

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**TESIS**

**EVALUACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR  
DEL SISTEMA BINARIO HEXANOL - LIMONENO**

**PRESENTADA POR:**

**Br. GINO FRANCESCO GARCIA CANNY**

**PARA OPTAR TÍTULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**ASESOR:**

**Dr. ANTONIO RAMIRO JESUS BUENO LAZO**

**CO-ASESORA:**

**Dra. ELIANA JARA MORANTE**

**CUSCO-PERÚ**

**2025**



# Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

## INFORME DE SIMILITUD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-321-2025-UNSAAC)

El que suscribe, el **Asesor** ..... Antonio Ramiro Jesus Bueno Lazo .....  
 ..... quien aplica el software de detección de similitud al  
 trabajo de investigación/tesis titulada: Evaluación Del Equilibrio Líquido Vapor  
Del Sistema Binario Hexanol - Limoneno.

Presentado por: Br. Garcia Canny, Gino Francesco ..... DNI N° 71313791 .....;  
 presentado por: ..... DNI N°: .....  
 Para optar el título Profesional/Grado Académico de Ingeniero Químico

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por 1 veces, mediante el Software de Similitud, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso del Sistema Detección de Similitud en la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 3%.

### Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No sobrepasa el porcentaje aceptado de similitud.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las subsanaciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, conforme al reglamento, quien a su vez eleva el informe al Vicerrectorado de Investigación para que tome las acciones correspondientes; Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de Asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto las primeras páginas del reporte del Sistema de Detección de Similitud.

Cusco, 15 de setiembre de 2025

  
 Firma

Post firma Bueno Lazo, Antonio Ramiro Jesús

Nro. de DNI 23878046

ORCID del Asesor 0000-0002-6415-3028

#### Se adjunta:

- Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- Enlace del Reporte Generado por el Sistema de Detección de Similitud: **oid:** 27259:499106610

# EVALUACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DEL SISTEMA BINARIO HEXANOL - LIMONENO.pdf

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

---

## Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::27259:499106610

Fecha de entrega

15 sep 2025, 3:06 p.m. GMT-5

Fecha de descarga

15 sep 2025, 3:44 p.m. GMT-5

Nombre del archivo

EVALUACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DEL SISTEMA BINARIO HEXANOL - LIMONENO.pdf

Tamaño del archivo

1.9 MB

138 páginas

29.916 palabras

155.721 caracteres

# 2% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

## Filtrado desde el informe

- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 20 palabras)

## Exclusiones

- ▶ N.º de coincidencias excluidas

## Fuentes principales

- 2%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 1%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Marcas de integridad

### N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**  
56 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

**DEDICATORIA**

A mi padre, por brindarme los recursos necesarios, por estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre. A mi madre, por hacer de mí la mejor persona a través de sus consejos, enseñanzas y amor. A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

**AGRADECIMIENTO**

A mis docentes de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco por su paciencia y amor en este proceso de enseñanza y aprendizaje.

**CONTENIDO**

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	ii
CONTENIDO .....	iii
RESUMEN .....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I.....	3
1.1. Planteamiento del problema.....	3
1.1.1 Problema general .....	3
1.1.2 Problemas específicos.....	3
1.2. Justificación .....	4
1.3. Hipótesis .....	4
1.4. Objetivos .....	4
1.4.1 Objetivo general .....	4
1.4.2 Objetivos específicos .....	4
CAPÍTULO II.....	5
Marco teórico conceptual .....	5
2.1 Antecedentes .....	5
2.2 Bases Teóricas .....	12
2.2.1 Aceites Esenciales .....	12
2.2.2 Limoneno .....	14

2.2.3 Hexanol .....	17
2.2.4 Equilibrio de fases .....	19
2.2.4.1 Equilibrio homogéneo y heterogéneo .....	20
2.2.4.2 Regla de las fases de Gibbs .....	20
2.2.4.3 La regla de Fases de Duhem (Teorema de Duhem) .....	21
2.2.4.4 Ecuación de Gibbs Duhem .....	21
2.2.4.5 Equilibrio en sistema cerrado heterogéneo .....	22
2.2.3 Termodinámica del equilibrio de fases .....	24
2.2.3.1 Potencial químico .....	25
2.2.3.2 Fugacidad .....	26
2.2.3.3 La actividad .....	27
2.2.4 Cálculo de las propiedades termodinámicas en equilibrio .....	28
2.2.4.1 Enfoque residual .....	28
2.2.4.2 Enfoque de exceso .....	29
2.2.5 Presión de saturación líquido-vapor .....	30
2.2.5.1 Equilibrio líquido vapor .....	31
2.2.5.2 Métodos para predecir el comportamiento en equilibrio líquido vapor .....	33
2.2.5.3 Sistemas ideales .....	34
2.2.5.4 Sistemas reales .....	35
2.2.5.5 Sistema azeotrópico .....	38
2.2.6 Modelos termodinámicos .....	40
2.2.6.1 Fuerzas moleculares .....	40

2.2.6.2	Modelo ideal .....	40
2.2.6.3	Ley de Raoult modificada.....	41
2.2.7	Modelos termodinámicos de coeficiente de actividad .....	41
2.2.7.1	Modelo de Van Laar .....	42
2.2.7.2	Modelo de Margules.....	43
2.2.7.3	Modelo de Wilson .....	43
2.2.7.4	Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquids).....	45
2.2.7.5	Modelo UNIQUAC .....	46
2.2.8	Obtención de datos experimentales de equilibrio líquido vapor .....	48
2.2.8.1	Método dinámico o de circulación .....	49
2.2.9	Consistencia termodinámica.....	52
2.2.9.1	Metodología para la determinación de la consistencia termodinámica de datos de ELV y selección del modelo termodinámico de coeficiente de actividad más adecuado.....	54
2.2.9.2	Prueba de las pendientes.....	56
2.2.9.3	Prueba de Redlich – Kister .....	56
2.2.9.4	Prueba de herington y herington modificado por Wisniak.....	57
2.2.9.5	Prueba directa de Van Ness .....	58
2.2.9.6	Prueba de McDermott-Ellis y Wisniak-Tamir.....	59
2.2.9.7	Método de Fredenslund .....	60
2.2.9.8	Test de Punto a Punto de Van Ness modificado por Fredenslund	61
2.2.10	Ajuste y reducción de datos experimentales .....	61

2.2.10.1 Estimación de parámetros de interacción .....	61
2.2.10.2 Medidas estadísticas y análisis de la dispersión .....	63
2.2.10.3 Herramienta Solver .....	64
CAPITULO III .....	65
METODOLOGÍA.....	65
3.1. Materiales, equipos y reactivos.....	65
3.2. Enfoque de la investigación .....	67
3.2.1. Obtención y validación de datos del ELV del sistema binario hexanol – limoneno .....	68
3.2.2. Determinación de los modelos termodinámicos que representan mejor al sistema binario hexanol – limoneno .....	72
CAPITULO IV .....	73
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	73
4.1. Curva de Calibración .....	73
4.1.2 Validación de datos experimentales .....	79
4.2. Determinación de las constantes de interacción binaria del sistema binario hexanol – limoneno para los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC .....	84
4.3. Ajuste de datos experimentales usando diversos test de consistencia termodinámica.....	89
4.3.2 Modelo termodinámico de Wilson .....	90
4.3.3 Modelos de Van Ness y Modificado por Fredenslund .....	91
4.3.4 Modelo termodinámico de Margules.....	92

4.3.5	Modelo termodinámico de Van Laar.....	92
4.3.6	Modelo termodinámico NRTL.....	93
4.3.7	Modelo termodinámico UNIQUAC.....	93
4.4.	Determinación de los modelos termodinámicos que representan al sistema binario hexanol – Limoneno .....	95
CONCLUSIONES.....		99
SUGERENCIAS.....		101
REFERENCIAS .....		102
ANEXOS.....		108
	Anexo 1. Sistemas de codificación de clasificación de polaridad.....	108
APÉNDICE .....		109
	APÉNDICE A .....	109
	APÉNDICE B .....	117

### LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Propiedades fisicoquímicas del Limoneno.....	15
Tabla 2	Constantes de Antoine del limoneno.....	15
Tabla 3	Propiedades fisicoquímicas del Hexanol.....	18
Tabla 4	Constantes de Antoine del hexanol. ....	19
Tabla 5	Ecuaciones para el cálculo de presión de saturación de compuestos puros .....	31
Tabla 6	Elección del enfoque adecuado para el ELV.....	34
Tabla 7	Clasificación de los compuestos según su polaridad.....	35

Tabla 8 Clasificación de las moléculas según su potencial de formación de enlaces de hidrogeno .....	37
Tabla 9 Interacciones moleculares que causan desviaciones de la ley de Raoult.....	38
Tabla 10 Modelos de coeficiente de actividad .....	42
Tabla 11 Índices de consistencia para el test Directo de Van Ness.....	59
Tabla 12 Ecuaciones usadas para el cálculo de las variables T, P, $x_i$ , $y_i$ de la función S del método de máxima probabilidad. ....	62
Tabla 13 Datos de curva de calibración de IR_fconcentración de hexanol.....	74
Tabla 14 Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 17.07 kPa .....	76
Tabla 15 Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 8.40 kPa .....	76
Tabla 16 Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 28.40 kPa .....	77
Tabla 17 Temperaturas de ebullición de hexanol y limoneno, puros.....	79
Tabla 18 Resultados de la prueba de consistencia termodinámica de Pendientes.....	81
Tabla 19 Prueba de consistencia termodinámica de Herington.....	82
Tabla 20 Prueba de consistencia termodinámica de Herington modificado por Wisniak.....	83
Tabla 21 Resultados de la prueba de consistencia termodinámica Wisniak-Tamir 17.07 kPa.	83
Tabla 22 Ajuste de las curvas T-x-y de ELV a una presión constante de 17.07 kPa.....	85
Tabla 23 Constantes de interacción binaria a la presión de 17.07 kPa minimizando la función S.....	87
Tabla 24 Constantes de interacción binaria a la presión de 17.07 kPa minimizando la función	

FO .....	87
Tabla 25 Parámetros de interacción binaria a 17.07 kPa .....	88
Tabla 26 Prueba de Directo de Van Ness y Modificado por Frenslund 17.07 kPa .....	91
Tabla 27 Matriz de análisis de resultados para seleccionar el mejor modelo termodinámico ....	95
Tabla 28 Resumen de la desviación de la temperatura y composición yi en el ELV para los modelos termodinámicos.....	97

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura molecular del limoneno...	16
Figura 2 Estructura química del hexanol.....	19
Figura 3 Equilibrio de dos fases .....	25
Figura 4 Equilibrio de fases de mezclas binarias .....	32
Figura 5 Azeótropo de temperatura mínima.....	39
Figura 6 Azeótropo de temperatura máxima .....	39
Figura 7 Diagrama esquemático del principio de los equipos de circulación .....	50
Figura 8 Aparato de ELV de Gillespie .....	51
Figura 9 Equipo de Otsuki-Williams.....	52
Figura 10 Metodología para la determinación de la consistencia termodinámica de datos de ELV .....	55
Figura 11 Gráfico vs $x_i$ .....	57
Figura 12 Materiales equipos e instrumentos .....	67
Figura 13 Ebulómetro de vidrio .....	69
Figura 14 Diagrama - Ebulómetro.....	70
Figura 15 Curva de calibración de la mezcla hexanol (1) – limoneno (2) .....	75
Figura 16 Diagrama de ELV X-Y experimental del sistema hexanol (1) – limoneno (2).....	77
Figura 17 Diagrama de ELV T-x-y experimental del sistema hexanol (1) – limoneno (2) a diferentes presiones .....	78
Figura 18 Gráfica de ELV consistencia termodinámica de las pendientes.....	80
Figura 19 Gráficas para determinar el método .....	82
Figura 20 Diagrama de experimental T-x-y a 17.07 kPa con ajuste sobre la temperatura de equilibrio del sistema binario hexanol (1) – limoneno (2). .....	86

Figura 21 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad Wilson.....	90
Figura 22 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad MARGULES .....	92
Figura 23 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad VAN LAAR.....	92
Figura 24 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad NRTL.....	93
Figura 25 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad UNIQUAC.....	93
Figura 26 Energía libre de y UNIQUAC.....	94
Figura 27 Desviación de la fracción molar $y_1$ , para Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.....	98
Figura 28 Desviación de la fracción molar $x_1$ , para Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.....	98

## NOMENCLATURA

### Abreviaciones

<b>Letra</b>	<b>descripción</b>
ELV	Equilibrio Líquido Vapor
LS	Líquido Saturado.
VS	Vapor saturado.
A, B, C	Constantes de Antoine
R	Constante universal de gases $8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
T-x-y	Curva de equilibrio líquido vapor a presión constante.
P-x-y	Curva de equilibrio líquido-vapor a temperatura constante.
x-y	Curva de equilibrio líquido vapor.
<i>AMD</i>	Desviación absoluta promedio.
<i>RMSD</i>	Cuadrado de la desviación absoluta promedio del inglés Root Mean Square Deviation.
ec.	Ecuación.

### Letras romanas

<b>Letra</b>	<b>descripción</b>
$r_i$	Factor dependiente del volumen de la molécula i
$q_i$	Factor dependiente de la superficie de la molécula i
$\phi_i$	Coefficiente de fugacidad

$A_{12}$	Parámetro binario de interacción
$A_{21}$	Parámetro binario de interacción
$B_{12}$	Parámetro binario de interacción modelos de composición local
$B_{21}$	Parámetro binario de interacción modelos de composición local
$P$	Presión
$P^0$	Presión del estado ideal
$P_c$	Presión crítica.
$P^{ref}$	Presión referencial
$P^{sat}$	Presión de saturación
$P_i^{sat}$	Presión de saturación del componente i
$f_i$	Fugacidad del componente i
$f_i^0$	Fugacidad del componente i del estado ideal.
$f_i^L$	Fugacidad del componente i en la fase líquida
$f_i^V$	Fugacidad del componente i en la fase vapor
$f_i^{L,0}$	Fugacidad del componente i en la fase líquida ideal
$f_i^{V,0}$	Fugacidad del componente i en la fase vapor ideal
$T$	Temperatura.
$T_c$	Temperatura crítica.
$T_r$	Temperatura residual
$T^{ref}$	Temperatura referencial.
$U$	Energía interna.

$S$	Entropía.
$S_i$	Entropía del componente $i$
$V$	Volumen
$V_i$	Volumen del componente $i$
$V_c$	Volumen crítico.
$A$	Energía de Helmholtz
$H$	Entalpia
$G$	Energía de Gibbs
$G^E$	Energía de Gibbs de exceso
$\mu_i$	Potencial químico
$n_i$	Numero de moles del componente $i$
$\mu_i^\alpha$	Potencial químico del componente $i$ en la fase $\alpha$
$\mu_i^\beta$	Potencial químico del componente $i$ en la fase $\beta$
$\mu_i^V$	Potencial químico del componente $i$ en la fase vapor
$\mu_i^L$	Potencial químico del componente $i$ en la fase líquida
$\mu_i^{V,0}$	Potencial químico del componente $i$ en la fase vapor ideal
$\mu_i^{L,0}$	Potencial químico del componente $i$ en la fase líquida ideal
$\mu_i^{res}$	Potencial químico residual del componente $i$
$M$	Cualquier función de estado
$\overline{M}_i$	Cualquier propiedad molar parcial

$\overline{G}_i$	Energía libre de Gibbs parcial
F	Grados de libertad
m	Número de componentes
$\pi$	Número de fases
$x$	Fracción molar en fase líquida
$x_i$	Fracción molar del componente i en la fase líquida
$y$	Fracción molar en fase vapor
$y_i$	Fracción molar del componente i en la fase vapor
$k_i$	Coefficiente de equilibrio líquido vapor
$a_i$	Actividad del componente i
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad del componente i
$X^{res}$	Función residual
$X^E$	Función de exceso
$X^{gas.ideal}$	Función del gas ideal.
<b>Índices</b>	
AJUS	Valor del Dato ajustado
EXP	Valor del dato experimental
$\pi, \alpha, \beta$	Representan las fases en una mezcla.
V	Fase vapor.
L	Fase líquida.
ref	Valor de referencia.

*Sat* Estado de saturación.

### **Sub índices**

*i* Hace referencia al componente *i*.

*S* Entropía constante.

*P* Presión constante.

*V* volumen constante.

*T* Temperatura constante.

$n_j$  Moles constantes del componente *j*.

1.2 Relativo a un componente en una mez

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo por objetivo principal evaluar el equilibrio líquido vapor del sistema binario hexanol – limoneno a presión constante de 17.07 kPa. Con los datos obtenidos se realizaron gráficos de ELV  $T-x-y / x-y$ . Del mismo modo, se realizaron las pruebas de consistencia termodinámica de las Pendientes, Herington, y Wisniak- Tamir para verificar la calidad de los datos experimentales. Haciendo uso de la herramienta Solver, se determinaron los valores de los parámetros de interacción binaria  $A_{12}$  y  $A_{21}$  para los modelos de Van Laar (0.9985: 2.1883) Margules (0.9572: 1.8038) y  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  con  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para los modelos de WILSON [1235.9557: 7188.4793], NRTL con  $\alpha_{12} = 0.47$ , [6415.3030: 804.1675] y UNIQUAC [2502.0426: -990.4053] en unidades de  $\text{J.mol}^{-1}$ . Seguidamente, los datos de equilibrio se ajustaron a los mismos modelos termodinámicos usando el test de consistencia termodinámico de Punto-Punto de Van Ness modificado por Fredenslund y se realizó el test de consistencia Directo de Van Ness. Los resultados indican que los datos de ELV para el sistema hexanol – limoneno son consistentes termodinámicamente. Del ajuste de los datos experimentales resultó que todos los modelos evaluados cumplieron con los test de consistencia termodinámica de Punto-Punto de Van Ness modificado por Fredenslund al presentar  $\text{AMD-yi} < 0.01$  y Directo de Van Ness al tener un índice de consistencia de 5, 6, 4, 4 y 5 respectivamente para los modelos: Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC lo que indica que los datos representan satisfactoriamente el sistema hexanol – limoneno en el ELV. Sin embargo, los modelos con mejores resultados al momento de predecir el comportamiento del sistema en ELV fueron NRTL y Wilson siendo este último el mejor.

**Palabras clave:** *Equilibrio líquido vapor, modelos termodinámicos, azeótropo, limoneno, hexanol, consistencia termodinámica, Solver.*

## ABSTRACT

The main objective of this research was to evaluate the liquid-vapor equilibrium of the hexanol – limonene binary system at a constant pressure of 17.07 kPa. The data obtained were used to plot ELV T-x-y / x-y graphs. Similarly, the Pindices, Herington, and Wisniak-Tamir thermodynamic consistency tests were performed to verify the quality of the experimental data. Using the Solver tool, the values of the binary interaction parameters A12 and A21 were determined for the Van Laar (0.9985: 2.1883), Margules (0.9572: 1.8038), and B12, B21 models with  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  for the WILSON [1235.9557: 7188.4793], NRTL with  $\alpha = 0.47$ , [6415.3030: 804.1675] and UNIQUAC [2502.0426: -990.4053] in units of  $\text{J.mol}^{-1}$ . Next, the equilibrium data were fitted to the same thermodynamic models using the Van Ness Point-Point thermodynamic consistency test modified by Fredenslund, and the Van Ness Direct consistency test was performed. The results indicate that the ELV data for the hexanol (1) – limonene (2) system are thermodynamically consistent. The adjustment of the experimental data showed that all the models evaluated passed the Van Ness Point-Point thermodynamic consistency test modified by Fredenslund, with  $\text{AMD-}y_i < 0.01$ , and the Van Ness Direct test, with a consistency index of 5, 6, 4, 4, and 5, respectively, for the models: Van Laar, Margules, Wilson, NRTL, and UNIQUAC, indicating that the data satisfactorily represent the hexanol-limonene system at ELV. However, the models with the best results in predicting the behavior of the system at ELV were NRTL and Wilson, with the latter being the best.

**Keywords:** *Liquid-vapor equilibrium, thermodynamic models, azeotrope, limonene, hexanol, thermodynamic consistency, Solver.*

## INTRODUCCIÓN

En la industria de la extracción y refinación de aceites esenciales se utiliza la destilación como parte del proceso; para ello es necesario conocer la información del equilibrio líquido vapor (ELV) del sistema. Es por ello que cuando se trabaja con sistemas que no cuentan con la información termodinámica del ELV no se pueden realizar estas operaciones de manera efectiva, de ahí la importancia de contar con gran cantidad de información termodinámica de ELV de sistemas binarios, ternarios y multicomponentes. Del mismo modo, los datos de ELV de los sistemas son importantes para el dimensionamiento y optimización de columnas de destilación si se desea trabajar con cantidades que superan la escala del laboratorio. (Salazar, 2009)

La termodinámica del equilibrio de fases establece la relación entre distintas propiedades termodinámicas, principalmente la temperatura, la presión y la composición, propiedades que se encuentran cuando se realizan operaciones de transferencia de masa, como la destilación, la extracción líquido-líquido, de tal forma que cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio, deja de existir cualquier tendencia hacia futuros cambios. Es gracias a esta condición que se pueden separar sustancias o compuestos transportándolos de una fase a otra. La termodinámica proporciona el lenguaje matemático que permite obtener una solución abstracta al problema de equilibrio de fases. En la actualidad existe gran interés por evaluar experimentalmente el equilibrio líquido vapor de una gran variedad de mezclas binarias, ternarias o multicomponentes, con el objetivo principal de obtener información que es importante a la hora de diseñar, modelar y simular procesos de separación. En numerosos estudios, la metodología comúnmente adoptada inicia con la recopilación de datos experimentales, seguida del ajuste de dichos datos a modelos termodinámicos mediante funciones matemáticas, con el propósito de predecir el comportamiento de los sistemas en

condiciones de equilibrio. La obtención de datos experimentales de equilibrio líquido vapor es una etapa importante del proceso porque de ello depende el éxito del trabajo. Es tan importante que existen métodos o pruebas de consistencia termodinámica que se encargan de verificar la calidad de los datos obtenidos.

La presente investigación tiene por objetivo evaluar la mezcla binaria hexanol – limoneno en ELV, las fuentes bibliográficas para desarrollar el trabajo provienen de manera indirecta, porque no existen trabajos anteriores con el mismo sistema binario que podrían compartir información acerca del sistema.

## CAPITULO I

### 1.1. Planteamiento del problema

Dado que para el sistema binario hexanol – limoneno no se disponía de parámetros de interacción binaria, no fue posible aplicar directamente modelos termodinámicos basados en coeficientes de actividad para predecir su comportamiento en equilibrio líquido- vapor. Por esta razón, la investigación se desarrolló mediante un enfoque experimental, con el objetivo de obtener datos confiables que permitieran evaluar la capacidad predictiva de diferentes modelos termodinámicos. Los resultados obtenidos posibilitaron la identificación de aquellos modelos que representaron con mayor precisión el comportamiento del sistema en condiciones de equilibrio líquido-vapor. La fase experimental de este estudio fue desarrollada en el Laboratorio de Hidrocarburos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, bajo condiciones controladas que aseguraron la obtención de datos fiables y reproducibles para el análisis del equilibrio líquido-vapor del sistema en estudio.

#### 1.1.1 Problema general

Pi: ¿Cómo es el comportamiento del equilibrio líquido-vapor del sistema binario hexanol – limoneno?

#### 1.1.2 Problemas específicos

P<sub>1</sub>: ¿Cuáles son los datos experimentales validados del equilibrio líquido vapor isobárico del sistema binario hexanol – limoneno?

P<sub>2</sub>: ¿Cuáles son las constantes de interacción binaria para los modelos termodinámicos Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC?

P<sub>3</sub>: ¿A qué modelo termodinámico se ajustan los datos experimentales del sistema hexanol – limoneno a los modelos en estudio?

P<sub>4</sub>: ¿Cuáles son los modelos termodinámicos que mejor representan al sistema binario hexanol – limoneno en equilibrio?

## **1.2. Justificación**

La evaluación del comportamiento del sistema binario hexanol – limoneno en el equilibrio líquido vapor es indispensable al momento de recuperar el hexanol del extracto del proceso de extracción líquida del limoneno, mediante la destilación de la mezcla. Esta operación de separación física requiere necesariamente los datos de ELV isobárico del sistema, estos datos también son necesarios si se quiere optimizar esta operación.

Por otro lado, los datos generados mediante esta investigación serán de utilidad al momento de investigar sistemas multicomponentes que contengan a ambos componentes.

Asimismo, se podrá predecir el comportamiento del sistema en estudio utilizando los modelos termodinámicos Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.

## **1.3. Hipótesis**

Hi: Los modelos termodinámicos Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC representan adecuadamente los datos experimentales del sistema binario hexanol – limoneno en equilibrio líquido vapor.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo general**

O<sub>i</sub>: Evaluar el equilibrio líquido-vapor del sistema binario hexanol – limoneno.

### **1.4.2 Objetivos específicos**

O<sub>1</sub>: Obtener y validar los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor isobárico del sistema binario hexanol – limoneno.

O<sub>2</sub>: Determinar las constantes de interacción binaria para los modelos termodinámicos Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.

O<sub>3</sub>: Ajustar los datos experimentales a los modelos termodinámicos usando el test de consistencia termodinámica y Punto a Punto de Van Ness modificado por Fredenslund.

O<sub>4</sub>: Determinar los modelos termodinámicos que representan mejor al sistema binario hexanol – limoneno.

## CAPÍTULO II

### Marco teórico conceptual

#### 2.1 Antecedentes

**Pinto Huanaco, D. A. (2021) Evaluación del equilibrio líquido-vapor del sistema binario linalol-hexanol.**

En el presente trabajo, el autor obtiene los datos experimentales de ELV a la presión de 15.73 kPa; estos datos experimentales se evaluarán con el test de consistencia termodinámica de Wisniak-Tamir. Haciendo uso de la herramienta Solver de Excel, se calcularon los parámetros de interacción binaria y ajuste de datos experimentales a los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC usando el método de máxima probabilidad. Seguidamente, se procedió con una segunda evaluación de la consistencia termodinámica sobre los datos experimentales y calculados mediante los test de Fredenslund, Directo de Van Ness y Punto a punto de Van Ness modificado por Fredenslund. Los resultados obtenidos indican que los datos de ELV para el sistema son consistentes termodinámicamente. Del ajuste de los datos experimentales resultó que todos los modelos evaluados cumplieron con los test de consistencia termodinámica de punto a punto de Van Ness. Modificado por Fredenslund al presentar una AMD-yi inferior a 0.01 y mediante el método directo de Van Ness, dando un índice de consistencia de 10. Finalmente, se concluyó que todos los modelos termodinámicos predicen satisfactoriamente el sistema binario en el equilibrio; sin embargo, los modelos con mejores resultados fueron Van Laar y Wilson.

**Amado, (2005) Evaluación de un método experimental de generación de datos a nivel de laboratorio para el estudio del sistema ternario aceite esencial de terpenos del fruto de naranja (limoneno) - etanol - hexano en equilibrio a dos temperaturas y 640 mmHg.**

En la presente tesis, se utilizó un método experimental para la generación de datos a nivel laboratorio del sistema en equilibrio limoneno-etanol - hexano. Para la construcción de la curva del sistema ternario, se realizaron soluciones de limoneno-hexano y limoneno-etanol a diferentes porcentajes en peso, las cuales fueron expuestas a análisis de densidad, índice de refracción y de distribución de soluto en solventes en equilibrio. Se determinó que para la mezcla binaria limoneno-etanol existe una relación directamente proporcional con el índice de refracción, pero para la mezcla de limoneno-hexano la relación es inversamente proporcional. De esta manera se logró construir las curvas de equilibrio para ambos sistemas binarios y se unieron los datos experimentales para graficar y caracterizar el diagrama ternario para estos tres componentes.

**Cerón et al., (2012) Simulación del proceso de concentración de aceite esencial de cidrón (*Lippia citriodora*) por destilación molecular de película descendente.**

El presente artículo tuvo como propósito separar mezclas binarias de limoneno- $\alpha$ -pineno y limoneno-citral, para enriquecer la concentración de limoneno por el destilado, al ser este el más volátil, debido a que este terpeno es muy inestable y se oxida con facilidad, afectando la calidad del aceite; por eso se busca separar el limoneno. Para lo cual, se busca la predicción del equilibrio líquido-vapor a baja presión de los compuestos principales del aceite esencial de cidrón (citral, limoneno,  $\alpha$ -pineno), utilizando modelos termodinámicos, para conocer parámetros termodinámicos de los modelos empleados. Se logró enriquecer la concentración de limoneno en el destilado y se presentó la curva de equilibrio líquido-vapor

para las mezclas binarias de limoneno-  $\alpha$ -pineno y limoneno-citral; además se validaron los datos con modelos termodinámicos cumpliéndose que la fugacidad del líquido es igual que la fugacidad del vapor.

**Aguilar, (2010) Puesta en marcha de una técnica de equilibrio líquido vapor isóbaro e investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo.**

Se busca obtener los parámetros de equilibrio de fases fluidas (ELV), haciendo uso de modelos termodinámicos. Además, se investiga la entalpía en exceso de sistemas binarios. En este trabajo se ha realizado la determinación experimental de los equilibrios líquido-vapor isobaros de mezclas binarias, tomando en cuenta los coeficientes de actividad o en función de la energía de Gibbs; haciendo el ajuste con los modelos termodinámicos de Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC y haciendo la corrección de la no idealidad de la fase vapor, para lo cual emplearon la ecuación de estado virial truncada en el segundo término. Se logró la consistencia termodinámica de los datos del equilibrio líquido-vapor, el cálculo de la energía de Gibbs en exceso y el ajuste de los resultados a las ecuaciones de Margules, Van Laar, y a los modelos NRTL y UNIQUAC.

**Wu, J. et al (2019) Medición y correlación del equilibrio líquido-vapor isobárico para los sistemas de canfeno. (+) - 3-careno y ( $\pm$ ) - limoneno**

En este trabajo, los datos experimentales de equilibrio vapor-líquido isobárico (VLE) para los sistemas binarios: canfeno + ( $\pm$ )-limoneno, canfeno + (+) - 3-careno, ( $\pm$ ) -limoneno + (+) - 3- careno y para el sistema ternario, canfeno + (+) - 3- careno + ( $\pm$ ) -limoneno se determinaron en un alambique de Ellis mejorado. La consistencia termodinámica de los datos experimentales de ELV fue realizada por los test de Área de Herington y las pruebas de van Ness. Los datos de ELV se correlacionaron utilizando los modelos termodinámicos de

coeficientes de actividad: NRTL, Wilson y UNIQUAC. Finalmente, se hallaron los parámetros de interacción binaria de los tres modelos. La desviación absoluta promedio máxima de temperatura (AAD-Ti) y la desviación absoluta promedio máxima de la fracción molar en fase de vapor (AAD-yi) son 0.0855 y 0.0013 para el sistema canfeno + ( $\pm$ ) -limoneno, 0.0112 y 0.0003 para el canfeno + (+) - sistema 3-careno, y 0,0128 y 0,0002 para el sistema ( $\pm$ ) -limoneno + (+) - 3-careno, respectivamente. Para terminar, estos modelos también se utilizaron para predecir los datos de ELV del sistema ternario, los resultados predictivos sugieren que el modelo NRTL presenta una mejor predicción del comportamiento en el equilibrio.

**Sun, L. X. et al., (2011) Medición y correlación de los datos de equilibrio vapor-líquido para  $\beta$ -pineno + p-cimeno + (S) - (-) - limoneno a presión atmosférica**

En este trabajo los datos de ELV para los sistemas binarios de  $\beta$ -pineno + p-cimeno y  $\beta$ -pineno + (S)-(-)-limoneno y el sistema ternario de  $\beta$ -pineno + p-cimeno + (S) - (-) - limoneno se midieron a 100,7 kPa utilizando un alambique de equilibrio de Ellis modificado. Los datos experimentales de los sistemas binarios pasaron por el test de consistencia termodinámica de Herington y la prueba punto a punto de Van Ness. Los parámetros de los cuatro modelos termodinámicos de coeficiente de actividad, Wilson, NRTL, UNIQUAC y Liebermann-Fried, se calcularon con la ayuda del método de mínimos cuadrados para minimizar una función objetivo basada en la presión total. La consistencia termodinámica de los datos de ELV del sistema ternario se realizó con el método de McDermott-Ellis, modificado por Wisniak y Tamir. Finalmente, los datos experimentales del sistema ternario se compararon con los valores predichos, utilizando el modelo de Wilson, logrando predecir adecuadamente los valores de temperatura y composición de la fase vapor en el equilibrio.

**Batiu et al., (2012). Equilibrio líquido vapor del sistema binario (3r)-(-)-linalol + (3s) - (-)-beta citronelo.**

En este estudio los datos ELV fueron obtenidos para el sistema binario (3R)-(-)-linalol + (3S)-(-)-beta-citronelol a la presión constante de 3.333 kPa. Estos datos obtenidos experimentalmente fueron correlacionados usando las ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC, de esta manera se obtuvieron los parámetros de interacción binarios de los modelos correspondientes. La consistencia termodinámica realizada a los datos experimentales fue validada por el método de punto a punto de Van Ness, modificado por Fredenslund usando un polinomio de Legendre de cuarto orden. De acuerdo con este método, los datos son considerados consistentes si la desviación absoluta promedio del vapor saturado en equilibrio  $y_i$ , ( $AMD-y_i$ ) es inferior a 0.01 a  $P = (3.333 \pm 0.030)$  kPa. Finalmente, para el trabajo se obtuvo la desviación absoluta promedio en la composición de la fase vapor  $AMD-y_i$  hallada, que fue de 0.01 (Wilson), 0.01 (NRTL) y 0.007 (UNIQUAC).

**Gil, B. & Ribeiro, A. (1992). Equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias de  $\beta$ -pineno con limoneno y p-cimeno a presión atmosférica.**

En este trabajo, los datos experimentales de ELV para los sistemas binarios fueron determinados a presión atmosférica. Los datos de las presiones de vapor para los aceites esenciales fueron obtenidos experimentalmente y correlacionados haciendo uso de la ecuación de Antoine con el objetivo de obtener las constantes de Antoine. Una vez los datos de equilibrio, se calculó los parámetros de interacción binaria para los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC; igualmente se trabajó con el modelo predictivo UNIFAC. Finalmente, se encontró que todos los modelos termodinámicos presentan las mismas desviaciones y predicen el comportamiento del sistema de la misma forma. (Gil & Ribeiro, 1992)

**Batiu, I, (2011). Correlación de datos experimentales de equilibrio líquido vapor del sistema binario y ternario de (1R,4S)-(+)-fenchone, methyl chavicol y trans anethole,**

En este trabajo, el autor obtuvo datos experimentales de ELV a presión constante (T-x-y) de 4000 Pa. Los datos de los sistemas binarios y ternarios obtenidos experimentalmente fueron correlacionados haciendo uso de las ecuaciones de coeficiente actividad de Wilson, NRTL y UNIQUAC con el único objetivo de hallar los parámetros de interacción binaria de los modelos correspondientes. Los parámetros obtenidos para los sistemas binarios fueron usados para predecir el comportamiento en el ELV a la misma presión para los sistemas en estudio. Como resultado de estas pruebas se muestra que la precisión es muy buena para cada modelo termodinámico; finalmente, se concluye que los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC son los más efectivos para correlacionar los datos de ELV de los sistemas en estudio.

**Nadai, H. & Gil, B. (1993). Equilibrio líquido vapor de  $\alpha$ -pineno y limoneno a presiones reducidas.**

En este trabajo, el equilibrio líquido vapor se determinó a las presiones de 40, 66.7 y 101.3 kPa. Las presiones de vapor de los componentes puros fueron obtenidas de forma experimental; a su vez, estos datos fueron correlacionados mediante la ecuación de Antoine. Se calcularon los coeficientes de actividad y los parámetros de interacción binaria para los modelos termodinámicos de Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC. El ajuste a los modelos termodinámicos se realizó mediante el método de Nelder-Mead, técnica que consiste en minimizar la función de la presión total; de igual manera, también se trabajó con el modelo predictivo UNIFAC. Para este sistema se observó que la presión de vapor es muy sensible a las condiciones experimentales y a la pureza de los reactivos usados. El test de consistencia termodinámica usada es Van Ness, descrito por Fredenslund, De acuerdo con este test, todos los datos son consistentes termodinámicamente. Finalmente, los resultados muestran que los modelos presentan las mismas desviaciones y son apropiados para el sistema.

**Raeissi, S., & Peters, C. J. (2005). Equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido-vapor en el sistema ternario etano + limoneno + linalol**

Con el objetivo de reemplazar el dióxido de carbono supercrítico por etano supercrítico en la desterpenación de aceites esenciales de cítricos, se determinó experimentalmente el comportamiento en ELV del sistema ternario etano + limoneno + linalol. Los datos fueron obtenidos a temperatura constante, variando la presión de trabajo para una mezcla de concentración global fija, hasta que se observó visualmente un cambio de fase. La concentración molar de etano se fijó a un valor constante de 98% en todos los experimentos, dejando las proporciones de limoneno y linalol como variables que varían de 0 a 1 en concentración molar. Los equilibrios entre las fases de vapor y líquida se midieron dentro de rangos de temperatura y presión de 293. –363 K y 3–9 MPa, respectivamente. Se observó que el limoneno tiene una mayor solubilidad que el linalol en etano supercrítico, y la diferencia de solubilidad aumentaba con la temperatura. Se presentan los valores experimentales de los puntos finales críticos superior e inferior de la región de tres fases, además de los puntos críticos normales de los equilibrios de dos fases. De los resultados experimentales se puede concluir que el sistema etano + linalol + limoneno muestra un comportamiento de fase fluida de tipo V según la clasificación de van Konynenburg y Scott.

**Zavaleta & Huayta, (2003) Aplicación de la regla de mezcla de Wong-Sandler en sistemas formados por aceites esenciales y CO<sub>2</sub> supercrítico.**

En este artículo se buscó correlacionar distintos modelos termodinámicos de coeficientes de actividad, como el de Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC, junto con la ecuación de estado de Peng Robinson y la regla de mezcla Wong-Sandler, para predecir el equilibrio de fases de componentes de aceites esenciales con CO<sub>2</sub> supercrítico. Se siguió el método de mezcla de Wong-Sandler ya que es uno de los modelos que fue desarrollado

haciendo uso de la energía de Gibbs en exceso ( $G^E$ ). Los autores llegaron a la conclusión de que el modelo de coeficiente de actividad de Van Laar prueba ser muy confiable para los sistemas binarios a-Pineno-Limoneno y CO<sub>2</sub>-Limoneno, a pesar de su simplicidad, dando resultados comparables con los modelos NRTL y UNIQUAC.

### **Cardona, Navarro, & Matallana, (2006) Medición del equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-acetato de metilo a 580mmHg**

En este artículo se busca encontrar el equilibrio líquido vapor de una mezcla binaria de metanol-acetato. Se midió experimentalmente el equilibrio binario, con una presión constante de 580 mmHg, utilizando un equipo con recirculación de tipo Cottrell. Los datos obtenidos por los investigadores fueron comparados con el modelo termodinámico NRTL, para representar la no idealidad de la fase líquida y la ecuación de estado de Hayden O`Connel para la no idealidad de la fase vapor. Según los resultados mostrados, concluyen que la ecuación NRTL está prevista de parámetros de interacción binaria ajustables que permiten mejorar la correlación de los datos experimentales con el modelo. Además, los datos experimentales con menor concordancia pertenecen a la fase vapor, esto debido a que el equipo tiene una zona donde no se realiza una mezcla homogénea de los componentes de la fase vapor cuando estos se condensan.

## **2.2 Bases Teóricas**

### **2.2.1 Aceites Esenciales**

Los aceites esenciales son compuestos formados por varias sustancias orgánicas volátiles, que pueden ser alcoholes, acetonas, cetonas, éteres, aldehídos, que se producen y almacenan en los canales secretores de las plantas. Normalmente son líquidos a temperatura ambiente, y por su volatilidad, son extraíbles por destilación en corriente de vapor de agua, aunque existen otros métodos. En general, son los responsables del olor de las plantas. Se definen según Martínez (2001) cómo:

Productos obtenidos a partir de una materia prima vegetal, bien por arrastre de vapor, procedimientos mecánicos, o bien por destilación seca. El aceite esencial se separa posteriormente de la fase acuosa por procedimientos físicos en los dos primeros modos de obtención; puede sufrir tratamientos físicos que no originen cambios significativos en su composición. Se debe tener en cuenta que algunos aceites esenciales, sobre todo a dosis elevadas, son tóxicos, principalmente a nivel del sistema nervioso central. Algunos pueden ocasionar problemas tópicos, irritación o alergias (Martinez , 2001). Los aceites esenciales se pueden clasificar con base a diferentes criterios: consistencia, origen y naturaleza.; los aceites esenciales se clasifican de la siguiente manera:

De acuerdo con su **consistencia**, los aceites esenciales se clasifican en:

- Esencias: Las esencias fluidas son líquidos volátiles a temperatura ambiente.
- Bálsamos: los bálsamos son extractos naturales obtenidos de un arbusto o un árbol. Se caracterizan por tener un alto contenido de ácido benzoico y cinámico, así como sus correspondientes ésteres. Son de consistencia más espesa, son poco volátiles y propensos a sufrir reacciones de polimerización.
- Resinas: son productos amorfos sólidos o semisólidos de naturaleza química compleja. Pueden ser de origen fisiológico o fisiopatológico.

Por su **origen** se clasifican en:

- Naturales: Se obtienen directamente de la planta y no sufren modificaciones físicas ni químicas posteriores, debido a su rendimiento tan bajo, son muy costosas.
- Artificiales: se obtienen a través de procesos de enriquecimiento de la misma esencia con uno o varios de sus componentes, por ejemplo, la mezcla de esencia de rosa, geranio y jazmín enriquecida con limoneno.
- Sintéticos: como su nombre lo indica, son los producidos por la combinación de sus componentes, los cuales son la mayoría de las veces producidos por procesos de

síntesis química. Estos son más económicos y por lo tanto, son mucho más utilizados como aromatizantes y saborizantes.

Según su **naturaleza química**, el contenido total en aceites esenciales de una planta es en general bajo (inferior al 1%) pero mediante extracción se obtiene en una forma muy concentrada que se emplea en los diversos usos industriales (Perez, 2003).

### **2.2.2 Limoneno**

El limoneno es uno de los monoterpenos o sustancias aromáticas producidas por un gran número de especies vegetales más utilizadas en la industria, ya sea para la manufactura de alimentos o perfumes como de medicamentos o detergentes, incluso de disolventes biodegradables y para sustituir otros disolventes tóxicos. El limoneno se encuentra principalmente en las distintas variedades de cítricos, especialmente en la piel, en la cáscara, al igual que en plantas como el romero, hierba luisa y en maderas como el palo santo. (Coello-Cedeño, 2020). Las propiedades fisicoquímicas del limoneno se presentan en la tabla 1 y las constantes de Antoine en la tabla 2.

**Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas del Limoneno****Propiedades fisicoquímicas del Limoneno**

Propiedad	Valor
Sinónimos	d-limonène; R-1-méthyl-4-(1méthyléthènyl) cyclohexène; D-(+)-limonène; (R)-(+)-limonène; isopropény méthylcyclohexène; p-mentha-1,8-diène; Carvène; Citrène; Hespéridène ; (+)-1-Méthyl-4-(1méthyléthènyl) cyclohexène
Formula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
Masa molecular	136.24
Estado físico	Líquido
Apariencia	Transparente
Olor	Parecido al limón
Densidad	0.8411 entre 4 a 20 °C
Punto de fusión	<sup>(1)</sup> -86.43 °C a 760 mmHg
Punto de ebullición	<sup>(1)</sup> 176 °C a 760 mmHg
Tensión de vapor	2 mmHg a 20°C
Densidad de vapor	4.7 (aire =1)
Reactividad	Reacción viva con los agentes oxidantes, los metales son insensibles a su acción
Coefficiente de Henry	2725 Pa.m <sup>3</sup> /mol y 0.380 atm.m <sup>3</sup> /mol a 25°C
Entalpia de vaporización	39.5.kJ/mol a 25°C
Viscosidad	0.923 cP a 20°C
Índice de refracción	1.4730 y 1.4742 <sup>(exp)</sup> a 20°C
Solubilidad	En agua 13.8 ppm a 25 °C. En etanol, éter etílico y otros solventes orgánicos y la gran mayoría de aceites, pero prácticamente insoluble en el agua
Presión critica	27.4 bar
Temperatura critica	672.9 K
Constante r (UNIQUAC)	6.2782
Constante q (UNIQUAC)	5.208

**Nota.** Los datos fueron obtenidos de Bégin, D., & Gérin, M. (2000) y <sup>(1)</sup>National Center for Biotechnology Information, de la US National library of Medicine, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Limonene>.

**Tabla 2 Constantes de Antoine del limoneno****Constantes de Antoine del limoneno**

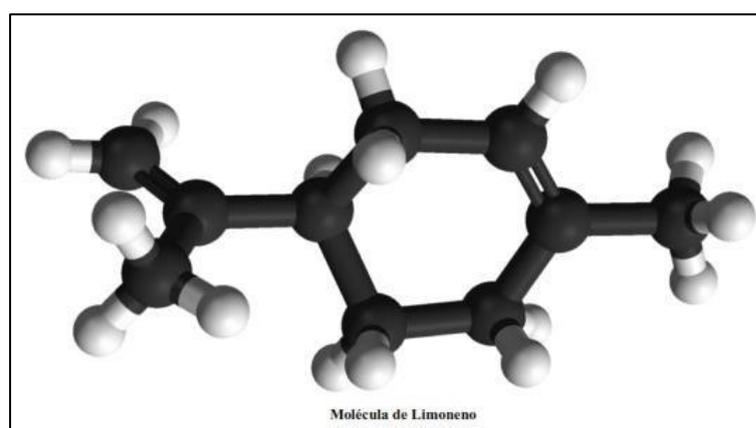
A	B	C	T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>
14.12371 <sup>(a)</sup>	3647.925 <sup>(a)</sup>	66.875 <sup>(1) (a)</sup>	320 / 450 K

5.779 <sup>(c)</sup>	1369.68 <sup>(c)</sup>	-88.5047 <sup>(2) (c)</sup>	346.96 / 420.21 K
<b>7.06744<sup>(b)</sup></b>	<b>1691.15<sup>(b)</sup></b>	<b>227.441<sup>(3) (b)</sup></b>	<b>-74.15 / 386.85 °C</b>
6.76216 <sup>(b)</sup>	1492.6891 <sup>(b)</sup>	206.58 <sup>(4) (b)</sup>	52.47 / 210.34 °C

**Nota.** Las constantes fueron tomadas de diferentes trabajos con diferentes purezas de limoneno: <sup>(1)</sup> (Sun, L. et al., 2011); <sup>(2)</sup> (Wu, J. et al., 2019); <sup>(3)</sup> (Iranian Chemical Engineers Website, 2017); <sup>(4)</sup> (Yaws, C. L. 2015). Para las ecuaciones; <sup>(a)</sup>  $\ln(P/kPa)=A-B/(T/K-C)$ ; <sup>(b)</sup>

$$\log(P^{sat}/mmHg) = A - B/(T/°C+C) \text{ y } \log(P/kPa) = A - B/(T/K+C)$$

**Figura 1 Estructura molecular del Limoneno**



**Nota** obtenida de (Coello-Cedeño, 2020)

De acuerdo a (Coello-Cedeño, 2020), el limoneno tiene potenciales aplicaciones en el terreno médico y su uso en la industria es más común como sustituto de sustancias tóxicas; sin embargo, se usa también como:

- Disolvente industrial biodegradable de aceites, resinas, pigmentos, tintas y grasas
- Solvente reciclable para extracciones (alternativa al hexano para extraer aceite de salvado de arroz).
- Limpieza de drenajes y alcantarillas
- Fabricación de pinturas y pegamentos
- Componente aromático y saborizante en comidas

- Excipiente aromático y saborizante en medicamentos para enmascarar el sabor amargo de los alcaloides.
- Componente aromático en fragancias, cosméticos y perfumes.
- Repelentes para insectos
- Síntesis de otros compuestos
- En la industria electrónica para la limpieza de módulos de circuitos impresos a partir de los años 80.

El limoneno es una molécula quiral, existe en la forma de dos enantiómeros, el D-limoneno y L-limoneno, el di penteno o el DL-Limoneno es una mezcla racémica de los dos enantiómeros del limoneno.

### **2.2.3 Hexanol**

El hexanol es un alcohol orgánico con la cadena de seis átomos de carbono y una fórmula estructural condensada  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{OH}$ . Este líquido incoloro es poco soluble en agua, pero miscible con éter y etanol. Tiene otros dos isómeros de cadena lineal llamados: 2-hexanol y 3-hexanol. Los cuales difieren en la ubicación del grupo hidroxilo. Se cree que el 1-hexanol es un componente que tiene olor a césped recién cortado. Este isómero se utiliza en la industria del perfume. El hexanol es considerado como un solvente orgánico (Ferroud & Guy, 2007). El hexanol o hexan-1-ol, es un alcohol primario, es un líquido incoloro que se utiliza en la industria de la perfumería, para conocer más sobre sus propiedades, ver la tabla 3.

**Tabla 3 Propiedades fisicoquímicas del Hexanol****Propiedades fisicoquímicas del Hexanol**

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Sinónimos	Alcohol n-hexílico, n-hexanol, 1-hexanol
Formula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
Peso molecular	102. 177 g/mol
Punto de ebullición	157 °C a 760 mmHg
Punto de fusión	-44-6 °C a 760 mmHg
Solubilidad	mg/L a 25°C En agua: 5900 ppm Etanol, acetona, cloroformo, 0.706 g /100 g H <sub>2</sub> O
Densidad	815.3 kg/m <sup>3</sup> a 25°C
Presión de vapor	0.928 mmHg a 25°C
Auto inflamación	290 °C
Viscosidad	0.592 cP a 25 °C
Entalpia de vaporización	44.5 kJ/mol a 25°C
Volumen molar	125.23 <sup>(2)</sup>
Presión critica	35.1 bar
Temperatura critica	611.4 K
Constante r (UNIQUAC)	4.8031 <sup>(1)</sup>
Constante q (UNIQUAC)	4.132 <sup>(1)</sup>
Índice de refracción	1.4162 a 25 °C 1.4172; 1.4186 <sup>(exp)</sup> a 20 °C

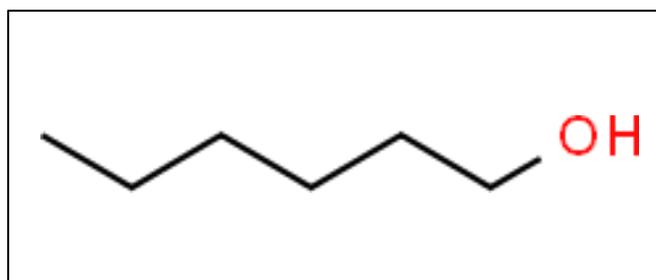
**Nota.** Los datos fueron adaptados de National Center for Biotechnology Information, de la US National library of Medicine, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hexanol>. En caso del índice de refracción <sup>(exp)</sup> es un dato experimental; <sup>(1)</sup> (Da Silva & Aznar. 2014); <sup>(2)</sup> (Khoshoeei, M. A.et al., 2019)

**Tabla 4****Constantes de Antoine del hexanol.**

A	B	C
7.34748	1538.76	184.498 <sup>(1)(a)</sup>
7.36642	1544.61	187.498 <sup>(2)(a)</sup>
<b>7.02940</b>	<b>1819.57</b>	<b>-68.064 <sup>(3)(b)</sup></b>

**Nota.** Los datos fueron obtenidos de información bibliográfica de los siguientes trabajos: <sup>(1)</sup> (Iranian chemical website 2017), <sup>(2)</sup> (Yaws, C. L. 2015), <sup>(3)</sup> (Tan et al., 2004) haciendo uso la ecuación de Antoine de la siguiente forma; <sup>(a)</sup>  $\log(P^{sat}/mmHg) = A - B/(T/^\circ C + C)$  y <sup>(b)</sup>

$$\log(P^{sat}/kPa) = A - B/(T/K + C)$$

**Figura 2 Estructura química del hexanol**

Nota obtenido de (QuimiNet, 2010)

El hexanol tiene diversos usos en la industria, (QuimiNet, 2010), entre ellos destacan los siguientes:

- Extracción de aceites vegetales comestibles.
- Producción de alimentos concentrados para consumo animal.
- Disolvente para pinturas.
- Disolvente para procesos químicos.
- Industria del calzado.

#### 2.2.4 Equilibrio de fases

Cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un líquido, se disolverán algunas de las moléculas que chocan con la superficie del líquido. Estas moléculas que se disuelven

continúan moviéndose en el estado disuelto, algunas de las cuales alcanzan la superficie de nuevo y retornan al estado gaseoso. La disolución del gas en el líquido continuará hasta que el número de moléculas de gas que abandonan el líquido sea igual al de las que retornan. Se establece así un estado dinámico de equilibrio y no habrá cambios de concentración de las moléculas de gas en ambas fases líquida y gaseosa (Henley & Seader, 2000).

#### 2.2.4.1 Equilibrio homogéneo y heterogéneo

Si una mezcla formada por dos o más componentes posee propiedades físicas y químicas uniformes, se dice que es un sistema homogéneo o de una sola fase. Sin embargo, si un sistema consta de dos o más partes que tienen propiedades diferentes y que están separadas entre sí por superficies límite, de forma que las fases son mecánicamente separables, el sistema es heterogéneo. Cuando entre las distintas partes del sistema existe equilibrio, esta condición se denomina equilibrio heterogéneo (Henley & Seader, 2000).

#### 2.2.4.2 Regla de las fases de Gibbs

La regla de las fases de J. Willard Gibbs relaciona la varianza (grados de libertad)  $F$ , para un sistema sin reacción química que se encuentra en equilibrio con el número  $\pi$  de fases que coexisten y el número de componentes  $m$  presentes. (Seader & Henley, 2000), como lo indica la ecuación. (1).

$$F = m - \pi + 2 \quad (1)$$

Como ejemplo se tiene:

- Un sistema de un solo componente  $m = 1$ ; el sistema existe en una sola fase  $\pi = 1$ ; entonces,  $F = 2$ ; entonces para fijar el sistema solo es necesario fijar dos variables, si el sistema existe en dos fases una sola variable es necesaria para describir el sistema; si el sistema existe en tres fases ya no hay grados de libertad (punto triple del agua)

- Un sistema binario en equilibrio líquido vapor, si el sistema existe en una sola fase por encima de la curva de rocío y por debajo de la curva de burbuja, el sistema posee  $F = 2 - 1 + 2 = 3$  grados de libertad; comúnmente, estos tres son la temperatura, la presión y la concentración.

#### **2.2.4.3 La regla de Fases de Duhem (Teorema de Duhem)**

Debido a que la regla de fases trata solo el estado intensivo de un sistema, se aplica tanto a sistemas cerrados como abiertos. El teorema de Duhem, por otro lado, es una regla que se refiere únicamente a sistemas cerrados, entonces se dice que, para cualquier sistema cerrado formado inicialmente a partir de masas dadas de especies químicas prescritas, el estado de equilibrio está completamente determinado por dos propiedades cualesquiera del sistema. Siempre que las dos propiedades sean independientes en el estado de equilibrio. (Green, D. 2008).

Esta segunda regla de fases se usa principalmente en la simulación de procesos, en estas situaciones, las entradas del proceso, como la composición de entrada, son conocidas; lo único que se desconoce es el número de fases presentes. Entonces esta regla anuncia que, si la cantidad de materia de cada componente está determinada, la combinación de dos variables de estado es más que suficiente para fijar el sistema. (Bouillot, 2016)

#### **2.2.4.4 Ecuación de Gibbs Duhem**

La ecuación de Gibbs Duhem expresa la relación que existe entre las propiedades parciales molares de los componentes de una mezcla y es la base de la mayoría de las pruebas de consistencia termodinámica. (Pérez et al., 2018). Esta ecuación permite describir la variación de la temperatura, la presión y los potenciales químicos, relativamente los unos en función de los otros (Bouillot, 2016). Si se considera una fase dentro de un sistema heterogéneo, como un sistema abierto y homogéneo, la ecuación fundamental es la ec. (2):

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2)$$

Cuando se integra esta ecuación desde un estado de masa cero a un estado de masa finita, a temperatura, presión y composición constante, se obtiene la ec. (3), diferenciando esta ecuación se obtiene la ec. (4), comparando las dos ecuaciones se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem, ec. (5) que es una ecuación fundamental de la termodinámica de disoluciones. Esta forma permite relacionar las variaciones de la temperatura, la presión y los potenciales químicos y esta ecuación es la más usada en la simulación de procesos (Bouillot, 2016).

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (3)$$

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (4)$$

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (5)$$

#### 2.2.4.5 Equilibrio en sistema cerrado heterogéneo

Un sistema cerrado heterogéneo contiene dos o más fases (líquido, sólido o gas), cada una de las cuales se considera un sistema abierto dentro del sistema cerrado global. Para que un sistema cerrado heterogéneo se encuentre en equilibrio, se debe llegar a un equilibrio mecánico a presión constante, un equilibrio térmico a temperatura constante y a un equilibrio en la transferencia de masa cuando el potencial químico  $\mu_i$  para cada especie presente tenga un mismo valor en todo el sistema (Prausnitz et al., 2000). En general, para un sistema cerrado heterogéneo que contenga  $\pi$  fases e  $i$  componentes, el equilibrio se cumple cuando:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)}$$

$$\vdots$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)}$$

El equilibrio líquido vapor es un claro ejemplo de un sistema cerrado heterogéneo en equilibrio, el cual sucede entre una fase líquida y una fase vapor.

Tomando como ejemplo un sistema cerrado heterogéneo de dos fases, se obtienen las ecuaciones (6) y (7):

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (6)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (7)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  representan las dos fases, el cambio total de la energía libre de Gibbs de las dos fases es la suma de ambas ecuaciones, y en el equilibrio se obtiene la ec. (8)

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (8)$$

De esta manera se deduce que en el ELV los potenciales químicos de cada uno de los constituyentes son iguales en todas las fases, como lo indica la ec. (9).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (9)$$

Siendo  $i$  el número de especies existentes, la aplicación de esta ecuación a problemas específicos de equilibrio de fases requiere el uso de modelos del comportamiento de soluciones, los cuales proporcionan expresiones para la energía de Gibbs ( $G$ ) y el potencial químico ( $\mu_i$ ) como funciones de la temperatura, la presión y la composición. Las más simples de estas son las mezclas de gases ideales y la solución ideal (Smith & Van Ness, 2007)

En un sistema cerrado heterogéneo, existe transferencia de masa de una fase hacia la otra y viceversa, es por ello que se requiere conocer cómo cambian las propiedades termodinámicas de una fase en función del cambio de la cantidad de materia de un componente. Estos cambios se pueden calcular y son llamados propiedades molares parciales.

### 2.2.3 *Termodinámica del equilibrio de fases*

La termodinámica de equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes. Por ejemplo, en la destilación de una mezcla de tolueno y hexano, se desea conocer la distribución de cada componente en las fases líquida y gaseosa a una cierta temperatura y presión. Gibbs obtuvo la solución a este problema al introducir el concepto de potencial químico; el objetivo entonces es relacionar el abstracto potencial químico de una sustancia con magnitudes medibles como la temperatura. Sin embargo, el problema es que no se puede conocer el valor absoluto del potencial químico. La imposibilidad de calcular el valor absoluto del potencial químico complica el uso de la termodinámica en algunas aplicaciones prácticas, esta complicación se debe a la necesidad de establecer estados de referencia arbitrarios que suelen denominarse estados estándar y que nos ayudarán a calcular las variaciones del potencial químico (Prausnitz et al., 2000).

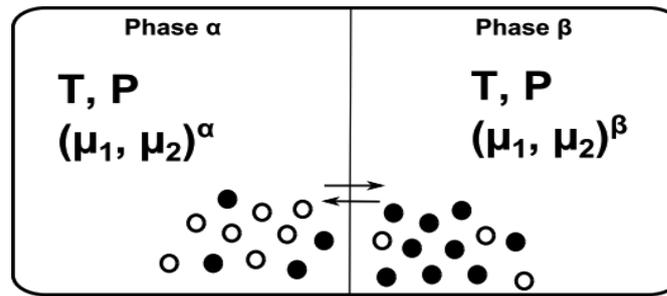
Entonces, en el equilibrio de fases, el potencial químico de cada componente en cada fase es idéntico. Si consideramos dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio (fig. 2.3) el cual queda definido como lo muestra la ec. (10) y ec. (11)

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad (10)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (11)$$

**Figura 3 Equilibrio de dos fases obtenido de (Bouillot, 2016)**

**Equilibrio de dos fases obtenido de (Bouillot, 2016)**



El potencial químico es la primera cantidad termodinámica introducida por Gibbs, pero la inexactitud en su uso como criterio de equilibrio de fases hace posible la introducción de la fugacidad, una variable introducida en los trabajos de Lewis. De esta forma, el equilibrio de fases quedará determinado como lo muestra la ec. (12) y la ec. (13).

$$f_1^\alpha = f_1^\beta \quad (12)$$

$$f_2^\alpha = f_2^\beta \quad (13)$$

### 2.2.3.1 Potencial químico

El potencial químico se puede definir mediante la ec. (14), la interpretación física de esta ecuación, indica que el potencial químico es el costo energético de introducir o retirar una determinada cantidad de moles de la especie  $i$  de un sistema o fase, cuando se mantienen constantes la presión, la temperatura y todas las demás especies presentes en dicho sistema (Chevalier S. 2016).

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (14)$$

Para darle un uso más práctico al potencial químico, se busca expresarlo en función de variables conocidas como la presión, temperatura y composición, utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem para una sustancia pura ec. (15), donde  $S_i$  y  $V_i$  son la entropía y volumen molar respectivamente.

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP \quad (15)$$

Cuando se integra la ec. (15) el potencial químico para una sustancia pura se expresa a partir de un estado de referencia ec. (16).

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^{ref}, P^{ref}) - \int_{T^{ref}}^T S_i dT + \int_{P^{ref}}^P V_i dP \quad (16)$$

Las integrales de la ecuación se pueden calcular a partir de datos de PVT, por medio de una ecuación de estado, sin embargo, la principal dificultad para calcular el potencial químico de referencia  $\mu_i(T^{ref}, P^{ref})$  y el potencial químico en general es que ambos se encuentran en función de la energía interna (U) y de la entropía (S), dos magnitudes que no tienen valores absolutos. Por lo tanto el potencial químico tampoco tendrá un valor absoluto (Bouillot, 2016).

### 2.2.3.2 Fugacidad

El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico. Por ello que se necesita de una función auxiliar que tenga más relación con el mundo real; esta función auxiliar es conocida como fugacidad y tiene unidades de presión. (Smith et al., 1996)

La fugacidad para una sustancia pura se determina al integrar la ec. (15) para un gas ideal puro entre dos presiones, entonces se obtiene la ec. (17) que muestra la variación del potencial químico entre dos presiones a temperatura constante.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (17)$$

Para generalizar la definición de la ec. (15) Lewis definió la función llamada fugacidad de tal manera que, para un cambio isotérmico, la fugacidad de cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no, esté representada mediante la ec. (18). (Gmehling et al., 2012)

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (18)$$

La fugacidad de una especie pura se mide en referencia a un estado estándar de temperatura y presión conocidas; de la misma forma, la fugacidad de una mezcla se determina en función a un estado estándar de referencia que es normalmente el estado ideal, para una mezcla de gases será el gas ideal y para una mezcla líquida será una solución ideal.

Cuando se considera en equilibrio una fase líquida con una fase vapor, se obtiene para la fase líquida la ec. (19) y para la fase vapor la ec. (20), de esta forma cuando el líquido y el vapor se encuentran en equilibrio se obtiene la ec. (21), finalmente si se considera los mismos estados de referencia se obtiene la ec. (22), que muestra que en equilibrio las fugacidades de ambas fases son iguales.

$$\mu_i^L - \mu_i^{L,0} = RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^{L,0}} \quad (19)$$

$$\mu_i^V - \mu_i^{V,0} = RT \ln \frac{f_i^V}{f_i^{V,0}} \quad (20)$$

$$\mu_i^{V,0} + RT \ln \frac{f_i^V}{f_i^{V,0}} = \mu_i^{L,0} + RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^{L,0}} \quad (21)$$

$$f_i^V = f_i^L \quad (22)$$

### 2.2.3.3 La actividad

Esta es una función auxiliar propia de las fases densas como los líquidos, el comportamiento de un componente dentro de una solución está definido por la actividad, lo que quiere decir que tan activo es este componente dentro de la solución comparado con un estado de referencia. Ver ec. (23), entonces la ec. (24) muestra que la actividad permite expresar la diferencia del potencial químico de la mezcla a una temperatura constante (Bouillot, 2016).

Cuando una solución es considerada como ideal, la actividad es igual a la fracción molar

( $a_i = x_i$ ), Cuando la solución es real la fracción molar es corregida por el coeficiente de

actividad ( $a_i = x_i \gamma_i$ )

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (23)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a \quad (24)$$

## 2.2.4 Cálculo de las propiedades termodinámicas en equilibrio

Una gran parte de sistemas donde se busca determinar las propiedades en el equilibrio, no son mezclas ideales porque para una mezcla ideal cada componente reacciona, interacciona con los otros componentes en la misma fase. Para evitar las mezclas reales, se puede considerar una mezcla como ideal siempre y cuando las moléculas presentes en el sistema sean parecidas en talla o químicamente. Matemáticamente, esta hipótesis puede escribirse mediante la ec. (25). Dicho de otra forma, a presión y a temperatura constante, la fugacidad  $f_i$  de la especie  $i$  es directamente proporcional a la composición de la solución en  $i$ . (Capparelli, 2013)

$$f_i = x_i f_i^{ref} \quad (25)$$

A partir de ahora es importante considerar bien la referencia para calcular adecuadamente la variación a la idealidad del sistema. En la práctica existen dos enfoques para representar adecuadamente una solución real, cada enfoque considera un estado ideal diferente de referencia, que será presentado a continuación.

### 2.2.4.1 Enfoque residual

Casi todas las moléculas no polares pequeñas cumplen el teorema de los estados correspondientes; sus relaciones P-V-T se representan bien mediante una ecuación de dos parámetros propuesta en 1949. Se sabe que para cadenas largas y moléculas polares se requiere un tercer parámetro individual (Henley & Seader, 2000).

Mediante este enfoque se toma como estado ideal o de referencia al gas ideal; la diferencia que existe entre el gas ideal y el real se estima mediante las ecuaciones de estado, la fugacidad es corregida por el coeficiente de fugacidad. Este enfoque es útil para el cálculo de

las propiedades termodinámicas en fluidos livianos. (Bouillot, 2016) Integrando la ecuación de Gibbs-Duhem para una mezcla de gases se obtiene la ec. (26), que es útil para calcular la energía de Gibbs residual. Mediante este enfoque, la fugacidad de la fase vapor en el equilibrio se calcula a través de la ec. (27), cuando se trata de un gas ideal, el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad.

$$G^{res}(T, P) = RT \sum_i x_i \ln \phi_i \quad (26)$$

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (27)$$

#### 2.2.4.2 Enfoque de exceso

Para moléculas con fuertes interacciones moleculares, con independencia de su forma y tamaño, existen grandes desviaciones de la mezcla al azar (en soluciones líquidas); tales moléculas se diferencian mucho debido a que la elección de sus alrededores está fuertemente influenciada por las diferencias de fuerzas intermoleculares. Una idea intuitiva para la descripción de esta influencia fue introducida por (Grant M.) Wilson con su concepto de composición local (Henley & Seader, 2000).

Este enfoque toma como estado de referencia a la mezcla ideal por medio de funciones de exceso; esta aproximación se usa en fluidos más densos como los líquidos, donde sus interacciones moleculares son más fuertes (dipolo-dipolo, iónico, enlace hidrógeno). Teóricamente, el enfoque residual puede ser utilizado para líquidos y gases, pero no es aconsejado para líquidos. (Bouillot, 2016). En lugar del gas ideal, para esta aproximación el punto de partida es la mezcla ideal, para luego definir el concepto de propiedad de exceso mediante la ec. (28).

$$X^E(T, P, x) = X^{solucion.real}(T, P, x) - X^{solucion.ideal}(T, P, x) \quad (28)$$

Para el cálculo de equilibrio de fases, la propiedad de exceso más relacionada es la entalpía libre de exceso, que está relacionada directamente al potencial químico mediante la ec.

(29), la función termodinámica que se encarga de corregir el comportamiento ideal de la mezcla cuando se utiliza funciones de exceso es el coeficiente de actividad ec. (30).

$$G_i^E(T, P, x_i) = G_i^{real} - G_i^{ideal} = \mu_i^E = RT \ln \frac{f_i^{real}}{f_i^{ideal}} \quad (29)$$

$$\gamma_i = \frac{f_i^{real}}{f_i^{ideal}} = \frac{a_i}{x_i} \quad (30)$$

Entonces, la entalpía libre molar de exceso se define por la ec. (29) y representa la diferencia entre la entalpía libre de una solución real y la entalpía libre de la misma solución supuesta ideal. Todas las propiedades termodinámicas de una mezcla real pueden ser obtenidas utilizando las propiedades de las sustancias puras que lo integran y de la energía libre de Gibbs de exceso (Schwartzentruber, 2007) como se muestra en la ec. (31). Mediante esta aproximación la fugacidad de la fase líquida el equilibrio líquido-vapor se calcula a través de la ec. (32)

$$G^E(T, P, x) = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (31)$$

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (32)$$

### 2.2.5 Presión de saturación líquido-vapor

Existen varias correlaciones para relacionar la presión de saturación a la temperatura, las más conocidas son las que se muestran a continuación en la tabla 5.

**Tabla 5 Ecuaciones para el cálculo de presión de saturación de compuestos puros**  
**Ecuaciones para el cálculo de presión de saturación de compuestos puros**

Ecuación	Formula	Observaciones
Antoine	$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$	Da buenos resultados en rangos de temperaturas restringidas.
Wagner	$\ln P^{sat} = \frac{A(1-T)^r + B(1-T)^{1.5r} + C(1-T)^3 + D(1-T)^6}{T_r}$	Es más compleja y necesita más información, pero da mejores resultados en un largo rango de temperaturas.
Frost-Kalkwarf	$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} - C \ln T + D \frac{P^{sat}}{T}$	Para rangos próximos al punto crítico.
Cox	$\frac{\ln P^{sat}}{\ln P^{atm}} = \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \exp(A_0 + A_1 T + A_2 T)$	Particularmente utilizada para los hidrocarburos, requiere conocer la temperatura de ebullición de la sustancia

**Nota:** La tabla fue obtenida de Pinto, H. (2021).

### 2.2.5.1 Equilibrio líquido vapor

El equilibrio líquido vapor es usualmente descrito por la ec. (33) Donde  $x_i$ ;  $y_i$  son las composiciones de equilibrio líquido y vapor, y  $K_i$  es el coeficiente de equilibrio. Para comprender mejor el comportamiento de los componentes en equilibrio en función, el grado de no idealidad de la mezcla causada por la diferencia en las propiedades moleculares de los componentes, es mejor utilizar las gráficas  $y_1 - x_1$ ,  $T - x_1$ ,  $T - y_1$ ,  $K_1 - x_1$  y  $K_2 - x_1$  (Fig. 4). En la figura 4, el grado de no idealidad aumenta de a hacia h: a es una mezcla ideal, b es una mezcla no ideal con una inflexión en la curva  $y_1 - x_1$  (a y b son mezclas azeotrópicas), c es una mezcla

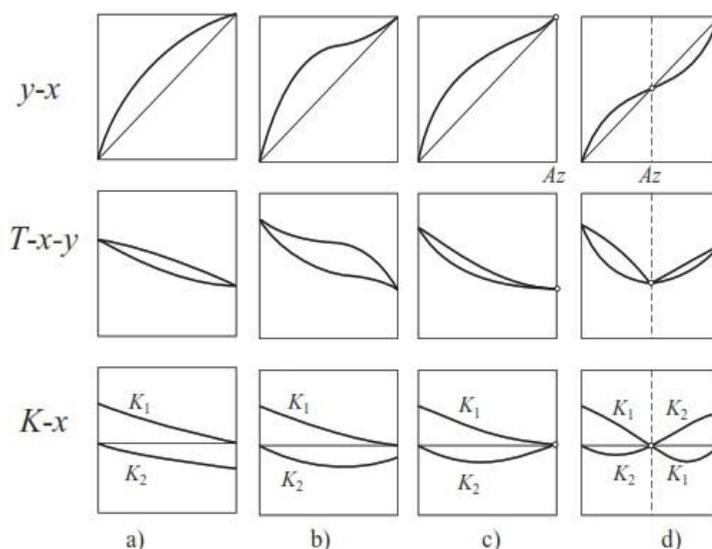
con a llamado azeótropo tangencial (la curva  $y_i$  vs  $x_i$  toca la diagonal en el punto  $x_i$ ), d es una mezcla azeotrópica con temperatura mínima, e es una mezcla con un llamado azeótropo tangencial interno ( $0 < x_i$ ,  $Az < 1$ ), f es una mezcla con dos azeótropos, g es una mezcla heteroazeotrópica y h es una mezcla azeotrópica con dos fases líquidas. El azeótropo es una composición de mezcla binaria o multicomponente para la cual los valores de los coeficientes de equilibrio de fase para todos los componentes son iguales a uno ver ec. (34) (Petlyuk, 2004):

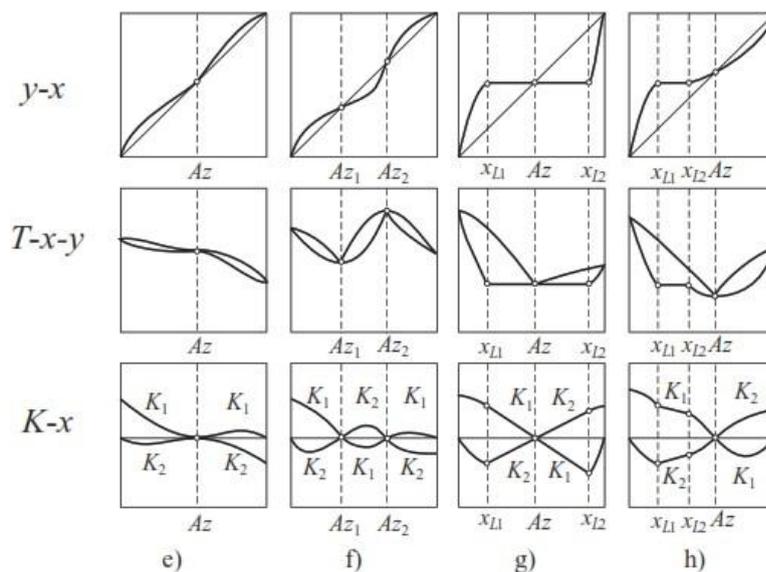
$$y_i = K_i x_i \quad (33)$$

$$K_i^{Az} = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (34)$$

**Figura 4 Equilibrio de fases de mezclas binarias**

**Equilibrio de fases de mezclas binarias: (a) mezcla ideal; (b) mezcla no ideal; (c) mezcla azeotrópica tangencial ( $x_{L1}$ ,  $Az1$ ); (d) mezcla azeotrópica; (e) mezcla con azeótropo tangencial interno ( $0 < x_{L1}$ ,  $Az < 1$ ); (f) mezcla con dos azeótropos  $Az1$  y  $Az2$ ; (g) mezcla heteroazeotrópica; y (h) mezcla azeotrópica con dos fases líquidas (diagramas  $y$  vs  $x$ ,  $T$  vs  $x$  y  $K$  vs  $x$ ).  $Az$ , punto azeotrópico o heteroazeotrópico;  $x_{L1}$  y  $x_{L2}$ , composiciones de fases líquidas. Obtenido de (Petlyuk, 2004).**





El heteroazeótropo es una composición general de una mezcla con dos fases líquidas para las cuales los valores de los coeficientes generales de equilibrio de fase para todos los componentes son iguales a uno ver ec. (35):

$$K_{ov,i}^{Haz} = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (35)$$

Donde  $K_{ov,i}^{Haz} = y_i / x_{ov,i}$ ,  $x_{ov,i} = x_i^{(1)}a + x_i^{(2)}(1-a)$ ,  $a$  es la porción de la primera fase líquida en todo el líquido,  $x_i^{(1)}$  y  $x_i^{(2)}$  son las concentraciones del  $i$ -ésimo componente en la primera y segunda fases líquidas, correspondientemente. En esta investigación, veremos que las características discutidas anteriormente son de gran importancia. Incluso en el caso b da como resultado anomalías graves en el proceso de destilación (Petlyuk, 2004). La aparición de azeótropos hace imposible la separación de la mezcla en componentes puros sin la aplicación de un procedimiento especial (Petlyuk, 2004)

### 2.2.5.2 Métodos para predecir el comportamiento en equilibrio líquido vapor

**Los métodos heterogéneos** se utilizan para el cálculo de la fugacidad en fase líquida, los modelos de coeficiente de actividad o de entalpía libre en exceso (Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.), y para calcular la fugacidad en la fase vapor se utilizan las ecuaciones de

estado (Gas ideal, PR, SRK, etc.), su utilización es a bajas presiones, el inconveniente de este método es que deja de ser válido para la zona crítica por no ser continuo. (Bouillot, 2016) **Los métodos homogéneos** aplican el mismo modelo para las dos fases, lo que permite obtener continuidad en la región crítica, este modelo se aplica a sistemas apolares. (Bouillot, 2016). En resumen, se presenta la siguiente tabla 6 para poder elegir el enfoque conveniente para desarrollar los problemas.

**Tabla 6 Elección del enfoque adecuado para el ELV**

**Elección del enfoque adecuado para el ELV**

<b>Fase</b>	<b>Tipo de molécula</b>	<b>Enfoque</b>
Gas	Simple	Residual
Gas	Compleja	Residual
Líquido	Simple	Exceso / residual
Líquido	Compleja	Exceso

**Nota.** Obtenido de (Bouillot, 2016)

### 2.2.5.3 Sistemas ideales

Definimos una solución ideal como una mezcla en la que las moléculas de diferentes especies son distinguibles (tienen diferentes masas o diferentes estructuras o ambas); sin embargo, a diferencia del gas ideal, las moléculas de una solución ideal ejercen fuerzas unas sobre otras. Cuando esas fuerzas son las mismas para todas las moléculas, independientemente de las especies, entonces se dice que una solución es ideal (O'Connell & Haile, 2005).

Son mezclas homogéneas de dos o más componentes que forman una sola fase. Cuando dos sustancias químicas de naturaleza química similar se mezclan formando una disolución, que no absorbe ni libera energía en el proceso y cuyas fuerzas intermoleculares no sufren ningún cambio significativo, el comportamiento en el equilibrio es predecible a partir de la ley de Raoult ec. (33) (Castellar et al., 2014).

De acuerdo a Heat Transfer and Fluid Flow Service (HTFS) se puede clasificar a los compuestos en función a un código de polaridad de 0 a 9 basado en la talla de la molécula, la habilidad de la molécula para dar o aceptar átomos de hidrógeno y la presencia de enlaces de hidrógeno. La clasificación se muestra en la tabla 7, para mayor información sobre esta clasificación, ver el anexo 1.

**Tabla 7 Clasificación de los compuestos según su polaridad**

*Clasificación de los compuestos según su polaridad.*

CLASIFICACION	CODIGO DE POLARIDAD
No polar	0
Débilmente polar	1,2
Fuertemente polar	3,4,5,6,7,8
Muy fuertemente polar	9

*Nota.* Obtenido de (Danner, R. P., & Gess, M. A., 1990).

Se puede estimar la idealidad de un sistema binario cuando la talla de las moléculas de los dos componentes es similar; se aproxima a un comportamiento ideal. Por el contrario, cuando se trata de una mezcla de una molécula no polar con una fuertemente polar, se asume un fuerte comportamiento no ideal. Para estimar la idealidad de un sistema, se puede usar la energía libre de Gibbs de tal forma que los sistemas que tiene una pequeña variación de la energía libre de Gibbs en la mezcla tienen un comportamiento ideal, por el contrario, aquellos sistemas que generan una gran variación de la energía libre de Gibbs presentan un comportamiento fuertemente no ideal (Danner, R. P., & Gess, M. A., 1990)

#### **2.2.5.4 Sistemas reales**

En los líquidos que contienen especies polares diferentes, especialmente cuando se forman o se rompen enlaces de hidrógeno, casi nunca es válida la suposición de solución líquida ideal. Ewell, Harrison y Berg propusieron una clasificación muy útil de las moléculas basada

en el potencial de asociación o de solvatación debido a la formación de enlaces de hidrógeno. Si una molécula contiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo dado (O, N, F y, en ciertos casos, C), el átomo activo de hidrógeno puede formar un enlace con otra molécula que contenga un átomo dador. La clasificación de la tabla 8 permite una estimación cualitativa de las desviaciones de la ley de Raoult para parejas binarias cuando se usa conjuntamente con la tabla 9, las desviaciones positivas corresponden a valores de  $\gamma_i^L > 1$ . La no idealidad presenta diversas variaciones de  $\gamma_i^L$  con la composición. (Henley & Seader, 2000)

**Tabla 8 Clasificación de las moléculas según su potencial de formación de enlaces de hidrogeno**

**Clasificación de las moléculas según su potencial de formación de enlaces de hidrogeno**

Clase	Descripción	Ejemplos
I	Moléculas capaces de formar redes tridimensionales con enlaces de hidrogeno	Agua, Glicoles, glicerina, aminoalcoholes, hidroxiácidos, polifenoles y amidas
II	Moléculas que contienen tanto átomos de hidrogeno activos como otros átomos donadores (O, N y F)	Alcoholes, ácidos, fenoles, aminas primarias y secundarias, oximas, compuestos nitro y nitrilos con átomos de hidrogeno en $\alpha$ , amoniaco, hidrazina, fluoruro de hidrogeno y cianuro de hidrogeno.
III	Moléculas que contiene átomos donadores, pero no hidrógenos activos	Éteres, cetonas, aldehídos, esterese, aminas terciarias (incluyendo las de tipo piridina), compuestos nitro y nitritos sin átomos de hidrogeno en $\alpha$
IV	Moléculas que contienen átomos de hidrogeno activos, pero no átomos donadores con dos o tres átomos de cloro sobre el mismo átomo de carbono y uno o más átomos de cloro sobre átomos de cloro adyacentes.	$\text{CHCl}_3$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$
V	Todas las demás moléculas que no tienen átomos de hidrogeno activos ni átomos donadores.	Hidrocarburos, sulfuros de carbono, sulfuros mercaptanos y derivados halogenados no incluidos en la Clase IV

**Nota.** Adaptado de (Henley & Seader, 2000)

**Tabla 9 Interacciones moleculares que causan desviaciones de la ley de Raoult****Interacciones moleculares que causan desviaciones de la ley de Raoult**

<b>Tipo de desviación</b>	<b>Clases</b>	<b>Efecto sobre el enlace de hidrogeno</b>
Siempre negativa	III + IV	Solamente se forman enlaces H.
Cuasi-Ideal, siempre positiva o ideal	III + III; III + V; IV + IV; IV + V; V + V	No intervienen enlaces H.
Generalmente positiva, pero algunas veces negativa	I + I; I + II; I + III; II + II ; II + III	Se forman y rompen enlaces H.
Siempre positiva.	I + IV (frecuentemente con solubilidad limitada) II + IV	Se forman y rompen enlaces H pero la disociación de las clases I o II es el efecto más importante.
Siempre negativa	I + V; II + V	Solamente rompen enlaces H

**Nota.** Adaptado de (Henley & Seader, 2000)

### 2.2.5.5 Sistema azeotrópico

Las desviaciones de la ley de Raoult se manifiestan con frecuencia en la formación de azeótropos, especialmente para mezclas de especies con diferente estructura química que tienen temperaturas de ebullición próximas. Los azeótropos son mezclas líquidas que exhiben temperaturas de ebullición máximas o mínimas y que corresponden, respectivamente, a desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult. Para un azeótropo las composiciones del vapor y del líquido son idénticas (Henley & Seader, 2000)

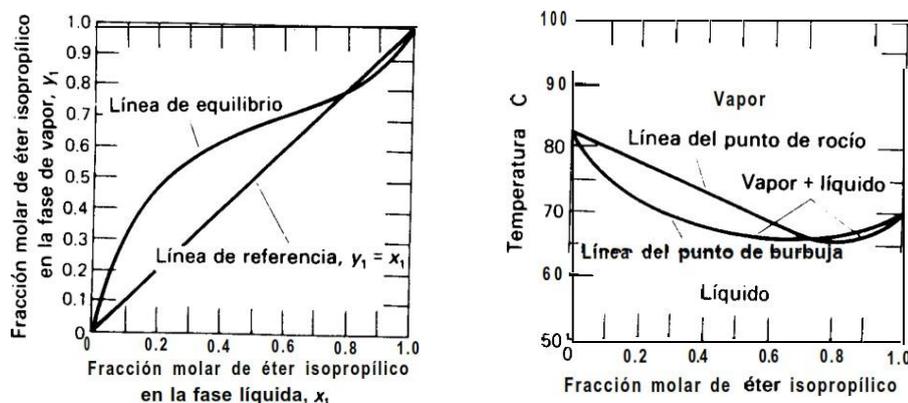
Cuando solamente existe una fase líquida se dice que la mezcla forma un azeótropo homogéneo; si hay más de una fase líquida el azeótropo es heterogéneo. De acuerdo con la regla

de las fases, en un sistema de dos componentes a presión constante no pueden coexistir más de dos fases líquidas, mientras que en una mezcla ternaria pueden coexistir con el vapor hasta tres fases densas. Las Figs. 5 y 6 muestran tres tipos de azeótropos que se encuentran frecuentemente en las mezclas de dos componentes (Henley & Seader, 2000).

Los azeótropos causados por una mezcla que presenta desviación positiva de la ley de Raoult tienen un mínimo de temperatura de ebullición Fig 5,

**Figura 5 Azeótropo de temperatura mínima (Henley & Seader, 2000).**

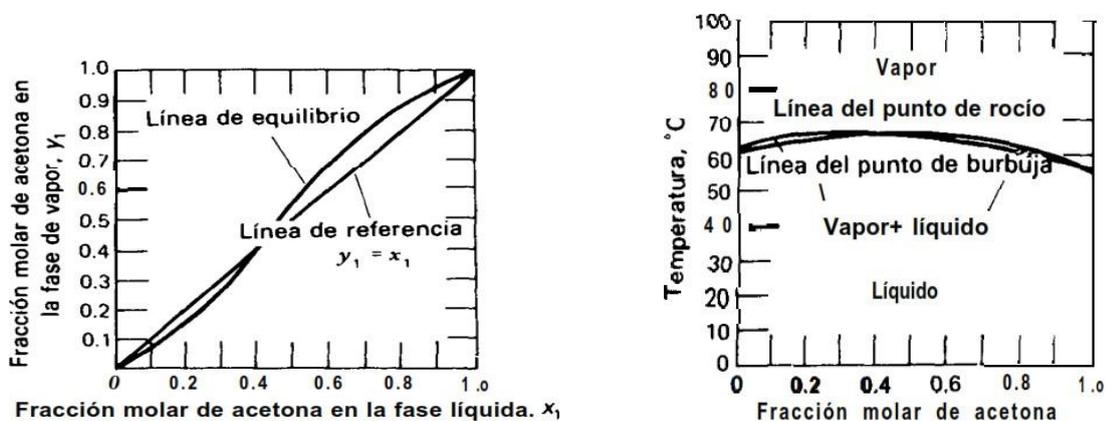
**Azeótropo de temperatura mínima (Henley & Seader, 2000).**



En el otro caso los azeótropos causados por una mezcla que presenta desviación negativa de la ley de Raoult tienen un máximo de temperatura de ebullición (Fouad M., 1995)

**Figura 6 Azeótropo de temperatura máxima (Fouad M., 1995)**

**Azeótropo de temperatura máxima (Fouad M., 1995)**



## **2.2.6 Modelos termodinámicos**

### **2.2.6.1 Fuerzas moleculares**

Las propiedades de una sustancia pura dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de esa sustancia, análogamente las propiedades termodinámicas de las mezclas dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de los componentes de la mezcla, en este caso el análisis viene a ser más complicado porque no solo se debe considerar las interacciones entre moléculas del mismo tipo sino también entre moléculas diferentes entonces es necesario conocer la naturaleza y la variedad de las fuerzas intermoleculares en la mezclas para entender mejor su comportamiento en el equilibrio (Prausnitz et al., 2000). Hay muchos tipos de fuerzas intermoleculares sin embargo solo algunas son importantes para entender el ELV y esas son:

- Fuerzas electrostáticas entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes cuadripolos y multipolos de orden superior.
- Fuerzas de inducción entre un dipolo permanente (cuadripolo) y un dipolo inducido., es decir, un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizados.
- Fuerzas de atracción (fuerzas de dispersión) y de repulsión entre moléculas no polares
- Fuerzas específicas (químicas) responsables de asociaciones y solvataciones es decir de la formación de enlaces químicos muy débiles. Los enlaces de hidrogeno y los complejos de transferencia de carga son quizás los mejores ejemplos de estas fuerzas. (Prausnitz et al., 2000).

### **2.2.6.2 Modelo ideal**

Este modelo es usado cuando se considera la fase gas como gas ideal y la fase líquida como solución ideal, entonces se considera tanto el coeficiente de fugacidad y de actividad

iguales a la unidad, este modelo es la aplicación directa de la ley de Raoult ec. (36) o la ley de Henry simple ec. (37).

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (36)$$

$$y_i P = x_i H_i^{sat} \quad (37)$$

### 2.2.6.3 Ley de Raoult modificada

Para presiones bajas o moderadas, una ecuación más efectiva para el ELV se logra cuando se olvida la idealidad de la ley de Raoult, y se toman en cuenta las desviaciones de idealidad de las soluciones en fase líquida. La ley de Raoult modificada ec. (38) se obtiene cuando el coeficiente de actividad se inserta en la ley de Raoult para corregir la idealidad de la fase líquida. (Smith & Van Ness, 2007)

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (38)$$

De esta forma el principal inconveniente consiste en calcular la entalpía libre de exceso o el coeficiente de actividad con el fin de tomar en cuenta la no idealidad de una solución, por ello diferentes modelos han sido desarrollados, son llamados modelos de coeficiente de actividad o modelos de  $G^E$ .

### 2.2.7 Modelos termodinámicos de coeficiente de actividad

Los modelos de coeficiente de actividad son modelos basados en el enfoque de exceso, para este tipo de modelos se toma en cuenta las interacciones y las fuerzas entre las moléculas (enlaces hidrógeno, dipolo-dipolo, Van Der Waals, iónicos, etc.), sin embargo, estos modelos solo toman en cuenta las fases densas donde las interacciones son las más fuertes. Los modelos de coeficiente de actividad identifican generalmente dos formas de contribuir a la no idealidad del sistema, una contribución entálpica (interacciones moleculares) y una contribución entrópica (consideraciones de forma). Finalmente existe dos grandes categorías para los

modelos de coeficiente de actividad, los modelos semi-predictivos (necesitan de parámetros ajustables) y modelos predictivos (no necesitan parámetros ajustables) ver la tabla 10

**Tabla 10 Modelos de coeficiente de actividad**

**Modelos de coeficiente de actividad**

Semi-predictivos	predictivos
Van Laar	Contribución de grupo
Margules	UNIFAC
Wilson	UNIFAC (modificado)
Hildebrand	Scarchard Hildebrand
Polynomial	Flory-Huggins
NRTL	Modelos COSMO
eNRTL	COSMO-RS
NRTL-SAC	ADF-COSMO
UNIQUAC	COSMO-SAC

*Nota.* Adaptado de (Bouillot, 2016)

### 2.2.7.1 Modelo de Van Laar

Este es un modelo muy simple, se puede afirmar que este modelo no se debe utilizar para mezclas fuertemente no ideales. Las ecuaciones para correlacionar este modelo provienen de la ecuación (39). Cuando  $A_{12}$  y  $A_{21} > 0$  el sistema presenta desviación positiva de la ley de Raoult, en el caso que  $A_{12}$  y  $A_{21} < 0$  el sistema presentara desviación negativa de la ley de Raoult. (Pérez O. et al., 2018)

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad (39)$$

$$\ln\gamma_1 = A_{12} \left( \frac{1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}}{A_{21}x_2} \right)^{-2} \quad (39.1)$$

$$\ln\gamma_2 = A_{21} \left( \frac{1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}}{A_{12}x_1} \right)^{-2} \quad (39.2)$$

### 2.2.7.2 Modelo de Margules

Este modelo termodinámico es simple pero aún se puede usar en mezclas no ideales, sin embargo, no es adecuado para mezclas fuertemente no ideales (Fouad M., 1995). La ecuación más usual de Margules se escribe de la siguiente forma

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{12} x_1 + A_{21} x_2) \quad (40)$$

Lo que al final llega a:

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_2]x_2^2 \quad (40.1)$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_1]x_1^2 \quad (40.2)$$

Estas ecuaciones son utilizadas de preferencia en caso de líquidos no polares, excepcionalmente estas ecuaciones se muestran útiles en mezclas más complejas. (Bouillot, 2016). Cuando  $A_{12}$  y  $A_{21} > 0$  el sistema presenta desviación positiva de la ley de Raoult, en el caso que  $A_{12}$  y  $A_{21} < 0$  el sistema presentara desviación negativa de la ley de Raoult. (Pérez O. et al., 2018)

### 2.2.7.3 Modelo de Wilson

Esta ecuación fue desarrollada en 1964, basando su desarrollo al modelo molecular de líquidos considerando las interacciones ente moléculas este modelo es utilizado para sistemas a bajas presiones, se usa para mezclas homogéneas, relaciona los coeficientes de actividad en función de la composición y de la temperatura, presenta ventajas para el ELV isobárico de componentes completamente miscibles. (Kobuchi et al., 2011).

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1) \quad (41)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left[ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (41.1)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left[ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (41.2)$$

El modelo de Wilson posee dos parámetros ajustables relacionados con los volúmenes molares de los componentes puros y con otros dos parámetros que representan a la energía de interacción entre moléculas distintas.

$$a_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right) \quad (41.3)$$

$$a_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right) \quad (41.4)$$

La ecuación de Wilson tiene la capacidad para ajustar sistemas fuertemente no ideales pero miscibles, en la ecuación de Wilson los efectos de la diferencia de tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares son incorporados en esta ecuación, las fracciones de los volúmenes de la solución se substituyen por las fracciones en volúmenes locales, que están relacionadas con las segregaciones de las moléculas originadas por las diferentes energías de interacción entre las parejas de moléculas (Henley & Seader, 2000).

La ecuación de Wilson es muy eficaz para composiciones diluidas, donde los efectos de entropía dominan sobre los efectos de entalpía. Para los valores de  $A_{ij} < 1$  corresponden a desviaciones positivas de la ley de Raoult mientras que valores de  $A_{ij} > 1$  corresponden a desviaciones negativas. Cuando  $A_{ij} = 1$  las soluciones son ideales. Los estudios realizados indican que  $A_{ij}$  y  $\lambda_{ij}$  dependen de la temperatura. Los valores de  $v_{iL}/v_{iV}$  (volúmenes molares) también dependen de la temperatura, pero la variación puede ser pequeña en comparación con los efectos de la temperatura sobre el término exponencial del mismo; es conveniente resaltar que la ecuación de Wilson se amplía fácilmente a mezclas multicomponentes (Henley & Seader, 2000). La ecuación de Wilson es capaz de predecir el comportamiento en equilibrio de las moléculas polares y no polares en multicomponentes usando únicamente dos parámetros binarios (Fouad M., 1995).

### 2.2.7.4 Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquids)

La ecuación presentada por Renon y Prausnitz hace una suposición similar a la teoría quasi química de Guggenheim y usa la teoría de líquidos de Scott, para obtener la energía de Gibbs de Exceso, del mismo modo introduce la idea de composición local introducida por Wilson. Este modelo se aplica tanto al equilibrio líquido vapor y al equilibrio líquido - líquido, este modelo para un sistema binario presenta tres parámetros ajustables, los dos primeros  $(g_{12} - g_{22})$  y  $(g_{21} - g_{11})$  corresponden a parámetros energéticos ec. (42.3) y (42.4), el tercero

$\alpha_{12}$  corresponde a la no distribución al azar de la mezcla ec. (42.5) y (42.6), este parámetro está en función de las características de los componentes de la mezcla. Los datos experimentales de ELV muestran que el valor de  $\alpha_{12}$  puede variar de 0.20 a 0.47. (Chasoy, 2012)

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right] \quad (42)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} \right)^2 \right] \quad (42.1)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right)^2 \right] \quad (42.2)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (42.3)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (42.4)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (42.5)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (42.6)$$

Para el valor de  $\alpha_{12}$  lo más recomendable es seguir las siguientes reglas que ocasionalmente pueden resultar ambiguas:

1.  $\alpha_{ij} = 0.20$  para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas (Ej. n-heptano – acetona)

2.  $\alpha_{ij} = 0.30$  para mezclas de compuestos no polares (ej. benceno - n-heptano) excepto fluorocarbonos y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociados (ej. benceno – acetona); mezclas de especies polares y que presentan desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult (ej. acetona – cloroformo) y desviaciones positivas moderadas (ej. etanol – agua); mezclas de agua y especies polares no asociados (ej. agua – acetona).
3.  $\alpha_{ij} = 0.40$  para mezclas de hidrocarburos saturados y perfluorocarbonatos homólogos (ej. n-hexano – perfluoro – n-hexano)
4.  $\alpha_{ij} = 0.47$  para mezclas de un alcohol u otra especie fuertemente auto asociada no polares (ej. etanol – benceno); mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilo o nitrometano; mezclas de agua con butil-glicol o piridina. (Henley & Seader, 2000)

#### 2.2.7.5 Modelo UNIQUAC

En un intento de establecer los coeficientes de actividad sobre una base más simple, aunque más teórica, Abrams y Prausnitz utilizaron la mecánica estadística para deducir nuevas expresiones de la energía libre en exceso. Su modelo, denominado UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical), generaliza un análisis previo de Guggenheim y lo amplía a mezclas de moléculas que difieren apreciablemente tanto en la forma como en el tamaño. Al igual que las ecuaciones NRTL y de Wilson, se utilizan concentraciones locales. Sin embargo, en vez de fracciones en volumen locales y fracciones molares locales, UNIQUAC utiliza la fracción de área local  $\theta_i$  como variable primaria de concentración, que se determina representando una molécula mediante un conjunto de segmentos unidos. Cada molécula está caracterizada por dos parámetros estructurales, que se determinan con relación a un segmento estándar, que se toma como una esfera equivalente de una unidad monomérica de una molécula lineal de polimetileno de longitud infinita. Los dos parámetros estructurales son el número relativo de segmentos por molécula  $r$  (parámetro de volumen) y la superficie relativa de la molécula  $q$  (parámetro de

superficie). Abrams y Prausnitz y Gmehling y Onken dan valores de estos parámetros para diferentes especies calculados a partir de ángulos de enlace y distancias de enlace. Para otros compuestos los valores se pueden estimar por el método de contribución de grupos de Fredenslund et al. (Henley & Seader, 2000)

Del mismo modo esta ecuación se utiliza para sistemas líquido-líquido y líquido vapor y se basa también en el concepto de composición local. Este modelo divide sus coeficientes de actividad en dos partes, la primera combinatoria que representa la contribución entrópica de las moléculas y la otra residual que representa la contribución de entalpia. (Coquelet & Richon, 2007)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{combinatoria} + \ln \gamma_i^{residual} \quad (43)$$

La parte combinatoria está determinada por la talla, la forma de las moléculas y composición de la mezcla:

$$\ln \gamma_1^{combinatoria} = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left( \frac{z}{2} \right) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \quad (43.1)$$

$$\ln \gamma_2^{combinatoria} = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \left( \frac{z}{2} \right) q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) \quad (43.2)$$

En las ecuaciones (43.1) y (43.2):  $x_i$  fracción molar,  $\Phi_i$  fracción de la superficie y  $\theta_i$  fracción volumétrica de la molécula  $i$ ;  $l_i$  factor dependiente del volumen  $r_i$  y de la superficie ( $q_i$ ) de Vander Waals de la molécula  $i$  sin dimensión, del mismo modo  $\Phi_i$  y  $\theta_i$  dependen de  $q_i$  y  $r_i$ .

$$\ln \gamma_1^{residual} = -q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (43.3)$$

$$\ln \gamma_2^{residual} = -q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (43.4)$$

$$\tau_{12} = \exp \left[ - \frac{u_{12} - u_{22}}{RT} \right] \quad (43.5)$$

$$\tau_{21} = \exp \left[ - \frac{u_{21} - u_{11}}{RT} \right] \quad (43.6)$$

Donde  $z = 10$  y:

$$l_1 = \left( \begin{matrix} z \\ z \end{matrix} \right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (43.7)$$

$$l_2 = \left( \begin{matrix} z \\ z \end{matrix} \right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (43.8)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (43.9)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (43.10)$$

Donde  $i = 1, 2$ . Para poder ajustar este modelo se debe modificar  $\tau_{ij}$ , que es el parámetro ajustable para este modelo, en resumen, para poder utilizar este modelo se deben conocer otros parámetros propios de las moléculas  $x_i$ ,  $\Phi_i$ ,  $\theta_i$ ,  $l_i$ ,  $r_i$ ,  $q_i$ . El método UNIQUAC es aplicable a numerosos líquidos no electrolitos conteniendo moléculas polares o apolares y soluciones parcialmente miscibles, lo que vuelve a este método un método eficaz para la mayoría de mezclas. (Bouillot, 2016)

### 2.2.8 Obtención de datos experimentales de equilibrio líquido vapor

La determinación de datos de ELV de una mezcla homogénea de líquidos requiere información de la temperatura y presión a la que se alcanza el equilibrio termodinámico, y la obtención de las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio. Una vez las muestras extraídas se miden las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio con técnicas analíticas, como la cromatografía de gases, la densimetría y al refractometría. (Chasoy, 2012)

Es importante tener un buen equipo donde realizar los ensayos, pero también es importante contar con el método adecuado que acompaña al equipo para la determinación del ELV, los métodos de determinación del ELV más comunes son.

- Método de destilación.
- Método dinámico o de circulación.
- Método de flujo.
- Método estático.
- Método del punto de burbuja y de rocío.

La elección del método está determinada por el tipo de datos que se quiere obtener, isobáricos o isotérmicos, por el rango de presiones y temperaturas de trabajo y por la propia naturaleza del sistema, los tres primeros métodos se utilizan para la obtención de datos de ELV isobáricos. (Asensi Steegmann, 1998)

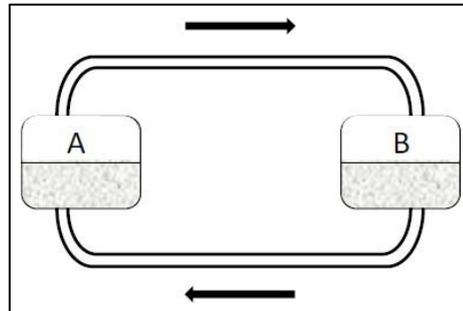
#### **2.2.8.1 Método dinámico o de circulación**

Este método es el más conveniente para ser usado a baja y moderada presión, actualmente es el método más usado para la determinación de ELV (Chasoy, 2012). Los equipos utilizados para este método varían en detalles, pero el principio de funcionamiento sigue siendo el mismo.

La mezcla inicial se introduce en el reservorio A, (figura 7), se genera vapor por calentamiento que se dirige al reservorio B donde se condensa por la parte superior, entonces el condensado en el reservorio B se dirige al reservorio A por la parte inferior, esto sucede hasta que la concentración de ambos reservorios sea constante, el reservorio B será más rico en el componente más volátil y el reservorio A en el componente menos volátil. (Chasoy, 2012)

**Figura 7 Diagrama esquemático del principio de los equipos de circulación, obtenido de (Chasoy, 2012)**

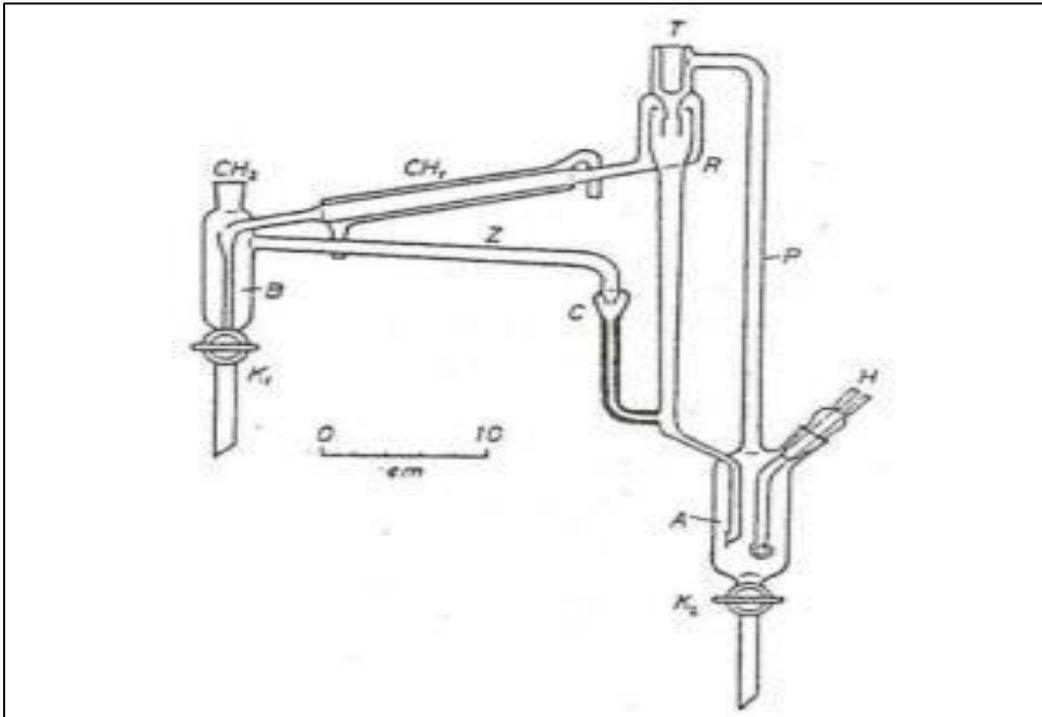
**Diagrama esquemático del principio de los equipos de circulación, obtenido de (Chasoy, 2012)**



Los equipos de circulación se dividen en dos grupos, circulación de la fase vapor y circulación de la fase líquida y vapor.

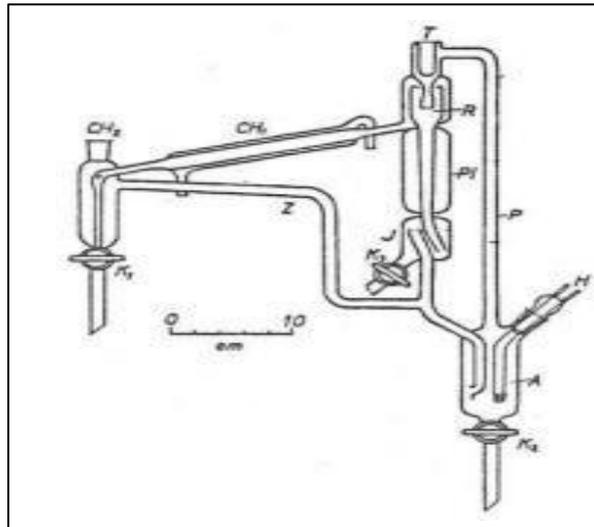
**El equipo de circulación de la fase vapor;** el primer equipo que fue construido se llamó Othmer en honor a su creador, utiliza calentamiento eléctrico, la temperatura aumenta constantemente hasta el equilibrio, el primer condensado se desecha para purgar el reservorio y la toma de muestra, el vapor condensado se dirige hacia la zona de evaporación hasta que se alcance el estado estable o de equilibrio, este estado se alcanza cuando la temperatura y las composiciones de la fase vapor y líquida se mantengan constantes de 30 a 60 min. Las muestras se toman de las válvulas correspondientes, la cantidad depende del método a emplear para la determinación de la composición. (Chasoy, 2012)

**Equipos en la circulación de las fases líquida y vapor;** En 1946 Gillespie publicó un equipo con recirculación tanto en la fase vapor como en la fase líquida que sigue con el principio de circulación y es llamado Aparato de ELV de Gillespie ver figura 8

**Figura 8****Aparato de ELV de Gillespie**

**Nota:** Aparato de ELV obtenido de Chasoy (2012) donde A: matraz destilador, B: reservorio del condensado, C: condensador, S: separador de líquido y vapor, H: calentador interno, P: tubo de vapor y líquido, G: contador de gotas.

La figura 9 corresponde a una modificación del equipo de Gillespie, desarrollada por Otsuki y Williams (Otsuki H. 1953). El nuevo equipo difiere principalmente en el colector colocado después del separador en la línea del líquido que regresa a la celda de ebullición. Este líquido se encuentra en verdadero equilibrio con el vapor generado, ya que la composición del líquido que regresa a la celda de ebullición difiere de la composición del líquido en la celda.

**Figura 9****Equipo de Otsuki-Williams.**

**Modificación de equipo de Gillespie obtenido de Chasoy, (2012) donde A: Celda de ebullición, H: resistencia, p: bomba de Cottrell, T: termopozo, R: separador, Pl, chaqueta de calentamiento J: Muestrador del líquido, Z: línea de reflujo, CH1, CH2: condensadores, K1 a K3: Válvulas para la toma de muestras.**

### 2.2.9 Consistencia termodinámica

La ecuación de Gibbs Duhem relaciona entre sí los coeficientes de actividad de todos los componentes en una mezcla. Entonces si hay datos disponibles para todos los coeficientes de actividad estos datos deben cumplir la ecuación de Gibbs-Duhem, si no la cumplen estos datos no son correctos y si la cumplen no necesariamente son correctos, sin embargo, es poco probable que haya datos de este tipo. (Prausnitz et al., 2000)

Existen dos grupos de pruebas de consistencia termodinámica las pruebas integrales y las diferenciales, el primero evalúa los datos de manera global y son llamados como prueba de áreas, el segundo grupo que evalúa los datos de equilibrio individualmente, este método se conoce como local o de punto a punto. (Zumalacarregui, L. & Rodriguez, R, 2018)

La calidad de los datos de ELV, así como las constantes de los modelos termodinámicos serán validadas gracias a las pruebas de consistencia termodinámica, Todas las pruebas de consistencia termodinámica deben de cumplir con la ecuación de Gibbs-Duhem ver ec. (44) si no fuese el caso los datos son incorrectos e inconsistentes termodinámicamente (Smith & Van Ness, 2007)

$$\sum x_i d \ln \gamma_i - \frac{\Delta V}{RT} dP + \frac{\Delta H}{RT^2} dT = 0 \quad (44)$$

Donde:  $\Delta H$ : variación de la entalpia por efecto de mezclado.  $\Delta V$ : variación del volumen molar de la mezcla. Para datos isobáricos a presiones bajas y moderadas el valor de  $dP = 0$  y para datos isotérmicos  $dT = 0$ . La mayoría de las publicaciones de datos experimentales son isobáricos. El criterio de aceptación del test de consistencia termodinámica es empírico y está basado en el estudio de más de 500 sistemas termodinámicos diferentes, donde la desviación relativa de la presión no debe ser mayor al 5% y para la composición de la fase vapor no mayor al 0.01% (Parra M. A., & Morales, Y. 2017)

$$\% \Delta P = \frac{100}{N} \sum \left( \frac{P^{cal} - P^{exp}}{P^{exp}} \right) \quad (45)$$

$$\% \Delta y_i = \frac{100}{N} \sum \left( \frac{y_i^{cal} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right) \quad (46)$$

Las pruebas de consistencia termodinámica se aplican de dos formas, a los datos experimentales directamente:

- Método de las pendientes.
- Prueba de las áreas según el método propuesto por Redlich-Kister
- Prueba de Herington.
- Prueba de Herington modificado por Wisniak.
- Prueba de Wisniak-Tamir
- Prueba de McDermott y Ellis

Y a las pruebas de consistencia termodinámica que se aplican a los datos experimentales y los datos calculados estas son:

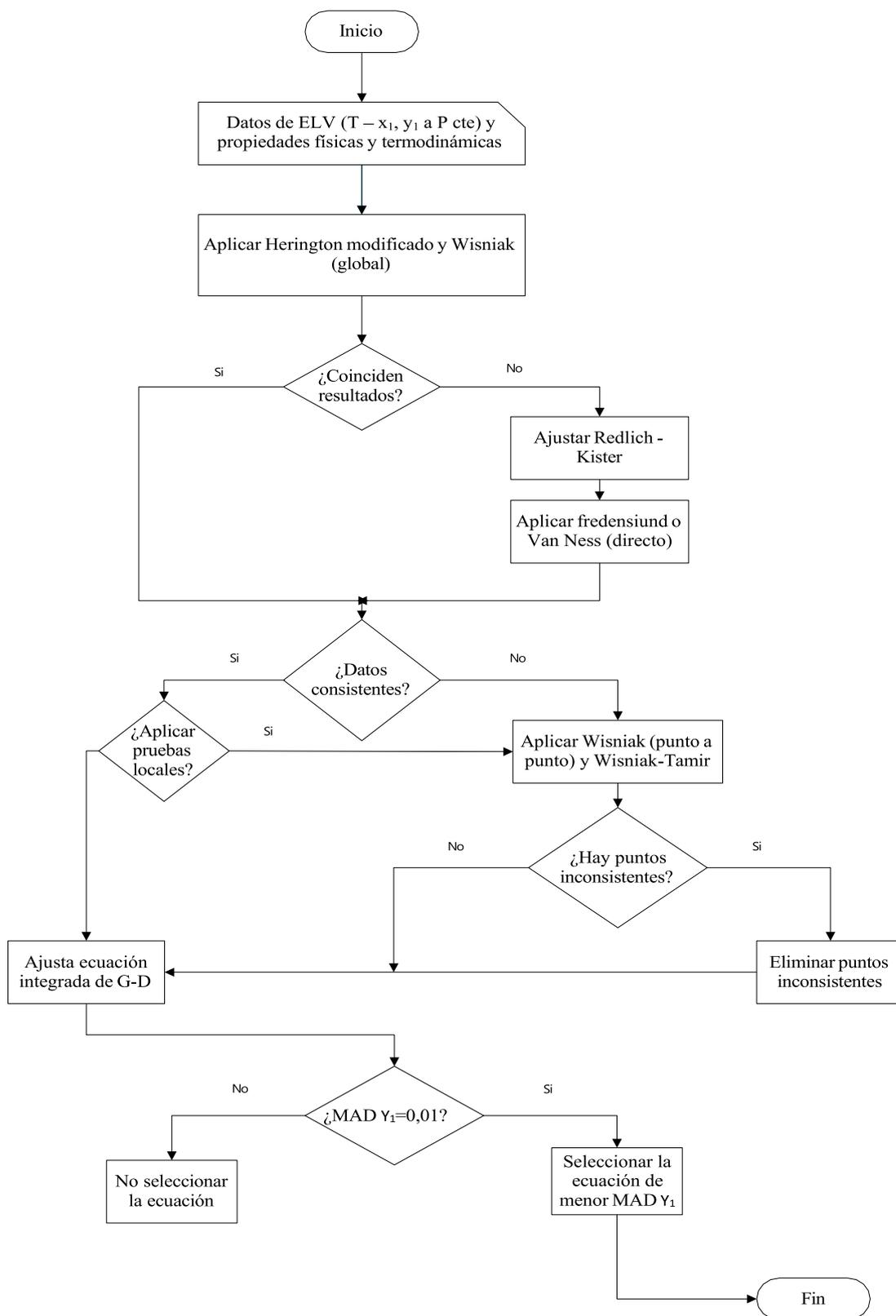
- Método directo de Van Ness
- Test de Punto a Punto de Van Ness modificado por Frenslund

#### **2.2.9.1 Metodología para la determinación de la consistencia termodinámica de datos de ELV y selección del modelo termodinámico de coeficiente de actividad más adecuado**

En el trabajo de Zumalacarregui et al., (2018) se presenta un algoritmo de trabajo para realizar las pruebas de consistencia termodinámica a los datos experimentales de ELV, con el objetivo de verificar la calidad de los datos aplicados a sistemas binarios a bajas presiones y a presión constante ver fig. 10

Figura 10

Metodología para la determinación de la consistencia termodinámica de datos de ELV



### 2.2.9.2 Prueba de las pendientes

No es muy precisa a la hora de evaluar los datos experimentales debido a las dispersiones que estos datos presentan, por lo tanto, este método proporciona en el mejor de los casos una primera valoración de la consistencia termodinámica. (Prausnitz et al., 2000)

Este método es útil para evaluar la consistencia termodinámica de datos de ELV de forma rápida, consiste en graficar  $\ln\gamma_1$  en función de  $x_1$  y  $\ln\gamma_2$  en función de  $x_2$ , y calcular las pendientes para sustituirlas en la ec. (47) a distintas composiciones para probar si cumple con la ecuación de Gibbs Duhem, para validar la consistencia del término  $\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  debe de ser

0.

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \quad (47)$$

En general los datos presentan dispersiones, lo que hace difícil una buena precisión en el cálculo de las pendientes, por lo tanto, el método de pendientes puede emplearse en calcular errores graves en los datos. Para fines cuantitativos es más fácil utilizar una prueba integral que una diferencial. (Smith & Van Ness, 2007)

### 2.2.9.3 Prueba de Redlich – Kister

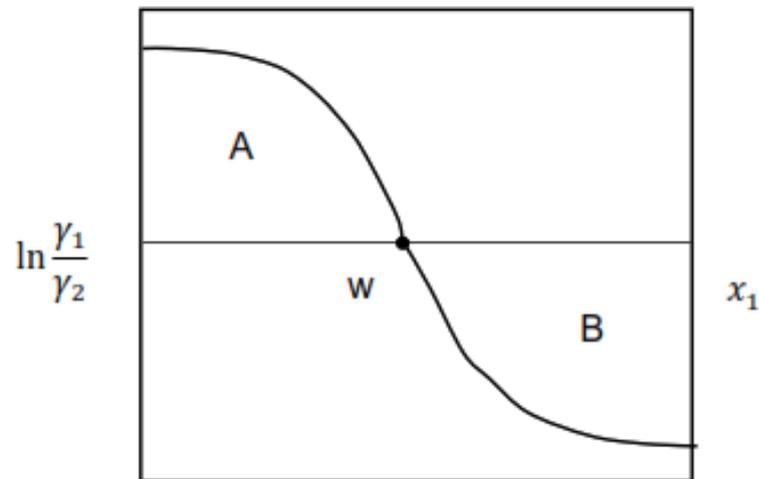
De acuerdo con este método para que los datos de ELV sean consistentes termodinámicamente y que los parámetros de interacción binaria sean los apropiados para el modelo termodinámico se debe de cumplir con la siguiente ec. (48)

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0 \quad (48)$$

El test de consistencia se realiza graficando  $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  en función de  $x_1$ , el área A y B por encima y por debajo del eje horizontal respectivamente deben de ser iguales (Fouad , 1995 ), como se muestra en la fig. 11

**Figura 11**

**Gráfico  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  vs  $x_i$**



#### 2.2.9.4 Prueba de herington y herington modificado por Wisniak

La ec. (48) se usa para datos isotérmicos no es muy útil cuando se requiere realizar el test de consistencia para datos isobáricos, entonces y para realizar la prueba se requieren de datos termodinámicos que usualmente son difíciles de conseguir, entonces Herington extendió el uso de la ec. (48) par datos isobáricos basándose en el mismo principio de Redlich-Kister, de esta forma la prueba consiste en evaluar los parámetros  $D_{RK}$  y  $J$  a partir de los datos en cuestión (Zumalacarregui, Pérez, & Rodriguez Valdés, 2018).

$$D_{RK} = \frac{|A| - |B|}{|A| + |B|} 100\% \quad (49)$$

$$J = 150 \frac{|T_{\max} - T_{\min}|}{T_{\min}} (\%) \quad (50)$$

Donde  $T_{\max}$  y  $T_{\min}$  son las temperaturas máximas y mínimas de ebullición en Kelvin (K), entonces si se cumple que:

- $D_{RK} < J$  los datos son termodinámicamente consistentes
- $D_{RK} > J$ , pero  $|D_{RK} - J| < 10$ , los datos son probablemente consistentes

Pese a que el modelo es muy fácil de usar no es muy bueno al momento de determinar la consistencia termodinámica, entonces Wisniak hace una modificación a este modelo, donde se cambia la ecuación para estimar el valor de  $J$  a  $J_w$ , considerando también el valor promedio de la variación de la entalpia de vaporización ( $\Delta Ha$ ) por efectos de mezclado, y la mayor energía libre de exceso ( $\Delta G_m^E$ ) ver ec, (51)

$$J_w = 34 \cdot \left| \frac{\Delta Ha}{\Delta G_m^E} \right| \cdot \left| \frac{T_1^o - T_2^o}{T_{\min}} \right| \quad (51)$$

### 2.2.9.5 Prueba directa de Van Ness

Para el desarrollo del método directo de Van Ness se ajusta un modelo de predicción del ELV para el cálculo de los coeficientes de actividad y se evalúa el término residual de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ , que expresa la diferencia entre el valor experimental de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  y el calculado utilizando los coeficientes de actividad encontrados con el modelo de predicción seleccionado. Se determina el valor de desviación de la raíz cuadrada promedio RMSD de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  y en función de este valor, en la tabla 11 se selecciona el índice correspondiente propuesto por Van Ness, que es una medida de las desviaciones de la ecuación de Gibbs-Duhem, por lo que mientras más cercano a 0 sea el valor del residual, más confiables serán los datos experimentales de equilibrio (Pérez et al., 2018).

**Tabla 11 Índices de consistencia para el test Directo de Van Ness.**

**Índices de consistencia para el test Directo de Van Ness.**

RMSD $\delta_{\ln(\gamma_1/\gamma_2)}$		Índice
>0.000	<=0.025	1
>0.025	<=0.050	2
>0.050	<=0.075	3
>0.075	<=0.100	4
>0.100	<=0.125	5
>0.125	<=0.150	6
>0.150	<=0.175	7
>0.175	<=0.200	8
>0.200	<=0.225	9
>0.225		10

*Nota.* Obtenida de (Pérez et al., 2018)

#### 2.2.9.6 Prueba de McDermott-Ellis y Wisniak-Tamir

Este método evalúa la calidad de datos obtenidos, evaluando los datos experimentales en parejas, este método simplifica los errores aleatorios y permite evaluar la consistencia tal y como se determinan. De acuerdo a este método dos puntos de equilibrio liquido vapor a y b determinados experimentalmente son consistentes termodinámicamente si satisface la siguiente condición  $D < D_{max}$ . (Chasoy, 2012) Donde D que es la desviación local y se puede calcular mediante la ec. (52)

$$D = \sum_{i=1}^n (x_{ia} + x_{ib})(\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}) \quad (52)$$

El autor del método recomienda un valor de 0.01 para la desviación máxima local ( $D_{max}$ ), si la precisión en la medida de las fracciones molares de la fase líquida y la fase vapor se encuentra en  $\pm 0.001$ .

El principio de Wisniak-Tamir es similar al de McDermott-Elli, pero considera que los errores de medición no tienen un valor fijo, por esta razón compara  $D_{ab}$  con su correspondiente desviación máxima  $D_{max}$  ver ec. (53)

$$\begin{aligned}
 D_{max} = & \sum_{i=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) \left( \frac{1}{x_{ia}} + \frac{1}{y_{ia}} + \frac{1}{x_{ib}} + \frac{1}{y_{ib}} \right) \Delta x \\
 & + 2 \sum_{i=1}^n |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \Delta x + \sum_{j=1}^n (x_{ia} - x_{ib}) \frac{\Delta P}{P} \\
 & + \sum_{i=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) B_i \left[ \frac{1}{(T_a + C_i)^2} + \frac{1}{(T_b + C_i)^2} \right] \Delta T
 \end{aligned} \tag{53}$$

En la ec. (53), los valores de  $x_i$  y  $y_i$ , son fracciones molares del componente  $i$  en ambas fases,  $\gamma_i$  corresponde al coeficiente de actividad de la fase líquida,  $\Delta x$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta P$ , son los errores en la medición de concentración, temperatura y presión, finalmente los valores de  $B_i$  y  $C_i$  son los parámetros de la ecuación de Antoine para cada componente (Al-Jiboury et al., 2007)

### 2.2.9.7 Método de Fredenslund

Para el uso de este método es indispensable conocer los datos experimentales de  $T$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  a presión constante, si se cuenta con esta información se toma el siguiente procedimiento:

- Calcular la presión de vapor de cada componente utilizando la ecuación de Antoine.
- Calcular los coeficientes de actividad experimentales a partir de la ecuación de Raoult modificado.
- Ajustar una ecuación integrada de la ecuación de Gibbs Duhem y obtener

$$\gamma_{i.cal} = f(T, x_i, \gamma_{i.exp})$$

- Calcular la presión global del sistema mediante la ecuación

$$P_{cal} = \sum_{i=1}^n \gamma_{i.cal} x_i P_i^{sat} + \sum_{j=1}^n \gamma_{j.cal} x_j P_j^{sat}$$

- Verificar que se cumpla con el error estimado en el cálculo de la presión  $|P_{cal} - P_{dato}| < 0.01$  kPa, si no, se supone un valor de temperatura hasta cumplir con la condición.
- Despejar  $y_i$  de la ecuación modificada de Raoult y calcular la desviación absoluta promedio (MAD) o AMD los datos de equilibrio son consistentes si  $MAD y_i < 0.01$ . (Zumalacarregui et al., 2018)

### 2.2.9.8 Test de Punto a Punto de Van Ness modificado por Frenslund

Usando un polinomio de Legendre de 4to orden para datos isobáricos T-x-y, de acuerdo con esta prueba los datos son considerados consistentes si la desviación absoluta promedio es inferior a 0.01 ( $AMD-y < 0.01$ ) (Batiu, 2011). Donde los valores que puede tomar K son P, T, x, y. N es el número de datos experimentales.

$$AMD = \frac{\sum_{i=1}^N |K^{exp} - K^{fal}|}{N} \quad (54)$$

## 2.2.10 Ajuste y reducción de datos experimentales

### 2.2.10.1 Estimación de parámetros de interacción

El método de **máxima probabilidad** conocida en inglés como Maximum Likelihood Multimodel. Esta prueba supone que todas las mediciones están sujetas a errores al azar, de esta forma si cada prueba experimental fue desarrollada varias veces, el valor promedio para cada punto experimental debe aproximarse al valor verdadero. (Batiu, 2011), entonces los parámetros de interacción binaria usados para el cálculo de coeficientes de actividad se obtienen cuando se minimiza la función S ec. (55).

$$S = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(P_i - P)^2}{\sigma_P^2} + \frac{(T_i - T)^2}{\sigma_T^2} + \frac{(x_i - x)^2}{\sigma_x^2} + \frac{(y_i - y)^2}{\sigma_y^2} \right] \quad (55)$$

De donde:

N: número de datos experimentales,  $P_{ie}, T_{ie}, x_{ie}, y_{ie}$  son los datos experimentales,  $P_{ic}, T_{ic}, x_{ic}, y_{ic}$  son valores calculados y  $\sigma_P^2, \sigma_T^2, \sigma_x^2, \sigma_y^2$  son las desviaciones estándares de la presión, la temperatura, las composiciones x, y, para el presente trabajo de tesis estos valores se presentarán en los resultados. Las ecuaciones para el cálculo de las variables se presentan en la tabla 12

**Tabla 12 Ecuaciones usadas para el cálculo de las variables T, P, xi, yi de la función S del método de máxima probabilidad.**

**Ecuaciones usadas para el cálculo de las variables T, P, xi, yi de la función S del método de máxima probabilidad.**

variable	Ecuación	Observaciones
$P_{cal}$	$P_{cal} = x_{i,exp} \gamma_i P_i^{sat} + x_{j,exp} \gamma_j P_j^{sat}$	Los coeficientes de actividad se calculan a partir de las constantes de interacción binaria.
$T_{cal}$	$T_{cal} = \frac{B_i}{A_i - \log\left(\frac{y_{i,exp}}{x_{i,exp} \gamma_i}\right)} - C_i - 273.15$	Los coeficientes de actividad se calculan a partir de las constantes de interacción binaria. La temperatura es calculada en °C
$y_{i,cal}$	$y_{i,cal} = x_{i,exp} K_i$	
$x_{i,cal}$	$x_{i,cal} = y_{i,exp} / K_i$	

**Nota.** Ecuaciones a partir de la Ley de Raoult modificada.

El **método de Nelder – Mead** es la otra técnica usada en el trabajo de Nadais, H. & Gil, B. (1993), donde la función objetivo a reducir para lograr el ajuste de los datos experimentales es la ec. (56)

$$S = \sum_i^n (T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}})^2 \quad (56)$$

Existen otras ecuaciones propuestas para la determinación de los parámetros binarios minimizando la función objetivo  $S$  de las siguientes ecuaciones. (Chasoy, 2012) La ec. (57) a datos experimentales isotérmicos y la ec. (56) a datos experimentales isobáricos.

$$S = \left[ \frac{P^{cal}}{P^{exp}} - 1 \right]^2 \quad (57)$$

$$S = \sum \left[ \frac{(\Delta x)^2}{\sigma_x^2} + \frac{(\Delta y)^2}{\sigma_y^2} \right] \quad (58)$$

$$S = \left[ 1 - \frac{\gamma^{cal}}{\gamma^{exp}} \right]^2 \quad (59)$$

$$FO = \sum (\gamma^{exp} - \gamma^{cal})^2 \quad (60)$$

### 2.2.10.2 Medidas estadísticas y análisis de la dispersión

Para conocer la aplicabilidad y la precisión de las correlaciones propuestas es necesario conocer si las correlaciones son adecuadas para los datos experimentales, lo que se realiza comparando los datos provenientes de la correlación con los datos experimentales. Existen diferentes tipos de medidas de dispersión o variación, las más conocidas y utilizadas son la desviación global promedio (Mean Overall Deviation, MOD) ec. (61), la desviación absoluta promedio (Average Absolute Deviation, AAD, AMD) ec. (62) y la desviación absoluta cuadrada promedio (Root Mean Square Deviation, RMSD) ec. (63).

$$D\% = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{M_i^{exp} - M_i^{cal}}{M_i^{exp}} \right|}{n} * 100 \quad (61)$$

$$AMD = \frac{\sum_{i=1}^n |M_i^{exp} - M_i^{cal}|}{n} \quad (62)$$

$$RMSD = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (M_i^{exp} - M_i^{cal})^2}{N-1} \right]^{0.5} \quad (63)$$

Donde  $M$  representa a una propiedad intensiva y  $n$  al número de puntos de datos. Estas ecuaciones son utilizadas para datos experimentales de sistemas binarios y ternarios. (Al-Jiboury, K. F. C., 2007)

### **2.2.10.3 Herramienta Solver**

Solver es un programa de complemento de Microsoft Excel que puede usar para llevar a cabo análisis de manera rápida. Se usa Solver para encontrar un valor óptimo (mínimo o máximo) de la celda objetivo, que está sujeta a restricciones o limitaciones en los valores de otras celdas de fórmula de una hoja de cálculo. Solver trabaja con un grupo de celdas llamadas celdas de variables de decisión o, simplemente, celdas de variables que se usan para calcular fórmulas en las celdas objetivo y de restricción. Solver ajusta los valores de las celdas de variables de decisión para que cumplan con los límites de las celdas de restricción y den el resultado deseado en la celda objetivo (Microsoft, 2020). Excel y Solver son las herramientas que nos permiten acelerar los cálculos en el ajuste de datos.

Los métodos o algoritmos de solución que usa la herramienta Solver son las siguientes:

- Generalized Reduced Gradient (GRG) Nonlinear para problemas que son no lineales suavizados.
- LP Simplex para problemas lineales.
- Evolutionary para problemas no suavizados. (Microsoft, 2020)

## CAPITULO III

### METODOLOGÍA

La presente investigación es de tipo experimental y cuantitativa, con enfoque descriptivo y explicativo. Se buscará caracterizar el comportamiento del sistema binario Hexanol–Limoneno mediante datos experimentales de equilibrio líquido-vapor, y ajustar dichos datos a modelos termodinámicos de coeficientes de actividad para evaluar la no idealidad de la mezcla. La parte experimental se ha desarrollado en el Laboratorio de Hidrocarburos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

#### 3.1. Materiales, equipos y reactivos

##### Reactivos químicos

- Limoneno de la marca Lluch Essence, pureza del 98% en peso, índice de refracción a 20°C de 1.4690. (a)
- Hexanol de la marca Scharlau, pureza del 98% en peso, punto de ebullición 157°C, solubilidad en el agua a 20°C 5.8 g/L, índice de refracción a 20°C de 1.4179. (b)

##### Equipos

- Equipo de Equilibrio líquido vapor o ebulómetro. (ver fig. 13 de la pág. 69)
- Bomba de vacío de la marca Edwards modelo RV3, presión máxima  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar, velocidad de bombeo  $3.9 \text{ m}^3/h$ . (c)

##### Instrumentos

- Termómetro digital HH12A OMEGA con doble entrada con termocupla tipo K, resolución de 0.1 o 1 °C, precisión de 0 a 600 °C +/- 0.3% Lectura + 1°C, medición en °F o en °C. (e)
- Manómetro de mercurio en U.
- Vacuómetro analógico de 0 a -76 cmHg EN 837-1. (d)

- Control de potencia Glas-col 104A PL124, 240 (i)
- Refractómetro modelo Reichert AR200, Precisión +/- 0.0001 nd o 0.1%, rango de medición 1.3300 – 1.5600 (g)
- Balanza digital OHAUS modelo Adventurer (f)

**Material de vidrio y otros.**

Bureta de 50 ml de clase A, Pipetas Pasteur, Vasos precipitado, tubos de ensayo, 08 Jeringas de 10 ml y envases para toma de muestras (l) (ver figura 12)

Figura 12

*Materiales equipos e instrumentos*

**Nota.** a=Limoneno, b=Hexanol, c=bomba de vacío, d=vacuómetro, e=termómetro digital, f=Balanza digital, g=Refractómetro, i=control de potencia Glas,

### 3.2. Enfoque de la investigación

La presente investigación es de enfoque cuantitativo, de diseño experimental, debido a que se desarrolló en el laboratorio de hidrocarburos, siguiendo el siguiente proceso

- Primero se realizó la adquisición de datos experimentales

- Enseguida se realizó el test de consistencia termodinámica de los datos experimentales
- Se validaron los datos experimentales y se procedió a calcular los coeficientes de interacción binaria
- Los datos experimentales se ajustaron a los modelos termodinámicos
- Se realizó el test de consistencia termodinámico de datos experimentales comparados con los datos calculados
- Elección de los modelos termodinámicos que predicen mejor el comportamiento del sistema en ELV.

### **3.2.1. Obtención y validación de datos del ELV del sistema binario hexanol – limoneno**

Para obtener los datos experimentales de ELV del sistema en estudio se prepararon soluciones de la mezcla hexanol – limoneno a diferentes proporciones molares y a diferentes presiones (puede ver en la 17 pág. 95), cumpliendo con el plan experimental de las tablas 18, 19 y 20 son de resultados, donde la segunda columna representa las cantidades iniciales de los componentes en la mezcla binaria, cada una de estas mezclas se introdujeron al ebullómetro y se llevaron al equilibrio.

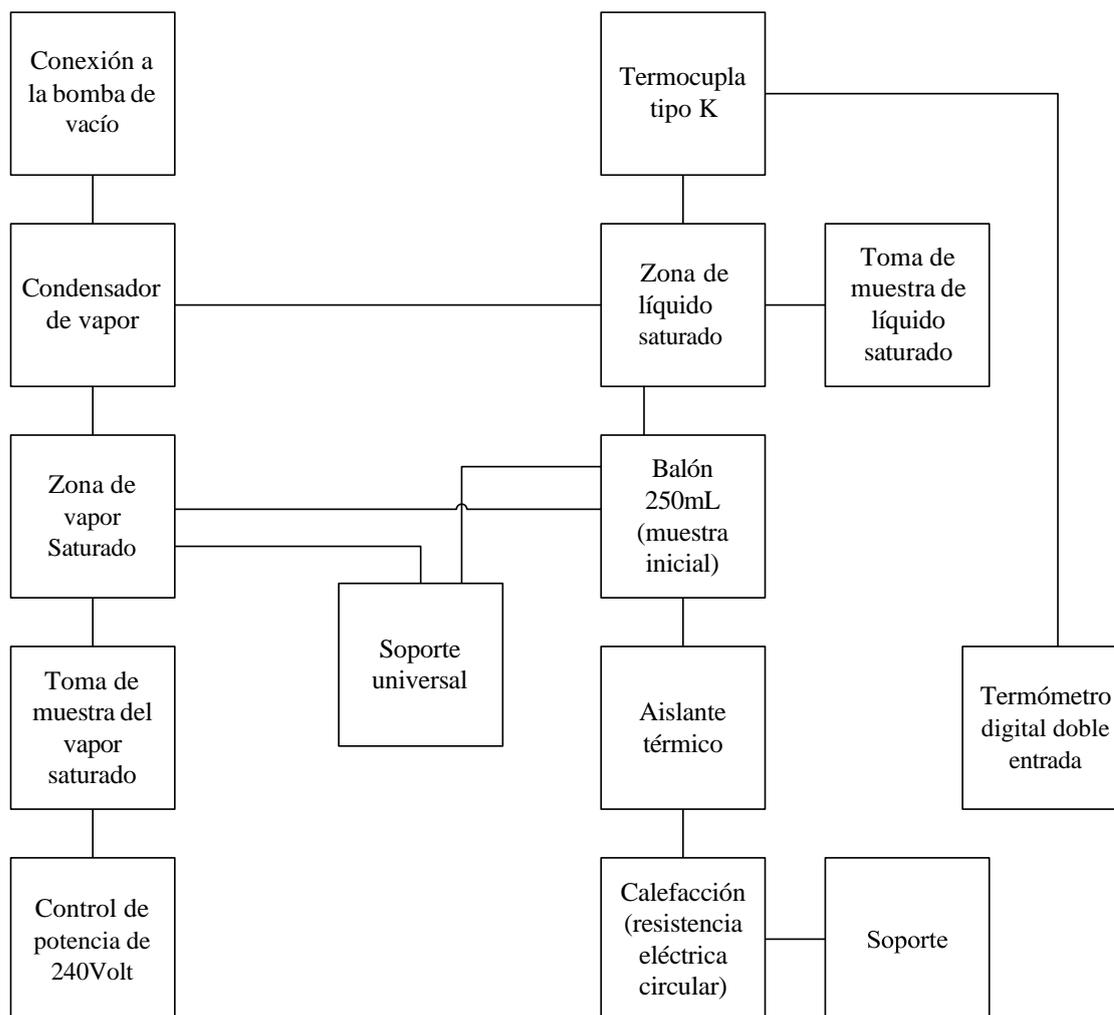
El ebullómetro de vidrio usado es una forma modificada del aparato de ELV de Gillespie utilizada ampliamente para este tipo de trabajos, este equipo usa como principio el método de recirculación de la fase líquida y vapor. El equipo usado consta de un ebullómetro de vidrio que a su vez tiene un balón (9) donde se deposita la muestra inicial, un condensador de vapor (1) saturado, la zona del vapor saturado (5), la zona del líquido saturado (6) donde a su vez se mide la temperatura, los puntos de toma de muestra de vapor (7) y líquido (8) saturado y la conexión a la bomba de vacío.

El equipo cuenta con un sistema de refrigeración a base de agua a temperatura ambiente, un sistema de calefacción que consta de una resistencia eléctrica que permite mantenerlo fuera del alcance de los rayos del sol (2) en forma circular, un control de la potencia (13) y un aislante térmico en forma circular (10). Para generar el vacío se cuenta con una bomba de vacío, para la medición de la presión y temperatura se cuenta con un termómetro digital de doble entrada (11) y una termocupla tipo K (14), para medir la presión se tiene un manómetro de mercurio en U y un vacuómetro analógico y finalmente un soporte universal (3) y un soporte plano (4). (Ver figura 13)

**Figura 13 Ebulómetro de vidrio imagen de laboratorio**



1. Condensador de vapor.
2. Calefacción (resistencia eléctrica circular).
3. Soporte universal.
4. Soporte.
5. Zona de vapor saturado.
6. Zona de líquido saturado.
7. Toma de muestra del vapor saturado.
8. Toma de muestra del líquido saturado.
9. Balón 250 mL (muestra inicial)
10. Aislante térmico.
11. Termómetro digital doble entrada
12. Conexión a la bomba de vacío.
13. Control de potencia 240Volt
14. Termocupla tipo K

**Figura 14****Diagrama - Ebulómetro**

El equilibrio se alcanzó cuando la temperatura medida en la zona de líquido saturado se hace constante por al menos 30 minutos, una vez esta etapa finalizada se procedió a la toma de muestras, las muestras fueron medidas por un refractómetro, previamente se realizó una curva de calibración que relaciona el índice de refracción con la concentración de hexanol en la mezcla, con la ayuda de esta curva se obtuvieron las concentraciones molares de hexanol y limoneno en las muestras de vapor y líquido saturado. El protocolo de operación del equipo y el funcionamiento del equipo se muestra en el apéndice B.

### Validación de datos experimentales.

La validación de los modelos termodinámicos sigue la metodología presentada en la fig. 10, Entonces para validar los datos experimentales de ELV obtenidos se usaron 04 métodos de consistencia termodinámica. Primero es el método de las pendientes donde se establece que, para que los datos sean consistentes termodinámicamente se debe de cumplir con la ec. (47), y debe de cumplirse con la condición  $\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0$ , Siguiendo con el método establecido.

Segundo es el método el test de consistencia termodinámica de Wisniak-Tamir, donde se establece que para que los datos sean termodinámicamente consistentes se tiene que cumplir con la condición  $D_{ab} < D_{max}$ . Es importante resaltar que  $D$ =desviación promedio, mientras que  $D_{ab}$ = desviación acumulada promedio y  $D_{max}$ = valor umbral o límite máximo aceptable de desviación.

El tercer y cuarto método es el método de Herington y Herington modificado por Wisniak, los cuales evalúan la consistencia termodinámica a nivel global de los datos experimentales.

Determinación de las constantes de interacción binaria del sistema binario hexanol – limoneno para los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.

Las constantes de interacción binaria propios a los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC se obtuvieron de dos maneras, la primera minimizando la función S de máxima probabilidad ver ec. (55), y la segunda minimizando la función FO ver ec. (60), que es la suma del cuadrado de la diferencia entre el coeficiente de fugacidad experimental y el calculado, ambos métodos siguen el procedimiento descrito a continuación.

Procedimiento:

- Con los valores experimentales de ELV, T,  $x_i$ ,  $y_i$ .
- Asumir los valores de  $A_{12}/B_{12}$  y  $A_{21}/B_{21}$
- Calcular los coeficientes de actividad y las respectivas presiones de saturación para cada modelo. Considerando el coeficiente de fugacidad igual a la unidad. ( $\phi_i = 1$ )
- Calcular los valores de  $K_i$
- Calcular los valores de  $y_i$
- Calcular los valores de  $x_i$ ,  $T_i$  y P. En seguida minimizar la función S ec. (55) utilizando Solver o minimizar la función FO ec. (60)

Para realizar la operación de iteración de manera rápida se usó la herramienta Solver que a su vez utiliza el método GRG Non linear.

### **3.2.2. Determinación de los modelos termodinámicos que representan mejor al sistema binario hexanol – limoneno**

Realizando un análisis estadístico de los residuales de las variables  $y_i$ ,  $T_i$  y el análisis de las pruebas de consistencia termodinámica se seleccionó el modelo termodinámico que predice mejor el comportamiento en equilibrio líquido vapor del sistema.

El mejor modelo termodinámico de coeficiente de actividad resulta del análisis estadístico de la desviación cuadrada promedio (RMSD) y la desviación promedio absoluta (AMD) de las variables dependientes.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos a través de los modelos de Van Laar, Margules y Wilson indican que el sistema hexanol - limoneno presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult, lo que sugiere interacciones débiles entre las moléculas de los componentes. Aunque no se pudieron calcular los parámetros de interacción binaria para algunas presiones debido a la falta de datos. Los test de consistencia, aplicados respaldan la validez de los resultados obtenidos, lo que proporciona una base sólida para entender el comportamiento del sistema.

Las mezclas de tipo II (alcoholes) y V (hidrocarburos) son altamente no ideales, entonces existe una gran probabilidad que el modelo termodinámico de Wilson ajuste a este sistema porque este modelo es ideal para sistemas fuertemente no ideales pero miscibles. Está claro que este sistema tiene un azeótropo de temperatura de ebullición mínima que ocurre debido a la proximidad de las temperaturas de ebullición del hexanol y limoneno. Renon y Prausnitz (1968) comparan el desempeño de la ecuación NRTL con los de las ecuaciones de Wilson, Heil y Van Laar, este análisis permitió concluir que la ecuación de Wilson es especialmente precisa para sistemas alcohol – hidrocarburo (Herrera-Calderón, M., & Beltrán-Herrera, J. C. 2012).

#### **4.1. Curva de Calibración**

La obtención de datos experimentales se realizó en el ebulómetro de vidrio (ver figura 13), este equipo trabaja con el principio de circulación de la fase vapor y líquida. Chasoy, (2012) indica que este método es el más utilizado cuando se trabaja en la adquisición de datos a presión constante y a bajas presiones.

De acuerdo con el método de trabajo se realiza un control de la presión y la temperatura por intervalos de tiempos de 15 min, y para alcanzar el ELV fue necesario que la temperatura de equilibrio se mantenga constante por al menos 30 min, una vez alcanzado este punto se

procede a tomar las muestras de líquido y vapor saturado y pasar a ser medidas por índice de refracción.

Los datos de ELV del sistema hexanol – limoneno se midieron por índice de refracción. La curva de calibración utilizada que relaciona el índice de refracción y las concentraciones molares se creó a partir de los datos de la tabla 13. La curva de calibración se ajustó perfectamente a una recta ec. (64), ecuación a partir de la cual fueron obtenidas las fracciones molares de líquido y vapor saturado en el componente más volátil hexanol.

$$IR_f = -0.0543x_i + 1.4741 \quad (64)$$

**Tabla 13 Datos de curva de calibración de IR\_f concentración de hexanol**

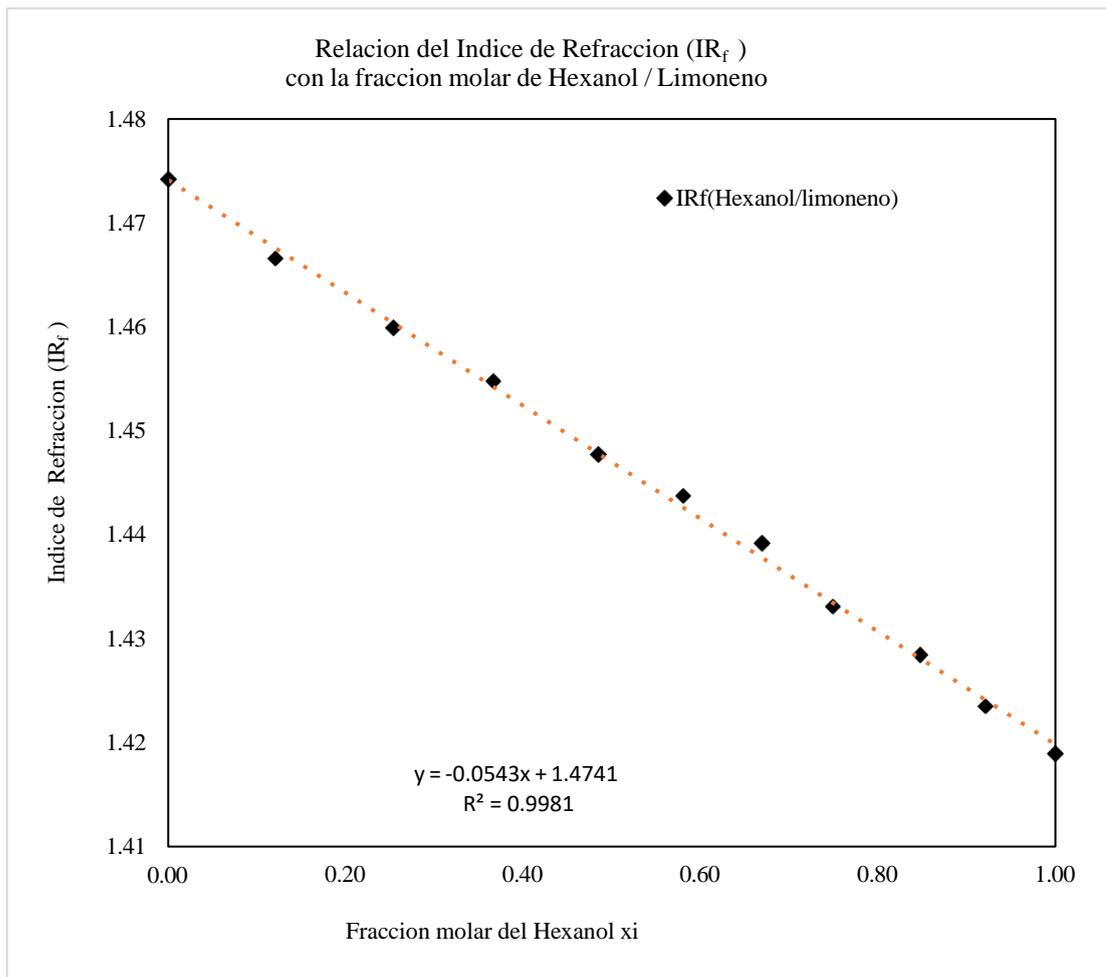
**Datos de curva de calibración de IR\_f concentración de hexanol**

N°	g-Limoneno	g-Hexanol	Limoneno	Hexanol	Índice de refracción
	g.	g.	x <sub>j</sub> -molar	x <sub>i</sub> -molar	
1			0.0	1.0	1.4189
2	22.2	194.8	0.079	0.921	1.4235
3	41.4	172.6	0.152	0.848	1.4284
4	69	154.4	0.251	0.749	1.4331
5	93.6	142	0.331	0.669	1.4392
6	106.8	110.8	0.420	0.580	1.4437
7	119.9	84.6	0.515	0.485	1.4477
8	142.1	61.7	0.633	0.367	1.4548
9	160.2	40.9	0.746	0.254	1.4599
10	189.9	19.5	0.880	0.120	1.4666
11			1.000	0.000	1.4742

**Nota:** La tabla muestra los datos de índice de refracción a 20°C en función de las fracciones molares de hexanol y limoneno.

**Figura 15 Curva de calibración de la mezcla hexanol (1) – limoneno (2)**

**Curva de calibración de la mezcla hexanol (1) – limoneno (2)**



#### 4.2 Datos experimentales de ELV

Los resultados de las pruebas experimentales de ELV obtenidas a diferentes presiones, como a 17.07 kPa, 8.40 kPa y 28.40kPa, se muestran en las tablas 14, 15 y 16, estas tablas muestran el resumen de los datos experimentales.

**Tabla 14 Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 17.07 kPa**

**Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 17.07 kPa**

N° de prueba	$T_{\text{exp}}$	$IR_{f_{LS}}$	$IR_{f_{VS}}$	$x_{\text{exp}}$	$y_{\text{exp}}$
1	104.9	1.4229	1.425	0.9429	0.9043
2	107.2	1.4237	1.4254	0.9282	0.8970
3	105.7	1.4257	1.4297	0.8915	0.8180
4	105.2	1.4295	1.4317	0.8216	0.7812
5	104.5	1.4304	1.4328	0.8051	0.7610
6	102.1	1.4384	1.4402	0.6581	0.6250
7	99.2	1.445	1.4448	0.5368	0.5405
8	99.1	1.4494	1.4471	0.4559	0.4982
9	99.6	1.457	1.4511	0.3163	0.4247
10	100.1	1.4603	1.4545	0.2556	0.3622
11	103.2	1.4655	1.4576	0.1600	0.3052
12	104.8	1.4692	1.4629	0.0920	0.2078

**Nota.** Las temperaturas se encuentran en °C

En la tabla 14 se muestran los datos isobáricos experimentales de ELV a la presión de 17.07 kPa. De las 12 pruebas realizadas experimentales realizadas las que se encuentran en rojo son pruebas que han sido descartadas usando los métodos consistencia termodinámica y por errores evidentes observados en los diferentes gráficos de ELV. En el caso de los puntos 1 y 8 las temperaturas no están acorde a las concentraciones molares del LS y VS.

**Tabla 15 Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 8.40 kPa**

**Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 8.40 kPa**

N°	$T_{\text{exp}}$	$IR_{f_{LS}}$	$IR_{f_{VS}}$	$x_{\text{exp}}$	$y_{\text{exp}}$
1	62	1.4505	1.4372	0.4357	0.6801
2	87	1.4387	1.4428	0.6526	0.5772

**Nota.** Las temperaturas se encuentran en °C

**Tabla 16 Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 28.40 kPa**

**Datos de ELV del sistema hexanol (1) –limoneno (2) a presión constante de 28.40 kPa**

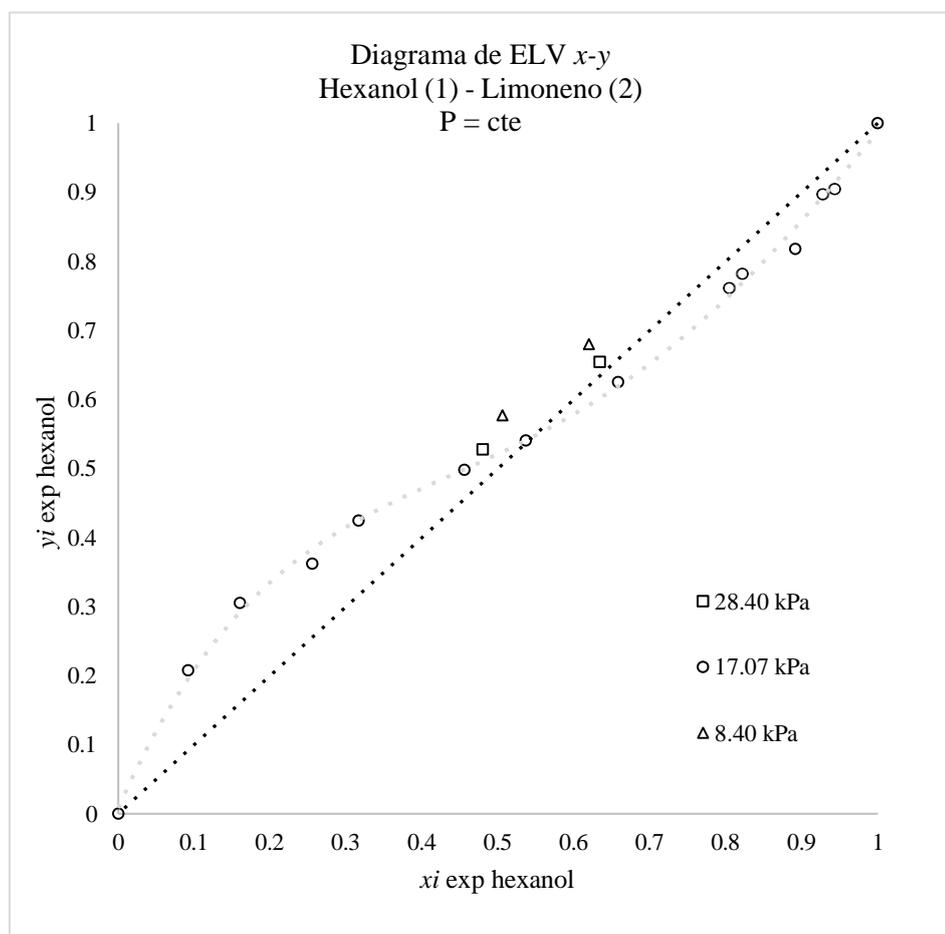
N°	$T_{\text{exp}}$	$IR_{f_{LS}}$	$IR_{f_{VS}}$	$x_{\text{exp}}$	$y_{\text{exp}}$
1	115.2	1.4397	1.4386	0.6342	0.6544
2	117.1	1.4481	1.4455	0.4798	0.5276

**Nota.** Las temperaturas se encuentran en °C

Los diagramas de equilibrio liquido vapor  $T$ - $x$ - $y$  /  $x$ - $y$  experimentales realizados a partir del componente más volátil que en esta mezcla es el hexanol cuya temperatura de ebullición es inferior a la del limoneno. A continuación, se muestra las gráficas  $x$ - $y$  /  $T$ - $x$ - $y$  de ELV en las figuras 15 y 16 respectivamente diseñadas con información de las tablas 14, 15, 16.

**Figura 16 Diagrama de ELV X-Y experimental del sistema hexanol (1) – limoneno (2)**

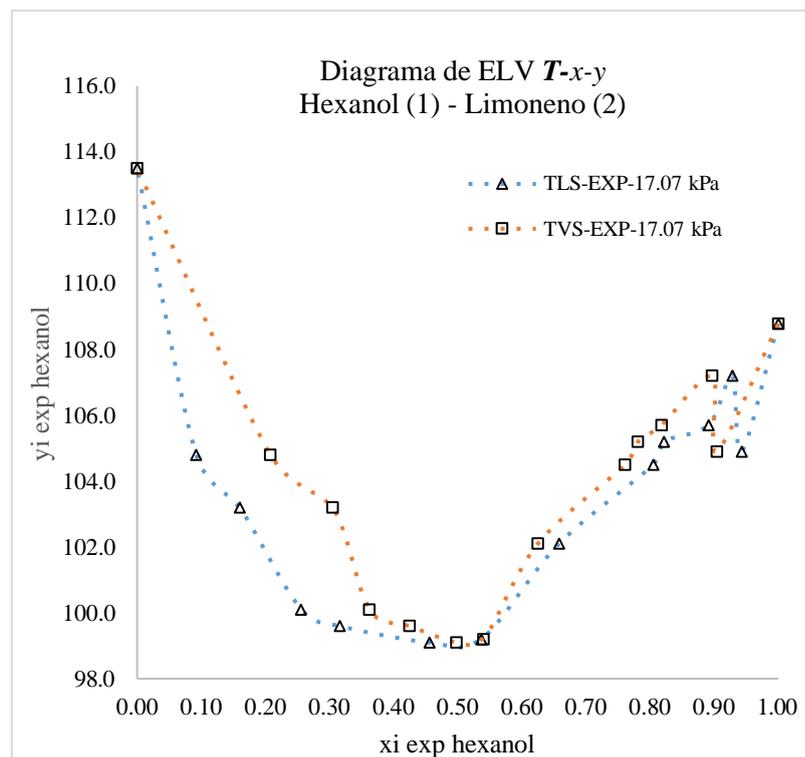
**Diagrama de ELV X-Y experimental del sistema hexanol (1) – limoneno (2).**



Al observar la gráfica  $x$ - $y$  de equilibrio del sistema a 17.07 kPa se observa claramente la presencia de un azeótropo entre las concentraciones molares de 0.5 a 0.6.

**Figura 17 Diagrama de ELV  $T$ - $x$ - $y$  experimental del sistema hexanol (1) – limoneno (2) a diferentes presiones**

**Diagrama de ELV  $T$ - $x$ - $y$  experimental del sistema hexanol (1) – limoneno (2) a diferentes presiones**



Henley & Seader, (2000). Los azeótropos causados por una mezcla que presenta desviación positiva de la ley de Raoult tienen un mínimo de temperatura de ebullición

En el gráfico  $T$ - $x$ - $y$  se observa que existe un azeótropo de temperatura mínima, de acuerdo con Henley & Seader, (2000). Los azeótropos causados por una mezcla que presenta desviación positiva de la ley de Raoult tienen un mínimo de temperatura de ebullición, es el caso de la mezcla hexanol (1) – limoneno (2). Por otro lado, es necesario precisar que el cálculo de las temperaturas del hexanol y limoneno, puros se realizaron usando la ecuación de Antoine con sus respectivas constantes. Ver tabla 17

**Tabla 17 Temperaturas de ebullición de hexanol y limoneno, puros****Temperaturas de ebullición de hexanol y limoneno, puros**

Presión (kPa)	T <sub>ebu</sub> (°C)	
	Hexanol	Limoneno
8.40	121.2	129.4
17.07	108.8	113.5
28.40	93	93.6

**Nota.** T<sub>ebu</sub>: Temperatura de ebullición en °C

#### 4.1.2 Validación de datos experimentales

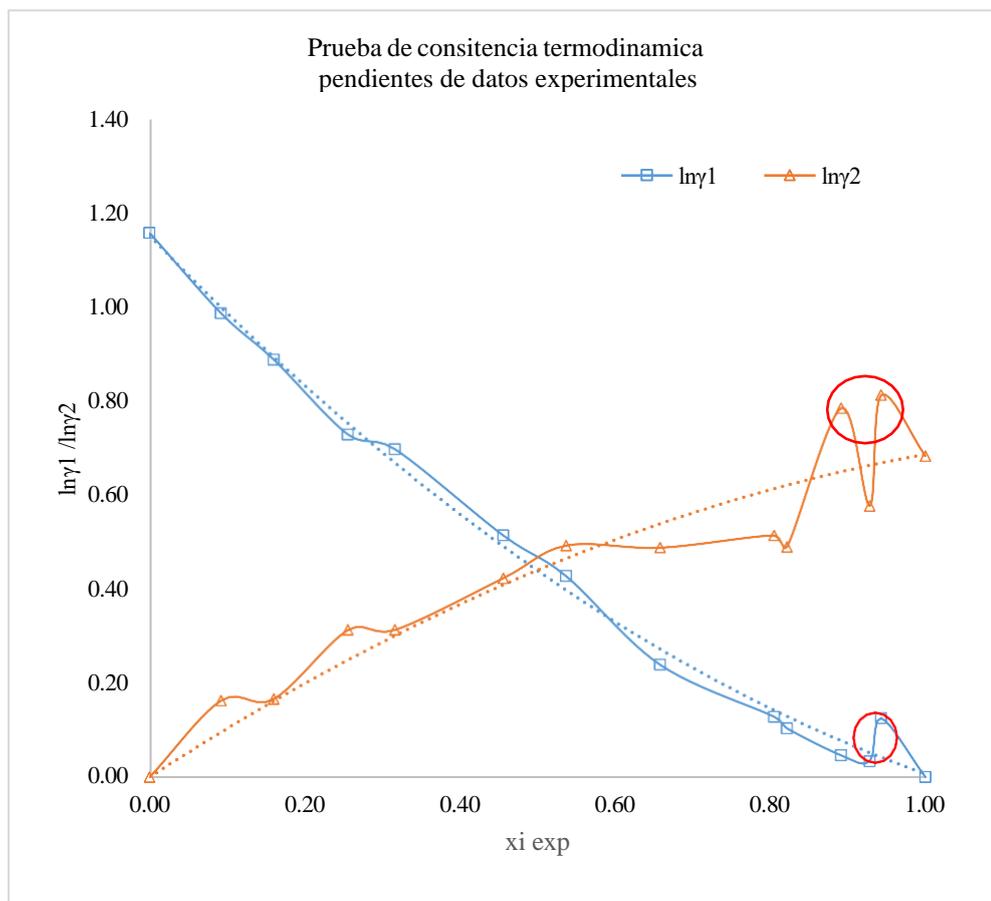
Al momento de verificar la calidad de los datos experimentales existen muchos test de consistencia termodinámica, gran cantidad de ellos requieren de conocimientos de propiedades termodinámicas propios del sistema, estos son muy difíciles de conseguir cuando se trata de nuevos sistemas, sin embargo, existen test que no requieren gran cantidad de datos para su uso, estos son: El método de las pendientes, Herington y Herington modificado por Wisnial y Wisniak-Tamir.

##### Consistencia termodinámica de las Pendientes

Para validar los datos experimentales termodinámicamente primero se realiza el test de consistencia termodinámica de las pendientes, este método no es muy exacto, pero permite detectar los datos que tienen grandes errores, este método es apoyado de un análisis del gráfico sobre el cual se calcularon las pendientes (ver fig. 17).

**Figura 18 Grafica de ELV consistencia termodinámica de las pendientes**

**Grafica de ELV consistencia termodinámica de las pendientes**



A partir de este grafico se calculan las pendientes para ambas curvas y con estas pendientes se pueden calcular los datos correspondientes a la tabla 18 donde se muestran los resultados para esta prueba, sin embargo, los punto 2 y 4 (en círculo rojo) se considera como erróneos por la forma en cómo se presentan en el gráfico.

**Tabla 18 Resultados de la prueba de consistencia termodinámica de Pendientes****Resultados de la prueba de consistencia termodinámica de Pendientes**

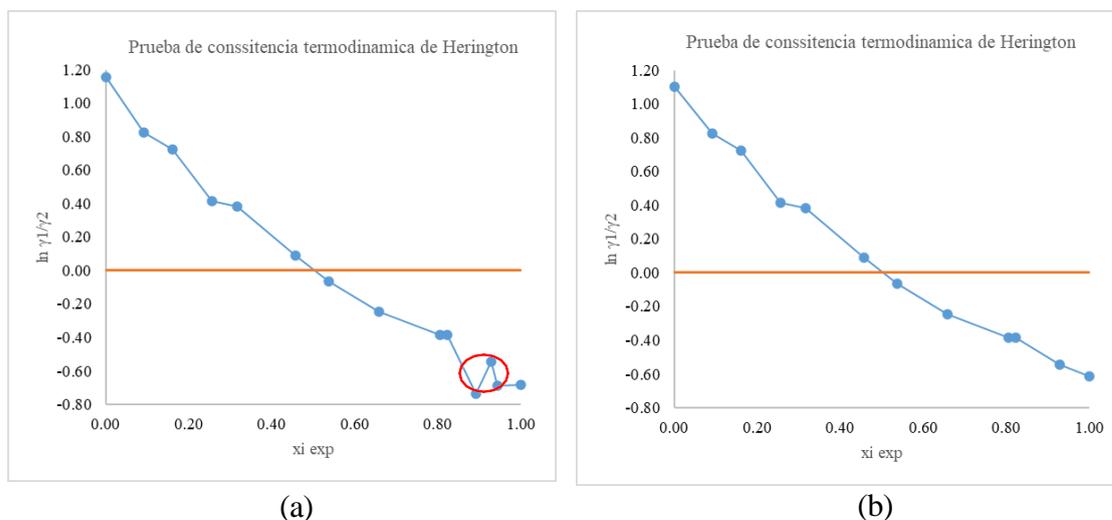
Nro	$T^{\text{exp}}$	$x_i$	$y_i$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	$\frac{d \ln\gamma_1}{dx_1}$	$\frac{d \ln\gamma_2}{dx_1}$	$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 0$
1	108.8	1.0000	1.0000	1.0000	1.9792	0.0000	0.6827	-2.1958	-2.2702	-1.1215
2	104.9	0.9429	0.9043	1.1335	2.2529	0.1253	0.8122	6.2569	16.0353	-1.0212
3	107.2	0.9282	0.8970	1.0339	1.7797	0.0333	0.5765	-0.3518	-5.6652	-0.9954
4	105.7	0.8915	0.8180	1.0473	2.1918	0.0462	0.7847	-0.8208	4.2295	-0.9308
5	105.2	0.8216	0.7812	1.1091	1.6312	0.1035	0.4893	-1.4902	-1.4738	-0.8080
6	104.5	0.8051	0.7610	1.1368	1.6715	0.1282	0.5137	-0.7516	0.1784	-0.7789
7	102.1	0.6581	0.6250	1.2696	1.6282	0.2387	0.4875	-1.5531	-0.0379	-0.5205
8	99.2	0.5368	0.5405	1.5328	1.6357	0.4271	0.4921	-1.0680	0.8565	-0.3072
9	99.1	0.4559	0.4982	1.6710	1.5262	0.5134	0.4228	-1.3140	0.7877	-0.1651
10	99.6	0.3163	0.4247	2.0077	1.3672	0.6970	0.3128	-0.5149	0.0009	0.0805
11	100.1	0.2556	0.3622	2.0714	1.3672	0.7282	0.3127	-1.6640	1.5350	0.1871
12	103.2	0.1600	0.3052	2.4284	1.1806	0.8872	0.1660	-1.4507	0.0494	0.3551
13	104.8	0.0920	0.2078	2.6802	1.1767	0.9859	0.1627	-1.8559	1.7675	0.4746
14	113.5	0.0000	0.0000	3.1794	1.0000	1.1567	0.0000			0.6364

**Nota.** Los puntos 1 y 14 son datos de los componentes puros y en caso de los coeficientes de actividad son de dilución infinita

La pendiente correspondiente a la curva  $\ln\gamma_1$  tienen una pendiente de -1.1215 y la pendiente correspondiente a la curva  $\ln\gamma_2$  tiene una pendiente de 0.6364, las columnas 9 y 10 son pendientes locales realizadas a partir de dos puntos consecutivos. Para que los datos sean consistentes termodinámicamente los resultados de la última columna deben de ser 0 cumpliendo con la ec. (47) sin embargo se observa que no es el caso, pues este método no tiene la sensibilidad que se necesita, pero ayuda a detectar los grandes errores.

### Consistencia termodinámica de Herington y Herington modificado por Wisniak

Esta prueba realiza el análisis global de los datos experimentales para ello se grafica la ec. (48) con los datos experimentales con el objetivo de calcular el área por A y B de la gráfica en la fig. 18,

**Figura 19****Graficas para determinar el método**

El grafico (a) se realizó a partir de los 12 datos experimentales y el grafico (b) a partir de los datos experimentales sin contar con los puntos erróneos que en este caso son 2, los puntos 2 y 4, como se observa en el grafico (a) en círculo rojo; entonces los nuevos coeficientes de actividad a dilución infinita para  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son 2.9871 y 1.8298 respectivamente. Las áreas se han calculado con el método de integración numérica para el cálculo de las áreas de Simpson. Los resultados del test de consistencia de Herington se muestran en la tabla 19.

**Tabla 19 Prueba de consistencia termodinámica de Herington****Prueba de consistencia termodinámica de Herington**

$T_{\max}$	$T_{\min}$	<b>A</b>	<b>B</b>	$D_{RK}$	<b>J</b>	$D_{RK} - J$
113.5	99.1	8.8608	6.2155	17.5	21.8	4.3

**Nota.** A es el área positiva de la curva y B el área negativa de la curva.

De acuerdo al método de Herington los datos son considerados consistentes termodinámicamente cuando se cumple que  $D_{RK} < J$  condición que si cumplen los datos experimentales en el presente trabajo. Del mismo modo en la tabla 20 se muestran los resultados del método de Herington modificado por Wisniak

Tabla 20

**Prueba de consistencia termodinámica de Herington modificado por Wisniak**

$T_1$	$T_2$	$T_{\min}$	$\Delta H_a$	$\Delta G_m^E$	$D_{RK}$	$J_W$	$D_{RK} - J_W$
381.9	386.7	381.9	42000.0	1436.4	17.5	12.3	5.3

**Nota.**  $\Delta H_a$  es en promedio de los valores para los componentes puros en J/mol y  $\Delta G_m^E$  en J/mol es el valor máximo de las mezclas calculadas a partir de  $\Delta G_m^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$ .

En este caso los valores son consistentes termodinámicamente cuando  $D_{RK} - J_W$  es inferior a 10, ese es el caso para los datos experimentales de la mezcla hexanol (1) – limoneno (2).

**Consistencia termodinámica de Wisniak-Tamir**

Para validar los datos termodinámicos también se realizó el método de consistencia termodinámica de Wisniak-tamir, los resultados se muestran en la tabla 21

**Tabla 21 Resultados de la prueba de consistencia termodinámica Wisniak-Tamir 17.07 kPa****Resultados de la prueba de consistencia termodinámica Wisniak-Tamir 17.07 kPa**

Punto a – Punto b	$D_{ab}$	$D_{\max}$
1 -2	0.038	0.085
2-3	-0.075	0.082
3-4	0.010	0.081
4-5	0.043	0.077
5-6	0.021	0.074
6-7	0.067	0.069
7-8	0.098	0.061
8-9	0.037	0.052
9-10	0.062	0.044
10-11	0.008	0.035
11-12	0.029	0.029
12-13	0.011	0.022
13-14	-	-

**Nota.** De la tabla el valor en rojo no es consistente termodinámicamente de acuerdo al

test.

Los resultados del test de Wisniak-Tamir incluyen el error en la medición de concentraciones en cada dato y muestran que todos los datos son consistentes a la excepción del par 7-8 y 9-10 que no cumplen con la condición  $D_{ab} < D_{max}$ ; Sin embargo el análisis de los pares 6-7; 8-9 y 10-11 son consistentes por tal razón se va despreciar esta inconsistencia. Es necesario precisar que el punto 1 y 14 corresponden a los valores puros de los componentes. No se pudo analizar el par 13-14 porque en el punto 14 el valor de la concentración de hexanol es 0. El test de Wisniak-Tamir también no se aplica a los datos experimentales para las otras dos presiones porque no se cuenta con datos suficientes para tener una buena interpretación de los resultados.

#### **4.2. Determinación de las constantes de interacción binaria del sistema binario hexanol (1) – limoneno (2) para los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC**

Los parámetros de interacción binaria  $A_{12}$  y  $A_{21}$  para los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules y  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  mediante  $[(\lambda_{12} - \lambda_{11}), (\lambda_{21} - \lambda_{22})]$  para WILSON,  $[(g_{12} - g_{22}), (g_{21} - g_{11})]$  para NRTL y  $[(u_{12} - u_{22}), (u_{21} - u_{11})]$  para UNIQUAC, se calcularon a partir de los datos experimentales a 17.07 kPa,

Para ello se minimiza la función S (ver ec. 55) y la función FO (ver ecuación 60), siguiendo el procedimiento respectivo. Al realizar el cálculo mediante los dos métodos se obtienen constantes de interacción binaria diferentes en función al método utilizado.

Para lograr minimizar la función S se tomaron en cuenta los valores de desviación estándar de  $x_i$  (+/- 0.002 fracción molar),  $y_i$  (+/- 0.002 fracción molar),  $T_i$  (+/- 1.4°C) y por último, P (+/- 0.133 KPa).

Sin embargo, al minimizar las dos funciones no se lograron obtener las constantes de interacción adecuadas para el sistema, es por ello que se procedió a ajustar las temperaturas y a

eliminar el punto 8 de los datos experimentales porque la temperatura no guardaba relación con las concentraciones molares en equilibrio, todo ello con el objetivo de mejorar los resultados. En la tabla 22 se muestran las temperaturas corregidas, con las cuales se calcularon las constantes de interacción binaria y se realizaron los ajustes a los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC. La fig, 19 muestra las curvas  $T$ - $x$ - $y$  con las temperaturas corregidas.

**Tabla 22 Ajuste de las curvas  $T$ - $x$ - $y$  de ELV a una presión constante de 17.07 kPa**

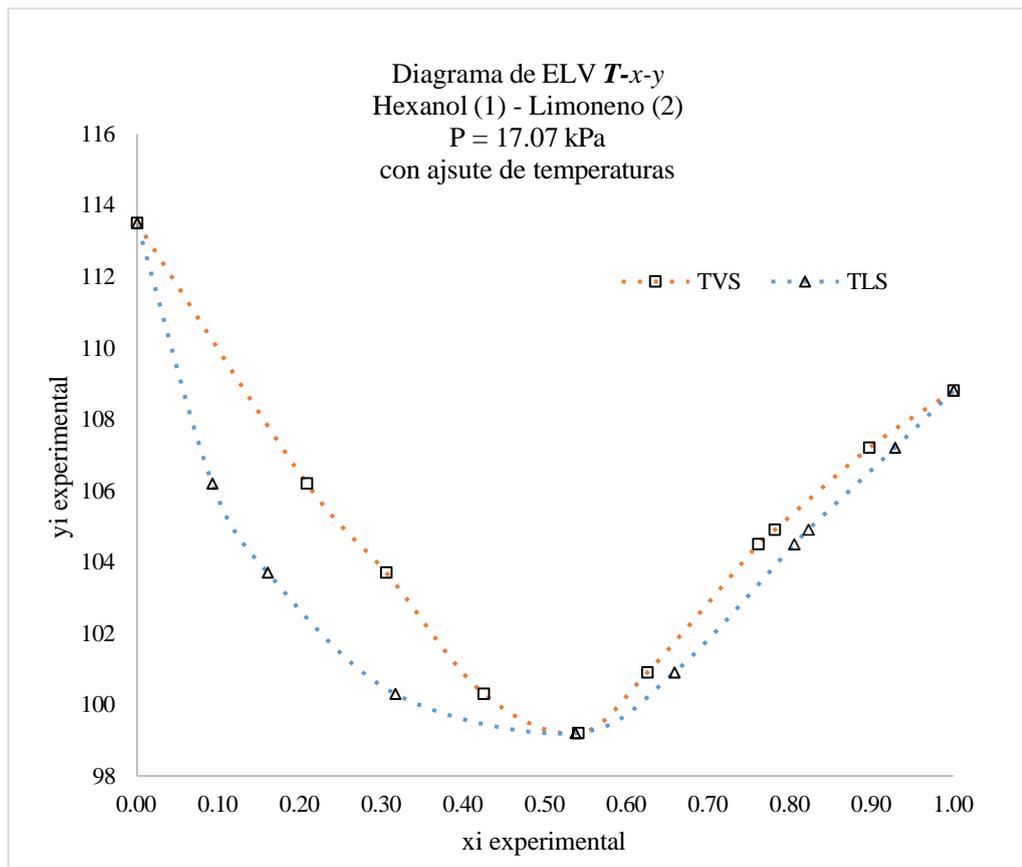
**Ajuste de las curvas  $T$ - $x$ - $y$  de ELV a una presión constante de 17.07 kPa**

$T_{\text{exp}}$	$x_{\text{exp}}$	$y_{\text{exp}}$	$T_{\text{exp}}^*$
108.8	1.0000	1.0000	108.8
107.2	0.9282	0.8970	107.2
105.2	0.8216	0.7812	104.9
104.5	0.8051	0.7610	104.5
102.1	0.6581	0.6250	100.9
99.2	0.5368	0.5405	99.2
99.6	0.3163	0.4247	100.3
103.2	0.1600	0.3052	103.7
104.8	0.0920	0.2078	106.2
113.5	0.0000	0.0000	113.5

**Nota.**  $T_{\text{exp}}^*$  es la temperatura corregida para mejorar el ajuste de datos Exp; Las temperaturas están en °C.

**Figura 20 Diagrama de experimental  $T-x-y$  a 17.07 kPa con ajuste sobre la temperatura de equilibrio del sistema binario hexanol (1) – limoneno (2).**

**Diagrama de experimental  $T-x-y$  a 17.07 kPa con ajuste sobre la temperatura de equilibrio del sistema binario hexanol (1) – limoneno (2).**



Entonces las constantes de interacción binaria de los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC fueron calculadas haciendo uso de la herramienta Solver, los resultados de minimizar la función  $S$  se encuentran en la tabla 23 y los resultados obtenidos al minimizar la función  $FO$  se presentan en la tabla 24.

**Tabla 23** Constantes de interacción binaria a la presión de 17.07 kPa minimizando la función *S*

Constantes de interacción binaria a la presión de 17.07 kPa minimizando la función *S*

Modelos	A <sub>12</sub> /B <sub>12</sub>	A <sub>21</sub> /B <sub>21</sub>	$\alpha_{12}$	S	AMD-y <sub>i</sub>
Van Laar	0.9984	2.1883		1811.7	0.0049
Margules	0.7708	1.8955		3394.1	0.0140
Wilson	1405.7914	6374.1742		1589.3	0.0034
NRTL	6286.4356	824.3701	0.47	1678.5	0.0040
UNIQUAC	2502.0426	-990.4053		1647.9	0.0051

**Nota.** Las constantes termodinámicas de los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC

tienen unidades de Jmol<sup>-1</sup>

**Tabla 24** Constantes de interacción binaria a la presión de 17.07 kPa minimizando la función *FO*

Constantes de interacción binaria a la presión de 17.07 kPa minimizando la función *FO*

Modelos	A <sub>12</sub> /B <sub>12</sub>	A <sub>21</sub> /B <sub>21</sub>	$\alpha_{12}$	FO	AMD-y <sub>i</sub>
Van Laar	1.0159	2.1610		0.0029	0.0052
Margules	0.9572	1.8038		0.0149	0.0141
Wilson	1235.9557	7188.4793		0.0017	0.0029
NRTL	6415.3030	804.1675	0.47	0.0018	0.0032
UNIQUAC	2265.4458	-856.6019		0.0206	0.0075

**Nota.** Las constantes termodinámicas de los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC

tienen unidades de Jmol<sup>-1</sup>

Finalmente, de ambas tablas se consideran los parámetros de interacción binaria calculados que tengan la menor AMD-y<sub>i</sub>, este resumen se muestra en la tabla 25

**Tabla 25 Parámetros de interacción binaria a 17.07 kPa****Parámetros de interacción binaria a 17.07 kPa**

Modelos	$A_{12}/B_{12}$	$A_{21}/B_{21}$	$\alpha_{12}$	Función	AMD- $y_i$
Margules	0.9572	1.8038		FO	0.0141
Wilson	1235.9557	7188.4793		FO	0.0029
NRTL	6415.3030	804.1675	0.47	FO	0.0032
UNIQUAC	2502.0426	-990.4053		S	0.0051

**Nota.** Las constantes termodinámicas de los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC tienen unidades de  $Jmol^{-1}$

Entonces los parámetros de interacción binario que se muestran en la tabla 25 para los modelos de Van Laar y Margules son adimensionales, mientras que, para los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC tienen unidades de  $J.mol^{-1}$  porque se usó un  $R = 8.314 J.mol^{-1}K^{-1}$ . Para el modelo NRTL, Henley & Seader, (2000) propone el valor de  $\alpha_{1,2} = 0.47$  cuando se trata de mezclas de alcohol con un hidrocarburo.

Para el modelo de Van Laar y Margules los coeficientes  $A_{12}$  y  $A_{21}$  son positivos, lo que indica que el sistema hexanol – limoneno presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult, efectivamente el sistema presenta un azeótropo de temperatura mínima lo que indica que el sistema presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult que coincide con los valores obtenidos.

Para el modelo de Wilson los parámetros de interacción binaria  $B_{12}$  y  $B_{21}$  y los coeficientes de fugacidad son positivos, entonces una vez más se concluye que este sistema presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult, analizando estos dos parámetros también se concluye que hay mayor interacción energética entre moléculas distintas que entre moléculas del mismo tipo. Condición que coincide para un sistema que presenta desviación positiva de la ley de Raoult, lo mismo sucede con los parámetros de interacción binaria para el modelo NRTL.

En caso de UNIQUAC los parámetros de interacción binaria indican que la energía de interacción entre moléculas de hexanol es más fuerte que la energía de interacción entre las moléculas de limoneno y hexanol-limoneno, sin embargo, la energía de interacción entre moléculas hexanol-limoneno es más fuerte que entre moléculas de limoneno.

En el caso de los datos experimentales a las presiones de 8.40 kPa y 28.40 kPa no se lograron calcular los parámetros de interacción binaria por falta de datos, porque dos puntos no son suficientes para calcular con exactitud los parámetros, sin embargo, estos datos se usan para validar el correcto funcionamiento de los parámetros de interacción binaria y los modelos termodinámicos a presiones distintas.

#### **4.3. Ajuste de datos experimentales usando diversos test de consistencia termodinámica**

El ajuste a estos modelos termodinámicos se realizó simultáneamente cuando se calcularon los parámetros de interacción binaria.

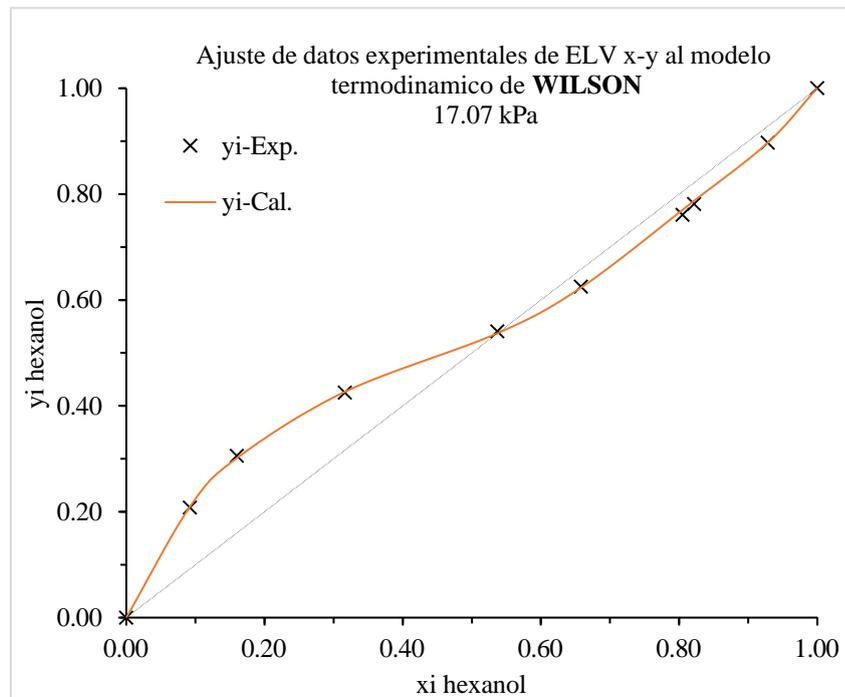
Los resultados finales fueron analizados usando los test de consistencia Punto a Punto de Van Ness modificado por Freneslund y Directo de Van Ness. Estos test analizan la variación entre el valor experimental y el valor calculado de  $y_i$ . Lo que quiere decir que analizan los residuales o errores, es por esta razón que se usan después de calcular las constantes de interacción binaria. Los resultados de las pruebas de consistencia termodinámica de tipo residual desarrolladas, se presentan en la tabla 26 y los cálculos realizados para desarrollar los ajustes a los modelos termodinámicos se muestran en el apéndice A.

El resultado de los ajustes a las curvas de ELV x-y se muestran en las figuras 20 a 25. El análisis de las variaciones entre las variables experimentales y calculadas se muestra en la fig. 26 y 27. Los resultados del ajuste se resumen en la tabla 28.

### 4.3.1. Modelo termodinámico de Wilson

*Figura 21 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad Wilson.*

*Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad Wilson.*



La curva roja en la fig. 21 diseñada a partir de los parámetros de interacción binaria antes calculados para el modelo termodinámico de Wilson, predice satisfactoriamente los datos experimentales representados por los puntos (x). Del mismo modo los resultados de las pruebas de consistencia termodinámica de la tabla 26 para el modelo de Wilson cumplen con la condición  $AMD-y_i < 0.01$  de los test de consistencia de Punto a Punto de Van Ness Modificado por Fredenslund. En cuanto al test Directo de Van Ness tiene un índice de consistencia de 4 que es un buen índice siendo 1 el mejor.

En cuanto al ajuste de los modelos de Van Laar, NRTL y UNIQUAC se llegan a las mismas conclusiones y las curvas se muestran en las figuras 22, 23 y 24.

En cuanto al ajuste al modelo termodinámico de Margules el valor de  $AMD-y_i$  es superior a 0.10, lo que indica que este modelo termodinámico predice correctamente el comportamiento del sistema en ELV. Ver fig 21

El ajuste de los modelos termodinámicos a los datos experimentales de 28.40 kPa y 8.40 kPa no se pudieron realizar con éxito porque los datos no son suficientes para desarrollar estos análisis, ya que solo se cuenta con dos puntos para cada presión.

#### 4.3.2. Modelos de Van Ness y Modificado por Fredenslund

**Tabla 26 Prueba de Directo de Van Ness y Modificado por Fredenslund 17.07 kPa**  
**Prueba de Directo de Van Ness y Modificado por Fredenslund 17.07 kPa**

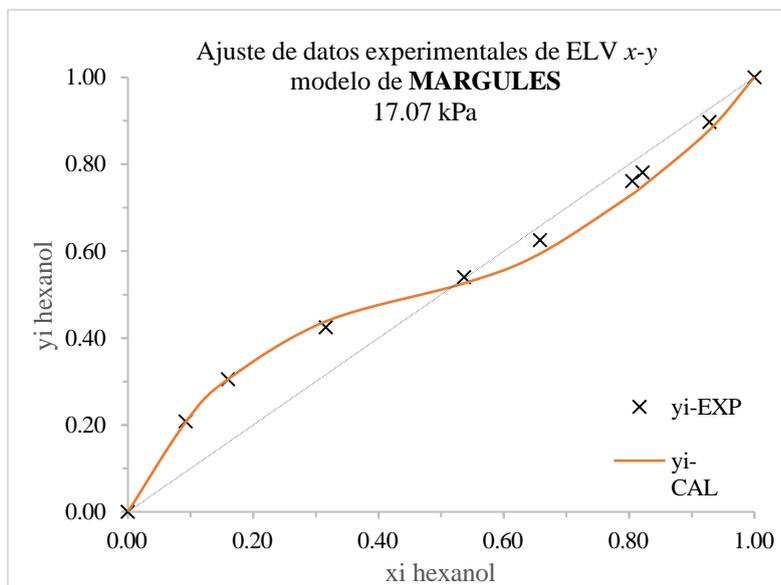
Prueba de Consistencia	Directo de Van Ness		Punto a Punto de Van Ness modificado por Fredenslund		
	RMSD $\delta \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)$	Índice de consistencia	$AMD-T_i$ (°C)	$AMD-y_i$	Obs.
Van Laar	0.1182	5	0.21	0.0049	<0.010
Margules	0.1435	6	0.50	0.0141	<0.010
Wilson	0.0826	4	0.24	0.0029	<0.010
NRTL	0.0861	4	0.19	0.0032	<0.010
UNIQUAC	0.1617	5	0.35	0.0051	<0.010

**Nota.** Resultados finales de los test de consistencia termodinámica.

### 4.3.3. Modelo termodinámico de Margules

*Figura 22 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad MARGULES.*

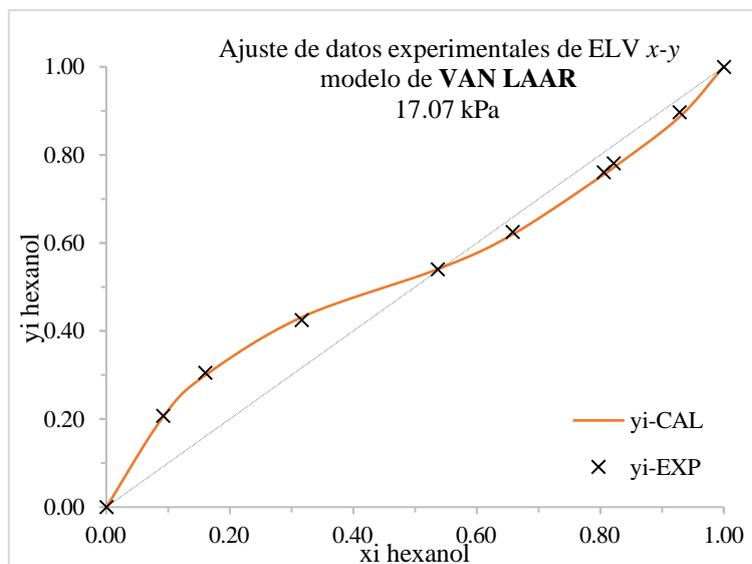
*Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad MARGULES.*



### 4.3.4. Modelo termodinámico de Van Laar

*Figura 23 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad VAN LAAR.*

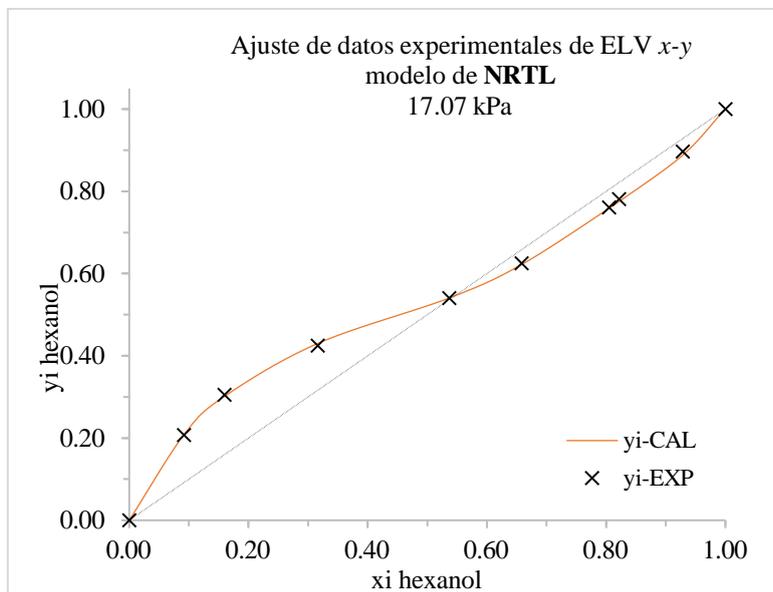
*Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad VAN LAAR.*



### 4.3.5. Modelo termodinámico NRTL

*Figura 24 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad NRTL*

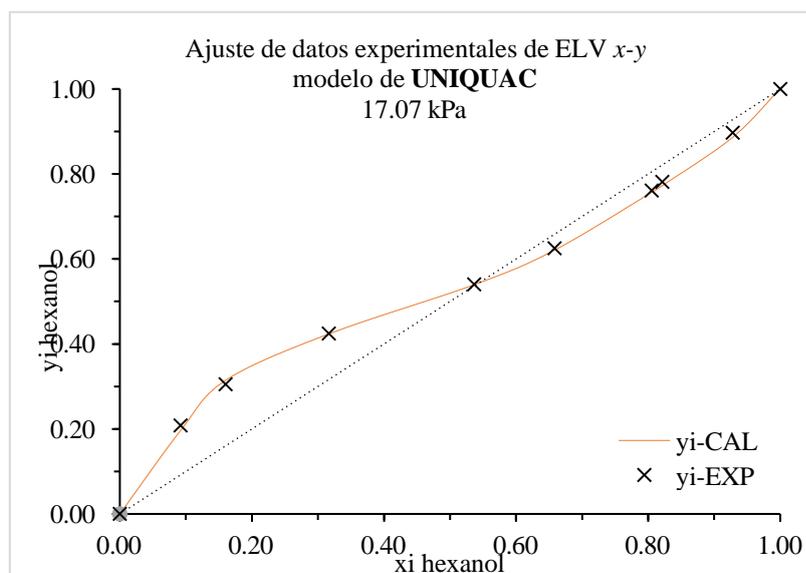
*Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad NRTL*



### 4.3.6. Modelo termodinámico UNIQUAC

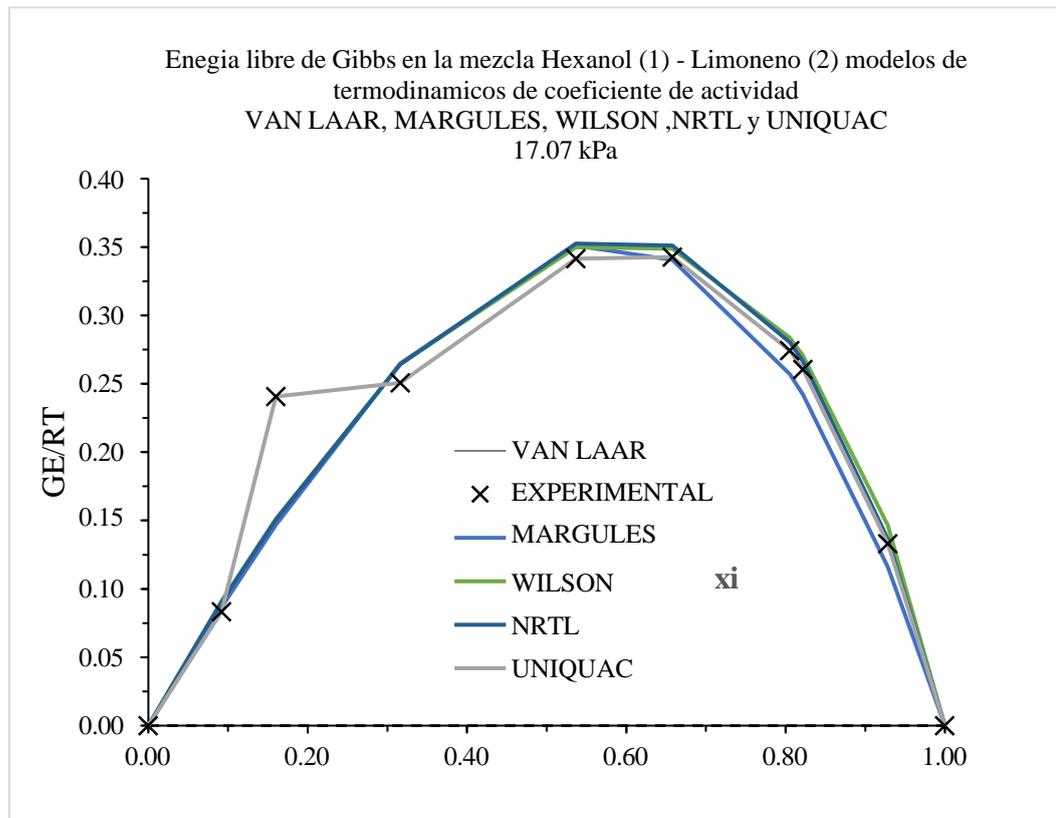
*Figura 25 Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad UNIQUAC*

*Ajuste de datos experimentales al modelo termodinámico de coeficiente de actividad UNIQUAC*



**Figura 26**

**Energía libre de Gibbs de la mezcla hexanol (1) - limoneno (2) modelos termodinámicos de coeficiente de actividad Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.**



Danner, R. P., & Gess, M. A., (1990) indica que en una mezcla ideal la variación de la energía libre de Gibbs es mínima, en cambio para un sistema no ideal la variación de la energía libre de Gibbs es considerable.

Cuando se observa la fig. 25 donde se muestra las gráficas de energía libre de Gibbs, para los modelos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC; La variación es pronunciada, donde la máxima variación para los datos experimentales es cercana a 0.35, esta condición apoya a la conclusión de que este sistema es un sistema no ideal.

#### 4.4. Determinación de los modelos termodinámicos que representan al sistema binario hexanol – Limoneno

Finalmente se presenta la matriz desarrollada para la determinación del modelo termodinámico que predice mejor el comportamiento en ELV del sistema binario hexanol – limoneno. Ver tabla 27

**Tabla 27 Matriz de análisis de resultados para seleccionar el mejor modelo termodinámico**  
*Matriz de análisis de resultados para seleccionar el mejor modelo termodinámico*

Prueba	Pendientes	Wisniak-Tamir	Herington	Herington modificado por Wisniak	Directo Van Ness	Van Ness modificado por Fredenslund	AMD- $y_i$	AMD- $T_i$
Wilson	Ok	Ok**	Ok	Ok	4	Ok**	0.0029	0.24
NRTL	Ok	Ok**	Ok	Ok	4	Ok**	0.0032	0.19
Van Laar	Ok	Ok**	Ok	Ok	5	Ok**	0.0049	0.21
UNIQUAC	Ok	Ok**	Ok	Ok	5	Ok**	0.0051	0.35
Margules	Ok	Ok**	Ok	Ok	6	Ok**	0.0141	0.50

**Nota.** Ok significa que es consistente termodinámicamente; \*\* Solo la relación de los puntos 7-8 y 9-10 presenta inconsistencia termodinámica.

Para verificar la calidad de los datos experimentales se realizaron 06 pruebas de consistencia termodinámica, el método de las pendientes se encarga de evaluar los datos experimentales con el objetivo de detectar grandes errores encontrados en la adquisición de datos experimentales, Herington y Herington modificado por Wisniak tienen un mismo objetivo evaluar a los datos de forma global de esta forma se determinó, que los datos son consistentes termodinámicamente. El método de Wisniak-Tamir evalúa los datos experimentales directamente y de manera local en pares. Los métodos Directo de Van Ness y Punto a punto de Van Ness modificado por Fredenslund evalúan error entre los datos experimentales y calculados.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 27, el test de Wisniak-Tamir muestran que todos los datos son consistentes a la excepción de los pares 7-8 y 9-10 que no

cumplen con la condición  $D_{ab} < D_{max}$ ; En el caso de la prueba de Directo de Van Ness los datos para los modelos Wilson y NRTL presentan una consistencia de índice 4, porque el RMSD  $\delta \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$  se encuentra entre 0.075 y 0.100, este índice representa una buena consistencia termodinámica. Los resultados de la última prueba Punto a punto de Van Ness modificado por Fredenslun muestran que todos los datos son consistentes porque cumplen con la condición  $AMD - y_i < 0.01$ . Siendo los resultados de los modelos Wilson y NRTL los mejores con 0.24 y 0.19 respectivamente. En la misma matriz se presentan los resultados de las pruebas estadísticas AMD y RMSD aplicadas a las variables  $y_i$  y  $T_i$  el cálculo de estas pruebas estadísticas se muestra en el apéndice A.

Las pruebas realizadas a las presiones de 8.40 kPa y 28.40 kPa muestran que no se puede predecir el comportamiento en el ELV del sistema binario hexanol – limoneno a diferentes presiones, usando los parámetros de interacción binaria calculados para la presión 17.07 kPa. lo que indica que el sistema es muy susceptible a los cambios de presión.

Finalmente, los modelos termodinámicos que ofrecen mejores resultados, lo que significa que representan mejor el comportamiento del sistema binario hexanol – limoneno en equilibrio liquido vapor son Wilson y NRTL siendo el mejor Wilson.

**Tabla 28 Resumen de la desviación de la temperatura y composición  $y_i$  en el ELV para los modelos termodinámicos**

**Resumen de la desviación de la temperatura y composición  $y_i$  en el ELV para los modelos termodinámicos**

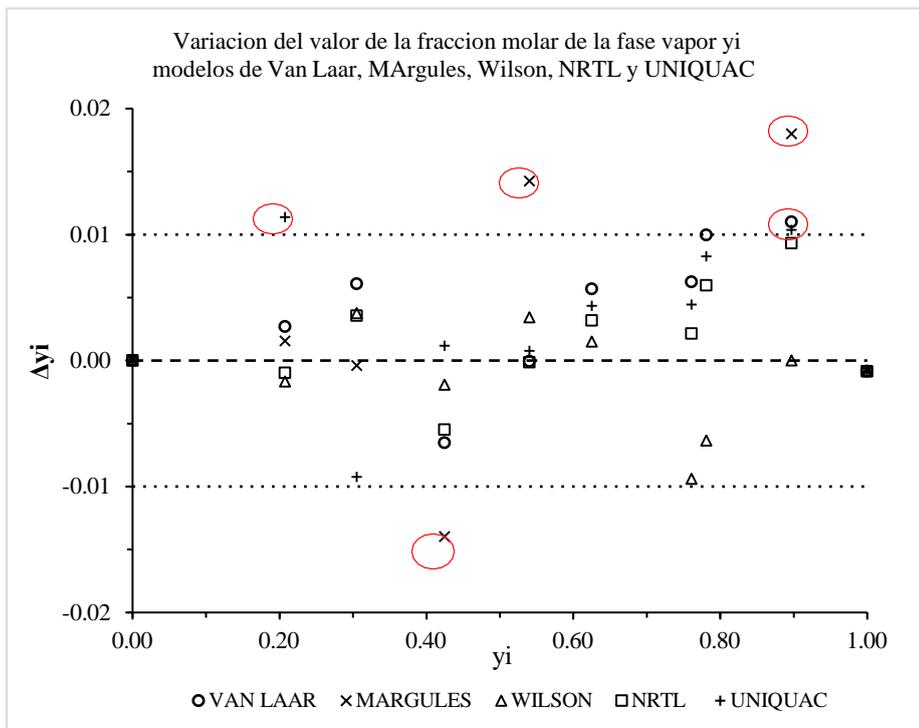
Datos experimentales			Van Laar		Margules		Wilson		Nrtl		UNIQUAC	
$T_{exp}$ °C	$x_1$	$y_1$	$\Delta T$	$\Delta y_1$								
108.8	1.0000	1.0000	0.02	-0.0009	0.02	-0.0009	0.02	-0.0009	0.02	-0.0009	0.02	-0.0009
107.2	0.9282	0.8970	-0.29	0.0110	-0.47	0.0180	0.00	0.0000	-0.24	0.0093	-0.27	0.0104
104.9	0.8216	0.7812	-0.29	0.0100	-0.96	0.0321	0.19	-0.0063	-0.18	0.0060	-0.24	0.0083
104.5	0.8051	0.7610	-0.19	0.0062	-0.92	0.0299	0.28	-0.0094	-0.06	0.0021	-0.13	0.0044
100.9	0.6581	0.6250	-0.20	0.0057	-1.12	0.0305	-0.05	0.0015	-0.11	0.0032	-0.16	0.0043
99.2	0.5368	0.5405	0.00	-0.0001	-0.59	0.0142	-0.14	0.0034	0.01	-0.0001	-0.03	0.0008
100.3	0.3163	0.4247	0.34	-0.0065	0.72	-0.0140	0.10	-0.0019	0.29	-0.0055	-0.06	0.0012
103.7	0.1600	0.3052	-0.46	0.0061	0.03	-0.0004	-0.28	0.0037	-0.27	0.0036	0.68	-0.0092
106.2	0.0920	0.2078	-0.30	0.0027	-0.17	0.0016	0.18	-0.0017	0.11	-0.0010	-1.31	0.0114
113.5	0.0000	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	1.20	0.0000	0.60	0.0000	-0.60	0.0000
<b>Desviación Promedio (AMD)</b>			0.21	0.0049	0.50	0.0141	0.24	0.0029	0.19	0.0032	0.35	0.0051
<b>Máxima Desviación</b>			-0.46	0.0110	-1.12	0.0321	1.20	0.0094	0.60	0.0093	-1.31	0.0114

**Nota.** Los datos en rojo contribuyen negativamente a la consistencia termodinámica porque  $AMD-y_i < 0.01$ .

Las variaciones de las variables independientes  $y_i$  y  $T_i$  se graficaron en función de los datos experimentales ver fig. 26, a partir de la información de la tabla 28 donde se presentan las desviaciones absolutas promedio  $AMD-T_i$  y  $AMD-y_i$  para cada modelo termodinámico.

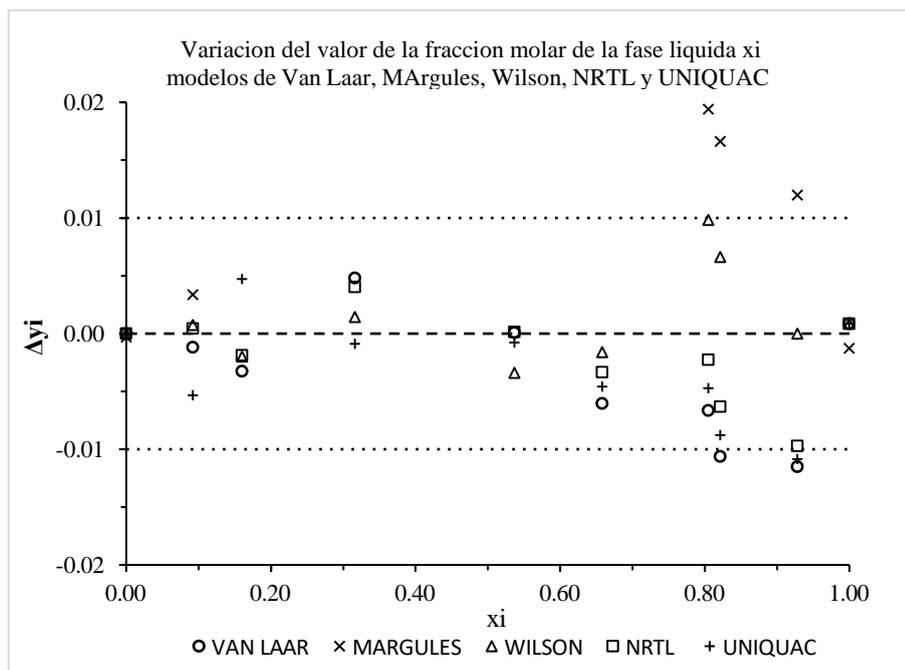
**Figura 27** Desviación de la fracción molar  $y_1$ , para Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.

Desviación de la fracción molar  $y_1$ , para Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC.



**Figura 28** Desviación de la fracción molar  $x_1$ , para Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC

Desviación de la fracción molar  $x_1$ , para Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC



## CONCLUSIONES

1. Los datos experimentales se lograron ajustar a los modelos termodinámicos de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC usando el test de consistencia termodinámica de Punto a Punto modificado por Fredenslund, del mismo modo se realizó el test de consistencia termodinámica Directo de Van Ness, De acuerdo al test Directo de Van Ness los datos son consistentes con un índice de 5 para Van Laar y UNIQUAC, 6 Margules, 4 para Wilson y NRTL. De acuerdo a la prueba de Van Ness modificado por Fredenslund todos los datos son consistentes termodinámicamente porque cumplen con la condición  $AMD-y_i < 0.01$  con la excepción del modelo de Margules.
2. Utilizando el ebulómetro de vidrio, equipo donde se realizó el equilibrio líquido vapor del sistema hexanol – limoneno, se lograron obtener los datos isobáricos de ELV de la temperatura, concentración molar del hexanol en el líquido y vapor saturado, fijando una presión total de 17.07 kPa. Con los datos obtenidos se realizaron las gráficas de ELV  $T-x-y$  y  $x-y$ . Los datos experimentales fueron validados usando las pruebas de consistencia termodinámica de Pendientes, Herington, Herington modificado por Wisniak y Wisniak-tamir.
3. Minimizando las funciones  $S$  del método de máxima probabilidad y la función  $FO$  se logró calcular los parámetros de interacción binaria a 17.07 kPa para los modelos termodinámicos de coeficiente de actividad de Van Laar, Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC. Para el modelo Van Laar, se obtuvieron los parámetros  $A_{12}=0.9985$ ;  $A_{21}=2.1883$ . Mientras que en el modelo Margules, los resultados obtenidos son  $A_{12}=0.9572$ . y  $A_{21}=1.8038$ . Por otro lado, en los parámetros  $B_{12}$  y  $B_{21}$  con  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para los modelos de WILSON los resultados fueron [1235.9557: 7188.4793] respectivamente, NRTL con  $\alpha_{12} = 0.47$ , [6415.3030: 804.1675] y UNIQUAC [2502.0426: -990.4053] en unidades de  $\text{J.mol}^{-1}$ .

4. Los modelos termodinámicos que predicen mejor el comportamiento en equilibrio líquido vapor del sistema binario hexanol – limoneno son NRTL y Wilson siendo este último el mejor.

### SUGERENCIAS

- Es posible que las impurezas de los reactivos, interfiera con los resultados de las pruebas de equilibrio, se recomendaría trabajar con reactivos con mayor pureza.
- El método de medición de fracciones molares por índice de refracción posee la desventaja de no ser una medida directa y esto puede aumentar los errores de medición, sin embargo, su uso práctico, fácil y económico es su principal ventaja. Para obtener resultados con más precisión se recomendaría trabajar con un sistema de medición por cromatografía.
- Mejorar los sistemas de adquisición de datos de temperatura y presión, con sensores más precisos.

## REFERENCIAS

- Aguilar , F. (2010). Puesta en marcha de una técnica de equilibrio líquido vapor isóbaro e investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo. *Universidad de Burgos*, 84-105.
- Amado, M. (2005). *Evaluación de un método experimental de generación de datos a nivel de laboratorio para el estudio del sistema ternario aceite esencial de terpenos del fruto de naranja (limoneno) – etanol -hexano en equilibrio líquido a dos temperaturas y 640 mm hg*. Guatemala: Universidad De San Carlos De Guatemala, Facultad De Ingeniería.
- Asensi Steegmann, J. C. (1998). Determinación experimental del equilibrio líquido vapor isobárico en sistemas heterogéneos. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10045/3222>
- Baranek, P., & Darchen, A. (2012). *Constantes químicas des solvants et produits*. Paris, FRANCIA: Editions T.I.
- Batiu, I. (2011). Analysis in terms of the Wilson, NRTL (non random two liquids) and UNIQUAC models of the experimental vapor - liquid equilibrium data in binary and ternary systems containing {(1r,4s)-(+)-fenchone, methyl chavicol and trans-anethole}. *STUDIA UBB CHEMIA, LVI, I*, 35-44.
- Bouillot, B. (2016). *Introduction Aux Methodes Thermodynamiques Pour Le Génie De Procédés*. SAINT ETIENNE: Université de MINES Saint Étienne.
- Capparelli, A. L. (2013). *Fisicoquímica Básica*. Buenos Aires, Argentina: Universidad Nacional de la Plata.
- Cardona, C. A., Navarro, I. R., & Matallana, L. G. (2006). Medición del equilibrio líquido vapor del sistema Metanol (1) – Acetato de Metilo (2) . *REVISTA COLOMBIANA DE QUIMICA*, 19.27.

- Cardona, C., Navarro, I., & Matallana, L. (2006). Medición del equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-acetato de metilo a 580mmhg. *Revista Colombiana de Química.*, vol 35. N° 1.
- Castellar, C., Angulo, R., & Mendoza, J. (2014). Equilibrio líquido-vapor del sistema n-hexano – ciclohexano y su separación por destilación fraccionada. *COLCIENCIAS TIPO 1*, 25-34.
- Cerón, I., Cardona, C., & Toro, L. (2012). Simulación del proceso de concentración de aceite esencial de cidrón (*lippia citriodora*) por destilación molecular de película descendente. *Red de Revistas Científicas de America Latina, el Caribe, España y Portugal.*, 107-120.
- Chasoy, W. A. (2012). *Determinacion experimental del equilibrio liquido-vapor del sistema etanol agua glicerina*. Bogotá: Universidad nacional de colombia, departamento de ingeniería química y ambiental.
- Coello-Cedeño, D. (2020). D-Limoneno un monoterpene sustancial para la vida y su vinculación con el cannabis. *ResearchGate*, 117-119.
- Coquelet, C., & Richon, D. (2007). *Propriétés thermodynamiques détermination pour les mélanges*. Paris, FRANCIA: Editions T.I.
- Deng, D., Li, H., & Han, S. (2002). Isobaric (vapor  $\beta$  liquid) equilibria of (linalool  $\beta$  1propanol) and (linalool  $\beta$  1butanol). *J. Chem. Thermodynamics*, 1431-1437.
- Ferroud, C., & Guy, A. (2007). Solvants moléculaires organiques. *Technique de l'ingénieur*, 77-88.
- Fouad, K. (1995). Capitulo I: Termodinámica y Equilibrio de Fases. En K. Fouad, *Predicción de la performance del Proceso de Separación en Múltiples etapas* (págs. 01-63). Houston, Texas: Gulf Publishing Company.

- Fouad M., K. (1995). Capitulo I : Termodinamica y Equilibrio de Fases. En K. Fouad, *Prediccion de la performancia del Proceso de Separacion en Multiples etapas* (págs. 01-63). Houston, Texas: Gulf Publishing Company.
- Garnero, J. (1996). Huiles Essentielles. *techniques de l'ingenieur*, 111-122.
- Gil, M., & Ribeiro, M. (1992). Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of  $\beta$ -pinene with limonene and P-cymene at atmospheric pressure. *Elsevier Science Publisher*, 153-160.
- Gmehling, J., Kolbe, B., Kleiber, M., & Rarey, J. (2012). *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Gonzalez, A. A. (2004). *Obtencion de aceites esenciales y extractos etanolicos de plantas del amazonas*. Manizales, Colombia: Universidad nacional de Colombia .
- Henley, E., & Seader, J. (2000). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingenieria Quimica*. Barcelona: Reverté,S.A.
- Iranian Chemical Engineers Website. (2017). *Antoine coefficients for vapor pressure*. Obtenido de Iranian Chemical Engineers Website: <http://teachers.iauo.ac.ir>
- Martinez , A. (2001). *Aceites Esenciales*. Medellin, Colombia. Obtenido de [https://www.med-informatica.com/OBSERVAMED/Descripciones/AceitesEsencialesUdeA\\_esencias2001b.pdf](https://www.med-informatica.com/OBSERVAMED/Descripciones/AceitesEsencialesUdeA_esencias2001b.pdf)
- Microsoft. (04 de febrero de 2020). *Microsoft*. Obtenido de Microsoft web site: <https://support.office.com/es-es/article/definir-y-resolver-un-problema-con-solver-5d1a388f-079d-43ac-a7eb-f63e45925040>
- Nadais, M., & GIL, M. (1993). Vapour - liquid equilibria of  $\alpha$ -pinene + limonene at reduced pressures. En M. Nadais, & M. b. GIL, *Fluid Phase Equilibria* (págs. 321-330). Lisboa CodexPortugal: ELSEVIER.

National Center for Biotechnology Information. (04 de 06 de 2019). *PubChem*. Obtenido de PubChem OPEN Chemistry DATABASE: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linalool#section=Top>

O'Connell, J., & Haile, J. (2005). *Thermodynamics fundamentals for applications*. New York: Cambridge University Press.

OTERO, H. (20 de octubre de 2014). Curso de Metodos numéricos. Ajsute de curvas. Regresion. Atizapán de Zaragoza, universidad de ITESM CEM, Estado de México, México.

Pala , P. J. (2002). *Contribucion al conocimiento de los aceites esenciales del genero "ERYNGIUM", en la peninsula Iberica*. Madrid: Universidad complutense de Madrid .

Peredo, H., Palou, E., & Lopez, A. (2009). Aceites esenciales: métodos de extracción. En H. Peredo Luna, E. Palou Garcia, & A. Lopez Malo, *Temas selectos de ingenieria de alimentos* (págs. 24-32). Puebla, Mexico: Universidad de las Americas.

Pérez Ones , O., Zumalacarregui, L., & Rodriguez Valdés, R. (2018). Métodos de consistencia termodinamica de datos de equilibrio liquido vapor a presion constante. *Centro de graduados e investigacion Instituto tecnologico de Merida*, 60-66. <https://www.researchgate.net/publication/324160773>

Perez, L. (2003). *Destilación por Arrastre de Vapor y aceites esenciales*. España, España. Recuperado el 2018, de <http://ocw.upm.es/ingenieria-agroforestal/uso-industrial-de-plantas-aromaticas-y-medicinales/contenidos/material-de-clase/tema7.pdf>

Petlyuk. (2004). *Distillation theory and its application to optimal desing of separation units "teroiia de la destilacion y sus aplicaiones para un optimo diseño de unidades de saparacion"*. Cambridge, New York: Arvind Varma.

- Pinto H., D. A. (2021). *Evaluacion del equilibrio liquido vapor del sistema binario linalol hexanol*. Cusco: Repositorio institucional UNSAAC.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Gomez, E. (2000). *Termodinamica molecular de los Equilibrios de fases*. Madrid: PRENTICE HALL IBERIA.
- QuimiNet. (2010). Usos y Aplicaciones del Hexanol. *QuimiNet*, 2. Obtenido de <https://www.quiminet.com/articulos/usos-y-aplicaciones-del-hexano-44406.htm>
- Radoias, G., Bosilcov, A., & Batiu, I. (2012). Equilibrio liquido vapor del sistema binario (3R)-(-)-LINALOOL+ (3S)-(-)-BETA-CITRONELLOL. *STUDIA UBB CHEMIA, LVII*, 2, 29-45.
- Rodrigues, M., & Bernardo-Gil, M. (1995). Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures of Limonene with .alpha.-Pinene and .beta.-Pinene at Reduced Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1193–1195.
- Romero , R. (2007). *Facultat de Ciencies*. Charala, San Gil, Santander, COLOMBIA : UNASANGIL, Facultad de Ciencias.
- Salazar, I. X. (2009). *Separación de Metabolitos de los Aceites*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.
- Salvador, P. (2007). *Técnicas Computacionales, Curso 2007-2008*. Girona: Institut de Quimica Computacional, Universitat de Girona, Facultat de Ciencies.
- Schwartzentruber, J. (01 de octubre de 2007). *Thermodynamique*. <http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Thermo.html>
- Seader, J., & Henley, E. (2000). Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. En J. Seader, & E. Henley, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química* (págs. 96-99). Mexico: Reverté S.A.

Smith, J., & Van Ness, H. (2007). Cap 10 Equilibrio vapor/líquido: Introduccion. En J. Smith, & H. Van Ness, *Introduccion a la Termodinamica en Ingenieria Quimica*. Santa Fe, Mexico: McGraw-Hill.

Smith, Van Ness, & Aboot. (1996). Introducción a la termodinamica en Ingeniería Química. En Smith, V. Ness, & Aboot, *Introducción a la termodinamica en Ingeniería Química* (págs. 359-572). Mexico: McGraw-Hill.

Sun, L., Liao, D., Yang, Z., Chen, X., & Tong, Z. (2013). *EL SEVIER*, 416-421.

Walas, S. M. (2013). *Phase equilibria en Chemical engineering* . Butterworth-Heinemann : Butterworth-Heinemann.

Zavaleta, J., & Huayta, F. (2003). Aplicacion de la regla de mezcla de Wong-Sandler en sistemas formados por aceites esenciales y CO2 supercritico. *Rev,Soc. Quim. Perú*, 143-154.

Zumalacarregui, L., Pérez, O., & Rodriguez Valdés, R. (2018). *Evaluación de métodos de consistencia termodinámica de datos experimentales*. La Habana: Universidad tecnologica de la Habana.

## ANEXOS

## Anexo 1. Sistemas de codificación de clasificación de polaridad

	Código de polaridad	Cede átomos	Átomos activos de H	Enlaces de hidrogeno para componentes puros	Ejemplos
<b>No polar</b>	0	No	No	No	Hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos que tengan halógenos.
<b>Débilmente polar</b>	1	No	No	No	Tiofeno, tioles y sulfuros
	2	Yes	No	No	Éteres, ésteres, cetonas, aldehídos
<b>Fuertemente polar (gran número de átomos)</b>	3	No	No	No	Fluorooctano, clorooctano
	4	Yes	No	No	Aminas terciarias
<b>Fuertemente polar (pequeño número de átomos)</b>	5	No	No	No	Fluoruro metanos
	6	Yes	No	No	Piridina, compuestos de nitro y nitrilos
<b>Fuertemente Polar</b>	7	No	Yes	No	Compuestos con 2 o 3 átomos de Cl en el mismo carbono que un átomo de H Compuestos con 1 átomo de Cl en el mismo C que un átomo de H, más 1 átomo de Cl más en un átomo de carbono adyacente
	8	Yes	Yes	Yes	Alcoholes, fenoles, ácidos, compuestos con nitro y nitrilos, aminas primarias y secundarias
<b>Muy fuertemente polar</b>	9	Yes	Yes	Yes	Agua, compuestos con 2 o mas grupos de alcoholes y/o aminas.

Fuente. Adaptado de (Danner, R. P., & Gess, M. A., 1990).

## APÉNDICE

## APÉNDICE A

## AJUSTE DE MODELOS TERMODINÁMICOS HEXANOL – LIMONENO

Tabla A1. Ajuste al modelo termodinámico de Van Laar

$T_{\text{exp}}^*$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$P_1^{\text{sat}}$	$P_2^{\text{sat}}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$k_1$	$k_2$	$v_1^{\text{cal}}$	$y_2^{\text{cal}}$	$S_y$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$P^{\text{cal}}$	$T^{\text{cal}}$	$x_1^{\text{cal}}$	$y_1^{\text{cal}}$	$S$	$FO$
108.8	1.0000	1.0000	17.08	14.55	1.0000	8.9196	1.0009	7.6033	1.0009	0.0000	1.0009	0.9991	17.08	108.8	0.9991	1.0009	0.4	0.00000
107.2	0.9282	0.8970	15.95	13.76	1.0212	4.9534	0.9545	3.9949	0.8860	0.2867	1.1727	1.0339	20.01	107.5	0.9398	0.8860	554.3	0.00016
104.9	0.8216	0.7812	14.44	12.70	1.1093	2.7312	0.9387	2.0323	0.7712	0.3625	1.1337	1.1237	19.35	105.2	0.8323	0.7712	347.5	0.00021
104.5	0.8051	0.7610	14.19	12.52	1.1275	2.5449	0.9375	1.8671	0.7548	0.3639	1.1187	1.1368	19.09	104.7	0.8118	0.7548	252.6	0.00009
100.9	0.6581	0.6250	12.10	11.01	1.3272	1.6134	0.9411	1.0409	0.6193	0.3559	0.9752	1.3393	16.64	101.1	0.6641	0.6193	27.4	0.00015
99.2	0.5368	0.5405	11.21	10.35	1.5330	1.2992	1.0070	0.7880	0.5405	0.3650	0.9055	1.5328	15.45	99.2	0.5367	0.5405	146.9	0.00000
100.3	0.3163	0.4247	11.78	10.77	1.9753	1.0687	1.3635	0.6746	0.4312	0.4613	0.8925	1.9454	15.23	100.0	0.3115	0.4312	206.8	0.00090
103.7	0.1600	0.3052	13.70	12.17	2.3281	1.0141	1.8691	0.7232	0.2991	0.6075	0.9066	2.3755	15.47	104.2	0.1633	0.2991	155.6	0.00225
106.2	0.0920	0.2078	15.28	13.29	2.4894	1.0043	2.2287	0.7822	0.2051	0.7102	0.9153	2.5220	15.62	106.5	0.0932	0.2051	120.2	0.00106
113.5	0.0000	0.0000	20.80	17.06	2.7139	1.0000	3.3073	1.0000	0.0000	1.0000	1.0000	3.1794	17.06	113.5	0.0000	0.0000	0.0	0.0
																	1811.7	0.0048

**Nota.** La tabla describe el procedimiento matemático para la determinación de los parámetros de interacción binaria.

**Tabla A2.** Ajuste al modelo termodinámico de Margules

$T_{\text{exp}}^*$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$P_1^{\text{sat}}$	$P_2^{\text{sat}}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$k_1$	$k_2$	$v_1^{\text{cal}}$	$y_2^{\text{cal}}$	$S_y$	$v_1^{\text{exp}}$	$P^{\text{cal}}$	$T^{\text{cal}}$	$x_1^{\text{cal}}$	$y_1^{\text{cal}}$	$S$	$FO$
108.8	1.0000	1.0000	17.080	14.547	1.0000	6.0725	1.0009	5.1763	1.0009	0.0000	1.0009	0.9991	17.08	108.8	1.0013	1.0009	0.6	0.00000
107.2	0.9282	0.8970	15.951	13.763	1.0131	4.2609	0.9470	3.4365	0.8790	0.2466	1.1256	1.0339	19.21	107.7	0.9163	0.8790	376.7	0.00043
104.9	0.8216	0.7812	14.440	12.698	1.0776	2.7562	0.9118	2.0509	0.7492	0.3658	1.1149	1.1237	19.03	105.9	0.8050	0.7492	544.0	0.00213
104.5	0.8051	0.7610	14.190	12.520	1.0921	2.5995	0.9081	1.9072	0.7311	0.3717	1.1028	1.1368	18.82	105.4	0.7857	0.7311	491.8	0.00199
100.9	0.6581	0.6250	12.101	11.009	1.2740	1.6997	0.9034	1.0965	0.5945	0.3749	0.9694	1.3393	16.54	102.0	0.6085	0.5945	863.0	0.00427
99.2	0.5368	0.5405	11.210	10.350	1.4924	1.3414	0.9803	0.8136	0.5262	0.3769	0.9031	1.5328	15.41	99.8	0.5054	0.5262	451.6	0.00163
100.3	0.3163	0.4247	11.780	10.773	2.0094	1.0667	1.3870	0.6734	0.4387	0.4604	0.8991	1.9454	15.34	99.6	0.3704	0.4387	950.3	0.00409
103.7	0.1600	0.3052	13.701	12.170	2.3786	1.0098	1.9096	0.7202	0.3056	0.6049	0.9105	2.3755	15.54	103.7	0.1875	0.3056	320.6	0.00001
106.2	0.0920	0.2078	15.278	13.292	2.5032	1.0023	2.2410	0.7806	0.2063	0.7088	0.9150	2.5220	15.62	106.4	0.0887	0.2063	122.3	0.00036
113.5	0.0000	0.0000	20.797	17.065	2.6043	1.0000	3.1738	1.0000	0.0000	1.0000	1.0000	3.1794	17.06	113.5	0.0003	0.0000	0.0	0.0
																	4120.9	0.0149

**Nota.** La tabla describe el procedimiento matemático para la determinación de los parámetros de interacción binaria.

**Tabla A3.** Ajuste al modelo termodinámico de Wilson

$T_{\text{exp}}^*$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$P_1^{\text{sat}}$	$P_2^{\text{sat}}$	$A_{12}$	$A_{21}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$k_1$	$k_2$	$v_1^{\text{cal}}$	$y_2^{\text{cal}}$	$S_y$	$\gamma_1^{\text{exp}}$
108.8	1.0000	1.0000	17.0799	14.5469	0.8836	0.0797	1.0000	14.0914	1.0009	12.0120	1.0009	0.0000	1.0009	0.9991
107.2	0.9282	0.8970	15.9509	13.7633	0.8821	0.0790	1.0338	5.0033	0.9663	4.0352	0.8970	0.2896	1.1865	1.0338
104.9	0.8216	0.7812	14.4396	12.6984	0.8800	0.0779	1.1328	2.5665	0.9585	1.9098	0.7876	0.3406	1.1282	1.1237
104.5	0.8051	0.7610	14.1896	12.5204	0.8797	0.0777	1.1508	2.3981	0.9569	1.7594	0.7704	0.3429	1.1133	1.1368
100.9	0.6581	0.6250	12.1010	11.0092	0.8763	0.0760	1.3361	1.5874	0.9474	1.0241	0.6235	0.3502	0.9736	1.3393
99.2	0.5368	0.5405	11.2098	10.3502	0.8748	0.0752	1.5231	1.3070	1.0005	0.7927	0.5371	0.3672	0.9042	1.5328
100.3	0.3163	0.4247	11.7798	10.7728	0.8758	0.0757	1.9542	1.0799	1.3490	0.6817	0.4266	0.4661	0.8927	1.9454
103.7	0.1600	0.3052	13.7007	12.1705	0.8789	0.0773	2.3464	1.0179	1.8838	0.7259	0.3015	0.6097	0.9112	2.3755
106.2	0.0920	0.2078	15.2781	13.2916	0.8812	0.0785	2.5423	1.0056	2.2760	0.7833	0.2095	0.7112	0.9207	2.5220
113.5	0.0000	0.0000	20.7973	17.0649	0.8878	0.0820	2.8210	1.0000	3.4379	1.0000	0.0000	1.0000	1.0000	3.1794

$P^{\text{cal}}$	$T^{\text{cal}}$	$x_1^{\text{cal}}$	$y_1^{\text{cal}}$	$S$	$FO$
17.08	108.8	0.9991	1.0009	0.4	0.00000
20.25	107.2	0.9283	0.8970	572.9	0.00000
19.25	104.7	0.8150	0.7876	291.5	0.00008
19.00	104.2	0.7953	0.7704	257.6	0.00020
16.62	101.0	0.6597	0.6235	12.6	0.00001
15.43	99.3	0.5402	0.5371	156.8	0.00009
15.23	100.2	0.3148	0.4266	190.8	0.00008
15.55	104.0	0.1620	0.3015	134.3	0.00085

15.71	106.0	0.0913	0.2095	104.5	0.00041
17.06	112.3	0.0000	0.0000	0.7	
				1722.23	0.0017

**Nota.** La tabla describe el procedimiento matemático para la determinación de los parámetros de interacción binaria.

**Tabla A4.** Ajuste al modelo termodinámico de NRTL

$T_{\text{exp}}^*$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$P_1^{\text{sat}}$	$P_2^{\text{sat}}$	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$G_{12}$	$G_{21}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$v_1^{\text{cal}}$	$y_2^{\text{cal}}$	$S_y$
108.8	1.0000	1.0000	17.0799	14.5469	2.0202	0.2532	0.3869	0.8878	1.0000	9.4406	1.0009	8.0474	1.0009	0.0000	1.0009
107.2	0.9282	0.8970	15.9509	13.7633	2.0287	0.2543	0.3854	0.8873	1.0231	4.9781	0.9563	4.0149	0.8877	0.2881	1.1758
104.9	0.8216	0.7812	14.4396	12.6984	2.0410	0.2559	0.3832	0.8867	1.1151	2.6947	0.9435	2.0051	0.7753	0.3576	1.1329
104.5	0.8051	0.7610	14.1896	12.5204	2.0432	0.2561	0.3828	0.8866	1.1336	2.5110	0.9426	1.8423	0.7589	0.3590	1.1179
100.9	0.6581	0.6250	12.1010	11.0092	2.0629	0.2586	0.3793	0.8856	1.3325	1.6075	0.9449	1.0371	0.6218	0.3546	0.9764
99.2	0.5368	0.5405	11.2098	10.3502	2.0723	0.2598	0.3776	0.8851	1.5332	1.3046	1.0071	0.7913	0.5406	0.3665	0.9071
100.3	0.3163	0.4247	11.7798	10.7728	2.0662	0.2590	0.3787	0.8854	1.9705	1.0756	1.3602	0.6790	0.4302	0.4643	0.8944
103.7	0.1600	0.3052	13.7007	12.1705	2.0475	0.2567	0.3820	0.8864	2.3478	1.0167	1.8850	0.7251	0.3017	0.6090	0.9107
106.2	0.0920	0.2078	15.2781	13.2916	2.0340	0.2550	0.3844	0.8871	2.5338	1.0053	2.2685	0.7830	0.2088	0.7109	0.9197
113.5	0.0000	0.0000	20.7973	17.0649	1.9956	0.2502	0.3914	0.8891	2.8047	1.0000	3.4181	1.0000	0.0000	1.0000	1.0000

$\gamma_1^{\text{exp}}$	$P^{\text{cal}}$	$T^{\text{cal}}$	$x_1^{\text{cal}}$	$y_1^{\text{cal}}$	$S$	$FO$
0.9991	17.08	108.8	0.9991	1.0009	0.4	0.000
1.0338	20.07	107.4	0.9380	0.8877	554.1	0.000
1.1237	19.33	105.1	0.8280	0.7753	309.6	0.000
1.1368	19.08	104.6	0.8074	0.7589	231.3	0.000
1.3393	16.66	101.0	0.6614	0.6218	14.5	0.000
1.5328	15.48	99.2	0.5367	0.5406	142.0	0.000
1.9454	15.26	100.0	0.3122	0.4302	195.1	0.001
2.3755	15.54	104.0	0.1619	0.3017	135.4	0.001

2.5220	15.69	106.1	0.0916	0.2088	106.5	0.000
3.1795	17.06	112.9	0.0000	0.0000	0.2	0.0
					1689.0	0.0018

**Nota.** La tabla describe el procedimiento matemático para la determinación de los parámetros de interacción binaria.

**Tabla A5.** Ajuste al modelo termodinámico de UNIQUAC

$T_{\text{exp}}^*$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$P_1^{\text{sat}}$	$P_2^{\text{sat}}$	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\Theta_1$	$\theta_2$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\ln \gamma_1^C$	$\ln \gamma_2^C$	$\ln \gamma_1^R$	$\ln \gamma_2^R$
108.8	1.0000	1.0000	17.0799	14.5469	0.4548	1.3660	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.1973
107.2	0.9282	0.8970	15.9509	13.7633	0.4533	1.3678	0.9112	0.0888	0.9082	0.0918	-0.0001	-0.0185	0.0218	1.5915
104.9	0.8216	0.7812	14.4396	12.6984	0.4511	1.3704	0.7851	0.2149	0.7789	0.2211	-0.0008	-0.0141	0.1067	0.9872
104.5	0.8051	0.7610	14.1896	12.5204	0.4507	1.3709	0.7661	0.2339	0.7595	0.2405	-0.0009	-0.0135	0.1232	0.9161
100.9	0.6581	0.6250	12.1010	11.0092	0.4473	1.3750	0.6042	0.3958	0.5954	0.4046	-0.0026	-0.0087	0.2879	0.4620
99.2	0.5368	0.5405	11.2098	10.3502	0.4456	1.3770	0.4789	0.5211	0.4698	0.5302	-0.0047	-0.0056	0.4304	0.2496
100.3	0.3163	0.4247	11.7798	10.7728	0.4467	1.3757	0.2684	0.7316	0.2612	0.7388	-0.0098	-0.0018	0.6724	0.0621
103.7	0.1600	0.3052	13.7007	12.1705	0.4500	1.3718	0.1457	0.8543	0.1412	0.8588	0.0868	0.0999	0.8083	0.0162
106.2	0.0920	0.2078	15.2781	13.2916	0.4523	1.3689	0.0744	0.9256	0.0719	0.9281	-0.0163	-0.0001	0.8850	0.0040
113.5	0.0000	0.0000	20.7973	17.0649	0.4592	1.3608	0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.9612	0.0000

$\gamma_1$	$\gamma_2$	$k_1$	$k_2$	$v_1^{\text{cal}}$	$y_2^{\text{cal}}$	$S_y$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$P^{\text{cal}}$	$T^{\text{cal}}$	$x_1^{\text{cal}}$	$y_1^{\text{cal}}$	$S$	$FO$
1.0000	9.0009	1.0009	7.6726	1.0009	0.0000	1.00	0.9991	17.08	108.8	1.00	1.00	0.4	0.0000	1.0000
1.0219	4.8210	0.9552	3.8882	0.8866	0.2790	1.17	1.0338	19.89	107.5	0.94	0.89	508.1	0.0001	1.0219
1.1118	2.6459	0.9407	1.9689	0.7729	0.3512	1.12	1.1237	19.18	105.1	0.83	0.77	290.0	0.0001	1.1118
1.1301	2.4661	0.9397	1.8093	0.7566	0.3526	1.11	1.1368	18.93	104.6	0.81	0.76	206.8	0.0000	1.1301
1.3301	1.5735	0.9431	1.0151	0.6207	0.3471	0.97	1.3393	16.51	101.1	0.66	0.62	27.1	0.0001	1.3301
1.5306	1.2763	1.0054	0.7741	0.5397	0.3586	0.90	1.5328	15.33	99.2	0.54	0.54	170.7	0.0000	1.5306
1.9400	1.0621	1.3391	0.6705	0.4235	0.4585	0.88	1.9454	15.05	100.4	0.32	0.42	230.0	0.0000	1.9400

2.4475	1.1231	1.9649	0.8010	0.3145	0.5962	0.91	2.3755	16.85	103.0	0.16	0.31	29.8	0.0052	2.4475
2.3838	1.0038	2.1342	0.7818	0.1964	0.7099	0.91	2.5220	15.47	107.5	0.10	0.20	184.9	0.0191	2.3838
2.6148	1.0000	3.1867	1.0000	0.0000	1.0000	1.00	0.9991	17.06	114.1	0.00	0.00	0.2		2.6148
													<b>1647.94</b>	<b>0.0247</b>

**Nota.** La tabla describe el procedimiento matemático para la determinación de los parámetros de interacción binaria.

## APÉNDICE B

### Funcionamiento del ebullómetro de vidrio



**Figura D1.** Ebullómetro de vidrio que describe el funcionamiento obtenido de (Pinto H., 2021)

La muestra es introducida en la zona A, donde se calienta hasta ebullición, entonces el vapor continúa su paso hacia la zona B donde se controla la temperatura y donde se va formando el líquido saturado, el vapor sigue su paso hacia la zona C donde se va condensando el vapor saturado, el vapor saturado condensado cae a la zona D y de aquí por rebose una parte regresa a la zona A para volver a realizar el recorrido, este proceso se realiza hasta que la temperatura del líquido saturado sea constante, condición a la cual se alcanza el equilibrio líquido vapor, la muestra de líquido saturado se toma de la zona D con la ayuda de una jeringa o por simple gravedad. (Pinto H., 2021)

## Protocolo de operación del equipo de Equilibrio Líquido Vapor

### ANTES

- Verificar que todo el equipo se encuentre frío, sin rajaduras y en estado operativo.
- Si no se realiza un trabajo constante y se deja el equipo sin trabajar por un largo periodo de tiempo se recomienda lavar el ebullómetro con isopropanol.
- Preparar la muestra y cargarla en el ebullómetro dentro del balón de 250 ml que se encuentra en la parte inferior del equipo y agregar las piedras ponz necesarias para homogeneizar la temperatura de ebullición.
- Armar el equipo, ensamblar el balón con la muestra al equipo, introducir el termómetro en la parte superior dentro del aceite de bebe, ensamblar la manguera de vacío, unir la calefacción a la parte inferior del balón, aislar la parte superior del balón del ambiente con la tela aislante.
- Verificar que el equipo quede ensamblado como lo muestra la figura D1.
- Verificar la refrigeración, encender el sistema de refrigeración.
- Cerrar las válvulas en la parte inferior del condensador y verificar que el equipo se encuentre bien cerrado.
- Encender la bomba de vacío, regular el vacío hasta que llegue a la presión de vacío deseado.
- Encender el sistema de calefacción, fijando la alimentación de potencia a un 80%.

### DURANTE LA OPERACIÓN

- Verificar continuamente el sistema de refrigeración.
- Controlar la presión de vacío.
- Verificar la temperatura en la parte del líquido saturado  $T_{LS}$ .

### TOMA DE MUESTRA

- Una vez alcanzado el equilibrio, cuando la temperatura  $T_{LS}$  se hace constante se apaga la calefacción, se rompe el vacío (lo más rápido posible) hacia la atmosfera y se apaga la bomba de vacío, finalmente se toman las muestras de VS y LS. y se colocan en frascos debidamente rotulados con la información necesaria de la prueba.