLLE.

Figura 4.3.1: Predicción del equilibrio VLLE del sistema 1-butanol (1)+ agua (2)+ 1-hexadecano (3) con SAFT- γ -Mie a 1 atm.

4.4. Equilibrio líquido-líquido-líquido de mezcla ternaria

Finalmente, para evaluar el equilibrio líquido-líquido-líquido (LLE) en el sistema 1-butanol (1) + agua (2) + 1-hexadecano (3) se requirió un cambio específico del código base de `sgt.py`. La función original `vll()` de Mejía et al. (2021) estaba diseñada para resolver equilibrios trifásicos considerando siempre una fase en estado vapor, de manera que en la llamada a `multiflash` se forzaba la especificación (L, L, V) . Este enfoque es adecuado para VLLE, pero no para LLE, donde los estados buscados para las tres fases son líquidas. Por tanto, se modificó la función para permitir el arreglo (L, L, L) , garantizando que el algoritmo de cálculo se oriente exclusivamente a soluciones de alta densidad, evitando converger a soluciones con una fase vapor residual.

El cálculo se llevó a cabo a presión atmosférica, empleando el modelo SAFT- γ -Mie, que predice la coexistencia estable de tres fases líquidas en este sistema, en concordancia con lo reportado experimentalmente por (Seeto et al., 1983). En un plano trifásico, de acuerdo con la regla de fases de Gibbs, las propiedades de equilibrio (composición y densidad de cada fase) son invariantes frente a cambios en la composición global, siempre que se mantenga constante la temperatura y presión. Esto significa que, para cada temperatura estudiada, las tres fases presentan composiciones y densidades fijas, independientemente de la mezcla global con la que se alimente el cálculo, aunque cabe destacar que la función `lll()` no siempre converge para cualquier composición global, esto hace pensar que siempre que la composición esté dentro de la región trifásica lo hará.

La identificación de la coexistencia trifásica se realizó mediante un procedimiento de minimización de la energía libre de Gibbs. Para robustecer la convergencia, se empleó la inicialización basada en el criterio de estabilidad del plano tangente (*Tangent Plane Distance*, TPD) donde las 3 fases dan valores de cero, lo que deja claro que es el mejor equilibrio que se pueda encontrar. Esta estrategia permite encontrar con fiabilidad las composiciones iniciales cercanas a la solución de equilibrio, evitando que el método quede atrapado en mínimos locales no físicos. En la práctica, el TPD se evaluó a partir de perturbaciones de la composición global, identificando composiciones candidatas para las fases adicionales.

En las Tablas 4.4.1 y 4.4.2 se resumen las desviaciones absolutas promedio (%AAD) entre valores experimentales y predichas por el modelo, tanto para densidades como para fracciones molares. Se observa que las densidades de las fases rica en agua (ρ_x) y rica en hexadecano (ρ_y) presentan un ajuste excelente, con %AAD inferiores al 0.5 % en todos los casos. Sin embargo, la fase intermedia rica en 1-butanol (ρ_w) muestra errores notablemente mayores, con %AAD cercanos al 6.5 %. Esto es consistente con la sensibilidad de la densidad del 1-butanol a pequeñas desviaciones en la fracción de 1-hexadecano, ya que se pudo notar en el equilibrio binario 1-butanol / 1-hexadecano que la EoS no es capaz de reproducir correctamente su

equilibrio, así es como con posibles limitaciones del conjunto de parámetros moleculares ajustados para este compuesto se llegan a desviaciones tan grandes.

En cuanto a las composiciones, el modelo reproduce con gran precisión las fases inferior (x) y superior (y), con %AAD del orden del 2–5 %. En cambio, la fase intermedia (w) presenta un error cercano al 27 % en todas las temperaturas. Esto es indicativo de que, aunque el modelo captura la topología general del equilibrio trifásico y las tendencias de composición, persiste la discrepancia significativa en la cuantificación exacta de la fracción molar de los componentes en la fase intermedia (rica en 1-butanol). Este comportamiento nuevamente se debe a la discrepancia con su equilibrio binario, pudiendo no reproducir del todo las interacciones del alcohol con el hidrocarburo.

Las Figuras 4.4.1 y 4.4.2 muestran, respectivamente, el mapa de curvas x_1-x_3-T en proyección 2D y el diagrama tridimensional correspondiente para el LLLE del sistema. En ambas representaciones se aprecia la región trifásica delimitada por la intersección de las superficies de equilibrio binario agua / 1-butanol, 1-butanol / hexadecano y agua / hexadecano. El modelo SAFT- γ -Mie reproduce correctamente la existencia de un plano triangular que conecta las composiciones de las tres fases a cada temperatura. A medida que la temperatura aumenta de 291.15 K a 303.15 K, se observa una ligera variación en las composiciones de equilibrio, desplazándose en la dirección consistente con los datos experimentales de [Seeto et al. \(1983\)](#), quienes reportaron que, para este sistema, un incremento en temperatura favorece una mayor solubilidad mutua entre el agua y el 1-butanol, reduciendo por poco el contenido de agua en la fase inferior y aumentando la fracción de 1-butanol en la fase superior.

Retomando, el elevado %AAD de la fase intermedia puede estar asociado a varias causas: (i) parámetros moleculares ajustados principalmente a propiedades de fases puras y binarias, lo que puede introducir sesgos en la predicción de sistemas ternarios con compuestos muy apolares; (ii) sensibilidad a la inicialización, ya que aunque el TPD mejora la estabilidad, en zonas próximas a límites de miscibilidad la convergencia puede ser hacia composiciones ligeramente desviadas del equilibrio verdadero, incluso convergiendo a tres fases iguales; y (iii) ausencia total de ajustes optimizados para los parámetros en condiciones de líquido-líquido, ya que la mezcla alcohol con hidrocarburo no genera dicho comportamiento. Si bien [Seeto et al. \(1983\)](#) demostraron que la regla de Antonov se cumple en este sistema, el modelo SAFT- γ -Mie utilizado aquí no incorpora directamente dichas tensiones en la resolución del equilibrio, lo que podría tener un impacto indirecto en la distribución de componentes entre fases.

Tabla 4.4.1: Desviación absoluta promedio (%AAD) entre densidades experimentales y calculadas para el LLLE a distintas temperaturas.

T (K)	ρ_x	ρ_w	ρ_y
291.15	0.445	6.402	0.154
296.15	0.223	6.469	0.270
303.15	0.102	6.771	0.401
Promedio	0.257	6.547	0.275
Total	2.360		

^a %AAD _{ρ} para una propiedad θ es %AAD _{ρ} (θ) = $\frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\theta_i^{\text{calc}} - \theta_i^{\text{exp}}}{\theta_i^{\text{exp}}} \right|$, con $\theta \in \{\rho_x, \rho_w, \rho_y\}$ y N_p el número de puntos experimentales por temperatura.

Tabla 4.4.2: %AAD de las composiciones molares para el equilibrio LLLE del sistema 1-butanol (1) + agua (2) + hexadecano (3).

Fase	$T = 291.15$ K	$T = 296.15$ K	$T = 303.15$ K
x (fase inferior)	2.898	2.635	2.337
w (fase intermedia)	27.045	27.461	27.929
y (fase superior)	4.174	4.831	5.294
Total	11.796		

^a %AAD _{c} para composiciones es %AAD _{c} = $\frac{100}{N_p N_c} \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_c} |x_{ij}^{\text{calc}} - x_{ij}^{\text{exp}}|$, donde x_{ij} es la fracción molar del componente j en la fase considerada (x , w o y), N_c es el número de componentes y N_p el número de puntos experimentales por temperatura.

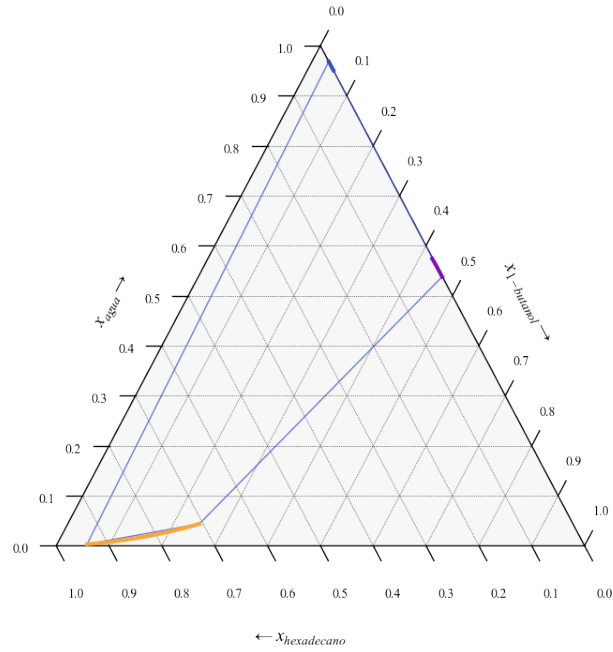


Figura 4.4.1: Mapa x_1 - x_3 - T (2D). Predicción SAFT- γ -Mie del LLLE en la mezcla 1-butanol (1) + agua (2) + 1-hexadecano (3) a presión atmosférica. Las curvas delimitan la región trifásica sobre el plano ternario a cada temperatura.

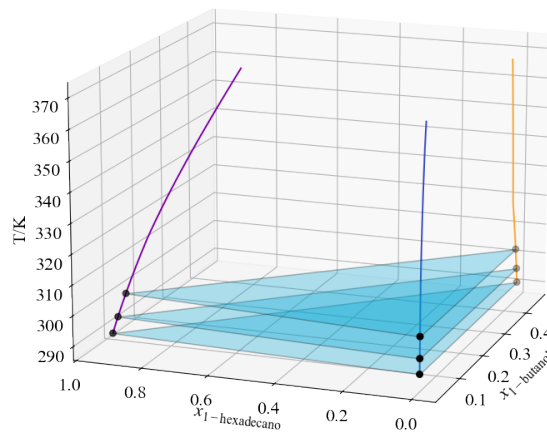


Figura 4.4.2: Diagrama x_1 - x_3 - T (3D). Predicción SAFT- γ -Mie del LLLE en la mezcla 1-butanol (1) + agua (2) + 1-hexadecano (3) a presión atmosférica. La superficie representa la envolvente de la región trifásica con el plano triangular a cada temperatura.

Capítulo 5

Conclusión

Este trabajo implementa y valida una estrategia predictiva para el equilibrio líquido-líquido-líquido del sistema agua / 1-butanol / 1-hexadecano basada en SAFT- γ -Mie y en la minimización de la energía de Gibbs asistida por TPD. Las principales conclusiones son: La capacidad predictiva del modelo reproduce la existencia de la región trifásica y la variación de las composiciones de las tres fases a cada temperatura, en concordancia cualitativa con los reportes experimentales para sistemas tipo III (Seeto et al., 1983). También la validación cuantitativa de las densidades de las fases ricas en agua y en 1-hexadecano se predicen con desviaciones bajas en el rango evaluado, mientras que la fase intermedia (rica en 1-butanol) presenta discrepancias mayores pero asumibles por este tipo de EoS. En composición, las fases extrema inferior (rica en agua) y superior exhiben errores medios moderados (del orden de unidades de 2-5 %), y la fase intermedia muestra sesgos persistentes que sugieren oportunidades de refinamiento en sus parámetros a lo que se sugiere para futuras investigaciones intentar con SAFT-VR-Mie.

Gracias a la robustez numérica de la inicialización mediante TPD y la restricción explícita al régimen líquido-líquido-líquido en el multflash evitan convergencias no deseadas hacia VLLE o hacia fases virtualmente puras, un problema habitual en zonas cercanas a límites de miscibilidad. Pero se vieron altas limitaciones en la dispersión en la fase intermedia, a lo que se asocia, posiblemente a (i) sensibilidad a parámetros cruzados (k_{ij} , l_{ij} y asociación cruzada) que no fueron ajustados con anterioridad; (ii) altas desviaciones de la mezcla binaria de 1-butanol / 1-hexadecano, que amplifica errores mínimos en los coeficientes de fugacidad para la mezcla ternaria. (Papaioannou et al., 2014).

Más allá de la validación cualitativa y cuantitativa, el esquema SAFT- γ -Mie aplicado aquí entrega una base predictiva útil para biocombustibles, el diseño preliminar de decantadores y etapas de extracción, al anticipar la aparición de regiones trifásicas y la dirección de los triángulos de equilibrio sin recurrir a datos experimentales o estudios anteriores. Esto es

particularmente valioso en contextos de ingeniería donde se prioriza eficiencia energética y reducción de pruebas experimentales extensas. El estudio confirma que, para sistemas tipo III como agua/1-butanol/1-hexadecano, la *igualdad de potenciales químicos* a T, P fijos es suficiente para determinar las composiciones de equilibrio a "granel", por lo que las tensiones interfaciales quedan circunscritas al análisis morfológico y a la cinética de separación o creación de micelas, no a la termodinámica de equilibrio. La estrategia de inicialización con TPD integrada a un *multiflash* se muestra efectiva para navegar regiones cercanas a límites de miscibilidad donde son frecuentes las convergencias indeseadas a VLLE o a fases prácticamente puras (Seeto et al., 1983).

Bibliografía

- Aoki, Y. and Moriyoshi, T. (1978). Mutual solubility of n-butanol + water under high pressures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 10(12):1173–1179.
- Baños, I., Sánchez, F., Pérez, P., Valero, J., and Gracia, M. (1992). Vapor pressures of butan-1-ol with n-hexadecane between 293.18 and 323.18 K. description of butan-1-ol + n-alkane systems by eras model. *Fluid Phase Equilibria*, 81(1):165–174.
- Bernet, T., Wehbe, M., Febra, S. A., Haslam, A. J., Adjiman, C. S., Jackson, G., and Galindo, A. (2024). Modeling the thermodynamic properties of saturated lactones in nonideal mixtures with the saft- γ mie approach. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 69(2):650–678.
- Design Institute for Physical Properties, S. b. A. (2005; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2015; 2016; 2017; 2018; 2019; 2020; 2021; 2023; 2024). *DIPPR Project 801 - Full Version*. Design Institute for Physical Property Research/AIChE.
- Dufal, S., Papaioannou, V., Sadeqzadeh, M., Pogiatis, T., Chremos, A., Adjiman, C. S., Jackson, G., and Galindo, A. (2014). Prediction of thermodynamic properties and phase behavior of fluids and mixtures with the saft- γ mie group-contribution equation of state. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(10):3272–3288.
- Gupta, A. K., Raj Bishnoi, P., and Kalogerakis, N. (1991). A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems. *Fluid Phase Equilibria*, 63(1):65–89.
- Haslam, A. J., González-Pérez, A., Di Lecce, S., Khalit, S. H., Perdomo, F. A., Kournopoulos, S., Kohns, M., Lindeboom, T., Wehbe, M., Febra, S., Jackson, G., Adjiman, C. S., and Galindo, A. (2020). Expanding the applications of the saft- γ mie group-contribution equation of state: Prediction of thermodynamic properties and phase behavior of mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(12):5862–5890.
- Jones, J. E. and Chapman, S. (1924). On the determination of molecular fields.—i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738):441–462.
- Lafitte, T., Apostolakou, A., Avendaño, C., Galindo, A., Adjiman, C., Müller, E., and Jackson, G. (2013). Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from mie segments. *The Journal of chemical physics*, 139:154504.
- Lafitte, T., Bessieres, D., Piñeiro, M. M., and Daridon, J.-L. (2006). Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *The Journal of Chemical Physics*, 124(2):024509.

- Mejía, A., Cartes, M., Chaparro, G., and Müller, E. A. (2024a). Assessment and modeling of the isobaric vapor-liquid-liquid equilibrium for water + cyclopentyl methyl ether + alcohol (ethanol or propan-1-ol) ternary mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 397:124087.
- Mejía, A., Cartes, M., Chaparro, G., and Müller, E. A. (2024b). Assessment and modeling of the isobaric vapor-liquid-liquid equilibrium for water + cyclopentyl methyl ether + alcohol (ethanol or propan-1-ol) ternary mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 397:124087.
- Mejía, A., Müller, E. A., and Chaparro Maldonado, G. (2021). Sgtpy: A python code for calculating the interfacial properties of fluids based on the square gradient theory using the saft-vr mie equation of state. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 61(3):1244–1250.
- Mie, G. (1903). Zur kinetischen theorie der einatomigen körper. *Annalen der Physik*, 316(8):657–697.
- Mokbel, I., Lindemann, C., Duchet-Suchaux, P., and Jose, J. (2016). Liquid-liquid equilibria of binary and ternary systems involving monoethyleneglycol, water, n-alkanes at three temperatures: 283.15, 303.15 and 333.15 k. *Fuel*, 163:17–24.
- Papaoiannou, V., Lafitte, T., Avendaño, C., Adjiman, C. S., Jackson, G., Müller, E. A., and Galindo, A. (2014). Group contribution methodology based on the statistical associating fluid theory for heteronuclear molecules formed from mie segments. *The Journal of Chemical Physics*, 140(5):054107.
- Revellame, E. D., Holmes, W. E., Hernandez, R., French, W. T., Forks, A., Ashe, T., and Estevez, L. A. (2016). Experimental measurement and prediction of (liquid + liquid + liquid) equilibrium for the system (n-hexadecane + water + triacetin). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 95:105–110.
- Seeto, Y., Puig, J., Scriven, L., and Davis, H. (1983). Interfacial tensions in systems of three liquid phases. *Journal of Colloid and Interface Science*, 96(2):360–372.
- Wertheim, M. S. (1984a). Fluids with highly directional attractive forces. i. statistical thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, 35(1):19–34.
- Wertheim, M. S. (1984b). Fluids with highly directional attractive forces. ii. thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of Statistical Physics*, 35(1):35–47.
- Wertheim, M. S. (1986a). Fluids with highly directional attractive forces. iii. multiple attraction sites. *Journal of Statistical Physics*, 42(3):459–476.
- Wertheim, M. S. (1986b). Fluids with highly directional attractive forces. iv. equilibrium polymerization. *Journal of Statistical Physics*, 42(3):477–492.
- Wertheim, M. S. (1987). Thermodynamic perturbation theory of polymerization. *The Journal of Chemical Physics*, 87(12):7323–7331.
- Yaws, C. L. (2012; 2013; 2014). *Yaws’ Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists*. Knovel.

Capítulo 6

Anexo

6.1. Anexo 1



Figura 6.1.1: Equilibrio de fases líquido-líquido-líquido experimental hecho por laboratorio de cohesión UdeC

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN — FACULTAD DE INGENIERÍA

RESUMEN DE MEMORIA DE TÍTULO

Departamento: Departamento de ingeniería química _____

Carrera: Ingeniería civil química _____

Nombre del memorista: Benjamín Ignacio Medina Cid _____

Título de la memoria: Predicción de equilibrio de fases líquido-líquido-líquido _____

Fecha de la presentación oral: _____

Profesor(es) Guía: Andrés Mejía Matallana _____

Profesor(es) Revisor(es): Gerard Alonso Benito _____

Concepto: _____

Calificación: _____

RESUMEN

Este trabajo aborda el entendimiento y la predicción del equilibrio de fases en mezclas multicomponentes con potencial de presentar coexistencia líquido-líquido-líquido (LLLE) y, cuando aplica, vapor-líquido-líquido-líquido (VLLE). Se enfatiza la relevancia para diseñar y optimizar separaciones, en particular la extracción de componentes puros, donde múltiples fases limitan rutas de proceso. La regla de fases de Gibbs acota el máximo número de fases; sin embargo, la verificación del número y composición de fases exige modelos termodinámicos. Aquí se implementa la ecuación de estado SAFT- γ -Mie, que descompone la energía libre de Helmholtz en contribuciones moleculares, junto con algoritmos de equilibrio (balance de Rachford-Rice y minimización de la energía de Gibbs) para resolver condiciones de igualdad de potencial químico. La metodología se aplica sistemáticamente a sustancias puras, pares binarios y sistemas ternarios, construyendo diagramas x - x - T para identificar regiones LLLE y VLLE. Los resultados muestran la capacidad predictiva de la ecuación de estado para verificar la existencia de regiones trifásicas y sus composiciones, en amplios rangos de presión y temperatura, con adecuada precisión y pequeñas desviaciones es fases de alcoholes como era de esperar. Se concluye que SAFT- γ -Mie ofrece una base predictiva robusta, y permite prescindir de datos experimentales para realizar ajustes como SAFT-VR-Mie.