

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-  
VAPOR ISOBÁRICO A 1,5 MPA DE SUSTANCIAS DE  
INTERÉS EN LA FOTOCATÁLISIS Y EN LA INDUSTRIA**

María Isabel García Montesdeoca

Doctorado en Ingenierías Química, Mecánica y de Fabricación (QUIMEFA)

Las Palmas de Gran Canaria

Diciembre de 2022

Pedro Susial Badajoz, profesor titular de la Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria;

**AUTORIZO:**

A la doctorando María Isabel García Montesdeoca, a presentar la memoria titulada “Estudio experimental del equilibrio líquido-vapor isobárico a 1,5 MPa de sustancias de interés en la fotocatalisis y en la industria” que ha realizado bajo mi dirección.

Las Palmas de Gran Canaria a 14 de diciembre del 2022

**D/D<sup>a</sup> JOSÉ MIGUEL DOÑA RODRÍGUEZ COORDINADOR/A DEL  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍAS QUÍMICA,  
MECÁNICA Y DE FABRICACIÓN (QUIMEFA) DE LA UNIVERSIDAD DE  
LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**INFORMA,**

De que la Comisión Académica del Programa de Doctorado, en su sesión de fecha ..... tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "*Estudio experimental del equilibrio líquido–vapor isobárico a 1,5 MPa de sustancias de interés en la fotocatalisis y en la industria*" presentada por la doctoranda D<sup>a</sup> María Isabel García Montesdeoca y dirigida por el Doctor Pedro Susial Badajoz.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 11 del Reglamento de Estudios de Doctorado (BOULPGC 04/03/2019) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a...de.....de dos mil.....

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
ESCUELA DE DOCTORADO**

Programa de doctorado en Ingenierías Química, Mecánica y de  
Fabricación (QUIMEFA).

Título de la Tesis

"Estudio experimental del equilibrio líquido–vapor isobárico a 1,5 MPa de  
sustancias de interés en la fotocatalisis y en la industria"

Tesis Doctoral presentada por D<sup>a</sup> María Isabel García Montesdeoca.

Dirigida por el Dr. D Pedro Susial Badajoz.

Las Palmas de Gran Canaria, a diciembre de 2022

El/la Director/a,

El/la Codirector/a

El/la Doctorando/a,

(firma)

(firma)

(firma)



## *Agradecimientos*

*Este trabajo es una realidad gracias al apoyo que he tenido siempre de mi familia.*

*Quiero recordar con cariño a mi madre por haberme ayudado siempre a alcanzar los objetivos que desde pequeña me he fijado. Siempre estás conmigo. A Javier, mi marido que me ha animado a sacar tiempo para hacer realidad este trabajo.*

*A mi hija Lucía y a sus hermanos Paola y Javier, por darle sentido a mi vida en lo personal.*

*A mis hermanos Mary y Reyes que siempre han estado ahí para lo que he necesitado.*

*No me puedo olvidar de mi profesor y director de esta tesis, Pedro Susial, por su trabajo incansable y constante, por su enseñanza de conocimientos y por sus ánimos transmitidos durante todos estos años para poder finalizar este trabajo.*

*Finalmente, agradecer también la ayuda recibida de mis compañeros de trabajo de la parte experimental Patricia, Aníbal, Güichi,....*

*En definitiva, a todos, les agradezco enormemente su apoyo y ayuda.*

¡¡¡GRACIAS!!!



## Resumen

El incremento de la presencia de contaminantes en las aguas residuales ha aumentado el interés por el tratamiento y la eliminación de este tipo de compuestos antes del vertido. Entre los contaminantes más comunes del sector industrial se encuentran diversos compuestos orgánicos como alcoholes, acetonas, compuestos aromáticos o hidrocarburos. Uno de los procesos más estudiados para la eliminación de estos contaminantes es la fotocatalisis, utilizada para inactivar o atacar microorganismos patógenos concretos e incluso eliminar la materia orgánica del agua. Sin embargo, la existencia de puntos azeotrópicos en ciertas mezclas dificulta la separación de determinados compuestos, lo que hace necesaria la obtención de información previa sobre el comportamiento de este tipo de mezclas que forman parte de los residuos habituales en el sector industrial para facilitar el tratamiento por fotocatalisis.

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado el comportamiento de ocho mezclas binarias compuestas por sustancias de interés en la industria química:

- n-Heptano + Etanol
- n-Heptano + 1-Propanol
- n-Heptano + 2-Propanol
- n-Heptano + 1-Butanol
- 2,2,4-Trimetilpentano + Etanol
- 2,2,4-Trimetilpentano + 1-Propanol
- 2,2,4-Trimetilpentano + 2-Propanol
- 2,2,4-Trimetilpentano + 1-Butanol

Se ha determinado experimentalmente el equilibrio líquido-vapor (ELV) isobárico a 1,5 MPa para estas ocho mezclas. Para ello, se prepararon en primer lugar las curvas densidad-composición de cada una para obtener las composiciones de las fases líquida y vapor en el equilibrio. Se determinaron, por un lado, los volúmenes de exceso de las mezclas a 298,15 K para verificar la calidad de las curvas y, por otro, las presiones de vapor de cada una de las sustancias utilizadas para la obtención del factor acéntrico y los coeficientes de fugacidad y actividad. La comparativa de los resultados obtenidos con los datos bibliográficos permitió contrastar la calidad de la determinación experimental.

Tanto las presiones de vapor como los datos experimentales del ELV se obtuvieron utilizando un ebulómetro de acero inoxidable con control automático de la alimentación. Los datos del ELV fueron verificados termodinámicamente empleando la aproximación  $\phi$ - $\phi$  con el procedimiento de Valderrama y Faúndez (2010) y Faúndez y colab. (2013).

Todos los sistemas presentan un punto azeotrópico a 1,5 MPa, obtenido para cada mezcla binaria por interpolación de los datos del equilibrio líquido-vapor. Los resultados obtenidos fueron



comparados con los hallados en la literatura. Considerando la tendencia de los datos bibliográficos, se ha verificado la calidad de la determinación experimental.

Finalmente, se realizó la modelización de los datos del equilibrio líquido–vapor obtenidos aplicando la ecuación de estado de Peng–Robinson–Stryjek–Vera con las reglas de mezclado cuadráticas y de Wong–Sandler, así como el modelo PC–SAFT (*Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory*, por sus siglas en inglés). Los resultados han permitido evaluar la reproducibilidad de los datos experimentales a partir de estos modelos. Además, se concluyó que el modelo que proporciona la mejor predicción para los datos, tanto del ELV como del punto azeotrópico, es el PRSVWS.

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral incorporan información valiosa a la literatura de datos de equilibrio líquido–vapor, dado que se han estudiado ocho mezclas de sustancias presentes habitualmente en los residuos generados en industrias químicas como refinerías e industrias farmacéuticas o petroquímicas. De esta forma, los datos obtenidos durante la realización de este trabajo de Tesis posibilitaron las siguientes publicaciones en revistas sujetas a revisión por pares e incluidas en JCR:

1.-Susial Badajoz, P., García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Calvo–Castillo, L. y Herrera–Vega, P. (2022). High Pressure Vapor–Liquid Equilibria of n-Heptane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, and 1-Butanol at 1.5 MPa: Experimental Data of Binary Systems and Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory Model Predictions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67(5), 1140–1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00902>

2.-Susial Badajoz, P., García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Herrera–Vega, P. y Calvo–Castillo, L. (2022). PC–SAFT modeling of the high pressure VLE data for 2, 2, 4–Trimethylpentane with Ethanol, 1–Propanol, 2–Propanol and 1–Butanol. Experimental equipment and binary systems at 1.5 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 172, 106816. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106816>

3.-Susial-Badajoz, P.; García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Santiago, D.E. (accepted 2022). Evolution and testing of a metallic ebulliometer for VLE determination. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*.

## Abstract

The increasing presence of pollutants in wastewater has increased interest in the treatment and removal of such compounds prior to discharge. Among the most common pollutants in the industrial sector are various organic compounds such as alcohols, acetones, aromatic compounds or hydrocarbons. One of the most studied processes for the removal of these pollutants is photocatalysis, which is used to inactivate or attack specific pathogenic micro-organisms and even remove organic matter from water. However, the existence of azeotropic points in certain mixtures makes the separation of certain compounds difficult, which makes it necessary to obtain prior information on the behaviour of this type of mixtures that form part of the usual waste in the industrial sector in order to facilitate treatment by photocatalysis.

In this Doctoral Thesis, the behaviour of eight binary mixtures composed of substances of interest in the chemical industry has been studied:

- n-Heptane + Ethanol
- n-Heptane + 1-Propanol
- n-Heptane + 2-Propanol
- n-Heptane + 1-Butanol
- 2,2,4-Trimethylpentane + Ethanol
- 2,2,4-Trimethylpentane + 1-Propanol
- 2,2,4-Trimethylpentane + 2-Propanol
- 2,2,4-Trimethylpentane + 1-Butanol

The isobaric Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) at 1.5 MPa has been experimentally determined for these eight mixtures. For this purpose, density-composition curves were first prepared for each of them to obtain the compositions of the liquid and vapor phases at equilibrium. The excess molar volumes of the mixtures at 298.15 K were determined to verify the quality of the curves, and the vapor pressures of the substances were also determined to obtain the acentric factor and the fugacity and activity coefficients. Comparison of the results obtained with the bibliographic data made it possible to compare the quality of the experimental determination.

Both vapor pressures and experimental VLE data were obtained using a stainless steel ebulliometer with automatic feed control. The VLE data were thermodynamically verified using the  $\phi$ - $\phi$  approximation with the procedure of Valderrama and Faúndez (2010) and Faúndez et al. (2013).

All systems have an azeotropic point at 1.5 MPa, obtained for each binary mixture by interpolation of the vapor-liquid equilibrium data. The results obtained were compared with those found in the literature. Considering the trend of the literature data, the quality of the experimental determination has been verified.

Finally, the vapor-liquid equilibrium data obtained were modelled by applying the Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state with quadratic and Wong-Sandler mixing rules, as well as

the PC–SAFT (Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory) model. The results have made it possible to evaluate the reproducibility of the experimental data from these models. Furthermore, it was concluded that the model that provides the best prediction for both ELV and azeotropic point data is PRSVWS.

The results obtained in this Doctoral Thesis add valuable information to the literature on vapor-liquid equilibrium data, since eight mixtures of substances commonly found in wastes generated in chemical industries such as refineries and pharmaceutical or petrochemical industries have been studied. In this way, the data obtained during this thesis work led to the following publications in peer-reviewed journals included in the JCR:

1.-Susial Badajoz, P., García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Calvo–Castillo, L. y Herrera–Vega, P. (2022). High Pressure Vapor–Liquid Equilibria of n-Heptane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, and 1-Butanol at 1.5 MPa: Experimental Data of Binary Systems and Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory Model Predictions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67(5), 1140–1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00902>

2.-Susial Badajoz, P., García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Herrera–Vega, P. y Calvo–Castillo, L. (2022). PC–SAFT modeling of the high pressure VLE data for 2, 2, 4–Trimethylpentane with Ethanol, 1–Propanol, 2–Propanol and 1–Butanol. Experimental equipment and binary systems at 1.5 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 172, 106816. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106816>

3.-Susial-Badajoz, P.; García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Santiago, D.E. (accepted 2022). Evolution and testing of a metallic ebulliometer for VLE determination. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*.



# Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. OBJETIVO DE LA TESIS .....	9
3. TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO.....	13
3.1 INTRODUCCIÓN .....	13
3.2. POTENCIAL QUÍMICO .....	14
3.3. FUGACIDAD. COEFICIENTE DE FUGACIDAD.....	17
3.4. ACTIVIDAD. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD .....	18
3.5. EQUILIBRIO ENTRE FASES .....	19
3.5.1. REGLA DE FASES .....	19
4. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR .....	23
4.1. CLASIFICACIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.....	25
4.1.1. EQUILIBRIO ENTRE FASES .....	26
4.2. DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DEL EQUILIBRIO .....	28
4.2.1. APROXIMACIÓN $\phi$ - $\phi$ .....	28
4.2.1.1. ECUACIONES DE ESTADO .....	29
4.2.1.1.1. ECUACIONES DE ESTADO DE VAN DER WAALS .....	30
4.2.1.1.2. ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO .....	31
4.2.1.1.3. ECUACIONES DE ESTADO NO CÚBICAS .....	33
4.3. CÁLCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES A ALTA PRESIÓN .....	33
4.3.1. PROCEDIMIENTO DEL PUNTO DE BURBUJA (BUBBLE POINT) .....	34
4.4. AZEOTROPÍA.....	35
4.4.1. INTRODUCCIÓN .....	35
4.4.2. CÁLCULO DEL AZEÓTROPO .....	36
5. MODELO PREDICTIVO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR .....	41
5.1. ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.....	41
5.2. TEST DE CONSISTENCIA.....	43
5.3. TEORÍA TERMODINÁMICA DE LAS PERTURBACIONES. MODELO PC-SAFT .....	44

5.3.1. MODELO MOLECULAR Y ECUACIÓN DE ESTADO .....	46
5.3.2. PARÁMETROS DE LOS COMPONENTES PUROS .....	51
5.3.3. ASOCIACIONES CRUZADAS .....	51
5.3.4. ESQUEMAS DE ASOCIACIÓN.....	51
6. EQUIPOS EXPERIMENTALES.....	57
6.1. EQUIPO PRINCIPAL. RECINTO DE EQUILIBRIO O EBULLÓMETRO .....	57
6.1.1. EBULLÓMETRO PARA PRESIONES MODERADAS .....	57
6.1.2. EBULLÓMETRO PARA ALTAS PRESIONES.....	59
6.1.3. EBULLÓMETRO CON SISTEMA DE CONTROL AUTOMÁTICO PARA LA ALIMENTACIÓN .....	59
6.2. EQUIPOS AUXILIARES .....	62
6.2.1. SISTEMA DE PRESIÓN.....	64
6.2.1.1. Circuito de sobrepresión.....	64
6.2.1.2. Circuito de vacío.....	67
6.2.2. SISTEMA DE MEDIDA DE TEMPERATURA .....	67
6.3. EQUIPOS DE MEDIDAS ANALÍTICAS.....	68
6.3.1. DENSÍMETRO .....	69
6.3.2. REFRACTÓMETRO .....	70
7. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO–VAPOR .....	73
7.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SUSTANCIAS DE INTERÉS .....	73
7.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y METODOLOGÍA EMPLEADA.....	73
7.2.1. DENSIMETRÍA PARA LA OBTENCIÓN DE LOS VOLÚMENES DE EXCESO .....	73
7.2.2. DATOS EXPERIMENTALES DE VOLÚMENES DE EXCESO Y DENSIDAD.....	76
7.2.3. ESTIMACIÓN DE ERRORES EXPERIMENTALES .....	85
7.2.3.1. ERRORES DERIVADOS DEL CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE EXCESO.....	86
7.2.3.2. ERRORES DERIVADOS DEL CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LAS FASES LÍQUIDA Y VAPOR.....	86
7.3. PRESIONES DE VAPOR.....	87

7.3.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	87
7.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	88
7.3.3. DETERMINACIÓN DEL FACTOR ACÉNTRICO .....	88
7.4. EQUILIBRIO LÍQUIDO–VAPOR.....	101
7.4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	101
7.4.2. RESULTADOS Y TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL ELV.....	103
7.4.3. AZEÓTROPO.....	107
7.4.4. REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL ELV .....	113
7.5. APLICACIÓN DEL TEST DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICO A ALTA PRESIÓN .....	115
7.6. APLICACIÓN DE LOS MODELOS PREDICTIVOS .....	128
7.6.1. APLICACIÓN DE LAS EoS DE PR.....	128
7.6.2. APLICACIÓN DE LA EoS DE PC–SAFT .....	145
8. CONCLUSIONES .....	153
BIBLIOGRAFÍA .....	155
ANEXOS .....	173

## Índice de tablas

<b>Tabla 4.1.</b> Términos atractivos empleados en las ecuaciones cúbicas de estado. ....	32
<b>Tabla 5.1.</b> Hipótesis para $\Delta$ y $X^A$ para diferentes esquemas de asociación [Huang y Radosz (1990)]......	52
<b>Tabla 5.2.</b> Esquemas de asociación para las diferentes familias de compuestos [Huang y Radosz (1990)]......	53
<b>Tabla 6.1.</b> Propiedades del densímetro (Mettler Toledo S.A.). Model DM–40.....	69
<b>Tabla 6.2.</b> Propiedades del refractómetro RX–7000 $\alpha$ de la casa comercial Atago.....	70
<b>Tabla 7.1.</b> Propiedades físicas experimentales y bibliográficas de las sustancias puras a 101 kPa <sup>a</sup> y temperatura del punto de ebullición a 1.500 kPa <sup>b</sup> .....	74

<b>Tabla 7.2.</b> Densidades y volúmenes de exceso a 298,15 K y 101 kPa para las mezclas binarias de n-Heptano con Etanol, 1-Propanol, 1-Butanol o 2-Propanol. <sup>a</sup> .....	77
<b>Tabla 7.3.</b> Densidades y volúmenes de exceso a 298,15 K y 101 kPa para las mezclas binarias de 2,2,4-Trimetilpentano con Etanol, 1-Propanol, 1-Butanol o 2-Propanol. <sup>a</sup> .....	78
<b>Tabla 7.4.</b> Coeficientes de ajuste de los polinomios de Legendre y desviaciones estándar para las mezclas binarias con n-Heptano: $\rho$ y $v^E$ [ecuación (7.1)] a 298,15 K y 101 kPa. ....	79
<b>Tabla 7.5.</b> Coeficientes de ajuste de polinomios de Legendre y desviaciones estándar para las mezclas binarias con 2,2,4-Trimetilpentano: $\rho$ y $v^E$ [ecuación (7.1)] a 298,15 K y 101 kPa. ....	80
<b>Tabla 7.6.</b> Presiones de vapor experimentales de las sustancias de interés <sup>a</sup> . ....	89
<b>Tabla 7.7.</b> Constantes de Antoine correspondientes a los datos experimentales <sup>a,b,c,d,e</sup> y parámetros estadísticos de la correlación. ....	92
<b>Tabla 7.8.</b> Datos del ELV isobárico a 1,5 MPa de los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) <sup>a</sup> . ...	104
<b>Tabla 7.9.</b> Datos del ELV isobárico a 1,5 MPa de los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) <sup>a</sup> . ....	105
<b>Tabla 7.10.</b> Coeficientes de ajuste de los polinomios de Legendre y desviaciones estándar de los datos del ELV a 1,5 MPa para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2). ....	106
<b>Tabla 7.11.</b> Coeficientes de ajuste de los polinomios de Legendre y desviaciones estándar de los datos del ELV a 1,5 MPa para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2). ....	106
<b>Tabla 7.12.</b> Cálculos de los datos azeotrópicos de los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2). <sup>a</sup> ....	108
<b>Tabla 7.13.</b> Cálculos de los datos azeotrópicos de los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2). ....	112
<b>Tabla 7.14.</b> Resultados del test de consistencia a alta presión para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2). ....	119
<b>Tabla 7.15.</b> Resultados del test de consistencia a alta presión para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2). ....	123
<b>Tabla 7.16.</b> Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa. ....	129
<b>Tabla 7.17.</b> Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa. ....	129
<b>Tabla 7.18.</b> Datos azeotrópicos obtenidos utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa. ....	136
<b>Tabla 7.19.</b> Datos azeotrópicos obtenidos utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa. ....	136
<b>Tabla 7.20.</b> Coeficientes de fugacidad de referencia, coeficientes de actividad y resultados de la función de exceso de Gibbs para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2). ....	137



<b>Tabla 7.21.</b> Coeficientes de fugacidad de referencia, coeficientes de actividad y resultados de la función de exceso de Gibbs para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2).....	139
<b>Tabla 7.22.</b> Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando la EoS de PC-SAFT para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.....	145
<b>Tabla 7.23.</b> Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando la EoS de PC-SAFT para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa. ....	146
<b>Tabla 7.24.</b> Datos azeotrópicos obtenidos utilizando la EoS de PC-SAFT para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.....	149
<b>Tabla 7.25.</b> Datos azeotrópicos obtenidos utilizando la EoS de PC-SAFT para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa. ....	150

## Índice de figuras

<b>Figura 4.1.</b> Diagrama p-T-x-y en el equilibrio líquido-vapor.....	23
<b>Figura 4.2.</b> Diagrama T-x-y en el ELV. Línea azul representa la composición del líquido, x, y línea roja, la del vapor, y.....	23
<b>Figura 4.3.</b> Diagramas de presión, temperatura y composición de la fase vapor vs composición de la fase líquida de sistemas con comportamiento ideal.....	24
<b>Figura 4.4.</b> Diagramas de presión, temperatura y composición de la fase vapor vs composición de la fase líquida. Desviación positiva de la idealidad.....	24
<b>Figura 4.5.</b> Diagramas de azeótropo máximo. ....	24
<b>Figura 4.6.</b> Diagramas de azeótropo mínimo. ....	25
<b>Figura 4.7.</b> Equilibrio bifásico: tres casos donde las composiciones de ambas fases son iguales. a: punto de ebullición del componente puro, b: punto azeotrópico, c: punto crítico. ....	26
<b>Figura 4.8.</b> Los seis tipos básicos de comportamiento de fase de fluido de acuerdo a la clasificación de P. H. Van Koynenburg y Scott (1980). ....	27
<b>Figura 5.1.</b> Representación esquemática de la base teórica del modelo PC-SAFT [Prausnitz y colab. (1998)]. ....	49
<b>Figura 6.1.</b> Diagrama esquemático del ebulómetro utilizado para las mediciones del VLE a presiones moderadas: A, cámara de equilibrio; B, embudo líquido; C, muestreador de líquido; D, muestreador de vapor; E, matraz de ebullición; F, enfriador; G, válvula de entrada; H, válvula de salida.....	58

<b>Figura 6.2.</b> Diagrama esquemático del ebulómetro de recirculación de equilibrio utilizado para las mediciones de VLE con introducción manual de las sustancias: 1. Recipiente de ebullición; 2. Tubo de Cottrell para transferencia de masa; 3. Cámara de equilibrio; 4. Sonda de equilibrio Pt100; 5. Sonda Pt100 de calentamiento por vapor; 6. Torre de refrigeración con conexión a línea de nitrógeno; 7. Calentador eléctrico; 8. Refrigerador; 9. Válvula de entrada; 10. Vaso de amortiguación; 11. Válvula de entrada; 12. Embudo para alimentación; 13. Válvula para muestreo del vapor; 14. Embudo para el líquido; 15, 16. Refrigeradores; 17. Válvula para muestreo del líquido; 18. Refrigerador; 19. Válvula de salida; 20. Tubo de circulación en fase vapor; 21. Tubo curvo de salida de fase vapor. ....	60
<b>Figura 6.3.</b> Diagrama esquemático de la recirculación en equilibrio utilizada para las mediciones de VLE con dispositivo electrónico para la introducción de las sustancias: 1. Recinto de ebullición; 2. Tubo Cottrell para la transferencia de masa; 3. Resistencia del calentador eléctrico; 4. Sonda Ptl00 de equilibrio; 5. Sonda Pt100 de calentamiento del vapor; 6. Línea de suministro de nitrógeno; 7. Vaso de amortiguación; 8. Enfriador con conexión a línea de nitrógeno; 9. Muestreador del vapor; 10. Muestreador del líquido; 11. Embudo del líquido; 12. Válvula de salida; 13, 14 y 15. Refrigeradores; 16. Embudos para entrada de sustancias; 17. Válvulas de entrada; 18, 19. Recipientes para cargar las sustancias; 20, 21, 22, 23, 24. Electroválvulas. ....	61
<b>Figura 6.4.</b> Representación esquemática de la instalación experimental.....	63
<b>Figura 6.5.</b> Ejemplo de un manómetro utilizado para regular la presión de salida de nitrógeno desde la botella .....	64
<b>Figura 6.6.</b> Manómetro Baumer tipo Bourdon. ....	64
<b>Figura 6.7.</b> Válvula de regulación de la marca Truflo International, modelo D083.....	64
<b>Figura 6.8.</b> Válvula de control BÜRKET.....	65
<b>Figura 6.9.</b> Vistas de la válvula de contrapresión Fairchild Imd. Pro. Co., modelo 10292BP. ....	65
<b>Figura 6.10.</b> Válvula de control BÜRKET.....	66
<b>Figura 6. 11.</b> Transmisor de presión de la casa WIKA.....	66
<b>Figura 6.12.</b> Power Interface de PHYWE (26).....	66
<b>Figura 6.13.</b> Transmisor de presión de la casa GENSPEC.....	67
<b>Figura 6.14.</b> Manómetro Baumer tipo Bourdon, modelo Classe I. ....	67
<b>Figura 6.15.</b> Sonda de resistencia de platino (Pt100). ....	67
<b>Figura 6.16.</b> Lector digital de temperatura de Dostmann Electronics GmbH, modelo p655. ....	68
<b>Figura 6.17.</b> Densímetro Mettler Toledo, modelo DM-40.....	69
<b>Figura 6.18.</b> Refractómetro RX-7000 $\alpha$ de la casa comercial Atago. ....	70
<b>Figura 7.1.</b> Balanza analítica Nahita, modelo 5034/200.....	76

**Figura 7.2.** Representación a 298,15 K de los volúmenes de exceso ( $v^E$ ) vs. composiciones de n-Heptano ( $x_1$ ) para las mezclas binarias: (A) HPTE ( $\blacktriangleleft$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Ortega y Espiau (2003)], [— de Díaz-Peña y Rodríguez-Cheda (1970a)], [— de Papaioannou y colab. (1991)] y [— de Treszczanowicz y Benson (1977)]}; (B) HPT1P ( $\triangle$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Treszczanowicz y Benson (1977)], [— de Dzida (2004)], [— de Mato y colab. (2005)] y [— de Sastry y Valand (1996)]}; (C) HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Van Ness y colab. (1967)] y [— de Tanaka y Toyama (1996)]} y (D) HPT1B ( $\blacktriangledown$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Sastry y Valand (1996)], [— de Berro y Pénélox (1984)], [— de Kijevcani y colab. (2009)], [— de Nath y Pandey (1997a)] y [— de Vijande y colab. (2006)]}. Además, las densidades ( $\rho_{ij}$ ) vs. fracción molar de n-Heptano ( $x_1$ ) están representadas con las curvas de ajuste en cada uno de los gráficos: (A) de HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), (B) de HPT1P ( $\triangle$ ), (C) de HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y (D) de HPT1B ( $\blacktriangledown$ ). ..... 81

**Figura 7.3.** Representación a 298,15 K de los volúmenes de exceso ( $v^E$ ) vs. composiciones de 2,2,4-Trimetilpentano ( $x_1$ ) para las mezclas binarias: (A) TMPE ( $\blacktriangleleft$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Chen y Tu (2005)], [— de Ku y Tu (2005a)] y [— de Wang y colab. (2005)]}; (B) TMP1P ( $\triangle$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Hwang y colab. (2007b)] y [— de Hwang y colab. (2007a)]}; (C) TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Blanco y colab. (1994)], [— de Ku y colab. (2008)] y [— de Neau y colab. (1973)]} y (D) TMP1B ( $\blacktriangledown$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Abala y colab. (2021)], [— de Nath y Pandey (1997b)] y [— de Rubio-Pérez y colab. (2018)]}. Además, las densidades ( $\rho_{ij}$ ) vs. fracción molar de 2,2,4-Trimetilpentano ( $x_1$ ) están representadas con las curvas de ajuste en cada uno de los gráficos: (A) de TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), (B) de TMP1P ( $\triangle$ ), (C) de TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y (D) de TMP1B ( $\blacktriangledown$ ). ..... 82

**Figura 7.4.** Representación de las curvas de ajuste para los pares ( $v^E$ ,  $x_1$ ) y los valores calculados en este trabajo: ( $\blacktriangleleft$ ) para HPTE, ( $\triangle$ ) para HPT1P, ( $\blacktriangleright$ ) para HPT2P y ( $\blacktriangledown$ ) para HPT1B. Los datos de n-Heptano (1) + 2-Butanol (2) ( $\circ$ ) fueron tomados de la bibliografía [Susial y colab. (2020)]. ..... 83

**Figura 7.5.** Representación de las curvas de ajuste para los pares ( $v^E$ ,  $x_1$ ) y los valores calculados en este trabajo: ( $\blacktriangleleft$ ) para TMPE, ( $\triangle$ ) para TMP1P, ( $\blacktriangleright$ ) para TMP2P y ( $\blacktriangledown$ ) para TMP1B. Los datos de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Butanol (2) ( $\circ$ ) fueron tomados de la bibliografía [Susial y colab. (2020)]. ..... 84

**Figura 7.6.** Correlaciones de los datos experimentales a la ecuación de Antoine. [—] Curva de correlación;  $\circ$  Ref.: (A) E [Susial y colab. (2010), Susial y colab. (2011a), Susial y colab. (2021)], (B) 1P [Susial y colab. (2011b), Susial y colab. (2012a)], (C) 2P [Susial y colab. (2012b)], (D) 1B [Susial y colab. (2015)], (E) HPT [Susial y colab. (2020)], (F) TMP [Susial y colab. (2020)]. ..... 94

<b>Figura 7.7.</b> Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del Etanol. ○ [Susial y colab. (2010), Susial y colab. (2011a), Susial y colab. (2021)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Reid y colab. (1987); ☆ de Daubert y Danner (1989); ▷ de McGarry (1983); ▲ de DDBST GmbH (obtenido el 28/06/22); ◀ de Seader y colab. (1977); ▽ de Reid y colab. (1987). .....	95
<b>Figura 7.8.</b> Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 1-Propanol. ○ [Susial y colab. (2011b), Susial y colab. (2012a)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Reid y colab. (1987); ☆ de Daubert y Danner (1989); ▷ de McGarry (1983); ▲ de TRC (obtenido el 28/06/22); ◀ de Seader y colab. (1977); ▽ de Reid y colab. (1987). .....	96
<b>Figura 7.9.</b> Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 2-Propanol. ○ [Susial y colab. (2012b)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Poling y colab. (2001); ☆ de Daubert y Danner (1989); ▷ de Yaws (2003); ▲ de TRC (obtenido el 28/06/22); ◀ de Seader y colab. (1977); ▽ de Poling y colab. (2001); ◇ de Wang y Bao (2013). .....	97
<b>Figura 7.10.</b> Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 1-Butanol. ○ [Susial y colab. (2015)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de TRC (obtenido el 28/06/22); ☆ de Daubert y Danner (1989); ▷ de Boublik y colab. (1984); ▲ de Riddick y colab. (1986); ◀ de TRC (obtenido el 28/06/22); ▽ de Seader y colab. (1977); ◇ de Wang y Bao (2013). .....	98
<b>Figura 7.11.</b> Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del n-Heptano. ○ [Susial y colab. (2020)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Reid y colab. (1987); ☆ de McMicking y Kay (1965); ▷ de Weber (2000); ▲ Daubert y Danner (1989); ◀ de McGarry (1983); ▽ de Reid y colab. (1987). .....	99
<b>Figura 7.12.</b> Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 2,2,4-Trimetilpentano. ○ [Susial y colab. (2020)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Reid y colab. (1987); ☆ de McMicking y Kay (1965); ▷ de Beattie y Edwards (1948); ▲ Daubert y Danner (1989); ◀ de McGarry (1983); ▽ de Reid y colab. (1987). .....	100
<b>Figura 7.13.</b> Representación de los datos experimentales de $T$ frente a $x_1, y_1$ (símbolos azules o rojos, respectivamente para las fases líquida y vapor de la fracción molar de éster) y curvas de ajuste de los polinomios de Legendre: (◀,◀) para HPTE, (▲,▲) para HPT1P, (▷,▷) para HPT2P y (▽,▽) para HPT1B. ....	113
<b>Figura 7.14.</b> Representación gráfica de $(y_1-x_1)$ frente a $x_1$ de los datos experimentales de los sistemas isobáricos a 1,5 MPa y curvas de ajuste: (◀) para HPTE, (▲) para HPT1P, (▷) para HPT2P y (▽) para HPT1B. ....	114
<b>Figura 7.15.</b> Representación de datos experimentales de $T$ frente a $x_1, y_1$ (símbolos azules o rojos, respectivamente para las fase líquida y vapor de la fracción molar de éster) y curvas de	

ajuste de los polinomios de Legendre: ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleleft$ ) para TMPE, ( $\triangle, \triangle$ ) para TMP1P, ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) para TMP2P y ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ) para TMP1B. ....	114
<b>Figura 7.16.</b> Representación gráfica de $(y_1-x_1)$ frente a $x_1$ de los datos experimentales de los sistemas isobáricos a 1,5 MPa y curvas de ajuste: ( $\blacktriangleleft$ ) para TMPE, ( $\triangle$ ) para TMP1P, ( $\blacktriangleright$ ) para TMP2P y ( $\blacktriangledown$ ) para TMP1B. ....	115
<b>Figura 7.17.</b> Puntos azeotrópicos experimentales ( $\blacktriangleleft$ ) para HPTE, ( $\blacktriangle$ ) para HPT1P, ( $\blacktriangleright$ ) para HPT2P y ( $\blacktriangledown$ ) para HPT1B en coordenadas reducidas, calculados a partir de los datos de la Tabla 7.8. Representación de los datos azeotrópicos $T_R$ , $p_R$ , $x_1$ y curvas de ajuste [ver ecuaciones (7.25)–(7.28)] para las mezclas de HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\blacktriangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown$ ) utilizando los datos bibliográficos [Gmehling y colab. (2004)] y los datos calculados presentados en la Tabla 7.12. Los datos bi–dimensionales de HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown$ ) también han sido representados.....	116
<b>Figura 7.18.</b> Puntos azeotrópicos experimentales ( $\blacktriangleleft$ ) para TMPE, ( $\blacktriangle$ ) para TMP1P, ( $\blacktriangleright$ ) para TMP2P y ( $\blacktriangledown$ ) para TMP1B en coordenadas reducidas, calculados a partir de los datos de la Tabla 7.9. Representación de los datos azeotrópicos $T_R$ , $p_R$ , $x_1$ y curvas de ajuste [ver ecuaciones (7.29)–(7.32)] para las mezclas de TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\blacktriangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ) utilizando los datos bibliográficos [Gmehling y colab. (2004)] y los datos calculados presentados en la Tabla 7.13. Los datos bi–dimensionales de TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ) también han sido representados.....	117
<b>Figura 7.19.</b> Representación de los datos experimentales de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ de los sistemas HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de $T$ vs. $x_1, y_1$ a 1,5 MPa de las mezclas binarias HPTE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle, \triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ (—) y $T$ vs. $x_1, y_1$ (—, —). ....	131
<b>Figura 7.20.</b> Representación de los datos experimentales de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ de los sistemas HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de $T$ vs. $x_1, y_1$ a 1,5 MPa de las mezclas binarias HPTE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle, \triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)] de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ (—) y $T$ vs. $x_1, y_1$ (—, —). ....	132
<b>Figura 7.21.</b> Representación de los datos experimentales de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ de los sistemas TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de $T$ vs. $x_1, y_1$ a 1,5 MPa de las mezclas binarias TMPE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle, \triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ (—) y $T$ vs. $x_1, y_1$ (—, —). ....	133

<b>Figura 7.22.</b> Representación de los datos experimentales de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ de los sistemas TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de $T$ vs. $x_1, y_1$ a 1,5 MPa de las mezclas binarias TMPE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle, \triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)] de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ (—) y $T$ vs. $x_1, y_1$ (—, —).....	134
<b>Figura 7.23.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\bullet$ ) y de $\gamma_1$ ( $\blacktriangleleft$ ) y $\gamma_2$ ( $\blacktriangleleft$ ) para el sistema n-Heptano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa. ....	141
<b>Figura 7.24.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\blacksquare$ ) y de $\gamma_1$ ( $\blacktriangleright$ ) y $\gamma_2$ ( $\blacktriangleright$ ) para el sistema n-Heptano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa. ....	141
<b>Figura 7.25.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\blacklozenge$ ) y de $\gamma_1$ ( $\triangle$ ) y $\gamma_2$ ( $\triangle$ ) para el sistema n-Heptano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa. ....	142
<b>Figura 7.26.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\blackstar$ ) y de $\gamma_1$ ( $\blacktriangledown$ ) y $\gamma_2$ ( $\blacktriangledown$ ) para el sistema n-Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa. ....	142
<b>Figura 7.27.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\bullet$ ) y de $\gamma_1$ ( $\blacktriangleleft$ ) y $\gamma_2$ ( $\blacktriangleleft$ ) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa.....	143
<b>Figura 7.28.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\blacksquare$ ) y de $\gamma_1$ ( $\blacktriangleright$ ) y $\gamma_2$ ( $\blacktriangleright$ ) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa.....	143
<b>Figura 7.29.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\blacklozenge$ ) y de $\gamma_1$ ( $\triangle$ ) y $\gamma_2$ ( $\triangle$ ) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa.....	144
<b>Figura 7.30.</b> Representación de $G^E/RT$ ( $\blackstar$ ) y de $\gamma_1$ ( $\blacktriangledown$ ) y $\gamma_2$ ( $\blacktriangledown$ ) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa. ....	144
<b>Figura 7.31.</b> Representación de los datos experimentales de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ de los sistemas HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de $T$ vs. $x_1, y_1$ a 1,5 MPa de las mezclas binarias HPTE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle, \triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir predicciones del modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] de (de las $y_1-x_1$ ) vs. $x_1$ (—) y $T$ vs. $x_1, y_1$ (—, —). ....	147
<b>Figura 7.32.</b> Representación de los datos experimentales de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ de los sistemas TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de $T$ vs. $x_1, y_1$ a 1,5 MPa de las mezclas binarias TMPE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle, \triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones del modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] de $(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ (—) y $T$ vs. $x_1, y_1$ (—, —).....	148

# Capítulo 1.

## Introducción







## **1. INTRODUCCIÓN**

En el presente trabajo se van a estudiar métodos físico-químicos que nos faciliten información que favorezcan el control cinético de procesos fotocatalíticos como proceso de tratamiento de depuración de residuos que se generan en las plantas de refinado, química y petroquímica.

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato, consistente en un material semiconductor que acelera la velocidad de la reacción. Durante este proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción. De esta forma se consigue la eliminación de la mayor parte de los contaminantes generados en la industria química.

Dentro de los métodos físico-químicos existentes en esta tesis nos vamos a centrar en el proceso de separación y purificación.

Las operaciones de separación son operaciones unitarias que juegan un papel de vital importancia en cualquier proceso químico, dado que de ellas dependerá en gran medida la pureza del producto final, y es que los productos obtenidos pueden no poseer el grado de pureza deseado al estar mezclados con parte de los reactivos no reaccionados, además de subproductos de reacción. Dichas operaciones comprenden las acciones cuyo objetivo es la separación total o parcial de uno o varios compuestos de una mezcla.

Esta información previa facilitará su posterior tratamiento por fotocatalisis para su eliminación como contaminantes en los efluentes de las industrias.

La separación de los compuestos puede basarse en multitud de fenómenos, tales como la transferencia de materia, equilibrios termodinámicos, fenómenos físicos, interacciones químicas u otros. Por tanto, de estas sencillas indicaciones puede visualizarse la importancia de las operaciones de separación en cualquier planta química.

Considerando los procesos de separación, la destilación es una de las operaciones más empleadas y, por tanto, más estudiadas y desarrolladas. El uso tan generalizado de esta operación es debido a la forma tan eficaz, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético, de lograr la separación de mezclas cuando existe una diferencia de volatilidades entre los componentes que la forman. Se trata de la separación de dos o más componentes de una mezcla generalmente en fase líquida, en la que todos los componentes son más o menos volátiles, y se aprovecha para tal finalidad la diferencia de volatilidades de los componentes que forman la mezcla. Esta separación se alcanza seleccionando la temperatura o la presión de operación, de modo tal que la fase líquida y la fase vapor que se forman tendrán concentraciones relativamente diferentes en la generalidad de los casos. Cuanto mayor sea la diferencia de volatilidades entre los componentes de la mezcla, puede ser mayor

la diferencia entre la composición del líquido y del vapor generados. Así, por calefacción de la mezcla líquida, al alcanzar su punto de ebullición, se generarán vapores ricos en componentes más volátiles.

Existen dos tipos básicos para esta operación: destilación simple o sin reflujo y rectificación o destilación con reflujo. El principio de funcionamiento de la rectificación, se basa en la transferencia de materia que tiene lugar cuando se ponen en contacto un vapor y un líquido de composiciones diferentes a las que tendrían, a esa presión y temperatura, en el equilibrio, ya que, en estas condiciones, se produce una transferencia de los componentes más volátiles desde el líquido hacia el vapor, y de los menos volátiles desde el vapor hacia el líquido

En una columna de rectificación continua, este fenómeno de transferencia de materia se consigue poniendo en contacto, en cada una de las etapas que la forman, una corriente de vapor ascendente con una corriente de líquido descendente. De esta forma, al ir produciéndose una transferencia de materia a lo largo de la columna, se consigue una corriente de vapor rica en componentes volátiles por la parte superior, y una corriente líquida rica en los componentes menos volátiles por la parte inferior, comúnmente denominada residuo.

La corriente de vapor de la columna se genera calentando la mezcla a separar en una caldera. Dicha corriente de vapor, al alcanzar el punto más alto de la columna, se introduce en un condensador donde se produce su cambio de fase. Parte de estos vapores condensados se extraen continuamente de la columna, constituyendo la corriente de destilado, mientras que otra parte de ellos, se vuelven a introducir nuevamente, constituyendo la corriente líquida que va descendiendo a lo largo de la misma. A esta corriente líquida que se devuelve a la columna se le denomina reflujo.

A pesar de la amplia utilidad de la rectificación continua, uno de los principales inconvenientes es la limitación que surge a la hora de separar aquellas mezclas que presenten azeótropo. Ello es debido a que la transferencia de materia entre fases en el ELV se detiene cuando en una de las etapas de la columna de rectificación se alcanzan las condiciones de dicho punto azeotrópico, esto es, para una presión y temperatura dadas para el equilibrio, la composición de líquido será igual a la composición de vapor.

En este sentido, las mezclas que presentan punto azeotrópico y las de componentes de temperatura de ebullición próximas, se caracterizan por la dificultad en el diseño de una secuencia viable. Una de las alternativas más empleadas para estos casos es la adición de una sustancia adecuada que modifique la volatilidad relativa del sistema, conociéndose a este proceso como rectificación extractiva o rectificación azeotrópica, en función de cómo se recupera el agente. En esta operación, además de la dificultad que entraña la optimización del sistema, la necesidad de varias columnas de rectificación con el consiguiente incremento en los costes de los equipos, así como en los inherentes consumos energéticos, se suma la selección y costes añadidos por la utilización del agente de separación y por su recuperación, cuya eficiencia depende de las propiedades físicas de las sustancias, las condiciones operatorias de la columna y del azeótropo a separar.

Este hecho da pie a la necesidad de conocer, en mayor profundidad, la evolución de los sistemas a medida que varían las condiciones de operación, evitando la utilización de terceras sustancias que interfieran en los puntos singulares que presentan las mezclas, pudiéndose reducir en buena medida, tanto la dificultad de la separación de las sustancias, los costes económicos del proceso y la generación de mayor cantidad de residuos contaminantes.

Realizada esta breve introducción indicar que el trabajo de esta Tesis se va a centrar en el estudio experimental del equilibrio líquido vapor (ELV) de sustancias de interés industrial en condiciones que se pueden considerar (según los diferentes autores) de alta presión (1.500 kPa).

Se debe considerar, que para el diseño y dimensionado de sistemas de separación a diferentes condiciones operatorias, es habitual hacer uso de modelos y métodos de predicción, dependientes de las características físico-químicas de las sustancias y de las interacciones moleculares.

Este uso de modelos de predicción puede derivar en importantes errores cuando las condiciones en las que se prueban difieren de las experimentales con las que ellos fueron verificados para conocer su calidad. Es por ello, se hace necesario el desarrollo de nuevas técnicas y equipos capaces de operar en condiciones de trabajo similares a las industriales, con los cuales se podrán obtener datos experimentales a partir de los cuales los modelos serán verificados y si fuera adecuado modificados, alcanzándose de esta forma modelos predictivos más fiables para el diseño y dimensionado de los equipos industriales.



Capítulo 2.

Objetivo de la Tesis





## **2. OBJETIVO DE LA TESIS**

Cuando se realiza un estudio experimental en cualquier ámbito de la ciencia, como es el caso para esta Tesis Doctoral, existe una serie de pasos previos que son de obligado cumplimiento. Entre ellos destaca el de recopilar datos y material bibliográfico existente que puede dar información acerca del estado actual del tema que se quiere investigar. Este paso, aunque a priori parezca fácil, posee una complejidad inherente debido a que pueden ocurrir dos posibilidades: que exista mucha información del tema abordado, y al contrario, la información existente sea mínima o poco fiable, por lo que en algunos casos este paso previo puede ser más tedioso que incluso la parte experimental.

En el caso que se trata, se puede considerar que se encuentra en una combinación de las dos posibilidades, esto es, se han encontrado muchas bases de datos de equilibrios líquido-vapor con las sustancias que se tratan en esta Tesis Doctoral. No obstante, las condiciones (de presión) en las que se requieren esos datos no coinciden con las que se van a estudiar. Además, se deben incluir las nuevas tecnologías, que facilitan la obtención de datos vía Internet, aunque esto tiene su lado menos bueno, ya que cada día se publican cientos de artículos de investigación, por lo que se produce una aglomeración de información que puede dificultar el objetivo de este paso previo.

En el presente trabajo de tesis se propone la realización del estudio experimental del ELV con sustancias de interés industrial, en condiciones isobáricas de 1,5 MPa. En esta forma de operar se puede posibilitar la eliminación de azeótropos de manera económica.

Para realizar el trabajo experimental vamos a utilizar una columna de separación con sistemas de control y auxiliares haciendo uso de electroválvulas solenoide a fin de controlar y regular automáticamente diferentes parámetros y/o propiedades, entre ellas la presión.

Con la finalidad de analizar y verificar la viabilidad de lo mencionado anteriormente, así como el funcionamiento del equipo experimental del ELV, se utilizarán alcoholes y alcanos.

Los datos experimentales obtenidos serán validados termodinámicamente y después de esto se usará el modelo PC-SAFT, es por lo que se verificarán modelos y ecuaciones de predicción del ELV. Tales modelos y ecuaciones permiten la obtención de datos en situaciones en las que no se dispone de ellos, y es que su utilización incide de manera económica en el diseño y evaluación de los procesos en las operaciones industriales de separación, que se desarrollan en diferentes circunstancias y evidentemente para situaciones donde la obtención de productos puros puede ser compleja y no siempre económica.

Además, con esta separación se facilitará en mayor medida la eliminación por fotocatalisis de residuos que se generan en las plantas de refinado, química y petroquímica.

De forma resumida, se mencionan los sistemas que se utilizarán, ya que no exclusivamente en los sistemas seleccionados se determinarán los datos del ELV, por tanto, para la realización de esta tesis los sistemas seleccionados serán los siguientes:

Heptano+1-Propanol

Heptano+2-Propanol

Heptano+Etanol

Heptano+1-Butanol

2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+1-Propanol

2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+2-Propanol

2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+Etanol

2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+1-Butanol

Las etapas en las que podemos dividir la realización de esta tesis serán las siguientes:

- 1.- Instalación y pruebas de un equipo experimental para determinación del equilibrio entre fases en acero inoxidable e instalaciones anexas, para posibilitar el trabajo experimental con sistemas fluidos a altas presiones en el entorno a 1,5 MPa.
- 2.- Instalación automática para regulación y control de la presión empleando el ordenador correspondiente y con aplicación informática propia.
- 3.- Determinaciones experimentales de las presiones de vapor de las sustancias enumeradas anteriormente para este proyecto de investigación y alcanzando condiciones de alta presión a 1,5 MPa.
- 4.- Aplicación de la técnica densimétrica para la determinación de las composiciones de las fases en equilibrio.
- 5.- Experimentación con mezclas binarias que contengan compuestos oxigenados (alcoholes y ésteres) obteniéndose los datos del ELV a altas presiones (hasta 1,5 MPa). Se utilizarán alcoholes (1,2-Propanol, 1-Butanol, Etanol) y alcanos (Heptano e iso-octano).
- 6.- Verificación y validación termodinámica de los datos experimentales del ELV.
- 7.- Verificación y determinación de las condiciones operatorias que posibilitan la presencia y/o la eliminación de azeótropos en los sistemas correspondientes a las mezclas citadas.
- 8.- Análisis y tratamiento de los datos experimentales con las ecuaciones de predicción del ELV modelo PC-SAFT.



# Capítulo 3.

## Termodinámica del equilibrio





### 3. TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

La Termodinámica es la parte de la física que aborda el estudio de los estados de los sistemas materiales macroscópicos y de los cambios que en ellos pueden darse. El estado termodinámico de un sistema, que puede ser una región del espacio o un fluido, se determina mediante un conjunto de variables termodinámicas, dependientes o no de la cantidad de materia del sistema. Además, el sistema de estudio puede encontrarse en cualquiera de las siguientes situaciones:

- Sistema abierto: existe tanto intercambio de materia como de energía entre el sistema y su entorno. Las variables termodinámicas son en este caso función del tiempo.
- Sistema cerrado: existe intercambio de energía entre el sistema y su entorno, pero no de materia.
- Sistema aislado: no existe intercambio de materia o energía entre el sistema y su entorno.

Un sistema constituido por varias fases se encuentra en *equilibrio* si no ocurre ningún cambio en las propiedades macroscópicas del mismo a lo largo del tiempo. Por tanto, el estado de equilibrio se dará cuando exista igualdad de temperatura y presión de las distintas fases, de forma que no se produzcan flujos irreversibles de energía calorífica entre fases ni compresión y expansión de las mismas. Los equilibrios térmico y mecánico son pues criterios fundamentales del equilibrio termodinámico. Además de esto, para que el sistema se encuentre en equilibrio no puede existir un gradiente de composición química que produzca cambios en el sistema.

Gibbs (1931) determinó las restricciones necesarias para estados de equilibrio interno de sistemas multicomponentes y multifases. Sea un sistema cerrado con multicomponentes, constituido por un número arbitrario de fases, en el que existe equilibrio térmico y mecánico con sus alrededores. En dichas condiciones, la variación de entropía de los alrededores del sistema vendrá dada por:

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{Q_{\text{alrededores}}}{T_{\text{alrededores}}} = -\frac{Q}{T} \quad (3.1)$$

El Segundo Principio de la Termodinámica plantea el siguiente balance:

$$\Delta S_{\text{total}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \geq 0 \quad (3.2)$$

De las ecuaciones (3.1) y (3.2) se obtiene:

$$Q \leq T \Delta S_{\text{total}} \quad (3.3)$$

Y en base al Primer Principio de la Termodinámica:

$$\Delta U = Q + W = Q + p \Delta V \quad (3.4)$$

Las ecuaciones (3.3) y (3.4) permiten obtener la expresión general que relaciona el Primer y el Segundo Principio de la Termodinámica:

$$\Delta U + p \Delta V - T \Delta S \leq 0 \quad (3.5)$$

Esta ecuación debe ser ajustada para tener en cuenta cambios de estado de cualquier sistema cerrado a  $T$  y  $p$  constantes, sin restricciones a las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica que se han supuesto. La igualdad se conserva para cada estado de equilibrio (procesos reversibles).

En el ámbito experimental, el caso más interesante es aquél en el que el proceso tiene lugar en condiciones de presión y temperatura constantes. La ecuación (3.5) adopta entonces la siguiente forma:

$$\Delta(U + pV - TS) \leq 0 \quad (3.6)$$

Aplicando la definición de la energía de Gibbs, la expresión anterior puede reescribirse como sigue:

$$\Delta G = \Delta(U + pV - TS) \leq 0 \quad (3.7)$$

La utilidad de esta expresión radica en el uso de la presión y la temperatura como constantes, de modo que se simplifica la medida y el control de ambas variables. Esta ecuación indica que la energía de Gibbs del sistema disminuye en los procesos irreversibles que tienen lugar a presión y temperatura constante, siendo mínima en el estado de equilibrio de un sistema cerrado.

Los estados de equilibrio pueden determinarse a partir de la expresión general para la energía de Gibbs, que expresada en función del número de moles de los componentes de las fases implicadas permite obtener el número de moles que minimizan la energía de Gibbs.

La ecuación (3.7) implica que en el estado de equilibrio pueden existir variaciones infinitesimales en el sistema, a presión y temperatura constante, siempre que no se produzcan variaciones en la energía de Gibbs, por lo que otra condición que debe cumplirse será:

$$\Delta G = 0 \quad (3.8)$$

### **3.2. POTENCIAL QUÍMICO**

En el caso de los fluidos puros, sus propiedades son función únicamente de dos variables de estado. Sin embargo, cuando intervienen más de un componente, estas propiedades dependen también de la composición.

Así pues, al estudiar en un sistema multicomponente cómo varía una propiedad termodinámica como, por ejemplo, la energía libre de Gibbs, en función del número de moles de una de las especies en la mezcla cuando el número de moles del resto de las especies presentes es fijado, y a temperatura y presión constantes, surge la definición de una nueva propiedad extensiva llamada *potencial químico* ( $\mu_i$ ) del componente escogido.

Suponiendo ahora un sistema abierto de una única fase que solo puede realizar trabajo volumétrico contra la presión externa, la energía libre de Gibbs será entonces dependiente de la temperatura, la presión y el número de moles de las especies presentes:

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (3.9)$$

Siendo  $n_1, n_2, \dots, n_i$ , el número de moles de presentes de las sustancias 1, 2 ..., i. Partiendo de esto, la variación de la energía de Gibbs puede expresarse en función de los cambios en las variables de las que depende:

$$dG = \left[ \frac{\partial(G)}{\partial p} \right]_{T, n_i} dp + \left[ \frac{\partial(G)}{\partial T} \right]_{p, n_i} dT + \sum_{i=1} \left[ \frac{\partial(G)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i \quad (3.10)$$

Esta ecuación vincula la energía libre de Gibbs a la temperatura y a la presión para cualquier sistema cerrado donde exista transferencia de materia entre dos o más sustancias sin que exista reacción química. La derivada del último término se corresponde con la propiedad molar parcial de la función de energía libre de Gibbs, y también con el ya definido potencial químico:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(G)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (3.11)$$

De este modo, la ecuación (3.10) puede expresarse de la siguiente forma:

$$dG = \left[ \frac{\partial(G)}{\partial p} \right]_{T, n_i} dp + \left[ \frac{\partial(G)}{\partial T} \right]_{p, n_i} dT + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (3.12)$$

Esta última es la ecuación fundamental para el estudio de sistemas fluidos de una sola fase y composición variable y se considera, además, el principio a partir del cual se construye la estructura de la termodinámica de las disoluciones.

Recordando el planteamiento más elemental sobre el equilibrio termodinámico, a presión y temperatura constantes, la ecuación (3.12) puede resumirse:

$$dG = \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (3.13)$$

Donde  $dn_i$  representa un cambio de masa asociada con el potencial químico. Sin embargo, la masa puede ser transferida de una a otra parte del sistema, por lo que la variación de energía libre podría deberse incluso al cambio de masa producido por combinaciones químicas.

A pesar de haber establecido la ecuación (3.12) para el caso de un sistema abierto de fase única, también puede aplicarse a un sistema cerrado constituido por dos fases, considerándose cada fase como un sistema abierto respecto a la otra, por lo que se produce una transferencia de masa entre ellas. Aplicando este caso a la ecuación (3.12) se obtiene:

$$d(nG)^\alpha = \left[ \frac{\partial(G)}{\partial p} \right]_{T, n_i}^\alpha dp + \left[ \frac{\partial(G)}{\partial T} \right]_{p, n_i}^\alpha dT + \sum_{i=1} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (3.14)$$

$$d(nG)^\beta = \left[ \frac{\partial(G)}{\partial p} \right]_{T, n_i}^\beta dp + \left[ \frac{\partial(G)}{\partial T} \right]_{p, n_i}^\beta dT + \sum_{i=1} \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (3.15)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  identifican las fases líquido y vapor. Sabiéndose que la suma de dichas ecuaciones representa el cambio en la energía libre de Gibbs total del sistema de dos fases y aplicándolo a un sistema cerrado, se deduce que:

$$\sum_{i=1} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1} \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (3.16)$$

Teniendo en cuenta la ley de conservación de la masa, para sistemas sin reacción química, la cual requiere que  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ :

$$\sum_{i=1} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (3.17)$$

Debido a que el término  $dn_i^\alpha$  es independiente, arbitrario y puede tener cualquier valor, la otra condición fundamental para el equilibrio entre fases, aparte de uniformidad en temperatura y presión, viene dada por:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.18)$$

Siendo  $N$  el número de especies presentes en el sistema.

En el caso de encontrarse más de dos fases, en iguales condiciones de temperatura y presión, éstas se encontrarán en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie sea el mismo en todas las fases.

La ecuación de Gibbs–Duhem se considera de gran importancia en la teoría del equilibrio de fases, pues su empleo en la selección de las funciones termodinámicas tiene profundas consecuencias. Una de ellas es que obliga a la dependencia de la composición con las propiedades molares parciales y permite el cálculo de la composición de una fase a partir del conocimiento de la otra, entre otras.

Dicha ecuación es obtenida mediante la integración de la ecuación (3.10), para  $n$  constante y teniendo en cuenta que la derivada parcial del último término se corresponde con la propiedad molar parcial de la energía libre de Gibbs:

$$dG = \left[ \frac{\partial(G)}{\partial p} \right]_{T, n_i} dp + \left[ \frac{\partial(G)}{\partial T} \right]_{p, n_i} dT + \sum_{i=1} \bar{G}_i dn_i \quad (3.19)$$

Esta ecuación puede definirse como la ecuación general de Gibbs–Duhem o la ecuación fundamental de la termodinámica de soluciones. Dado que todo sistema tiende al equilibrio, donde la energía de Gibbs será mínima y, si se alcanza dicho estado a temperatura y presión constantes:

$$dG = \sum_{i=1} \bar{G}_i dn_i = 0 \quad (3.20)$$

Por tanto, para alcanzar el estado de equilibrio el potencial químico deberá ser igual a cero, es decir, que no debe existir transferencia de materia entre ambas sustancias.

Desarrollando ahora la derivada de la cantidad de moles de la sustancia  $i$  en función de su composición en esa fase:

$$dn_i = n_T dx_i + x_i dn_T \quad (3.21)$$

Siendo  $n_T$  el número de moles total que equivale a la unidad. Además, la energía libre de Gibbs puede expresarse como la sumatoria de su propiedad respecto a la variación del número de moles, esto es, su propiedad molar parcial, por su composición, se deduce:

$$dG = \sum_{i=1} \bar{G}_i dx_i + \sum_{i=1} n_i d\bar{G}_i \quad (3.22)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.21) y (3.22) en la ecuación (3.20) y despejando se obtiene:

$$\sum_{i=1} n_i d\bar{G}_i = \sum_{i=1} n_i d\mu_i = 0 \quad (3.23)$$

Las ecuaciones definidas hasta este punto son suficientes para sentar las bases termodinámicas en el tratamiento de sistemas en equilibrio. Sin embargo, el potencial químico no supone una propiedad práctica desde el punto de vista matemático. No obstante, existen otras magnitudes que completan o facilitan dicho tratamiento matemático y permiten la comparación entre las propiedades de sistemas reales e ideales, entre ellas, la fugacidad, la actividad y sus respectivos coeficientes.

### **3.3. FUGACIDAD. COEFICIENTE DE FUGACIDAD**

En principio, los problemas del equilibrio de fases para todos los componentes puros pueden resolverse mediante el empleo de la ecuación de energía de Gibbs. Sin embargo, se ha venido aplicando una propiedad alternativa, con mayor significado físico que el potencial químico, denominada *fugacidad* ( $f_i$ ). Este concepto se desarrolla a partir de la ecuación básica de la energía de Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3.24)$$

En condiciones de temperatura constante y aplicando dicha ecuación a un fluido puro,  $i$ , se obtiene:

$$dG^{gi} = V^{gi} dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p_i \quad (3.25)$$

Dado que esta ecuación es aplicable únicamente para casos ideales, se generalizó mediante la sustitución de la presión por la función auxiliar  $f_i$ , que representa la fugacidad de la sustancia pura  $i$ , introducida por Lewis (1901), y que posee también unidades de presión.

$$dG = RT d \ln (f_i) \quad (3.26)$$

Restando la ecuación (3.26) a la (3.25), se deduce:

$$G - G^{gi} = RT d \ln \left( \frac{f_i}{p} \right) \quad (3.27)$$

El cociente adimensional  $f_i/p$  se define como el *coeficiente de fugacidad*  $\phi_i$  del componente puro  $i$ . Además, la diferencia entre las energías de Gibbs real e ideal se conoce como energía residual o de exceso de Gibbs ( $G^E$ ).

$$G^E = RT d \ln \phi \quad (3.28)$$

Si el componente puro  $i$  se encuentra en solución, tal y como resulta en el caso del estudio llevado a cabo en el presente trabajo, las expresiones serían las siguientes:

$$d\widehat{G}_i^{gi} = RT d \ln \widehat{p}_i \quad (3.29)$$

$$d\widehat{G}_i = RT d \ln \widehat{f}_i \quad (3.30)$$

Restando ambas ecuaciones y teniendo en cuenta que en el caso de componentes en solución se cumple que:

$$p x_i = \widehat{p} \quad (3.31)$$

Se obtiene:

$$\widehat{\phi}_i = \frac{\widehat{f}_i}{\widehat{p}} = \frac{\widehat{f}_i}{x_i p} \quad (3.32)$$

Donde  $\widehat{\phi}_i$  se corresponde con el coeficiente de fugacidad de un compuesto en disolución homogénea. El concepto de fugacidad se hace relevante gracias a su aplicación como criterio de equilibrio de fases, del mismo modo que ocurría con los potenciales químicos en la ecuación (3.18):

$$\widehat{f}_i^\alpha = \widehat{f}_i^\beta \quad (3.33)$$

De esta forma, la condición de igualdad de las fugacidades de cualquier componente en todas las fases en que esté presente pasa a convertirse en un método alternativo al del potencial químico para el cálculo del equilibrio de fases.

### **3.4. ACTIVIDAD. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD**

En la práctica, resulta complicado obtener la fugacidad de una fase condensada y, más aún, de sustancias no volátiles. Sin embargo, es posible determinar los valores de las fugacidades absolutas a partir de las variaciones de la energía libre molar parcial. Los cambios de energía libre pueden calcularse mediante los valores relativos de fugacidad, integrando la ecuación (3.30) desde un estado estándar del componente  $i$  hasta un determinado estado a la misma temperatura y presión:

$$\int_{G^0}^{\widehat{G}_i} dG_i = RT \int_{f_i^0}^{\widehat{f}_i} d \ln f_i \quad (3.34)$$

$$\widehat{G}_i - \widehat{G}_i^0 = RT \ln \frac{\widehat{f}_i}{\widehat{f}_i^0} \quad (3.35)$$

El cociente de la fugacidad de un componente en disolución,  $\widehat{f}_i$ , y la fugacidad de este en fase líquida y en un estado de referencia,  $\widehat{f}_i^0$ , se define como fugacidad relativa o *actividad*  $\widehat{a}_i$ , de una sustancia  $i$  en solución:

$$\widehat{a}_i = \frac{\widehat{f}_i}{\widehat{f}_i^0} \quad (3.36)$$

Quedando la ecuación (3.35) de la siguiente forma:

$$\widehat{G}_i - \widehat{G}_i^0 = RT \ln \widehat{a}_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (3.37)$$



Del mismo modo que sucedía con el coeficiente de fugacidad, puede establecerse el coeficiente de actividad de un componente en solución como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x f_i^0} = \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad (3.38)$$

La forma logarítmica de esta ecuación toma la siguiente forma:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} - \ln x_i \quad (3.39)$$

Por otro lado, para una solución ideal, la ecuación (3.35) se transforma en:

$$\ln x_i = \frac{\widehat{G}_i^{\text{id}} - \widehat{G}_i^0}{RT} \quad (3.40)$$

Agrupando las ecuaciones (3.35), (3.39) y (3.40), se deduce:

$$\ln \gamma_i = \frac{\widehat{G}_i - \widehat{G}_i^{\text{id}}}{RT} \quad (3.41)$$

### **3.5. EQUILIBRIO ENTRE FASES**

El estado de un sistema homogéneo viene dado por la presión,  $p$ , y la temperatura,  $T$ . Sin embargo, en el equilibrio térmico no se puede asumir que el sistema siga siendo homogéneo, pues para determinados valores de  $p$  y  $T$  dicho sistema puede estar compuesto por varios subsistemas homogéneos en contacto entre sí y con estados diferentes, cada uno de los cuales se denomina *fase*.

Considerando la forma más simple del equilibrio, sólo se tendrá en cuenta la existencia de dos variables, presión y temperatura, que se supondrán iguales en todo el sistema. De este modo, la única ecuación de equilibrio de fases entre dichas variables se corresponde con la ecuación (3.18), aplicada a una presión y temperatura dadas:

$$\mu_i^\alpha(T, p) = \mu_i^\beta(T, p) \quad (3.18)$$

A la misma presión y temperatura, la condición de equilibrio establece la igualdad de potenciales químicos de una misma especie en las fases existentes, condición de equilibrio de fases multicomponentes introducida por J. W. Gibbs (1948), cuya presentación es fundamental en un tratamiento termodinámico riguroso entre fases.

#### **3.5.1. REGLA DE FASES**

Es posible definir el estado de un sistema homogéneo, constituido por un único componente puro, siempre que se establezcan dos de sus propiedades intensivas. No obstante, en el caso de un sistema formado por varias fases y/o componentes, el número de variables independientes necesarias para definirlo es distinto. Este número de variables se conoce como *grados de libertad*  $L$  y se fija mediante la *regla de las fases* de Gibbs:

$$L = 2 - F + C \quad (3.42)$$

Donde F es el número de fases y C el número de especies químicas presentes en el sistema. Los grados de libertad, L, expresan el número de variables que pueden ser modificadas de forma arbitraria. Para el caso de este trabajo, que consta de un sistema binario con dos fases,  $L = 2$ , es decir, que es posible actuar sobre dos variables. Se escogerán presión y fracción molar, manteniendo las condiciones de equilibrio del resto de las variables del sistema.

Capítulo 4.

Equilibrio líquido–vapor





#### 4. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Antes de entrar en detalles sobre el cálculo del ELV, es necesario describir de forma cualitativa algunas variables indispensables para su caracterización, así como las reglas que lo rigen. Aplicando la regla de las fases a un sistema binario que se encuentra en ELV, se obtiene que se requieren dos grados de libertad para definirlo. Por este motivo, el análisis del ELV se desarrolla normalmente en condiciones isotérmicas o isobáricas, y la conducta que aparece en ambos casos permite clasificar los distintos comportamientos de las mezclas.

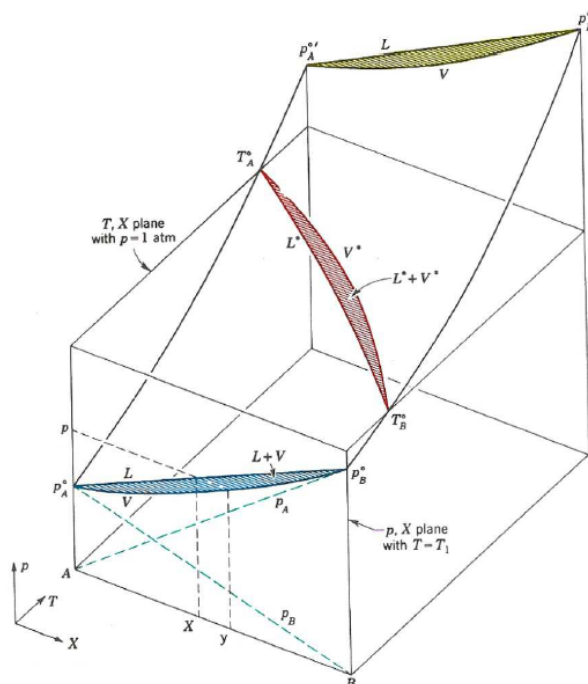


Figura 4.1. Diagrama  $p$ - $T$ - $x$ - $y$  en el equilibrio líquido-vapor.

En el estudio del ELV de un sistema binario se emplean cuatro variables intensivas: presión, temperatura y concentraciones de las fases líquido y vapor. Una representación global de dicho sistema en coordenadas  $p$ - $T$ - $x$ - $y$  sería la de la Figura 4.1, donde las líneas  $p_A$  y  $p_B$  reflejan la presión de vapor de cada componente, si se cumpliera íntegramente la ley de Raoult. Estas líneas quedan a su vez unidas por las líneas  $L$  y  $V$ , cuyo interior se corresponde con un equilibrio isotérmico y donde se encuentran en equilibrio las fases líquido y vapor de la mezcla.

La presión de vapor de los líquidos puros aumenta con la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Clapeyron, como se observa en la curva que une  $p_A^0$  con  $p_A^0$  y  $p_B^0$  con  $p_B^0$ . A presión constante, los puntos de ebullición de las sustancias puras vienen dados por  $T_A^0$  y  $T_B^0$ , mientras que el de la mezcla viene determinado por las curvas  $L^*$  y  $V^*$ , zona en rojo de la Figura 4.1, que unen dichos puntos.

Los diagramas  $T$ - $x$ - $y$  que surgen de esta forma en equilibrios isobáricos dan lugar a las representaciones de la Figura 4.2.

En las Figuras 4.3 y 4.4 se observan distintos casos prácticos donde se tienen en cuenta la conducta ideal y no-ideal, con desviación positiva, de un sistema binario. Esta desviación puede ser también negativa. En

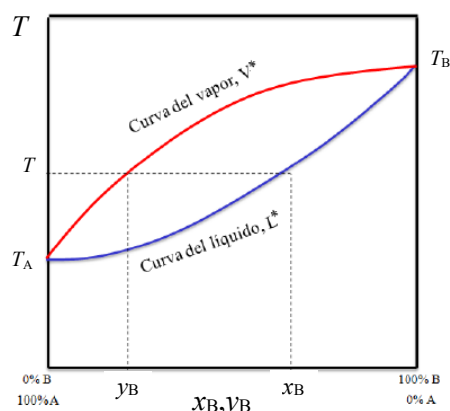
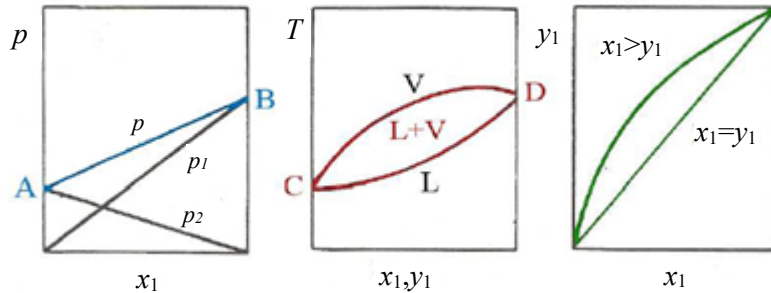
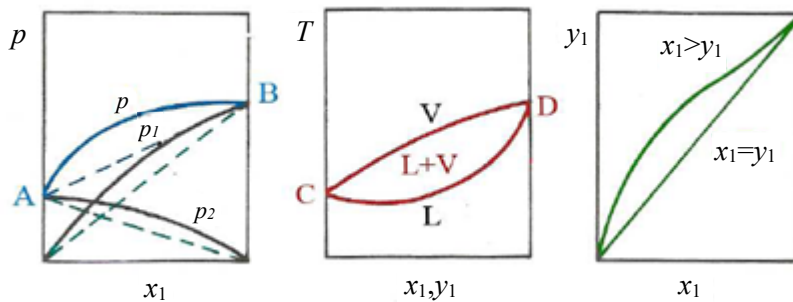


Figura 4.2. Diagrama  $T$ - $x$ - $y$  en el ELV. Línea azul representa la composición del líquido,  $x$ , y línea roja, la del vapor,  $y$ .

dichas figuras se representa la presión, en azul, la temperatura, en rojo, y la composición de la fase vapor, en verde, frente a la composición de la fase líquida. Los puntos A y B reflejan las presiones de vapor de las sustancias puras, siendo  $p$  la presión de vapor de la mezcla en equilibrio y  $p_1$  y  $p_2$  las presiones de los componentes 1 y 2 en la mezcla. Los puntos C y D muestran las temperaturas de ebullición de los compuestos puros, identificando en ellas V como vapor y L como líquido. Se ha representado también la recta  $y = x$  con el fin de apreciar mejor el comportamiento de las mezclas.



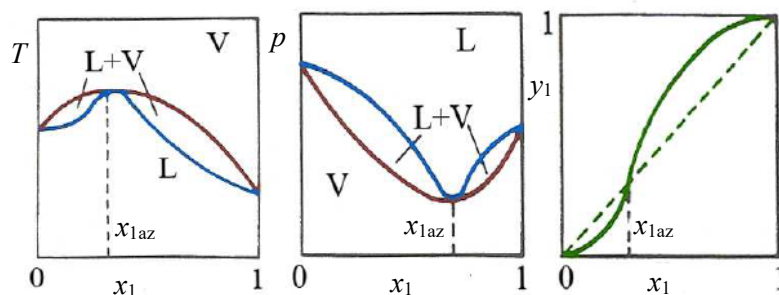
**Figura 4.3.** Diagramas de presión, temperatura y composición de la fase vapor vs composición de la fase líquida de sistemas con comportamiento ideal.



**Figura 4.4.** Diagramas de presión, temperatura y composición de la fase vapor vs composición de la fase líquida. Desviación positiva de la idealidad.

Algunos sistemas presentan un máximo o un mínimo en este tipo de diagramas. La mezcla que hierve a la temperatura que presenta dicho máximo o mínimo de la curva se denomina mezcla *azeotrópica*. Esta mezcla hierve a temperatura constante y provoca una misma composición para las fases líquida y vapor.

Si la temperatura en el punto azeotrópico es mayor que la de los componentes puros, la mezcla presenta un azeótropo máximo, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Diagramas de azeótropo máximo.

Por el contrario, si la temperatura de ebullición del punto azeotrópico fuese menor que las de los compuestos puros, se tendrá una mezcla de azeótropo mínimo, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 4.6.

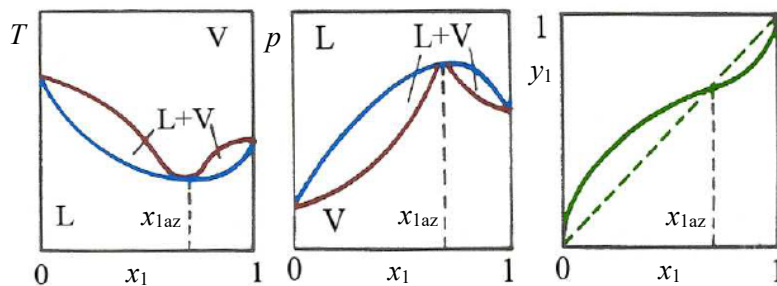


Figura 4.6. Diagramas de azeótropo mínimo.

Los sistemas con azeótropo mínimo son más frecuentes. La presencia de azeótropos en las mezclas se debe normalmente a la existencia de fuerzas intermoleculares de repulsión que producen en cada componente un comportamiento específico, como si no formaran parte de la mezcla y se encontraran en ella aisladamente.

#### 4.1. CLASIFICACIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

Aplicando la ecuación (3.42) de la regla de las fases al caso de mezclas binarias ( $C = 2$ ), se obtiene:

$$L = 4 - F \quad (3.42)$$

De este modo, el número máximo de fases que pueden estar en equilibrio en este tipo de sistemas es  $F_{\text{máx}} = 4$  ( $L = 0$ ), y el número máximo de grados de libertad necesarios para definirlo es  $L_{\text{máx}} = 3$  ( $F = 1$ ). Esto implica que todos los equilibrios de fase pueden ser representados en un espacio de tres dimensiones  $p$ ,  $T$ ,  $x$ .

Cada fase presente en el equilibrio tiene las mismas  $p$  y  $T$  pero, en principio, una composición diferente  $x$ . Es decir, que un equilibrio de cuatro fases ( $L = 0$ ) viene dado por cuatro puntos en un espacio, uno trifásico ( $L = 1$ ) se define por tres curvas, uno de dos fases ( $L = 2$ ) por dos planos y un estado de una fase ( $L = 3$ ) por una región. La situación crítica y el estado azeotrópico quedan representados por una curva.

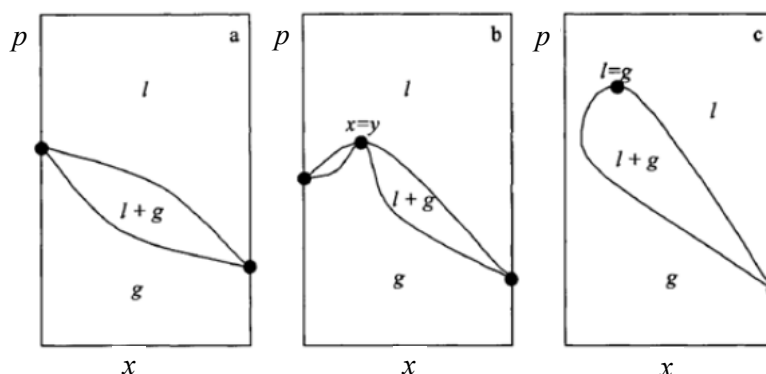
En un sistema binario es posible encontrar más de dos fases fluidas, con una composición diferente. Si éstas se encuentran además en equilibrio con una fase de vapor, se tiene entonces un equilibrio de tres fases.

Frecuentemente se da el caso de dos fases de sólidos puros, pero también pueden formarse disoluciones de sólidos o cristales mixtos y éstos pueden existir en más de una estructura cristalina.

A menudo, los elementos esenciales de los diagramas de fase en espacios  $p$ ,  $T$ ,  $x$  se encuentran representados en una proyección  $p$ - $T$ , donde el punto del equilibrio de cuatro fases se corresponde con la intersección de cuatro curvas de tres fases. El punto de intersección de una curva de tres fases y una curva crítica se denomina punto final crítico, en el cual ambas finalizan.

El equilibrio de fases también puede representarse mediante secciones isotérmicas  $p$ - $x$ , isobáricas  $T$ - $x$  e isopléticas  $p$ - $T$ . En la Figura 4.7, se observan tres ejemplos de un equilibrio binario líquido-vapor, uno de ellos mostrando el punto azeotrópico. Las composiciones de equilibrio de las fases líquida y vapor se representan mediante curvas denominadas binodales. A una presión determinada, una mezcla con composición global comprendida entre dichas curvas se dividirá en dos fases con composiciones dadas por las mismas.

Las mezclas que se encuentran fuera de esta región presentarán una única fase (líquida o vapor). Dos curvas binodales pueden cruzarse con las presiones de vapor de los compuestos puros, como se observa en la Figura 4.7.a, ser tangentes en el punto azeotrópico, como se muestra en la Figura 4.7.b, o combinarse en el punto crítico, como ocurre en la Figura 4.7.c ( $l = g$ ). Los puntos críticos y azeotrópicos coinciden siempre con los extremos de la presión o la temperatura en las proyecciones de  $p$ - $x$  o  $T$ - $x$ , respectivamente.



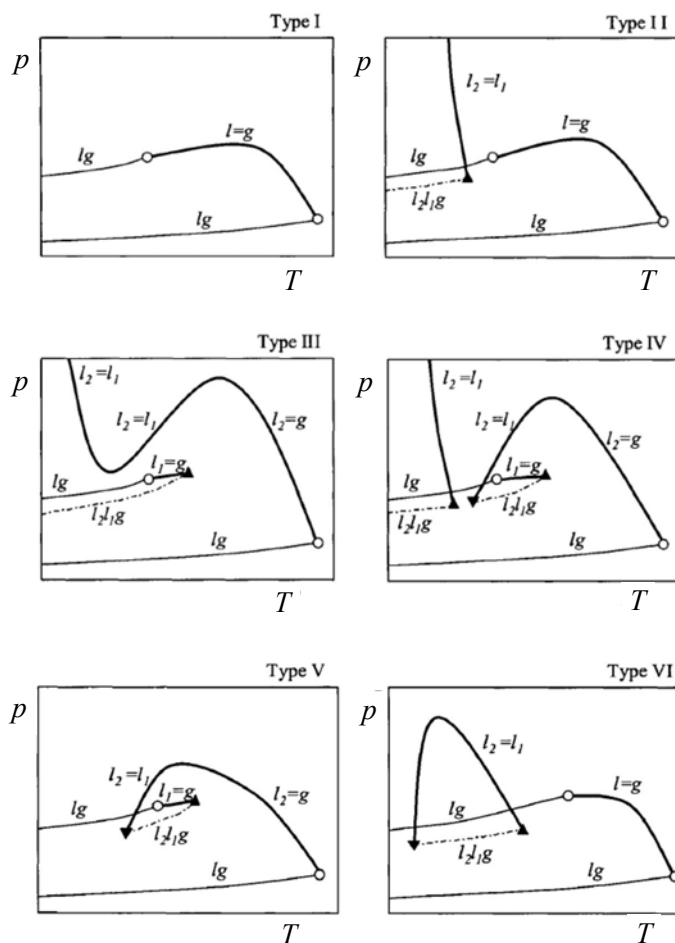
**Figura 4.7.** Equilibrio bifásico: tres casos donde las composiciones de ambas fases son iguales. a: punto de ebullición del componente puro, b: punto azeotrópico, c: punto crítico.

#### **4.1.1. EQUILIBRIO ENTRE FASES**

De acuerdo con Konynenburg y Scott (1980), existen seis tipos básicos de comportamiento de fase del fluido. Las proyecciones  $p$ - $T$  correspondientes se muestran en la Figura 4.8.

Experimentalmente, cinco de los seis tipos básicos de comportamiento, del tipo I al V, pueden predecirse mediante ecuaciones de estado simples como la ecuación de van der Waals (1873). Sin embargo, las del tipo VI, propias de sistemas en los que las interacciones específicas como el enlace de hidrógeno juegan un papel fundamental, sólo pueden predecirse con ecuaciones de estado más complicadas, como la de SAFT. Hasta ahora, se han encontrado muchos tipos de comportamiento computacionalmente, pero aún no se han encontrado en los sistemas reales.





**Figura 4.8.** Los seis tipos básicos de comportamiento de fase de fluido de acuerdo a la clasificación de P. H. Van Koyneburg y Scott (1980).

En la Figura 4.8, las curvas  $l-g$  representan las curvas de presión de vapor de los componentes puros, que acaban en un punto crítico donde  $l = g$ . Las curvas  $l = g$ ,  $l_1 = g$  y  $l_2 = g$  son curvas críticas líquido-vapor y en las curvas  $l_1 = l_2$  dos fases líquidas se vuelven críticas. Se considera un criterio de valoración crítica a los puntos de intersección de una curva crítica con una curva  $l_2-l_1-g$  de tres fases. Se pueden distinguir los puntos críticos finales superiores “Upper Critical End Points” (UCEP) e inferiores “Low Critical End Points” (LCEP).

La UCEP es la temperatura más alta de una curva de tres fases, mientras la LCEP es la más baja. La intersección de las curvas  $l_2-l_1-g$  y  $l_1 = g$  es un punto final crítico en el que la fase líquida  $l_1$  y la fase vapor son críticas, en presencia de una fase no crítica  $l_2$  ( $l_2 + (l_1 = g)$ ), y la intersección de las curvas  $l_2-l_1-g$  y  $l_2 = l_1$  es un punto final crítico en el que las dos fases líquidas  $l_2$  y  $l_1$  son críticas, en presencia de una fase vapor no crítica  $g$ . En el caso del comportamiento de fase del tipo I, sólo hay una curva crítica, la curva  $l = g$ , que se extiende continuamente desde el punto crítico del componente A al punto crítico del componente B.

En el caso del comportamiento de fase de fluidos del tipo II, junto a una curva crítica continua  $l = g$  a baja temperatura aparece también una curva crítica  $l_2 = l_1$  y una curva de tres fases  $l_2-l_1-g$ ,

que se cortan en una UCEP ( $l_2 = l_1$ ) + g. Esta curva crítica funciona abruptamente a alta presión y representa la temperatura crítica superior de la disolución.

A temperaturas cercanas a  $T_{c,A}$ , el comportamiento de fase de fluidos del tipo V presenta una curva de tres fases  $l_2-l_1-g$  que finaliza, a baja temperatura, en un LCEP ( $l_2 = l_1$ ) + g y, a alta temperatura, en un UCEP ( $l_2 + l_1$ ) = g. La curva crítica presenta dos ramas: la primera,  $l_1 = g$ , se extiende desde el punto crítico del componente puro A hasta la UCEP, la segunda se inicia en el LCEP y acaba en el punto crítico del componente puro B. Dicha rama de la curva crítica a baja temperatura es  $l_2 = l_1$ , en la naturaleza y a altas temperaturas su carácter cambia en  $l_2 = g$ . La curva crítica  $l_2 = l_1$  representa la temperatura crítica interior de la disolución.

Los comportamientos de fase de fluidos del tipo IV son una combinación de los de tipo II y V. Estos sistemas presentan dos ramas de la curva  $l_2-l_1-g$ , tres ramas de la curva crítica y tres puntos finales críticos.

En cuanto al comportamiento de fase del tipo III, las dos ramas del equilibrio  $l_2-l_1-g$  están unidas y, además, las dos ramas de la curva crítica  $l_2 = l_1$  también se combinan. La rama de la curva crítica  $l_2 = l_1/l_2 = g$  puede ser similar a la mostrada en la Figura 4.8, pero puede también ir desde el punto crítico del componente puro B a alta presión a través de una temperatura mínima o es posible que  $dp/dT$  sea siempre positivo.

En el comportamiento de fase de tipo VI, una curva de tres fases  $l_2-l_1-g$  se encuentra con un LCEP y un UCEP. Ambos puntos críticos finales son del tipo ( $l_2 = l_1$ ) + g y están unidos por una curva crítica  $l_2 = l_1$  que presenta una presión máxima. Para este tipo de comportamiento a presión constante, regiones isobáricas de circuito cerrado de equilibrios  $l_2 + l_1$  coinciden con una temperatura de disolución crítica inferior y una superior.

Los sistemas binarios, constituidos por un gas ligero y compuestos de la serie n-alcanos homólogos, presentan un comportamiento de fase de tipo II para los miembros inferiores de la serie n-alcano. Incrementando el número de carbonos, al comportamiento de fase de tipo IV le sigue el de tipo III para altos números de carbonos.

## **4.2. DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DEL EQUILIBRIO**

### **4.2.1. APROXIMACIÓN $\phi-\phi$**

La modelización del equilibrio de fases tiene como objetivos la correlación de los datos existentes y la predicción de los datos en las regiones donde los resultados experimentales no están disponibles.

Sin embargo, no existe un modelo ideal capaz de predecir el equilibrio de fases en todas las condiciones a partir de las propiedades físicas fácilmente medibles. Por un lado, las correlaciones existentes de datos de equilibrio contienen muchos parámetros que suelen ser semiempíricos y los

datos pueden ajustarse con éxito en partes del diagrama de fases, incluso con alta presión. Por otro lado, los modelos de predicción del equilibrio intentan justificar teóricamente una relación entre los parámetros del modelo y los fenómenos físicos reales. No obstante, los modelos teóricos se ven obligados a ajustarse mejor introduciendo parámetros ajustables adicionales.

Con el fin de modelizar el comportamiento de las fases a alta presión mediante ecuaciones de estado, se han llevado a cabo revisiones críticas de los métodos existentes, pero la modelización es aún un caso específico. Las predicciones e incluso las correlaciones de curvas críticas y las solubilidades, al aproximarse al punto crítico, se vuelven extremadamente difíciles por el comportamiento singular en esta región.

Los modelos empleados en la predicción del ELV pueden ser clasificados en alguno de los siguientes grupos:

- La familia de ecuaciones cúbicas de estado de van der Waals.
- La familia de ecuaciones de estado de virial.
- Las ecuaciones de estado de contribución de grupos.
- Las ecuaciones de estado para asociación de fluidos polares.
- Ecuaciones de estado con base teórica y simulación por ordenador.

#### **4.2.1.1. ECUACIONES DE ESTADO**

Para aplicar las relaciones que se pueden desarrollar con el fin de relacionar cambios en las propiedades  $C_p$ ,  $C_v$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $V$  y sus derivados, es realmente necesario encontrar relaciones generales entre  $p$ ,  $V$  y  $T$ . Estas relaciones están dictadas por la *ecuación de estado* (EoS). Construir una ecuación de estado con un fundamento matemático y físico firme requiere considerar cómo las fuerzas intermoleculares afectan a la energía y a la presión en un fluido. En un fluido denso, las moléculas se encuentran muy juntas y esta cercanía provoca un incremento a una energía potencial atractiva. Una manifestación práctica común de esta energía atractiva es el calor de vaporización de un líquido hirviendo. Encontrar el mencionado fundamento matemático y físico sería útil para comprender las extensiones a mezclas multicomponentes y el equilibrio multifásico. Una adecuada derivación proporcionaría una relación matemática entre el potencial microscópico y las propiedades macroscópicas.

Asimismo, una correcta descripción de la ecuación que relacionaría  $p$ ,  $V$  y  $T$  para fluidos reales de hidrocarburos es esencial en la determinación del comportamiento volumétrico y las fases en reservas de petróleo, así como en la predicción del rendimiento de las instalaciones de separación. Todo esto puede ser descrito correctamente empleando ecuaciones de estado.

La más conocida y simple de las ecuaciones de estado es la de la ley de los gases ideales, propuesta por Boyle (1662) y ampliada por Clapeyron (1834), que se expresa de la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v} \quad (4.1)$$

Siendo  $v$  el volumen molar del gas. Esta relación se emplea en la descripción del comportamiento volumétrico de gases reales a presiones cercanas a la atmosférica, pero presenta múltiples limitaciones en su aplicación. Esto ha hecho necesario hallar otra ecuación de estado que describa el comportamiento de fluidos reales en un rango amplio de presión y temperatura.

Las ecuaciones más simples y capaces en cuanto a la representación en ambos estados, líquido y vapor son las ecuaciones cúbicas como las de van der Waals (1873), Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) y Peng-Robinson (1976). Entre sus ventajas se encuentran la forma simple en la que pueden ser programadas y la suficiente flexibilidad que presentan para describir el amplio alcance en el comportamiento de fases.

Existen numerosas ecuaciones de estado, algunas de las cuales se explicarán brevemente en este trabajo de Tesis. A su vez, de las distintas reglas de mezclado que existen, se resumirán dos diferentes, las reglas de mezclado clásicas (CMR) y las implementadas por Wong-Sandler (1992), objetos de estudio de este trabajo.

#### **4.2.1.1.1. ECUACIONES DE ESTADO DE VAN DER WAALS**

La ecuación de van der Waals (1873) es considerada como una de las ecuaciones más influyentes. Incluso las ecuaciones de ingeniería más exitosas empleadas actualmente son sólo pequeñas variaciones de esta.

En la ecuación de los gases ideales se considera, en primer lugar, que las moléculas del gas no ocupan un volumen significativo comparado con el del recinto en el que se encuentran o la distancia entre las moléculas y, en segundo lugar, que las fuerzas atractivas o repulsivas entre las moléculas o con las paredes del recinto son despreciables.

Con el fin de hallar una ecuación empírica para gases reales, van der Waals trató de eliminar dichas consideraciones, señalando que las moléculas del gas ocupaban un volumen significativo a presiones altas. De este modo, la ecuación (4.1) puede ser expresada como:

$$p = \frac{RT}{v - b} \quad (4.2)$$

Donde se define el parámetro  $b$  como covolumen, volumen ocupado por las moléculas.

Además, añadió a la ecuación un término de corrección,  $a/v^2$ , referido a las fuerzas atractivas entre las moléculas.

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.3)$$

Siendo  $p$  y  $T$  presión y temperatura del sistema,  $v$  el volumen molar,  $a$  el parámetro de atracción y  $b$ , el de repulsión. A partir de la primera y la segunda derivada de la ecuación (4.3) se obtienen, para el punto crítico, los valores de los parámetros  $a$  y  $b$ :

$$b = \frac{1}{3}v_c \quad (4.4)$$

$$a = \frac{8}{9}RT_c v_c \quad (4.5)$$

Mediante estudios experimentales se ha obtenido, sin embargo, que el covolumen  $b$  presenta valores en torno al 0,24–0,28 del volumen molar crítico.

La ecuación de estado de van der Waals ofrece una descripción cualitativa adecuada del comportamiento PVT de las sustancias en fase líquido y vapor. No obstante, no es lo bastante precisa para aplicarla con fines de diseño.

#### **4.2.1.1.2. ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO**

Las ecuaciones cúbicas de estado, también denominadas ecuaciones de estado semiempíricas, surgen a partir de la ecuación de van der Waals (1873), empleando el término repulsivo propuesto por éste. Las ampliaciones y modificaciones de esta ecuación se han desarrollado con el fin de ampliar el rango de presión y temperatura, así como de incluir las condiciones subcríticas, casi críticas y supercríticas.

Las ecuaciones cúbicas de estado fueron introducidas en la industria del petróleo y del gas en 1960 y 1970, con el desarrollo del primer simulador de procesos industriales. Dichas ecuaciones atrajeron la aceptación y el interés de los ingenieros gracias a:

- Su relativa simplicidad en términos de formulación matemática.
- Su razonable incertidumbre para la correlación y predicción de las propiedades y el equilibrio entre fases para componentes puros y mezclas.

En la literatura se presentan varios términos atractivos, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 4.1. Actualmente, aún existen dudas en cuanto a la determinación de los parámetros de estas ecuaciones de estado. En el caso de que los parámetros  $a$  y  $b$  sean independientes, como ocurre en la ecuación de van der Waals, hay dos alternativas. La primera permite calcular los parámetros desde las coordenadas del punto experimental empleando las condiciones críticas. La segunda consiste en ajustar los parámetros a presiones de vapor.

Esto puede realizarse a una única temperatura en la ecuación de van der Waals, ya que los parámetros  $a$  y  $b$  son constantes. Sin embargo, cuando estos términos dependen de la temperatura, es necesario aplicar un rango de temperaturas.

Redlich y Kwong (1949) introdujeron una modificación a la ecuación de van der Waals, asumiendo una dependencia de la temperatura en el parámetro  $a$  y una dependencia del volumen ligeramente distinta en el parámetro atractivo. De esta forma, proporcionan una compresibilidad algo mejor ( $Z_c = 0,333$ ) que la de van der Waals (1873) ( $Z_c = 0,375$ ), pero aun insuficientemente precisa para la predicción de presiones de vapor y las densidades de líquidos.

**Tabla 4.1.** Términos atractivos empleados en las ecuaciones cúbicas de estado.

<b>Ecuación</b>	<b><math>Z^{\text{att}}</math></b>
<b>van der Waals (1873)</b>	$\frac{a}{RTv}$
<b>Redlich–Kwong (1949)</b>	$\frac{a}{(v+b)RT^{0,5}}$
<b>Soave (1972)</b>	$\frac{a(T)}{(v+b)RT}$
<b>Peng–Robinson (1976)</b>	$\frac{va(T)}{[v(v+b)+b(v-b)RT]}$
<b>Schmidt–Wenzel (1980)</b>	$\frac{va(T)}{[v^2+(1+3\omega)bv-3\omega b^2]RT}$
<b>Patel–Teja (1982)</b>	$\frac{va(T)}{[v(v+b)+c(v-b)RT]}$

En 1972, Soave propuso una modificación más compleja de la dependencia de la temperatura en el parámetro de atracción, también función del factor acéntrico, consiguiendo predicciones de vapor precisas (especialmente por encima de 1 bar) para hidrocarburos ligeros. De este modo, las ecuaciones cúbicas de estado se convirtieron en herramientas importantes en la predicción de los equilibrios líquido–vapor a presiones moderadas y altas para fluidos no polares:

$$a(T) = 0,4274 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \left[ 1 + (1 - T_r^{0,5})(0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \right]^2 \quad (4.6)$$

Donde el factor acéntrico  $\omega$  viene definido por Pitzer–Curl (1955):

$$\omega = -\log \frac{P(T_r=0,7)}{p_c} - 1 \quad (4.7)$$

Peng y Robinson (1976) variaron la dependencia de volumen del término atractivo, consiguiendo una ligera mejora de los volúmenes de líquido y cambiando ligeramente la dependencia de la temperatura del parámetro atractivo. Esto supuso predicciones más precisas de la presión de vapor de hidrocarburos en el rango de 6 a 10 números de carbono.

A pesar de que ambas ecuaciones, Peng–Robinson (1976) y Soave–Redlich–Kwong (1972), son ampliamente utilizadas por la poca información de entrada y el poco tiempo de cálculo en computador que requieren, presentan también algunas deficiencias importantes.

Peneloux y colab. (1982), por su parte, mejoraron las predicciones de los volúmenes molares de líquido saturado de la ecuación de Soave–Redlich–Kwong empleando un volumen modificado, que se puede considerar como una traslación de volumen que no afecta el cálculo de la presión de vapor.

#### **4.2.1.1.3. ECUACIONES DE ESTADO NO CÚBICAS**

La mecánica estadística y la simulación por ordenador han contribuido al desarrollo de nuevas ecuaciones de estado, que presentan una base teórica más sólida que las analizadas hasta ahora.

La idea original de van der Waals fue que la presión en un fluido es el resultado de ambas fuerzas repulsivas o de los efectos del volumen, que aumenta a medida que disminuye el volumen molar, y las fuerzas de atracción que reducen la presión. Sin embargo, la mecánica estadística moderna ha mostrado que ni el término de repulsión ni el de atracción en la ecuación de estado de van der Waals son correctos.

Por su parte, las ecuaciones de estado no cúbicas emplean un término de repulsión basado en la expresión de Carnahan y Starling (1969), y un término atractivo basado generalmente en la forma derivada de la teoría de la perturbación en cadena (PHCT), de Beret y Prausnitz (1975) o de la teoría de asociación estadística de un fluido (SAFT), estudiadas por Chapman y colab. (1988 y 1990). Estas aproximaciones fueron las precursoras de muchos términos de atracción teóricos y, consecuentemente, de distintas ecuaciones de estado. El modelo PHCT se aplicó a sistemas poliméricos y en sistemas supercríticos. La aproximación SAFT se utilizó para el desarrollo de la ecuación de estado SAFT, aplicada sucesivamente a sistemas asimétricos, estudiados por Huang y Radoz (1991), y sistemas de agua/hidrocarburos [Economou y Tsonopoulos (1997)].

La elección de la ecuación de estado a utilizar es aún muy subjetiva. Las ecuaciones cúbicas de estado con dos parámetros de interacción binaria y las reglas de mezclado con energía libre de Gibbs de exceso pueden proporcionar una descripción cuantitativa del comportamiento termodinámico típico de mezclas binarias o ternarias. No obstante, este tipo de ecuaciones incorporan la teoría del estado correspondiente, que asume la similitud entre los tamaños de las moléculas y que la fuerza entre ellas es constante. Sin embargo, las disoluciones de fluidos supercríticos son bastante asimétricas y no cumplen con estas suposiciones, por lo que las ecuaciones cúbicas se ven obligadas a describir una situación para la que no están capacitadas. Las ecuaciones no cúbicas pueden aportar una solución teórica más sólida, aunque a veces la mejora es mínima.

#### **4.3. CÁLCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES A ALTA PRESIÓN**

Los cálculos de equilibrio de fase se realizan con el fin de predecir las propiedades termodinámicas de mezclas, sin necesidad de su determinación experimental o de extrapolar los datos existentes a distintas temperaturas y presiones. Para ello, es necesaria la elección del modelo termodinámico adecuado y el conocimiento de los parámetros requeridos por dicho modelo.

El modelo usado normalmente para el equilibrio de fase a alta presión es una ecuación de estado capaz de describir las propiedades de ambas fases, partiendo de la igualdad de fugacidades

expresada en el apartado 3.2, aplicada a un equilibrio líquido-vapor a temperatura  $T$  y presión  $p$  dadas:

$$\hat{f}_i^l(T, p, x_i) = \hat{f}_i^v(T, p, y_i) \quad (3.33)$$

También pueden introducirse los coeficientes de fugacidad,  $\hat{\phi}_i^v = \frac{\hat{f}_i^v}{p y_i}$  y  $\hat{\phi}_i^l = \frac{\hat{f}_i^l}{p x_i}$ :

$$\hat{\phi}_i^v y_i = \hat{\phi}_i^l x_i \quad (4.8)$$

Las fugacidades se calculan a partir de la siguiente ecuación de estado, escrita con relación a la fase vapor, aunque también puede ser escrita de forma similar para la fase líquida:

$$\ln \frac{\hat{f}_i^v(T, p, y_i)}{y_i p} = \ln \hat{\phi}_i^v = \frac{1}{RT} \int_0^V \left[ \frac{RT}{V} - \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \right] dV - \ln \frac{pV}{RT} \quad (4.9)$$

Siendo  $n_i$  el número de moles de la especie  $i$  en la mezcla. La integral puede ser resuelta empleando una ecuación apropiada de estado, del tipo  $p = p(T, V, n_i, \dots)$ .

El problema más recurrente a la hora de resolver fases fluidas es la estabilidad del sistema o la posibilidad de que éste se divida en dos o más fases en equilibrio.

#### **4.3.1. PROCEDIMIENTO DEL PUNTO DE BURBUJA (BUBBLE POINT)**

En los cálculos del equilibrio de fases es posible partir de diferentes combinaciones de variables de entrada. A continuación, se describirá el procedimiento para el cálculo de la temperatura de burbuja.

En el caso de una mezcla líquida-líquida, a una composición y temperatura (o presión) dadas, se calcula la composición a la presión (o temperatura) en la que se forma la primera burbuja de vapor (cálculo del punto de burbuja).

Para el cálculo de la temperatura de burbuja, la presión  $p$  y la composición de la fase líquida  $x_i$  son conocidas y se calculan, por tanto, la composición de la fase vapor y la temperatura. Se lleva a cabo, pues, un procedimiento iterativo, siendo necesaria una aproximación inicial para el punto de burbuja, por lo que se requieren también la temperatura y la composición de la fase vapor.

El criterio de convergencia es  $\sum_i y_i = 1$ , que es necesario expresar en términos de las variables escogidas. Empleando la relación  $K$  entre la composición de las fases líquida y vapor, puede obtenerse el coeficiente de fugacidad de cada componente en la fase líquida  $\hat{\phi}_i^l$ . También se realiza una estimación inicial del coeficiente de fugacidad de cada componente en la fase vapor  $\hat{\phi}_i^v$  y se lleva a cabo entonces una primera estimación de la composición de vapor. Con este valor, vuelven a calcularse los coeficientes de fugacidad de la fase vapor empleando la ecuación de estado. Se evalúa una segunda estimación para la composición del vapor. Este procedimiento se repite hasta que la diferencia entre los dos valores sucesivos de la composición se encuentra por debajo de un error



predeterminado. En este punto, se verifica que se cumple el criterio de convergencia  $\sum_i y_i = 1$ . Si no se cumple, se supone un nuevo valor de temperatura.

El proceso iterativo acaba cuando  $\sum_i y_i$  es distinta a la unidad, pero cuya diferencia se halla por debajo de cierto valor predeterminado.

#### **4.4. AZEOTROPÍA**

##### **4.4.1. INTRODUCCIÓN**

Un sistema azeotrópico es aquel que presenta un valor extremo de presión, en condiciones isotérmicas, o de temperatura de ebullición, en condiciones isobáricas. En dicho extremo, el vapor que hierve de un líquido posee la misma composición que éste ( $x = y$ ), fenómeno que ocurre si las fuerzas intermoleculares entre los dos componentes son tan fuertes que resulta imposible la separación de estos.

La dificultad para separar un sistema puede establecerse a partir del valor del factor de separación, también conocido como *volatilidad relativa*,  $\alpha_{ij}$ , conocido como la relación de los factores K:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} \quad (4.10)$$

El factor de separación depende también, en menor medida, de la temperatura y la presión, aunque en la mayoría de los casos el efecto de la presión es despreciable. Cuanto más cercano a la unidad es el valor de este factor, más difícil resultará separar la mezcla. Así pues, para valores cercanos a la unidad, será necesario un número infinito de etapas teóricas para lograr la separación.

Los sistemas en los que este factor es igual a la unidad presentan un punto azeotrópico y, por ello, no puede realizarse la separación por destilación simple, lo que hace que el punto azeotrópico sea de especial interés en el desarrollo de procesos de separación. En algunos casos, es posible desplazar el azeótropo modificando la presión para romperlo o alejarlo hasta una región adecuada.

El término en sí no indica el número de fases líquidas formadas, por lo que se han introducido dos términos nuevos: *homoazeótropo*, si sólo existe una fase líquida, y *heteroazeótropo*, si hay más de una.

Según la regla de las fases, en un sistema binario a presión constante no pueden coexistir más de dos fases líquidas (homoazeótropo), mientras que en una mezcla ternaria pueden coexistir con el vapor hasta tres fases densas (heteroazeótropo).

La azeotropía es fundamental en los procesos de destilación, tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial, constituyendo uno de los comportamientos de interés en el estudio del ELV. En la industria química, sobre todo en procesos de separación, esta característica de la mezcla hace

que resulte imposible obtener productos de alta pureza de forma económica, ya que limitan el empleo de técnicas de destilación ordinarias para la separación.

#### **4.4.2. CÁLCULO DEL AZEÓTROPO**

Para obtener las coordenadas del azeótropo se establecieron [Ortega y Susial (1993)] las siguientes consideraciones:

$$y_1 = x_1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p = 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_p = 0$$

Al llevar a cabo el estudio del ELV a alta presión, el punto azeotrópico se desplaza hacia composiciones cercanas a 0 y 1. Esto implica que se requiera una ecuación polinómica de grado elevado para conseguir el ajuste. Por este motivo, los datos experimentales se ajustan mediante una función polinómica cúbica segmentaria, tipo Spline natural, asumiendo que los datos obtenidos son suficientemente precisos. Dicha función está descrita a trozos, para cada uno de los cuales la función se aproxima mediante un polinomio cúbico. El uso de polinomios de grado bajo y las condiciones de continuidad entre ellos permiten soluciones con gran suavidad que se adaptan a la mayor parte de los fenómenos de la naturaleza.

En el proceso de aproximación de una función  $f(x)$  para un cierto rango  $[a, b]$  de la variable de control  $x$ , se dispone normalmente de un conjunto de datos discretos  $\{(x_i, f(x_i) = f_i)\}_1^n$  que la describen para una serie de valores distintos de dicha variable,  $x_i$ , y que se emplean para aproximarla. Este conjunto de puntos se denomina *soporte de interpolación*. Los datos se reordenan y enumeran de modo que:

$$a = x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_n = b \quad (4.11)$$

El dominio de existencia de la función se segmenta en  $n-1$  subintervalos  $\{I_i\}_1^{n-1}$  caracterizados por:

$$\forall x \in [a, b] \quad x_1 = a \wedge x_n = b \quad I_i \equiv [x_i, x_{i+1}] \quad h_i = x_{i+1} - x_i \quad (4.12)$$

La función polinomial  $S(x)$  que aproxima  $f(x)$  estará compuesta por  $n-1$  polinomios cúbicos,  $S_i(x)$ , definidos para todos y cada uno de los subintervalos y que se expresan como:

$$S_i(x) = a_i + b_i(x - x_i) + c_i(x - x_i)^2 + d_i(x - x_i)^3 \quad (4.13)$$

De este modo, se relacionan los coeficientes del polinomio con el comportamiento de la aproximación en uno de los extremos del intervalo:  $a_i$  se relaciona con el valor de la aproximación de la función para la abscisa  $x_i$ ,  $S_i(x_i) = a_i$ ;  $b_i$  con la primera derivada de en  $x_i$ ,  $S'_i(x_i) = b_i$ ;  $c_i$  con la segunda derivada en  $x_i$ ,  $S''_i(x_i) = 2c_i$ ; y  $d_i$  con la tercera derivada en  $x_i$ ,  $S'''_i(x_i) = 6d_i$ .

Para que la función aproximadora hallada sea una curva suave, en la aproximación spline con polinomios cúbicos se exige una regularidad  $C^2$  en  $[a, b]$ . Para la función polinomial, esto implica garantizar en los puntos de división entre subintervalos la continuidad de esta y de sus primera y segunda derivadas.

Desarrollando las expresiones correspondientes se llega al mismo sistema de ecuaciones lineales, donde los coeficientes polinomiales  $\{c_i\}_1^n$  son las incógnitas. Estos coeficientes se expresan fácilmente en términos de las derivadas segundas  $z_i$ , teniendo en cuenta que  $z_i = 2c_i$ .

Un balance simple entre el total de incógnitas y el de ecuaciones lleva a:

$$\underbrace{4n}_{\text{incógnitas}} - \underbrace{3(n-1)}_{\substack{\text{condiciones} \\ \text{regularidad}}} - \underbrace{(n+1)}_{\text{datos}} = 2 \quad (4.14)$$

Para resolver el problema se requieren dos condiciones adicionales, que suelen plantearse en función de la naturaleza del problema. Estas condiciones normalmente se reparten en el contorno del dominio (extremos del intervalo), de modo que se establezcan condiciones de frontera en los puntos  $x = a$  y  $x = b$ .

Para el problema objeto de estudio, se han empleado las llamadas condiciones de frontera libre, debido a que el punto buscado se encuentra en el interior del dominio. Esto supone que:

$$\begin{cases} S''(a) = 0 \\ S''(b) = 0 \end{cases} \quad (4.15)$$

La aproximación Spline, fuera del intervalo  $[a, b]$  se prolonga como una función lineal. La aproximación spline cúbica con estas condiciones adicionales se denomina *spline natural*. La condición de frontera libre simplifica la formulación y resolución del sistema de ecuaciones. Además, cuando las derivadas de la función en los extremos se desconocen, proporciona en la mayor parte de los casos soluciones suficientemente precisas y suaves. Sin embargo, en estas condiciones, presenta una cota de error  $O(h^2)$ , que aumenta cuánto más se acerca a los extremos, siendo mucho más precisa la aproximación en el interior del dominio, donde se estima una cota de error  $O(h^4)$ .

La condición de frontera libre aporta dos ecuaciones más al sistema, con lo que puede resolverse.

$$\begin{cases} S''(a) = 0 \rightarrow S''(a) = S_0''(a) = z_1 \rightarrow z_1 = 0 \\ S''(b) = 0 \rightarrow S''(b) = S_{n-1}''(b) = z_n \rightarrow z_n = 0 \end{cases} \quad (4.16)$$

Eliminando las incógnitas  $z_1$  y  $z_n$ , queda un sistema de  $n-2$  ecuaciones lineales con  $n-2$  incógnitas, cuya matriz de coeficientes tiene forma tridiagonal, simétrica y con diagonal estrictamente dominante. Dicha matriz, de orden bajo, es fácilmente resoluble mediante un método numérico directo, como la eliminación gaussiana, aunque adaptado a las características de la matriz del sistema. Esto reduce el número de operaciones necesarias para resolverlo y, por tanto, la propagación de errores de redondeo. Esta variante del método de eliminación gaussiana se conoce como Algoritmo de Thomas (1949).

Este método se realiza mediante triangularización, operando con los coeficientes del sistema hasta obtener un sistema de ecuaciones equivalente cuya matriz de coeficientes tenga forma triangular superior (o inferior). Tras esto, se lleva a cabo la obtención de las soluciones por remonte, hallando la componente  $x_n$  y luego, en orden sucesivo inverso, el resto de componentes hasta la  $x_1$ . Para una matriz triangular inferior, las componentes se hallan desde la primera hasta la  $n$ -ésima.



# Capítulo 5.

## Modelo predictivo del equilibrio líquido–vapor





## **5. MODELO PREDICTIVO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO–VAPOR**

Se puede utilizar una ecuación de estado (EoS) para calcular la presión de vapor, las propiedades críticas y las densidades de una sustancia pura, así como para evaluar el equilibrio líquido–vapor de sus mezclas. Se han empleado numerosas EoS para describir el estado mecánico (temperatura, presión y volumen) de una sustancia.

Las ecuaciones cúbicas de estado tradicionales han sido modificadas con el fin de encontrar una nueva ecuación de estado más precisa en la representación de la fase líquida en mezclas polares, pero aún no se ha hallado una ecuación capaz de predecir dichos sistemas. Por ello, los estudios se han centrado en el desarrollo de reglas de mezclado y métodos realmente predictivos.

Se ha generalizado el empleo de un nuevo desarrollo de las clásicas reglas de mezclado para las tradicionales ecuaciones cúbicas de estado, auxiliado por el desarrollo de métodos de programación. Algunos de los modelos más empleados son el Soave–Redlich–Kwong (SRK) (1972) y el Peng–Robinson (PR) (1976), desarrollados a partir de la ecuación de van der Waals (1873), cuya aplicación se lleva a cabo en el sector del petróleo, en el que aún siguen siendo, por su simplicidad, los modelos preferidos frente a otros más nuevos. Además, con los años se han hallado los parámetros de dichas ecuaciones para un gran número de compuestos.

La industria del petróleo utiliza una serie de productos químicos en las distintas etapas de la producción de las diferentes fracciones, entre ellos los llamados compuestos asociativos, capaces de formar enlaces de hidrógeno que influyen fuertemente en su comportamiento de fase. Las ecuaciones cúbicas de estado no tienen en cuenta de forma explícita la asociación, por lo que no se adecúan bien a los sistemas que presentan estos compuestos.

Por este motivo, se han desarrollado numerosas teorías con el tratamiento explícito de los enlaces de hidrógeno, las cuales se encuentran, en su mayoría, en una de las categorías siguientes: teorías químicas, teorías de fluidos reticulares y teorías de perturbación.

Una de las teorías de asociación más relevantes es la teoría SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, por sus siglas en inglés), teoría de perturbación presentada originalmente por Jackson y colab. (1988) que a su vez emplea la teoría de asociación de Wertheim (1984–1986).

### **5.1. ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG–ROBINSON**

Peng y Robinson (1976) partieron del modelo de Soave–Redlich–Kwong (SRK) (1972) buscando mejorar la predicción de la densidad de los líquidos, así como de otras propiedades de los fluidos, especialmente en las proximidades de la región crítica.

La EoS de Peng–Robinson (PR) es una ecuación de estado cúbica generalizada, expresada para una mezcla de  $N$  componentes de la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m}{(v + c_1 \cdot b_m)(v + c_2 \cdot b_m)} \quad (5.1)$$

Siendo:

$$c_1 = 1 + \sqrt{2} \quad (5.2)$$

$$c_2 = 1 - \sqrt{2} \quad (5.3)$$

El parámetro atractivo,  $a_m$ , y el parámetro volumétrico,  $b_m$ , son ambos función de las propiedades críticas. El primero además depende de la función adimensional  $\alpha(T_R, \omega)$ , definido mediante la siguiente expresión:

$$\alpha(T_R, \omega) = [1 + m(T_R, \omega)(1 - T_R^{0.5})]^2 \quad (5.4)$$

El parámetro característico de cada sustancia,  $m(T_R, \omega)$ , es función del factor acéntrico. Stryjek–Vera (SV) [Stryjek y Vera (1986)] modificaron este parámetro de la ecuación de PR [Peng y Robinson (1976)] añadiendo un nuevo parámetro de ajuste,  $\kappa$ , obtenido a partir de las presiones de vapor según:

$$m(T_R, \omega) = (0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3) + \kappa(1 + T_R^{0.5})(0,7 - T_R) \quad (5.5)$$

Cuando se aplican las reglas de mezclado cuadráticas, tanto el término atractivo como el repulsivo son función de la composición. Considerando los parámetros  $k_{1ij} = k_{1ji}$ ,  $k_{2ij} = k_{2ji}$ ;  $i, j = 1, \dots, N$ ; se utilizaron las siguientes reglas de mezclado:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{1ij}) \quad (5.6)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k_{2ij}) \quad (5.7)$$

También se utilizaron las reglas de mezclado de Wong–Sandler [Wong y Sandler (1992)] (WS), mediante el uso de las siguientes ecuaciones:

$$a_m = b_m \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right) \quad (5.8)$$

$$b_m = \frac{\frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j [(b_i + b_j) - (a_i + a_j)/RT] (1 - k_{1ij})}{[1 - A_\infty^E/(CRT) - \sum_i x_i a_i / (RTb_i)]} \quad (5.9)$$

Se utilizó el modelo de composición local NRTL (*Non Random Two Liquid*, por sus siglas en inglés) de Renon y Prausnitz (1968) mediante el uso de la siguiente expresión:

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_r x_r \exp(-\alpha_{ri} \tau_{ri})} \quad (5.10)$$

Para el uso de las reglas de mezclado de Wong–Sandler [Wong y Sandler (1992)] se necesitan cuatro parámetros ajustables:  $k_{1ij} = k_{1ji}$ ;  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ;  $\tau_{ij}$  y  $\tau_{ji}$ , y el parámetro  $b_m$  es dependiente de la temperatura.



## **5.2. TEST DE CONSISTENCIA**

La calidad de los datos experimentales se puede estudiar con las EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] y PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)], tanto con las reglas de mezclado cuadráticas como con las de Wong–Sandler [Wong y Sandler (1992)].

La consistencia de los datos experimentales se puede comprobar mediante el uso de las relaciones termodinámicas sugeridas por Valderrama y Faúndez (2010), Faúndez y colab. (2013) y Kondori y colab. (2013). Para ello, se toma la ecuación de Gibbs–Duhem como función de las propiedades residuales para una mezcla homogénea, tal como se muestra:

$$\sum y_i d\left(\frac{G_i^R}{RT}\right) = \frac{v^R}{RT} dp - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (5.11)$$

En esta ecuación, las propiedades residuales de la sustancia  $i$  en la mezcla expresan la energía de Gibbs,  $G$ ; el volumen molar,  $v$ ; y la entalpía molar,  $H$ . La ecuación (5.11) expresada como función de los coeficientes de fugacidad,  $\phi_i$ , para una mezcla isobárica de dos sustancias resulta:

$$y_1 d(\ln \phi_1) + (1-y_1) d(\ln \phi_2) = - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (5.12)$$

La ecuación cúbica de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)], escrita como función de los coeficientes de compresibilidad,  $Z$ , y considerando las ecuaciones (5.1)–(5.5), toma la siguiente forma:

$$Z^3 + \left(\frac{b_m p}{RT} - 1\right) Z^2 + \left[\frac{a_m p}{(RT)^2} - 2 \frac{b_m p}{RT} - 3 \left(\frac{b_m p}{RT}\right)^2\right] Z - \left[\frac{a_m b_m p^2}{(RT)^3} - \left(\frac{b_m p}{RT}\right)^2 - \left(\frac{b_m p}{RT}\right)^3\right] = 0 \quad (5.13)$$

Por lo que el coeficiente de fugacidad en la mezcla binaria se puede calcular usando la siguiente expresión:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i}\right) (Z-1) - \ln \left(Z - \frac{b_m p}{RT}\right) - \frac{a_m}{(c_1 - c_2) b_m RT} \left[ \frac{\left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i}\right)}{n a_m} - \frac{\left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i}\right)}{b_m} \right] \left[ \ln \left(\frac{v + c_1 b_m}{v + c_2 b_m}\right) \right] \quad (5.14)$$

En ambas ecuaciones, (5.13) y (5.14), los parámetros atractivo y repulsivo en la mezcla se representan por las ecuaciones (5.6) y (5.7) o por las ecuaciones (5.8)–(5.10). La fracción molar del líquido en estas ecuaciones se puede reemplazar por la fracción molar del vapor para calcular los coeficientes de fugacidad de la fase vapor. Además, el número total de moles y el número de moles de sustancia  $i$  en la ecuación (5.14) se han representado como  $n$  y  $n_i$ , respectivamente. La entalpía residual se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{H^R}{RT} = (Z-1) - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[ p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right] dv \quad (5.15)$$

Utilizando la ecuación (5.13) para la mezcla binaria, resulta:

$$\frac{H^R}{RT} = (Z-1) + \frac{1}{(c_1-c_2)b_m RT} \left[ a_m - T \left( \frac{\partial a_m}{\partial T} + \frac{a_m}{b_m} \frac{\partial b_m}{\partial T} \right) \right] \left[ \ln \left( \frac{v + c_2 b_m}{v + c_1 b_m} \right) \right] - \left[ \frac{T}{v - b_m} - \frac{v a_m}{b_m R (v + c_1 b_m) (v + c_2 b_m)} \right] \frac{\partial b_m}{\partial T} \quad (5.16)$$

Las ecuaciones (5.14) y (5.16) se aplican con las reglas de mezclado cuadráticas (PRSV) o de Wong–Sandler (PRSVWS), pero el parámetro  $b_m$  en las reglas de WS es función de la temperatura. Se pueden utilizar entonces las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial a_i}{\partial T} = \frac{a_i \left[ \kappa_i (1 - \sqrt{T_{R_i}}) (0,7 - 2\sqrt{T_{R_i}} - 3T_R) - m_i (T_R, \omega) \right]}{\sqrt{\alpha_i (T_R, \omega) T T_{C_i}}} \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial a_m}{\partial T} = R \left[ b_m \left( \frac{A_\infty^E}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) - \frac{b_m}{RT} \sum_i x_i \left( \frac{a_i - T \frac{\partial a_i}{\partial T}}{b_i} \right) + T \left( \frac{A_\infty^E}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) \frac{\partial b_m}{\partial T} \right] \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial b_m}{\partial T} = \frac{\left( 1 - \frac{A_\infty^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) \left[ \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial}{\partial T} \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \right] - \left[ \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \right] \left[ \frac{1}{RT^2} \sum_i x_i \left( \frac{a_i - T \frac{\partial a_i}{\partial T}}{b_i} \right) \right]}{\left( 1 - \frac{A_\infty^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right)^2} \quad (5.19)$$

Por lo tanto, la ecuación (5.12) se puede modificar para ser integrada utilizando las ecuaciones (5.14) y (5.16), lo que resulta como se indica [Kondori y colab. (2013)]:

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{1}{T y_1} dT = \int_{\phi_{2,i}}^{\phi_{2,i+1}} \left( \frac{RT}{H^R} \right) \left( \frac{1 - y_1}{y_1} \right) \frac{d\phi_2}{\phi_2} - \int_{\phi_{1,i}}^{\phi_{1,i+1}} \left( \frac{RT}{H^R} \right) \frac{d\phi_1}{\phi_1} \quad (5.20)$$

Para el cálculo de las integrales del lado izquierdo,  $A_{TJ}$ , y del lado derecho,  $A_{\phi J}$ , de la ecuación (5.20) para cada par consecutivo (I, I+1) se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$A_{TJ} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{y_{2,I} T_I} + \frac{1}{y_{2,I+1} T_{I+1}} \right) (T_{I+1} - T_I) \quad (5.21)$$

$$A_{\phi J} = \frac{1}{2} \left( \frac{y_{1,I} RT}{y_{2,I} \phi_{1,I} H_I^R} + \frac{y_{1,I+1} RT}{y_{2,I+1} \phi_{1,I+1} H_{I+1}^R} \right) (\phi_{1,I+1} - \phi_{1,I}) + \frac{1}{2} \left( \frac{RT}{\phi_{2,I} H_I^R} + \frac{RT}{\phi_{2,I+1} H_{I+1}^R} \right) (\phi_{2,I+1} - \phi_{2,I}) \quad (5.22)$$

### **5.3. TEORÍA TERMODINÁMICA DE LAS PERTURBACIONES. MODELO PC–SAFT**

La ecuación de estado de la Teoría de Cadena Dura Perturbada (PHCT, por sus siglas en inglés), desarrollada por Beret y Prausnitz (1975) y Donohue y Prausnitz (1978), fue la primera en considerar que las moléculas no esféricas eran cadenas de segmentos esféricos unidos libremente. El fundamento de dicha teoría consiste en suponer que la estructura de los líquidos está determinada fundamentalmente por los efectos de núcleo duro. Este modelo molecular se ha podido aplicar con éxito tanto a especies simples como a fluidos poliméricos y sus mezclas gracias a que tiene en cuenta los efectos de tamaño y forma de las moléculas.

Entre 1984 y 1986, Wertheim publicó cuatro ensayos en el Diario de Física Estadística en los que presentó una teoría para la asociación de fluidos, denominada la *Teoría Termodinámica de las Perturbaciones* (TPT) [Wertheim (1984–1986)], basada en la termodinámica estadística y

ampliaciones de la teoría de grafos, representando explícitamente los enlaces de hidrógeno. En el año 1987, Wertheim, que había estado estudiando sistemas de esferas duras con potenciales asociativos, aplica su teoría al caso límite de asociación completa y obtiene la primera ecuación satisfactoria para la descripción de un fluido de moléculas flexibles polidispersas. La teoría considera específicamente cadenas de esferas tangentes (duras o blandas) con uniones infinitamente flexibles (uniones no direccionales), no obstante, no puede dar una respuesta adecuada a los siguientes casos:

- Segmentos que estén parcialmente interpenetrados.
- Segmentos con una geometría específica, no necesariamente esférica.
- Introducción de aproximaciones drásticas para la función de distribución radial de  $N$  cuerpos (superposición y caso límite de muy baja densidad).

Por el contrario, la principal ventaja de esta ecuación es que puede describir el comportamiento de una cadena molecular con forma y número de segmentos arbitrarios, simplemente a partir de las propiedades de un fluido de segmentos aislados. Más aún, puesto que se contempla la posible existencia de asociaciones específicas, estas pueden llegar a ser en el caso extremo un enlace permanente, o bien una interacción de alta intensidad y corto alcance (como los enlaces de hidrógeno o los complejos dador–aceptor) que estadísticamente se formarán y romperán entre los segmentos de la misma o de otras cadenas.

Años más tarde, Jackson y colab. (1988) y Chapman y colab. (1989, 1990) aplicaron la teoría de Wertheim y la extendieron a las mezclas, transformándola en una ecuación de estado llamada la *Teoría Estadística de Fluidos Asociados* (SAFT, por sus siglas en inglés) para mezclas en cadena. Esta teoría presenta ciertas dificultades relacionadas con una serie de supuestos y aproximaciones realizados en el desarrollo de SAFT. En primer lugar, la TPT de Wertheim es de primer orden y no considera las influencias estructurales en el comportamiento de las fases. Además, en esta teoría solo se tiene en cuenta la asociación intermolecular, por lo que no se contempla que dos sitios puedan asociarse en la misma molécula, hecho que sí ocurre en la práctica dado que los sitios son tratados de forma independiente de la molécula a la que pertenecen. La obtención de los parámetros de los componentes puros y del régimen de asociación óptimo suponen una de las mayores dificultades a nivel práctico. En principio, los esquemas de asociación se obtienen en función de la estructura molecular de los compuestos, pero la realidad no es tan simple y se requieren diferentes esquemas de asociación para cada compuesto o familia de estos.

Se han propuesto numerosas revisiones y modificaciones del modelo SAFT, entre las que se encuentran las de Müller y Gubbins (2001), Economou (2002), Tan y colab. (2008) o la versión LJ–SAFT [Ghonasgi y Chapman (1994), Banaszak y colab. (1994), Johnson y colab. (1994), Müller y colab. (1994), Kraska y Gubbins (1996a), Kraska y Gubbins (1996b), Blas y Vega (1997)], en la que las esferas de Lennard–Jones sirvieron como referencia para la formación de la cadena. Las diferencias entre unas y otras se basan en la opción de referencia de los fluidos y el término de dispersión.

La teoría de mayor relevancia es quizás la propuesta por Gross y Sadowski (2001), denominada PC–SAFT (*Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory*, por sus siglas en inglés). Estos autores desarrollaron una teoría para moléculas de cadena [Gross y Sadowski (2000)], aplicando la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson [Barker y Henderson (1967a), Barker y Henderson (1967b)] a una referencia de cadena dura. Posteriormente, desarrollaron una expresión de dispersión para moléculas de cadena utilizando una teoría de perturbación para este tipo de moléculas y manteniendo el mismo término de cadena y de asociación que las ecuaciones anteriores de SAFT [Gross y Sadowski (2001)]. De esta forma, consideraron no solo la dependencia de la forma de la cadena de las moléculas mediante la contribución repulsiva de la ecuación de estado, sino además la dependencia de la longitud de la cadena de las interacciones atractivas (dispersivas). La denominación de PC–SAFT (SAFT de cadena perturbada) proviene del uso de un fluido de cadena dura como referencia para la teoría de perturbación [Gross y Sadowski (2001)], en lugar de moléculas esféricas como se utilizaba en las modificaciones anteriores de SAFT. Para la obtención del término de dispersión, estudiaron en primer lugar componentes no asociados, para los cuales la atracción total está dominada por fuerzas dispersivas [Gross y Sadowski (2001)]. Más tarde, estudiaron compuestos puros y mezclas en los que prevalece la asociación molecular [Gross y Sadowski (2002)].

Gross y Sadowski (2001) demostraron que el modelo PC–SAFT describe con precisión las presiones de vapor, las densidades y las propiedades caloríficas de los componentes puros. Este modelo demostró ser adecuado además para mezclas de solventes y gases [Gross y Sadowski (2001)], al ser comparado con una versión anterior de la ecuación de estado SAFT, propuesta por Huang y Radosz [Huang y Radosz (1990), Huang y Radosz (1991)], revelando mejoras en las propiedades de los componentes puros y en los equilibrios líquido–vapor de las mezclas.

### **5.3.1. MODELO MOLECULAR Y ECUACIÓN DE ESTADO**

Gross y Sadowski (2001) se basaron en el trabajo de Chen y Kreglewski (1977), en el que ampliaron la teoría de Alder y colab. (1972), que desarrolla una expresión para esferas de pozo cuadrado, para describir fluidos reales de manera aproximadamente esférica. De esta forma, obtuvieron un modelo molecular para moléculas de cadena real de cualquier longitud a partir de una teoría para moléculas de cadena cuadrada.

Este modelo [Gross y Sadowski (2001)] considera las moléculas como cadenas formadas por segmentos esféricos. El potencial par para el segmento de una cadena viene dado por un potencial de pozo cuadrado modificado, sugerido por Chen y Kreglewski (1977).

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (5.23)$$

Donde  $u(r)$  es el potencial par,  $r$  es la distancia radial entre dos segmentos,  $\sigma$  es el diámetro del segmento independiente de la temperatura,  $\varepsilon$  denota la profundidad del pozo de potencial y  $\lambda$  es el ancho reducido del pozo. Gross y Sadowski (2001) mantienen la relación  $s_1/\sigma = 0,12$ ; sugerida por Chen y Kreglewski (1977).

El modelo propuesto por Gross y Sadowski (2001) se diferencia del sugerido por Chen y Kreglewski (1977) en que los primeros no introducen una corrección de temperatura adicional para la profundidad del potencial, por lo que las moléculas no asociadas se caracterizan por tres parámetros de componentes puros: el diámetro del segmento independiente de la temperatura  $\sigma$ , la profundidad del potencial  $\varepsilon$  y el número de segmentos por cadena  $m$ .

Gross y Sadowski (2001) añaden además un nuevo concepto: la *repulsión suave*, una característica esencial del comportamiento de la molécula real. Los autores sostienen que las moléculas tienen un diámetro de colisión de  $\sigma$  sólo cuando chocan a una velocidad infinitamente lenta (límite de temperatura cero) y el aumento de la temperatura conllevará un diámetro de colisión más bajo.

La ecuación de estado propuesta por Gross y Sadowski (2001) parte de las teorías de perturbación, en las que se indica que las interacciones de las moléculas se pueden dividir en una parte repulsiva y una contribución debida a la parte atractiva del potencial. Estos autores utilizan un fluido de referencia en el que no existe asociación, obteniendo así la contribución repulsiva.

Basándose en la teoría de perturbación de Barker y Henderson (1967b), describieron la repulsión suave de las moléculas mediante un fluido de referencia con repulsión fuerte y un diámetro de segmento dependiente de la temperatura  $d(T)$ :

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (5.24)$$

El fluido de referencia viene dado por el fluido de la cadena dura y  $d(T)$  es el diámetro de colisión efectivo de los segmentos de la cadena. Para la función del potencial dada en la ecuación (5.23), la integración conduce al diámetro  $d_i(T)$  del segmento duro dependiente de la temperatura del componente  $i$ , de acuerdo con:

$$d_i(T) = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (5.25)$$

Donde  $\varepsilon_i$  representa la profundidad del potencial y  $\sigma_i$ , el diámetro de segmento independiente de la temperatura.

La ecuación de estado completa se da como una contribución de gas ideal (id), una contribución de cadena dura (hc) y una contribución de perturbación, que explica las interacciones atractivas (disp).

$$Z = Z^{\text{id}} + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}} \quad (5.26)$$

Donde  $Z$  es el factor de compresibilidad, con  $Z = pv/(RT)$  y  $Z^{\text{id}} = 1$ ;  $p$  es la presión;  $v$  es el volumen molar; y  $R$ , la constante de los gases. En este primer estudio, Gross y Sadowski (2001)

consideraron solo las atracciones dispersivas, posteriormente, estudiaron la asociación molecular [Gross y Sadowski (2002)]. En este segundo estudio, se presentó la ecuación de estado en términos del factor de compresibilidad  $Z$ , dada por la suma de las contribuciones de gas ideal ( $Z^{\text{id}} = 1$ ), el término de cadena dura ( $hc$ ), la parte dispersiva ( $disp$ ) y la contribución debida a la asociación ( $asoc$ ):

$$Z = Z^{\text{id}} + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}} + Z^{\text{asoc}} \quad (5.27)$$

En la ecuación (5.27),  $Z^{\text{asoc}}$  se corresponde con la contribución de las interacciones de asociación al factor de compresibilidad. Dos parámetros de componente puro determinan las interacciones de asociación entre el sitio de asociación  $A_i$  y  $B_i$  de un componente puro  $i$ : la energía de asociación  $\varepsilon^{\text{AiBi}}/k$  y el volumen efectivo de asociación  $\kappa^{\text{AiBi}}$ . Por tanto, se requieren en total cinco parámetros de componentes puros para aplicar la EoS de PC–SAFT. Esta ecuación de estado puede ser definida en términos de la energía residual de Helmholtz ( $A$ ), tal como se muestra;

$$\frac{A^{\text{res}}}{Nk_B T} = \frac{A^{\text{hc}}}{Nk_B T} + \frac{A^{\text{cadena}}}{Nk_B T} + \frac{A^{\text{disp}}}{Nk_B T} + \frac{A^{\text{asoc}}}{Nk_B T} \quad (5.28)$$

siendo  $\tilde{a}^{\text{hc}}$  el término de contribución de esferas rígidas;  $\tilde{a}^{\text{cadena}}$  es la contribución de la cadena;  $\tilde{a}^{\text{disp}}$  es la contribución de la dispersión del potencial atractivo modificado;  $\tilde{a}^{\text{asoc}}$  es la contribución de la asociación;  $N$  es el número total de moléculas,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Esta EoS utiliza el término de dispersión presentado por Gross–Sadowski [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] y el mismo término de cadena y término de asociación que en la teoría de perturbaciones termodinámicas de primer orden de Wertheim (1984–1986), aplicándolo y extendiéndolo a mezclas en la teoría de fluidos de asociación estadística de Chapman [Chapman y colab. (1988), Chapman y colab. (1989)]. La Figura 5.1 muestra la combinación de los términos en el modelo PC–SAFT.

La contribución del sistema de referencia de la cadena de esferas rígidas viene dada por:

$$\tilde{a}^{\text{hc}} = \bar{m}\tilde{a}^{\text{hs}} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{\text{hs}}(d_{ii}) \quad (5.29)$$

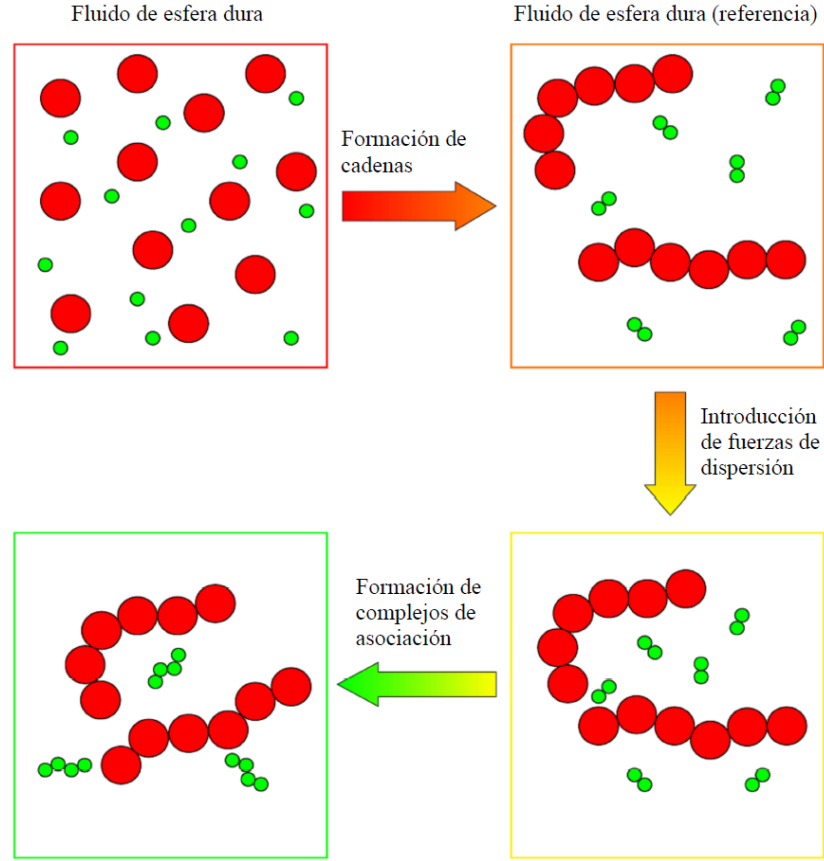
en la cual,  $m_i$  es la longitud de la cadena del compuesto  $i$ ;  $\bar{m} = \sum_i x_i m_i$ , la longitud de cadena media;  $x_i$ , la fracción molar de la sustancia  $i$ ; y  $\tilde{a}^{\text{hs}}$ , el término de esfera rígida que viene dado por la ecuación de estado propuesta por Mansoori y colab. (1971) para este tipo de esferas,

$$\tilde{a}^{\text{hs}} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (5.30)$$

siendo:

$$\zeta_n = \frac{\pi\rho}{6} \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (5.31)$$

El diámetro de segmento de Chen y Kreglewski (1977),  $d_i$ , depende de la temperatura y se determina según la ecuación (5.25).



**Figura 5.1.** Representación esquemática de la base teórica del modelo PC–SAFT [Prausnitz y colab. (1998)].

El término  $g_{ij}^{hs}$  representa la distribución radial de esferas rígidas en contacto, definida como la densidad de probabilidad de encontrar una molécula del tipo  $j$  a una distancia  $d_{ij}$  desde una molécula del tipo  $i$  según:

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{\zeta_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{1 - \zeta_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (5.32)$$

El término de contribución dispersiva, como indican Gross–Sadowski [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] se utiliza para describir las interacciones segmento–segmento de algunas reglas de combinación y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi I_1 m^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right) \sigma^3 - \pi \rho m \left( 1 + \tilde{a}^{hc} \rho \frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2 m^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \sigma^3 \quad (5.33)$$

utilizando la teoría de perturbación de segundo orden para su determinación y se aproximan las integrales mediante las series de potencias en la densidad  $\eta$ . Los coeficientes de estas series dependen de la longitud de la cadena.

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (5.34)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (5.35)$$

Los coeficientes  $a_i(m)$  y  $b_i(m)$  dependen del número de segmentos según las expresiones:

$$a_i = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i} \quad (5.36)$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i} \quad (5.37)$$

Los parámetros cruzados se calculan aplicando las reglas de mezclado de Berthelot–Lorentz:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} (1 - k_{1ij}) \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (5.38)$$

Un parámetro de interacción binaria específico para cada mezcla,  $k_{1ij}$ , es utilizado para corregir el potencial de dispersión de los distintos segmentos. Las constantes en las ecuaciones (5.36) y (5.37) se consideran universales y se determinan por regresión indirecta de las presiones de vapor de los componentes puros y los volúmenes de líquido, vapor y supercríticos. Para su determinación, Gross y Sadowski (2001) ajustaron las constantes del modelo  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  y  $b_{2i}$  a datos experimentales de componentes puros, utilizando la serie  $n$ -alcanos como sustancias modelo con objeto de incluir moléculas alargadas en el procedimiento de ajuste. Los valores de las constantes se encuentran publicados en Gross y Sadowski (2001).

La aportación a la energía libre de Helmholtz de asociación se deduce por la diferencia entre las energías libres de una mezcla de compuestos asociados y la correspondiente a los fluidos de referencia no asociados,  $A_{\text{bond}}^{\text{mix}}$ , según Jackson y colab. (1988),

$$\tilde{a}^{\text{asoc}} = \frac{A_{\text{bond}}^{\text{mix}}}{NkT} = \frac{A^{\text{mix}} - A_{\text{R}}^{\text{mix}}}{NkT} = \sum_i x_i \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (5.39)$$

en esta ecuación (5.39)  $A^{\text{mix}}$  es la energía libre de Helmholtz para una mezcla asociada,  $A_{\text{R}}^{\text{mix}}$  es la energía libre de Helmholtz para el fluido de referencia no asociado,  $x_i$  es la fracción del componente  $i$  y  $X^{A_i}$  es la fracción de moléculas no unidas al sitio  $A_i$ , dada por:

$$X^{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (5.40)$$

siendo  $\rho = N_{\text{AV}}/v$  la densidad numérica y  $v$ , el volumen molar. El sumatorio de  $B_j$  se realiza sobre todos los sitios. Además,  $\Delta^{A_i B_j}$  es la fuerza de asociación entre el sitio  $A$  en la molécula  $i$  y el sitio  $B$  en la molécula  $j$ , dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = \sigma_{ij}^3 \left[ g_{ij}^{\text{hs}}(d_{ij}) \right] \kappa^{A_i B_j} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (5.41)$$

en la cual  $\varepsilon^{A_i B_j}$  y  $\kappa^{A_i B_j}$  son la energía de asociación y el volumen, respectivamente.

Para la ecuación de estado de PC–SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] hemos desarrollado nuestro propio código FORTRAN. Tras verificar varios programas informáticos gratuitos para PC–SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] de la bibliografía y encontrar algunas limitaciones como la no inclusión o la programación incorrecta del término de asociación, se procedió a verificar nuestro programa. Para comprobarlo, consideramos el



trabajo de Gross y Sadowski (2002) y utilizamos las mismas constantes que en el artículo original. Además, para verificar nuestro programa también utilizamos el paquete [<https://github.com/zmeri/PC-SAFT>] de Zach Baird [Baird y colab. (2019)], que implementa la EoS de PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] e incluye el término dipolar (PC-SAFT-GV EoS) y el término iónico (ePC-SAFT EoS).

### **5.3.2. PARÁMETROS DE LOS COMPONENTES PUROS**

Se requieren cinco parámetros para aplicar la EoS de PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] para representar las propiedades termodinámicas. Hay tres parámetros de componentes puros para compuestos no asociados: el diámetro del segmento del componente  $i$ ,  $\sigma_i$ ; el número de segmentos,  $m_i$ ; y el parámetro de energía del segmento ( $\varepsilon_i/k_B$ ). Los compuestos asociados tienen los mismos parámetros más dos adicionales necesarios para la descripción de la interacción de asociación: la energía de asociación,  $\varepsilon^{A_i B_i}/k_B$  y el volumen de asociación,  $\kappa^{A_i B_i}$ . Estos parámetros se obtienen normalmente por ajuste de las presiones de vapor de las sustancias puras y la densidad de la mezcla líquida.

### **5.3.3. ASOCIACIONES CRUZADAS**

Para sistemas que presentan más de un compuesto asociado, se emplean dos reglas de mezclado distintas para los parámetros de asociación.

Se emplearon las reglas de mezcla de Wolbach y Sandler (1998) para describir las interacciones de combinación cruzada entre sustancias asociativas:

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left[ \frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{0,5(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right]^3 \quad (5.42)$$

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (5.43)$$

La segunda regla de mezclado es la de Suresh y Elliot (1992):

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j}} \quad (5.44)$$

### **5.3.4. ESQUEMAS DE ASOCIACIÓN**

La fracción de no enlazados  $X^A$  depende de la elección del esquema de asociación, que proporciona el número y el tipo de sitios de asociación en componentes asociados.

Pueden emplearse diferentes nomenclaturas, en este trabajo se hará uso de la propuesta por Yarrison y Chapman (2004):  $x(y:z)$ , siendo  $x$  el número total de sitios, y el número de sitios para protones aceptores y  $z$ , el número de sitios de protones donantes.

En SAFT se suele asumir que distintos sitios en la misma molécula son iguales, es decir, que tienen los mismos parámetros de asociación, pero esta suposición puede excluirse.

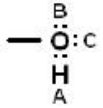
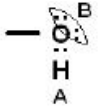

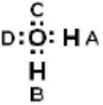

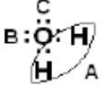
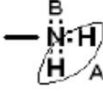
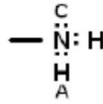

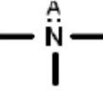
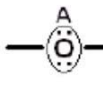
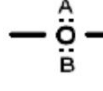
En la Tabla 5.1 se presentan los supuestos para  $\Delta$  (sitios a los que se permite interactuar) para diferentes esquemas de asociación junto con las hipótesis resultantes para la fracción de sitios no unidos (sistemas con un compuesto asociado). En la Tabla 5.2 se muestran posibles esquemas de asociación para diferentes familias de compuestos. Estos supuestos permiten encontrar expresiones analíticas explícitas para la mayoría de los esquemas de asociación tal y como se indica:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ (0:1):} & \quad X^A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta}}{2\rho\Delta} \\
 2 \text{ (1:1):} & \quad X^A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta}}{2\rho\Delta} \\
 3 \text{ (1:2):} & \quad X^B = \frac{-(1 - \rho\Delta) + \sqrt{(1 + \rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta}}{4\rho\Delta} \\
 3 \text{ (2:1):} & \quad X^A = \frac{-(1 - \rho\Delta) + \sqrt{(1 + \rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta}}{4\rho\Delta} \\
 4 \text{ (2:2):} & \quad X^A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta}}{4\rho\Delta} \\
 6 \text{ (3:3):} & \quad X^A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 12\rho\Delta}}{6\rho\Delta}
 \end{aligned}$$

**Tabla 5.1.** Hipótesis para  $\Delta$  y  $X^A$  para diferentes esquemas de asociación [Huang y Radosz (1990)].

Esquema	$\Delta$ Hipótesis	$X^A$
1 (0:1)	$\Delta^{AA} \neq 0$	
2 (1:1)	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ $\Delta^{AA} \neq 0$	$X^A = X^B$
3 (1:2)	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{BB} = 0$ $\Delta^{AB} = \Delta^{AC} \neq 0$	$X^A = 2X^B - 1$ y $X^B = X^C$
3 (2:1)	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{AB} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	$X^A = X^B$ y $X^C = 2X^A - 1$
4(2:2)	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta_{CD} = \Delta_{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D$
4 (1:1,1:1)	$\Delta^{AA} = \Delta^{AC} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{BD} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AB} \neq \Delta^{AD} = \Delta^{BC} \neq \Delta^{CD} \neq 0$	$X^A = X^B, X^C = X^D$
6 (3:3)	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD} = \Delta^{EE} = \Delta^{FF} = 0$ $\Delta^{AB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{DE} = \Delta^{DF} = \Delta^{EF} = 0$ $\Delta^{AD} = \Delta^{AE} = \Delta^{AF} = \Delta^{BD} = \Delta^{BE} = \Delta^{BF} = \Delta^{CD} = \Delta^{CE} = \Delta^{CF} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D = X^E = X^F$

**Tabla 5.2.** Esquemas de asociación para las diferentes familias de compuestos [Huang y Radosz (1990)].

Especie	Fórmula	Esquema	
Alcohol	 	3 (2:1)	2 (1:1)
Glicoles		4 (2:2)	
		4 (2:2)	
Agua		3 (1:2)	
		3 (2:1)	
Aminas primarias	 	2 (1:1)	3 (1:2)
Aminas secundarias		2 (1:1)	
Aminas terciarias		1 (1:0)	
Éter	 	1 (1:0)	2 (2:0)



# Capítulo 6.

## Equipos experimentales





## **6. EQUIPOS EXPERIMENTALES**

Los equipos principales empleados para la determinación experimental del equilibrio líquido–vapor son los siguientes:

1. Equipo principal: recinto de equilibrio o ebulómetro.
2. Equipos auxiliares:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sistema de presión.} \\ \text{Sistema de medida de la temperatura.} \end{array} \right.$
3. Equipos de medidas analíticas:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Densímetro.} \\ \text{Refractómetro.} \end{array} \right.$

### **6.1. EQUIPO PRINCIPAL. RECINTO DE EQUILIBRIO O EBULLÓMETRO**

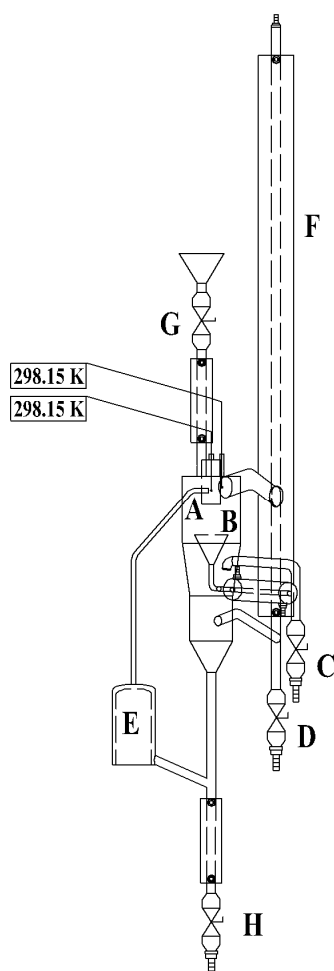
Esta tesis doctoral forma parte del marco de proyectos de investigación llevados a cabo en el laboratorio de Tecnología Química General de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y dirigidos por el Dr. Pedro Susial Badajoz. Esta línea de investigación se basa en el estudio del ELV bajo condiciones isobáricas de mezclas binarias compuestas por sustancias de interés industrial.

El equipo principal para llevar a cabo estos estudios es el denominado ebulómetro o recinto de equilibrio, que cuenta con un sistema de recirculación para ambas fases, líquida y vapor. Este equipo ha sido diseñado y construido por el Dr. Pedro Susial Badajoz en el laboratorio antes mencionado. Además, el ebulómetro ha sido modificado en diversas ocasiones con objeto de optimizar la determinación de los datos experimentales y reducir en la medida de lo posible los errores que se han ido advirtiendo. El desarrollo de este equipo, así como sus componentes y funcionamiento, se describen a continuación.

#### **6.1.1. EBULLÓMETRO PARA PRESIONES MODERADAS**

El primer equipo construido en el laboratorio para el estudio del equilibrio líquido–vapor fue un ebulómetro con cámara de equilibrio de cobre [Susial y colab. (2010a)]. Este equipo tenía una configuración similar a la del ebulómetro de de Afonso (1983), a su vez basado en el desarrollado por Malanowski (1982), con ciertas modificaciones para facilitar la circulación de las fases líquida y vapor a altas presiones y para la toma de muestras.

Este equipo tenía una capacidad de 400 cm<sup>3</sup> y trabajaba a presiones moderadas, sin necesidad de incluir equipos auxiliares para la recirculación de las fases. Para trabajar a presiones superiores, de hasta 1,0 MPa, se incluyó una válvula reguladora de presión de la marca Binks MFG Co y termopares tipo J con un anillo soldado de cobre a su cubierta y al alambique. La válvula Binks permitía controlar el flujo de nitrógeno introducido en el interior del ebulómetro.



**Figura 6.1.** Diagrama esquemático del ebullómetro utilizado para las mediciones del VLE a presiones moderadas: A, cámara de equilibrio; B, embudo líquido; C, muestreador de líquido; D, muestreador de vapor; E, matraz de ebullición; F, enfriador; G, válvula de entrada; H, válvula de salida.

El líquido que goteaba de la sonda y de las paredes adyacentes caía en el embudo del recinto principal y, desde ahí, al recipiente inferior del ebullómetro, anterior a la válvula de salida (H). Este líquido volvía finalmente al vaso invertido (E). El vapor que se encontraba en el recinto principal pasaba a la torre de refrigeración (F), donde se condensaba al entrar en contacto con agua fría. Las muestras de condensado se recogían mediante la válvula de muestreo de vapor (D), mientras que las muestras de líquido se obtenían mediante la válvula de muestreo de líquido (C).

El ebullómetro de cobre fue sustituido por uno de acero inoxidable [Susial y colab. (2010b)], cuya configuración se basó también en el ebullómetro de de Afonso (1983). La principal modificación realizada consistió en aumentar el diámetro de la salida del vapor para mejorar la circulación de este en el enfriador. Se modificó además el circuito de recirculación de la fase líquida para igualar los volúmenes retenidos de ambas fases recirculadas.

Este equipo fue construido con la misma capacidad que el anterior ebullómetro de cobre, de  $400 \text{ cm}^3$ , y diseñado para trabajar a presiones moderadas. Su descripción general, así como la

Los termopares utilizados para medir las temperaturas en el equipo eran de la marca Thermocoax, con una precisión de 0,1%. Para la medida de la presión se utilizaban manómetros NouvaFima, con una precisión del 1% en un rango de 0–1,0 MPa. Para las presiones negativas se utilizaba el manómetro de Bourdon, en el rango de -0,1 a 0,15 MPa con una precisión de  $\pm 0,001 \text{ MPa}$ .

En la Figura 6.1 se incluye la situación de los elementos que componían el ebullómetro. La introducción de la alimentación se realizaba mediante la válvula de entrada (G), situada en la parte superior del equipo. El ebullómetro contaba con un calefactor que aportaba calor de forma estable en el recipiente de vidrio invertido de doble pared, también denominado vaso invertido (E). Este recipiente era alimentado desde la cámara principal por la fase líquida recirculante y el vapor condensado. El tubo que conectaba la parte superior del vaso invertido con la cámara principal actuaba como bomba Cottrell, de forma que una mezcla de líquido y vapor procedente del vaso (E) ascendía a través de este tubo hasta la cámara. La sonda T1, insertada en la salida de la bomba Cottrell, permitía medir la temperatura de ebullición.



disposición de los elementos que lo conformaban, eran también similares a las del equipo anterior. No obstante, fue necesario preparar termopares tipo J con tuerca soldada que permitían medir la temperatura con una incertidumbre de  $\pm 0,05$  K.

### **6.1.2. EBULLÓMETRO PARA ALTAS PRESIONES**

En 2010, se obtuvo la patente de un nuevo ebullómetro de metal con recirculación interna del fluido, que permitía llevar a cabo el estudio del equilibrio líquido–vapor sin necesidad de utilizar equipos auxiliares externos [Susial (2010), Susial (2012)].

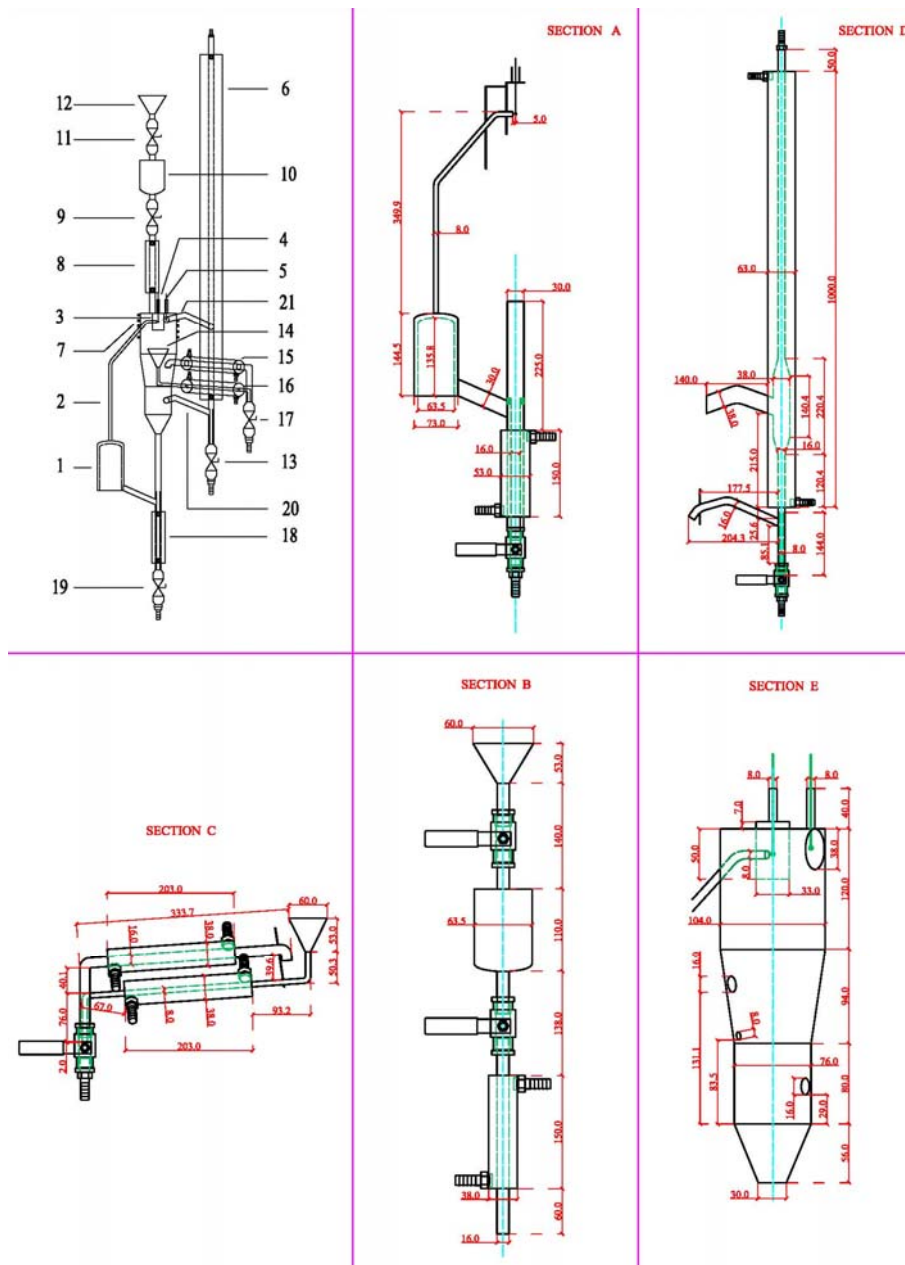
Este equipo se desarrolló con el propósito de trabajar a presiones más altas, por lo que su estructura metálica permitía trabajar en un rango de hasta 10 bar. El esquema se muestra en la Figura 6.2. Este ebullómetro presentaba también una configuración similar a la del de Afonso (1983), con un recipiente invertido de doble pared (1) conectado con la parte inferior del equipo mediante un tubo de Cottrell (2) en la parte superior y otro tubo en la parte inferior. Se instaló una resistencia de calentamiento en el vaso invertido y se añadió un recipiente de amortiguación (10) y una válvula de entrada adicional (9) para reducir la pérdida de presión sufrida durante la recarga del equipo.

A medida que aumentaba la presión de trabajo de los estudios realizados, se fueron realizando diferentes modificaciones en la configuración experimental de la instalación [Susial y colab. (2020)]. Entre los cambios llevados a cabo se incluyen el cambio de las sondas de temperatura por sondas Pt100, con una incertidumbre de 0,02 K, conectadas a un grabador digital Dostmann Electronic GmbH modelo P655; una línea con un manómetro tipo Bourdon de la marca comercial Baumer, con un rango de presión absoluta de 0,0 a 0,1 MPa e incertidumbre de 0,0005 MPa, para trabajar por debajo de la presión atmosférica; y otra línea para trabajar a alta presión con un regulador de descarga de presión IMF de Truflo International de 0,6 a 2,4 MPa rango, y un regulador de descarga de presión Fairchild Ind. Pro. Co. modelo 10292BP de 0,035 a 2,8 MPa. Se instaló además un manómetro tipo Bourdon de la marca Baumer, con un rango de 0,0 a 2,5 MPa y una incertidumbre de 0,02 MPa para el control del suministro de presión.

La configuración completa del sistema final de control de la presión utilizado en este trabajo experimental se describirá en detalle en los siguientes apartados de este capítulo.

### **6.1.3. EBULLÓMETRO CON SISTEMA DE CONTROL AUTOMÁTICO PARA LA ALIMENTACIÓN**

La última modificación llevada a cabo para mejorar las características del ebullómetro fue realizada para la determinación de los datos del ELV presentados en esta Tesis Doctoral. El diagrama esquemático del equipo se expone en la Figura 6.3, indicando todos los componentes que lo conforman.



**Figura 6.2.** Diagrama esquemático del ebullómetro de recirculación de equilibrio utilizado para las mediciones de VLE con introducción manual de las sustancias: 1. Recipiente de ebullición; 2. Tubo de Cottrell para transferencia de masa; 3. Cámara de equilibrio; 4. Sonda de equilibrio Pt100; 5. Sonda Pt100 de calentamiento por vapor; 6. Torre de refrigeración con conexión a línea de nitrógeno; 7. Calentador eléctrico; 8. Refrigerador; 9. Válvula de entrada; 10. Vaso de amortiguación; 11. Válvula de entrada; 12. Embudo para alimentación; 13. Válvula para muestreo del vapor; 14. Embudo para el líquido; 15, 16. Refrigeradores; 17. Válvula para muestreo del líquido; 18. Refrigerador; 19. Válvula de salida; 20. Tubo de circulación en fase vapor; 21. Tubo curvo de salida de fase vapor.

En los trabajos anteriores [Susial y colab. (2010a), Susial y colab. (2010b), Susial y colab. (2020)], la introducción al equipo de la sustancia B para generar una perturbación de la mezcla (A + B) se realizaba de forma manual cada 90 minutos. Esta carga manual aumentaba el riesgo de contaminación de las sustancias con el aire exterior y las perturbaciones propias de la entrada y salida de  $N_2$  durante el proceso de carga del equipo. Con objeto de reducir los errores derivados de estos efectos, se llevó a cabo la automatización del proceso de alimentación del ebullómetro.

Para ello, se preparó un sistema de control utilizando un módulo USB-202 de MO Measurement Computing Co. Este sistema se conectó a un ordenador programado con una secuencia compatible con el software del módulo utilizado. Las electroválvulas encargadas de la alimentación de las sustancias reciben la señal de un circuito electrónico diseñado para interpretar y enviar la señal DC.

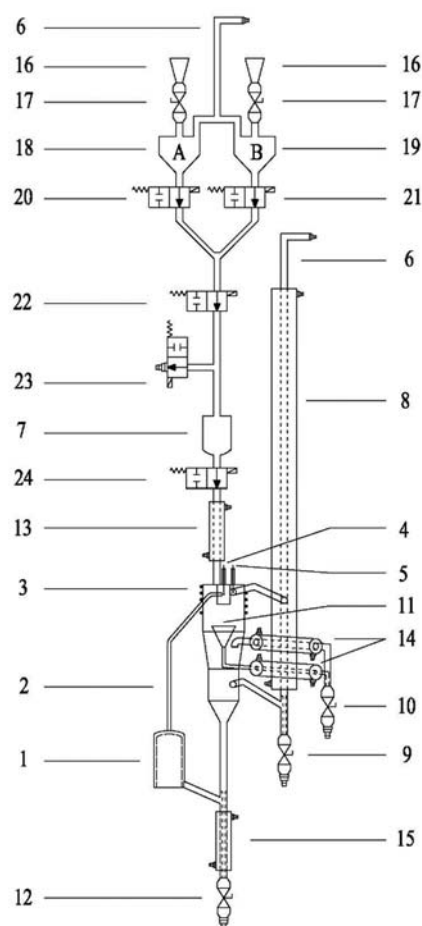
La secuencia de funcionamiento, correspondiente a la apertura y cierre de las válvulas para la introducción de las sustancias en el equipo, se inicia tras incorporar las sustancias (A) y (B) a través de los embudos (16) conectados a los depósitos herméticos (18) y (19).

Las válvulas de bola (17) se cierran antes de permitir la entrada de la sustancia (A) en el equipo utilizando la conmutación de las electroválvulas normalmente cerradas (20), (22) y (24). Tras esto, se suministra el gas a presión al ebullómetro a través de las tuberías (6).

Las electroválvulas (20) y (24) se cierran tras la carga del equipo. De esta forma, el circuito hidráulico entre las válvulas solenoides (20) y (24) estará a presión atmosférica y sin carga de líquido. A continuación, se abre la electroválvula (23) y se pone en funcionamiento la bomba de vacío conectada a esta a través de un recipiente de amortiguación de la presión durante 5 minutos. Se cierran las electroválvulas (22) y (23) y se detiene la bomba de vacío. Una vez cargado el equipo con la sustancia (A), se pone en funcionamiento la instalación como se ha descrito anteriormente.

Se espera cerca de 4 horas hasta alcanzar la acomodación térmica y la estabilización de la presión en el equipo se cargan 15 mL de la sustancia (B), para lo cual se realiza la secuencia programada en el ordenador. Los tanques (18) y (19) deben encontrarse a la presión de trabajo en ese momento.

La electroválvula (21) se abre para alimentar la segunda sustancia durante un intervalo de tiempo previamente determinado (a pesar de que el proceso es inmediato, se establecen unos 2 min



**Figura 6.3.** Diagrama esquemático de la recirculación en equilibrio utilizada para las mediciones de VLE con dispositivo electrónico para la introducción de las sustancias: 1. Recinto de ebullición; 2. Tubo Cottrell para la transferencia de masa; 3. Resistencia del calentador eléctrico; 4. Sonda Pt100 de equilibrio; 5. Sonda Pt100 de calentamiento del vapor; 6. Línea de suministro de nitrógeno; 7. Vaso de amortiguación; 8. Enfriador con conexión a línea de nitrógeno; 9. Muestreador del vapor; 10. Muestreador del líquido; 11. Embudo del líquido; 12. Válvula de salida; 13, 14 y 15. Refrigeradores; 16. Embudos para entrada de sustancias; 17. Válvulas de entrada; 18, 19. Recipientes para cargar las sustancias; 20, 21, 22, 23, 24. Electroválvulas.

para esta operación de precarga). De este modo, el circuito de 15 mL entre las electroválvulas (20), (21) y (22) se llenará con la sustancia B, mientras las electroválvulas (20) y (22) permanecen cerradas.

A continuación, se cierra la electroválvula (21). Se establece un intervalo de tiempo muerto de 15 s antes de abrir la electroválvula de alimentación general (22), situada justo antes del depósito de acondicionamiento (7). Una vez transcurrido este tiempo, se abre la electroválvula (22) y el líquido a presión desciende hacia el depósito de acondicionamiento y amortiguación de la presión (7). Este proceso es lo suficientemente rápido, dado que el líquido se encuentra a presión, mientras que la cámara de amortiguación se encuentra a una presión subatmosférica. Acto seguido, la electroválvula (22) se cierra y la electroválvula (24) se abre al cabo de 15 s, mientras las válvulas (22) y (23) permanecen cerradas.

Una vez estabilizada la diferencia de presión entre el recipiente de amortiguación (7) y el ebullómetro, el líquido desciende hacia este último, quedando así cargada la sustancia (B), necesaria para generar la perturbación del líquido dentro del equipo.

Se programa un tiempo de 5 minutos para garantizar la seguridad de la operación de carga, aunque el proceso se completa en tan solo 1 minuto. Transcurrido el tiempo establecido, la electroválvula (24) se cierra y el ebullómetro continúa funcionando normalmente, con la mezcla hirviendo en su interior, debidamente aislada y calentada por las resistencias instaladas en (1) y (3).

Después de unos 15 s, las electroválvulas (22) y (23) se abren para extraer el gas a presión retenido en el circuito entre las electroválvulas (20), (21) y (24). Después de 5 min, estas zonas se consideran vacías, ambas válvulas (22) y (23) se cierran y la bomba de vacío se detiene. Transcurridos 15 s, se abre la electroválvula de suministro de la segunda sustancia (B) (21) como se ha indicado anteriormente. De esta forma, el volumen entre dichas válvulas queda ocupado de nuevo por los 15 mL de la segunda sustancia (B) y listo para ser introducido en el ebullómetro y cuando hayan transcurrido los 90 min necesarios para alcanzar condiciones estables.

## **6.2. EQUIPOS AUXILIARES**

Aparte del ebullómetro, es necesario contar con un sistema de presurización, para controlar, regular y medir la presión existente en la instalación, y con un sistema de medida de la temperatura que permita conocer las temperaturas de la cámara de equilibrio y la corriente de vapor. A estos sistemas se les denominan equipos auxiliares fundamentales, pues a partir de ellos se obtiene inmediatamente el valor de las dos variables más importantes que determinan el estado de equilibrio en un sistema binario isobárico. La Figura 6.4 representa el esquema de la disposición de los equipos y elementos que constituyen la instalación experimental, así como todas las conexiones entre sí.

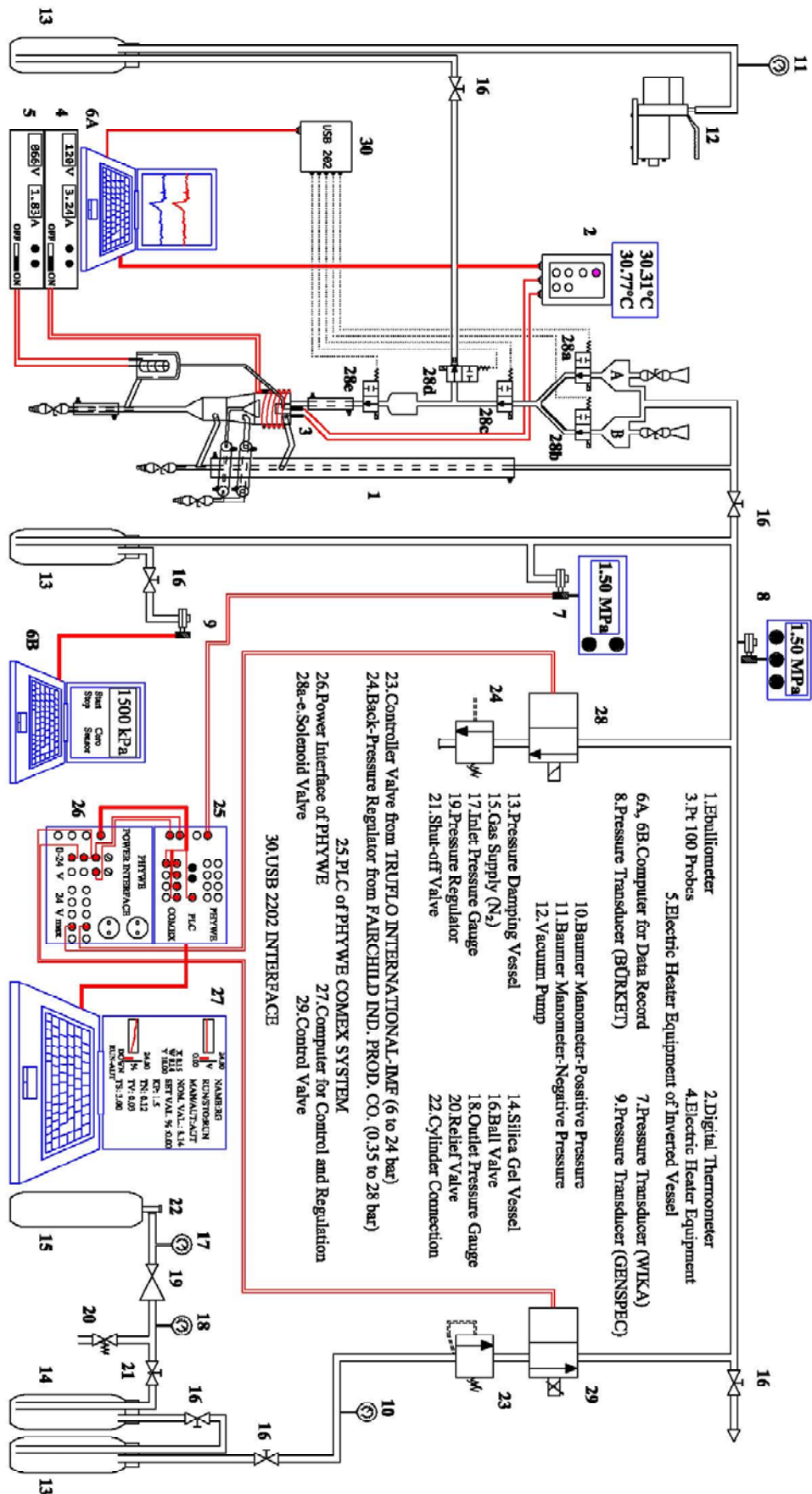


Figura 6.4. Representación esquemática de la instalación experimental.



**Figura 6.5.** Ejemplo de un manómetro utilizado para regular la presión de salida de nitrógeno desde la botella

### **6.2.1. SISTEMA DE PRESIÓN**

Se ha instalado un sistema para el control de la presión con el fin de automatizar esta parte del proceso. Para este trabajo de Tesis Doctoral se ha determinado el ELV a sobrepresión, en concreto, a 1,5 MPa, para lo cual se inyectó N<sub>2</sub> seco de alta pureza (en la Figura 6.4, ilustración 15) al ebulómetro. El sistema de presión se clasifica en función del rango de trabajo. Para trabajar a

presiones superiores a la atmosférica, se dispone de un circuito de sobrepresión, también empleado para la determinación de las presiones de vapor de los compuestos puros (en el rango de 0,1 hasta 1,5 MPa). Para determinar las presiones de vapor inferiores a la presión atmosférica, se dispone de un sistema de vacío.



**Figura 6.6.** Manómetro Baumer tipo Bourdon.

#### **6.2.1.1. Circuito de sobrepresión**

Este circuito permite operar en condiciones isobáricas, una vez establecida la presión de trabajo. Para generar la sobrepresión, se inyecta nitrógeno (N<sub>2</sub>) de calidad industrial (X-50S) al ebulómetro desde el recipiente que lo contiene (15). Esta botella de acero, suministrada por la empresa Carburos Metálicos S. A., tiene una presión de llenado a 15 °C de 200 bar, por lo que se emplea un manorreductor (17, 18, 19), como el de la Figura 6.5, acoplado a la misma para regular la salida del gas. Se consigue así un control eficaz del mismo y el mantenimiento de las características de pureza y los niveles de calidad. Los manorreductores están diseñados para impedir la entrada de los gases atmosféricos al interior, evitando así la contaminación del gas. Este aparato permite ajustar la presión del N<sub>2</sub> desde la presión del interior de la botella hasta otra ligeramente superior. Además, se ha colocado una válvula de alivio (20), diseñada para aliviar la presión cuando el fluido supera un límite preestablecido.



**Figura 6.7.** Válvula de regulación de la marca Trufflo International, modelo D083.

Otro conjunto de válvulas se encarga de conseguir una regulación más fina antes de alcanzar el recinto de equilibrio. Al pasar el manorreductor, el nitrógeno pasa a través de un recipiente estanco relleno de gel de sílice (14) para eliminar la humedad o las

trazas de agua que pudiera contener, evitando así la introducción de sustancias indeseables al equipo y la contaminación de los productos.

Tras esto, el nitrógeno deshumidificado se acumula en una bombona de acero que permite la dosificación del gas, evita una sobrepresión en la entrada de la válvula de ajuste fino e impide que partículas de gel alcancen el equipo o los elementos de medida y control. Un manómetro Bourdon (10) de la casa comercial Baumer, modelo MEX5D30A26 (Figura 6.6), permite controlar la presión, con un rango de 0 a 25 bar, con subdivisiones cada 0,2 bar.

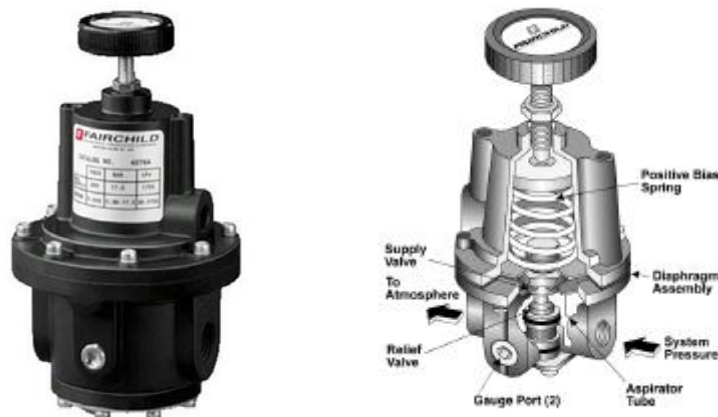
Después de la botella de amortiguación se encuentra la válvula de regulación manual (23) de la casa comercial Truflo International, modelo D083, que regula la presión en el recinto de equilibrio, con un rango de operación de 0,6 a 24 MPa. Esta válvula (Figura 6.7), presenta dos orificios laterales y en ella se llevan a cabo las conexiones de las corrientes de entrada y salida del gas. En la corriente de salida del nitrógeno se encuentra un conector a una válvula de control (29), encargada de variar el caudal del fluido de control que, a su vez, modifica el valor de la



**Figura 6.8.** Válvula de control BÜRKET.

variable medida. El cuerpo de la válvula contiene el obturador, los asientos y está provisto de rosca o de bridas para conectar la válvula a la tubería. El obturador se encarga del paso del fluido, pudiendo actuar sobre su propio eje o tener un movimiento rotativo, y está unido a un vástago accionado por el servomotor. La válvula de control (Figura 6.8), conectada a un PLC que le envía una señal para controlar el paso del  $N_2$ , es la electroválvula proporcional de la casa BÜRKERT.

Una de las ramas de la tubería está conectada a la válvula solenoide (28), seguida de una línea de descarga de sobrepresión con una válvula de contrapresión (24) de la marca Fairchild Ind. Pro. Co., modelo 10292BP (Figura 6.9), cuyo rango de trabajo va de 0,035 a 2,8 MPa. Esta válvula, de acción directa, tiene un émbolo conectado mecánicamente a la aguja de la válvula. Cuando se le aplica energía a la bobina, el émbolo sube hasta el centro de la válvula, levantando así la aguja.



**Figura 6.9.** Vistas de la válvula de contrapresión Fairchild Imd. Pro. Co., modelo 10292BP.



**Figura 6.10.** Válvula de control BÜRKET.



**Figura 6.11.** Transmisor de presión de la casa WIKA.



**Figura 6.12.** Power Interface de PHYWE (26). Controlador lógico programable de PHYWE COMEX SYSTEM (25).

Esta válvula, mostrada en la Figura 6.10, está conectada al PLC mediante el Power Interface (26), del que recibe una señal de apertura o cierre de la aguja para controlar el paso del fluido.

En la otra rama de la tubería hay un transmisor (8) con lector digital de la marca Bürket Fluid Control System, modelo 8311, con un rango de trabajo que va desde 0,0 hasta 4,0 MPa y con una incertidumbre de  $\pm 0,004$  MPa.

Siguiendo la línea de sobrepresión, el fluido llega a un conector tipo T. Por un lateral de este accesorio, se encuentra colocado un transmisor (7) de presión de la casa WIKA, con un rango de trabajo de 0,0 a 4,0 MPa (con una incertidumbre de  $\pm 0,01$  MPa) (Figura 6.11), que amplifica la señal recibida y la convierte en estandarizada para enviarla a la unidad de control (25). El transmisor es un dispositivo estandarizado compuesto por un sensor, la conexión al proceso, la conexión eléctrica y una caja de protección. Su función consiste en medir la presión que hay dentro del ebullómetro y enviarla al PLC, que comparará el valor real con el predeterminado, manteniendo constante 1,5 MPa dentro del equipo. Para ello, si la presión no fuese la deseada, enviará una señal a la electroválvula proporcional (29) para controlar la presión.

El controlador electrónico empleado es el PLC (Controlador Lógico Programable), mostrado en la Figura 6.12, máquina secuencial que ejecuta correlativamente las instrucciones indicadas en el programa de usuario almacenado en su memoria. En función de las señales de entrada leídas de la planta, genera una señal de mando: al detectar cambios en las señales, el autómata reacciona según el programa hasta obtener las órdenes de salida necesarias. Esta secuencia se ejecuta continuamente para lograr el control actualizado del proceso.

Siguiendo por este recorrido, el fluido llega a un tanque de amortiguación (13), que impedirá la continua

introducción y expulsión de nitrógeno en la línea de sobrepresión y, por tanto, del recinto de equilibrio. Dicho tanque está conectado a otro transmisor de presión (9) GENSPEC, GS4200–USB (8), de la marca comercial ESI Technology Ltd. con un rango de operación desde 0,0 hasta 2,5 MPa (con una incertidumbre de  $\pm 0,001$  MPa) equipado con el software de ESI Technology Ltd. para la



monitorización y almacenamiento de datos de presión (Figura 6.13), que convierte la señal de entrada en un valor reconocible para el computador (6). Éste muestra el valor de la presión de circulación en pantalla y guarda los datos.

Por el otro lado del conector tipo T se encuentra otro tanque de amortiguación (13), que permite estabilizar la presión en el interior del equipo. En caso de sobrepresión en la salida, el exceso de nitrógeno se desaloja por un orificio de descarga hasta que la presión en la salida de la válvula y la ejercida por el tornillo queden igualadas. Esto permite mantener casi constante la presión dentro del equipo. El final de esta línea de sobrepresión se encuentra a la entrada del ebullómetro.



**Figura 6.13.** Transmisor de presión de la casa GENSPEC.

### **6.2.1.2. Circuito de vacío**

Este circuito se ha empleado únicamente en la determinación de las presiones de vapor de los compuestos de interés, en un rango de presiones inferior a la atmosférica. El equipo principal del circuito es una bomba de vacío (12) de la casa Busch, capaz de proporcionar una presión absoluta de 0,5 mbar. Esta bomba está acoplada a un motor eléctrico de la casa Lancor–Himmel, con 1 CV de potencia a 1.500 rpm y, tras ella, se halla una bala de amortiguación (13) para reducir posibles cambios bruscos de presión. Para controlar la presión de este circuito, se ha colocado un manómetro tipo Bourdon (11) de la casa Baumer, modelo Clase I de acero inoxidable 316, con una escala de presión de entre -0,1 y 0,15 MPa y una incertidumbre de  $\pm 0,002$  MPa, como el mostrado en la Figura 6.14.



**Figura 6.14.** Manómetro Baumer tipo Bourdon, modelo Clase I.

### **6.2.2. SISTEMA DE MEDIDA DE TEMPERATURA**

Para la medición de la temperatura se han utilizado sondas de resistencia de platino Pt100 de la casa Dostmann Electronics GmbH, como la de la Figura 6.15, en conjunto con un lector digital, modelo p655, de la misma casa, mostrado en la Figura 6.16. Durante la calibración del dispositivo, realizada por la casa por petición expresa, se aplicaron las normas NPL y NIST, por lo que la determinación de la temperatura presenta una incertidumbre de  $\pm 0,02$  K.



**Figura 6.15.** Sonda de resistencia de platino (Pt100).

El lector digital p655 puede funcionar durante aproximadamente 20 horas con baterías o conectarse a la red eléctrica. También se puede conectar a un ordenador, mediante un cable DIN de 8 polos, con el fin de obtener las medidas de temperatura y una representación gráfica de las mismas en tiempo real.



**Figura 6.16.** Lector digital de temperatura de Dostmann Electronics GmbH, modelo p655.

El rango de trabajo de las sondas Pt100 utilizadas se encuentra entre  $-200$  y  $+850$  °C, con una resolución de  $0,01$  °C entre  $-200$  y  $+200$  °C y de  $0,1$  °C para el resto del rango. El funcionamiento del sensor Pt100 se basa en las variaciones de una resistencia expuesta a cambios de temperatura en el medio. Está constituida por un arrollamiento muy fino de platino bobinado entre capas de material aislante y protegido por un revestimiento cerámico. El platino se considera el elemento más adecuado para la fabricación de sensores de temperatura gracias a su alto coeficiente de temperatura, su alta resistividad, su rigidez y ductilidad, la estabilidad de sus características durante su vida útil y por presentar una relación lineal entre resistencia y temperatura.

### **6.3. EQUIPOS DE MEDIDAS ANALÍTICAS**

Para la determinación directa de las propiedades del sistema de estudio existen numerosas técnicas como la densimetría, la refractometría o la cromatografía, entre otras. Para la determinación de las composiciones de las fases en equilibrio se utilizará la densimetría, pero también se empleará la refractometría para comprobar la calidad de los productos empleados.

La densimetría consiste en la medición de la densidad de una sustancia. El método más eficiente se basa en utilizar la medida del período de oscilación. Para esto se requiere más cantidad de muestra que para otras técnicas, pero los resultados son notablemente mejores. Una de las ventajas de este método es que permite obtener, a partir de la densidad de la mezcla a diferentes composiciones, la curva de volumen de exceso de esta. Además, es una técnica de sencilla aplicación, buena precisión y con un rango de aplicación alto y capacidad para determinar otras propiedades importantes. Sin embargo, también presenta serias limitaciones para mezclas multicomponentes.

Por su parte, la refractometría consiste en la medición del índice de refracción propio de cada sustancia. Es una técnica bastante sencilla, pues sólo requiere de un refractómetro, y además requiere muy poca cantidad de sustancia (una o dos gotas). Es también bastante precisa, si bien, al igual que otras técnicas, depende de que la curva de calibrado esté bien definida. Como pasaba con la densimetría, es bastante limitada en el caso de sistemas multicomponentes.

La concentración se medirá con un cálculo directo, mediante la densidad de la mezcla, tras haber realizado previamente la curva patrón de la forma  $\rho = \rho(x)$ . Así, obteniendo la densidad de cada una de las fases alcanzado el estado estacionario, se podrá hallar directamente la concentración en fracción molar del componente deseado. La densidad se medirá a partir del período de oscilación, método basado en la variación de la frecuencia natural de vibración al introducir un fluido, gas o líquido, en un oscilador hueco o capilar de muestra. Este oscilador es excitado electrónicamente de

forma armónica sostenida. El capilar forma parte de una célula de medida que está sellada e introducida en el densímetro.

### **6.3.1. DENSÍMETRO**

El equipo empleado es un densímetro de mesa de la marca Mettler Toledo, modelo DM-40, mostrado en la Figura 6.17. Los densímetros Liquid Physics Excellence DM pueden combinar los índices de densidad y de refracción con módulos de célula.



**Figura 6.17.** Densímetro Mettler Toledo, modelo DM-40.

Los resultados se convierten automáticamente a una o varias unidades predefinidas o definidas por el usuario. Con la detección automática de errores, los ajustes en todo el rango de temperaturas y los algoritmos integrados, los tiempos de medida se reducen en un 75%. Las ventajas de los medidores digitales de densidad, con respecto a la calibración, son:

- Son completamente automáticos con aire y agua.
- Es un método rápido y fácil.
- Tienen trazabilidad de acuerdo a GLP (impresión de datos de calibración).

Los densímetros DM y los módulos de célula de densidad DX Liquid Physics Excellence detectan los errores automáticamente y presentan un amplio rango de temperaturas de medición, una gran rapidez de calentamiento y enfriamiento, y ciclos de medición muy cortos. En la Tabla 6.1 se presentan las especificaciones del dispositivo.

La temperatura de la célula de medida se mantiene constante por medio del sistema de estabilización formado por una célula de Peltier, integrada en el densímetro, la cual regula la temperatura con una precisión de  $\pm 0,01$  K.

**Tabla 6.1.** Propiedades del densímetro (Mettler Toledo S.A.). Model DM-40.

Exactitud	0,0001 [g/cm <sup>3</sup> ]
Rango de medición	De 0,0000 a 3,0000 [g/cm <sup>3</sup> ]
Rango de temperaturas	De 0,0 a 91,0°C
Control de la temperatura	Sí (Peltier)
Compensación de la temperatura	Sí
Volumen de la muestra	1,0 ml aprox. (mínimo)
Tiempo de medición típico	30 s (5 s tras alcanzar el equilibrio térmico)
Aplicaciones especiales	BRIX, HFCS, alcohol, API, Baumer, BABO, concentraciones definidas por el usuario...
Corrección de viscosidad	Sí
Métodos	Métodos: 30; tipos de productos: 100
Idiomas	Alemán, inglés, francés, italiano, español, chino, ruso, portugués

### **6.3.2. REFRACTÓMETRO**



**Figura 6.18.** Refractómetro RX-7000α de la casa comercial Atago.

El equipo analítico utilizado para la determinación de los índices de refracción fue un refractómetro de la casa comercial ATAGO, modelo RX-7000α (Figura 6.18.). Los refractómetros digitales ATAGO están diseñados para ser altamente precisos, proporcionando así mediciones confiables a la vez que facilitan un método de medición simple para el operador.

El refractómetro RX-7000α consta de un módulo térmico que mantiene la temperatura constante. Además, el equipo tiene una función de calibración manual que compensa la diferencia en líquidos estándar y en valores medidos por otros refractómetros. Por otro lado, también permite una mejoría a la hora de medir aceites y grasa de alto punto de fusión, perfumes con alto índice de refracción, solventes orgánicos, etc. En la Tabla 6.2 se muestran las especificaciones del equipo utilizado.

**Tabla 6.2.** Propiedades del refractómetro RX-7000α de la casa comercial Atago.

Modelo	RX-7000α
Escala	Índice de refracción Brix
Rango de medición	Índice de refracción ( $n_D$ ): 132500 a 170000 Brix: 0,00 a 100,00% (ATC: 5 a 70°C)
Resolución	Índice de refracción ( $n_D$ ): 0,00001 (0,0001) Brix: 0,01% (0,1%) Temperatura: 0,01°C
Precisión de medición	Índice de refracción ( $n_D$ ): ± 0,0001 Brix: ± 0,1%
Repetibilidad	Índice de refracción ( $n_D$ ): ± 0,00005 Brix: ± 0,02%
Rango de control de temperatura	5,00 a 70,00°C (El más bajo es la temperatura ambiente a -10°C)
Medición de temperatura	5 a 70°C
Fuente de alimentación	AC100V a 240V, 50/60Hz
Dimensiones y peso	37×26×14cm, 6,8kg
Consumo	65VA

## Capítulo 7.

# Determinación experimental del equilibrio líquido–vapor





## **7. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR**

### **7.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SUSTANCIAS DE INTERÉS**

La temperatura normal de ebullición ( $T_{bp}$ ), la densidad ( $\rho_{ii}$ ) y el índice de refracción ( $n_D$ ) de las sustancias puras, determinados a 298,15 K y 101 kPa se recogen en la Tabla 7.1.

Las sustancias se emplearon tal como se recibieron del fabricante, sin utilizar ningún otro tratamiento de purificación. En la Tabla 7.1 se indica la firma comercial que suministró la sustancia y la pureza que el fabricante asigna, así como la técnica empleada para su cualificación.

La temperatura normal de ebullición a 101 kPa se determinó utilizando el ebulómetro de acero inoxidable [Susial y colab. (2017)], con una precisión de  $\pm 0,03$  K dada por las sondas Pt100. Para la medida de la densidad de las sustancias puras y de las mezclas se utilizó un densímetro digital Mettler Toledo modelo DM-40, con una precisión de  $\pm 0,0001$  g/cm<sup>3</sup>. La temperatura del densímetro se controló con una incertidumbre de 0,01 K. El índice de refracción fue medido utilizando un refractómetro Atago RX-7000 $\alpha$  con una precisión de  $\pm 0,0001$  unidades. La temperatura del refractómetro se controló con una incertidumbre de 0,01 K. Para la calibración y verificación de estos equipos se utilizó agua destilada. Las sondas montadas en el ebulómetro fueron también verificadas por la temperatura de ebullición del agua destilada utilizada.

En la Tabla 7.1 se han incluido también los datos de la bibliografía de todas las sustancias empleadas [Riddick y colab. (1986), Nagata y colab. (1976), Resa y colab. (2006), TRC. Thermodynamic Tables Non-Hydrocarbons and Hydrocarbons (1996), González y colab. (1999), Tzu-Te y Chein-Hsiun (2010), Reid y colab. (1988), Daubert y Danner (1989), Seader y colab. (1977), Ortega y colab. (2003), Weber (2000), McMicking y Kay (1965)] para verificación y convalidación de los obtenidos para este trabajo.

### **7.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y METODOLOGÍA EMPLEADA**

El estudio del estado de equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria requiere de diferentes técnicas analíticas para determinar las magnitudes de interés: composición, densidad e índice de refracción. En este trabajo se ha empleado la densimetría para obtener las concentraciones de las fases en el equilibrio y los volúmenes de exceso de la mezcla.

#### **7.2.1. DENSIMETRÍA PARA LA OBTENCIÓN DE LOS VOLÚMENES DE EXCESO**

Los volúmenes de exceso permiten correlacionar densidad y composición a partir de una curva o función patrón, mediante la preparación de mezclas de composición conocida. La densidad

de estas mezclas es medida con el densímetro digital, obteniéndose así pares de datos densidad-composición para el sistema binario de estudio. Los resultados se evalúan a partir de la ecuación que relaciona la composición y el volumen de exceso ( $v^E$ ).

**Tabla 7.1.** Propiedades físicas experimentales y bibliográficas de las sustancias puras a 101 kPa<sup>a</sup> y temperatura del punto de ebullición a 1.500 kPa<sup>b</sup>.

Nombre/ CAS No.	Fuente	Pureza Fracción masa	Método de análisis	$T_{bp}$		$\rho(298,15\text{ K})$	
				K		$n_D(298,15\text{ K})$	
				101 kPa	1.500 kPa	kg m <sup>-3</sup>	
Etanol							
64-17-5	Panreac Química S.A	0,999	GC <sup>c</sup>	351,45 <sup>a</sup>	441,3 <sup>b</sup>	785,2 <sup>a</sup>	1,35933 <sup>a</sup>
				351,443 <sup>d</sup>	440,9 <sup>j</sup>	784,93 <sup>d</sup>	1,35941 <sup>d</sup>
				351,45 <sup>e</sup>	440,2 <sup>k</sup>	785,2 <sup>e</sup>	1,3594 <sup>e</sup>
				351,37 <sup>i</sup>			
				351,35 <sup>k</sup>			
1-Propanol							
71-23-8	Panreac Química S.A	0,998	GC <sup>c</sup>	370,35 <sup>a</sup>	465,9 <sup>b</sup>	799,6 <sup>a</sup>	1,38315 <sup>a</sup>
				370,301 <sup>d</sup>	466,2 <sup>j</sup>	799,6 <sup>d</sup>	1,38556 <sup>d</sup>
				370,29 <sup>f</sup>	465,7 <sup>k</sup>	799,75 <sup>f</sup>	1,38304 <sup>f</sup>
				370,16 <sup>j</sup>			
				370,55 <sup>k</sup>			
1-Butanol							
71-36-3	Panreac Química S.A	0,999	GC <sup>c</sup>	390,83 <sup>a</sup>	496,0 <sup>b</sup>	805,9 <sup>a</sup>	1,39732 <sup>a</sup>
				390,88 <sup>d</sup>	495,8 <sup>j</sup>	805,75 <sup>d</sup>	1,39741 <sup>d</sup>
				390,81 <sup>g</sup>	494,1 <sup>k</sup>	806,00 <sup>g</sup>	1,3973 <sup>g</sup>
				390,77 <sup>i</sup>			
				390,83 <sup>k</sup>			
2-Propanol							
67-63-0	Panreac Química S.A	0,998	GC <sup>c</sup>	355,53 <sup>a</sup>	447,1 <sup>b</sup>	781,3 <sup>a</sup>	1,3751 <sup>a</sup>
				355,41 <sup>d</sup>	446,4 <sup>j</sup>	781,26 <sup>d</sup>	1,3752 <sup>d</sup>
				355,30 <sup>h</sup>	446,4 <sup>k</sup>	781,33 <sup>h</sup>	1,3752 <sup>h</sup>
				355,24 <sup>i</sup>	446,6 <sup>l</sup>		
				355,38 <sup>k</sup>			
n-Heptano							
142-82-5	Sigma Aldrich	0,990	GC <sup>c</sup>	371,49 <sup>a</sup>	498,6 <sup>b</sup>	679,7 <sup>a</sup>	1,38527 <sup>a</sup>
				371,574 <sup>d</sup>	498,4 <sup>j</sup>	679,46 <sup>d</sup>	1,38511 <sup>d</sup>
				370,92 <sup>j</sup>	499,1 <sup>k</sup>	679,30 <sup>m</sup>	1,3853 <sup>m</sup>
				371,05 <sup>k</sup>	499,3 <sup>n</sup>		
				371,35 <sup>m</sup>			
2,2,4-Trimetilpentano							
540-84-1	Sigma Aldrich	0,995	GC <sup>c</sup>	371,91 <sup>a</sup>	504,6 <sup>b</sup>	687,8 <sup>a</sup>	1,38905 <sup>a</sup>
				372,388 <sup>d</sup>	505,6 <sup>j</sup>	687,81 <sup>d</sup>	1,38898 <sup>d</sup>
				372,37 <sup>i</sup>	505,5 <sup>k</sup>	687,73 <sup>i</sup>	1,38887 <sup>i</sup>
				371,8 <sup>j</sup>	505,2 <sup>o</sup>		
				371,81 <sup>k</sup>			
372,27 <sup>o</sup>							

<sup>a</sup>Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  de presión ( $p$ ), temperatura ( $T$ ), densidad del líquido ( $\rho_{li}$ ), índice de refracción ( $n_D$ ) y punto de ebullición ( $T_{bp}$ ) son:  $U(p)=1\text{ kPa}$ ,  $U(T_{bp})=0,1\text{ K}$ ,  $U(\rho)=0,2\text{ kg m}^{-3}$ ,  $U(n_D)=0,0002$ ; <sup>b</sup>Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(p)=3\text{ kPa}$ ,  $U(T_{bp})=0,6\text{ K}$ ; <sup>c</sup>Cromatógrafo de gases informado por los proveedores; <sup>d</sup>Riddick y colab. (1986). <sup>e</sup>Nagata y colab. (1976). <sup>f</sup>Resa y colab. (2006). <sup>g</sup>TRC (1996). <sup>h</sup>González y colab. (1999). <sup>i</sup>Tzu-Te y Chein-Hsiun (2010). <sup>j</sup>Reid y colab. (1988). <sup>k</sup>Daubert y Danner (1989). <sup>l</sup>Seader y colab. (1977). <sup>m</sup>Ortega y colab. (2003). <sup>n</sup>Weber (2000). <sup>o</sup>McMicking y Kay (1965).



Las propiedades de exceso miden la diferencia entre el valor real de la propiedad de una disolución y el valor que tendría si se comportara como una disolución ideal, en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición. Es decir, las propiedades de exceso son una medida de la desviación respecto al comportamiento ideal. Según esta definición, el volumen de exceso representa la variación que sufre el volumen cuando se mezclan dos sustancias líquidas y que puede ser tanto una disminución como un incremento del volumen total de la mezcla. Por tanto, los valores de los volúmenes de exceso podrán ser positivos o negativos, dependiendo de las características físico–químicas de los compuestos presentes en el sistema.

Un volumen de exceso negativo puede darse entre dos moléculas de distinta especie con una diferencia apreciable en tamaño, si las más pequeñas ocupan los huecos intermoleculares de las más grandes. Otra posibilidad consiste en la formación de complejos en compuestos de cadena larga, bien por asociación o por contribuciones polares del tipo enlace por puentes de hidrógeno. Factores como la presión pueden influir también en la expansión o contracción de las mezclas.

La expresión que define el volumen de exceso, que a su vez proporciona la correlación entre densidad y composición de la mezcla, es la siguiente:

$$v^E = \frac{Mm_1x_1 + Mm_2x_2}{\rho_{12}} - \left( \frac{Mm_1x_1}{\rho_1} + \frac{Mm_2x_2}{\rho_2} \right) \quad (7.1)$$

Siendo  $Mm_1$  y  $Mm_2$  las masas moleculares de las sustancias puras;  $x_1$  y  $x_2$ , sus fracciones molares;  $\rho_{12}$ , la densidad de la mezcla y  $\rho_1$  y  $\rho_2$ , las densidades de los componentes puros.

La determinación de los volúmenes de exceso de las mezclas binarias de estudio se realizó siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

Se prepararon una serie de muestras de concentración conocida, de cada mezcla binaria, para obtener una distribución uniforme en todo el rango de composición (de 0 a 1). La concentración de cada muestra se determinó mediante la medición de las masas de los componentes presentes, que permanecen constantes en ausencia de reacción química.

Las muestras se prepararon en botes herméticos, introduciendo diferentes volúmenes conocidos de cada sustancia mediante el uso de una bureta para cada compuesto. Se anotó la medida de la masa del bote vacío antes de introducir el volumen conocido de la sustancia 1, tras lo cual se anotó de nuevo la masa del bote. Se añadió entonces el volumen conocido de la sustancia 2 y se pesó nuevamente la masa de la muestra. Finalmente, se midió la densidad de la mezcla resultante con el densímetro.

Se repitió este procedimiento en todo el rango de composición y se obtuvieron así pares de datos densidad–composición, lo que permitió determinar la curva volumen de exceso–composición para cada mezcla binaria.

El equipo empleado para la medida de las masas tanto de los recipientes vacíos, como cuando contenían las muestras de las sustancias, fue una balanza analítica de la firma comercial Nahita, modelo 5034/200 (Figura 7.1), con una precisión en la medida de  $\pm 0,0001$  g.

Las parejas de datos resultantes se representaron gráficamente, de manera que se comprueba que forman curvas de distribución uniforme. A partir de esta primera representación se puede realizar una reducción de datos, eliminando los que no cumplan con la tendencia del comportamiento de la mezcla.

En consecuencia, los datos finales presentarán una alta calidad y permitirán un buen ajuste, lo que tiene una gran relevancia en el caso de propiedades muy sensibles, como son los volúmenes de exceso.

Con los datos finales de volúmenes de exceso y composición del componente 1, se obtuvo la relación entre la densidad y la composición. Esta relación es la que permite determinar las composiciones de las fases líquido y vapor de las muestras tomadas en el equilibrio.



**Figura 7.1.** Balanza analítica Nahita, modelo 5034/200.

### **7.2.2. DATOS EXPERIMENTALES DE VOLÚMENES DE EXCESO Y DENSIDAD**

En la Tabla 7.2 se presentan los datos experimentales de composición y densidad, así como los volúmenes de exceso calculados utilizando la ecuación (7.1), de las muestras tomadas mediante el procedimiento descrito anteriormente para las mezclas de n-Heptano con Etanol, 1-Propanol, 2-Propanol y 1-Butanol.

De la misma forma, se recogen en la Tabla 7.3 los datos experimentales de composición y densidad y los volúmenes de exceso calculados para las mezclas binarias de 2,2,4-Trimetilpentano con Etanol, 1-Propanol, 2-Propanol y 1-Butanol.

En ambos casos, los valores de densidad se determinaron a 298,15 K y 101 kPa.

Los datos de volúmenes de exceso calculados y bibliográficos se han comparado para cada uno de los sistemas de estudio en las mismas condiciones de temperatura, 298,15 K, y presión, 101 kPa. Los datos experimentales de densidad ( $\rho_{12}$ ) y los volúmenes de exceso ( $v^E$ ) calculados fueron correlacionados utilizando los polinomios de Legendre (PL), aplicando las ecuaciones (7.2) a (7.7).

$$PL = \sum_0^n A_n \cdot L_n(z_1) \quad (7.2)$$

$$L_0(z_1) = 1 \quad (7.3)$$

$$L_1(z_1) = 2 \cdot z_1 - 1 \quad (7.4)$$

$$L_k = [(2 \cdot k - 1)(2 \cdot z_1 - 1)L_{k-1}(z_1) - (k - 1)L_{k-2}(z_1)]/k \quad (7.5)$$

$$\rho_{12} = \rho_{11} \cdot (z_1) + \rho_{22} \cdot (1 - z_1) + z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot PL \quad \text{Siendo} \quad z_1 = x_1 \quad (7.6)$$

$$v^E = z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot PL \quad \text{Siendo} \quad z_1 = x_1 \quad (7.7)$$

**Tabla 7.2.** Densidades y volúmenes de exceso a 298,15 K y 101 kPa para las mezclas binarias de n-Heptano con Etanol, 1-Propanol, 1-Butanol o 2-Propanol.<sup>a</sup>

$x_1$	$\rho_{ij}$ kg/m <sup>3</sup>	$10^9 v^E$ m <sup>3</sup> /mol	$x_1$	$\rho_{ij}$ kg/m <sup>3</sup>	$10^9 v^E$ m <sup>3</sup> /mol	$x_1$	$\rho_{ij}$ kg/m <sup>3</sup>	$10^9 v^E$ m <sup>3</sup> /mol
n-Heptano (1) + Etanol (2)								
0,0000	785,2	0	0,5424	703,1	474	0,8910	683,3	262
0,0511	771,4	100	0,5885	699,7	470	0,8953	683,1	261
0,1041	759,2	193	0,6264	697,1	465	0,9052	682,7	249
0,1435	751,2	261	0,6991	692,6	441	0,9084	682,6	239
0,1969	741,8	327	0,7235	691,2	432	0,9152	682,3	236
0,2535	733,2	379	0,7419	690,2	420	0,9319	681,7	204
0,2730	730,5	395	0,7842	688,0	394	0,9372	681,5	196
0,3031	726,6	413	0,8086	686,8	377	0,9454	681,3	161
0,3487	721,2	433	0,8256	686,0	360	0,9582	680,9	127
0,4010	715,6	452	0,8442	685,2	335	0,9686	680,6	94
0,4519	710,7	465	0,8546	684,8	312	0,9857	680,1	44
0,5037	706,2	471	0,8652	684,3	309	1,0000	679,7	0
n-Heptano (1) + 1-Propanol (2)								
0,0000	799,6	0	0,4551	723,3	276	0,8897	685,8	209
0,0256	793,5	22	0,4752	721,0	287	0,9096	684,6	182
0,0761	782,4	54	0,5529	712,8	307	0,9440	682,6	130
0,1435	769,0	105	0,6647	702,4	320	0,9487	682,3	130
0,1816	762,1	132	0,7494	695,5	309	0,9603	681,7	101
0,2549	750,0	181	0,7679	694,1	303	0,9638	681,5	96
0,2963	743,8	203	0,8277	689,8	275	0,9819	680,6	46
0,3487	736,5	229	0,8432	688,8	253	1,0000	679,7	0
n-Heptano (1) + 2-Propanol (2)								
0,0000	781,3	0	0,3837	722,5	507	0,8353	687,0	430
0,0720	766,9	133	0,4361	717,0	545	0,8460	686,5	400
0,1039	761,1	191	0,5355	707,7	592	0,8878	684,3	344
0,1338	756,0	239	0,6142	701,3	596	0,9074	683,5	275
0,1818	748,4	306	0,6711	697,1	586	0,9212	682,8	258
0,2027	745,3	332	0,7004	695,1	570	0,9284	682,5	236
0,2569	737,8	388	0,7238	693,6	548	0,9536	681,4	173
0,2861	734,0	418	0,7571	691,5	522	0,9853	680,1	83
0,3317	728,4	464	0,7998	689,0	471	1,0000	679,7	0
n-Heptano (1) + 1-Butanol (2)								
0,0000	805,9	0	0,4879	728,6	170	0,8466	691,6	184
0,0417	797,6	9	0,5094	726,0	177	0,8644	690,1	172
0,0973	787,1	26	0,5382	722,6	186	0,8923	687,8	152
0,1342	780,5	36	0,5588	720,2	196	0,9009	687,1	146
0,1810	772,5	51	0,5943	716,2	208	0,9210	685,5	127
0,2120	767,4	64	0,6283	712,5	218	0,9391	684,1	107
0,2661	758,9	86	0,6704	708,1	223	0,9471	683,5	95
0,2981	754,1	99	0,6981	705,3	225	0,9566	682,8	79
0,3562	745,8	118	0,7183	703,3	226	0,9667	682,1	54
0,3876	741,5	130	0,7591	699,4	222	0,9789	681,2	38
0,4071	738,9	136	0,8083	694,9	210	1,0000	679,7	0
0,4525	733,0	157	0,8153	694,3	203			

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(x_1)=0,0002$ ,  $U(\rho_{ij})=0,2 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $U(10^9 \cdot v^E)=16 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**Tabla 7.3.** Densidades y volúmenes de exceso a 298,15 K y 101 kPa para las mezclas binarias de 2,2,4-Trimetilpentano con Etanol, 1-Propanol, 1-Butanol o 2-Propanol.<sup>a</sup>

$x_1$	$\rho_{ij}$ kg/m <sup>3</sup>	$10^9 v^E$ m <sup>3</sup> /mol	$x_1$	$\rho_{ij}$ kg/m <sup>3</sup>	$10^9 v^E$ m <sup>3</sup> /mol	$x_1$	$\rho_{ij}$ kg/m <sup>3</sup>	$10^9 v^E$ m <sup>3</sup> /mol
2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2)								
0,0000	785,2	0	0,2641	733,7	287	0,8147	693,5	326
0,0342	775,9	34	0,2953	729,9	304	0,8393	692,6	295
0,0557	770,5	64	0,3456	724,3	336	0,8592	691,9	268
0,0754	765,8	99	0,4427	715,2	384	0,9044	690,4	205
0,0982	760,8	132	0,4804	712,2	391	0,9269	689,7	170
0,1546	750,0	199	0,5898	704,7	400	0,9504	689,0	131
0,1613	748,8	210	0,6707	700,1	392	0,9621	688,7	103
0,1832	745,2	229	0,7023	698,5	381	0,9843	688,1	59
0,1927	743,7	238	0,7537	696,1	357	1,0000	687,8	0
0,2250	739,0	254	0,7583	695,9	354			
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2)								
0,0000	799,6	0	0,3402	739,8	37	0,8381	695,9	193
0,0184	795,3	-14	0,4155	730,8	75	0,8991	692,5	159
0,0463	789,0	-23	0,4447	727,6	90	0,9278	691,0	139
0,0775	782,4	-32	0,5396	718,2	129	0,9321	690,8	132
0,1044	777,0	-33	0,5987	713,0	149	0,9669	689,1	96
0,1645	765,9	-23	0,6275	710,6	163	0,9836	688,4	57
0,2378	754,0	-3	0,6694	707,3	177	0,9891	688,2	37
0,2682	749,5	10	0,7558	701,1	197	1,0000	687,8	0
0,3117	743,5	25	0,7925	698,7	199			
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2)								
0,0000	805,9	0	0,3712	745,0	-6	0,7097	708,9	145
0,0359	798,6	-17	0,3855	743,2	-4	0,7728	703,6	156
0,0563	794,6	-22	0,3931	742,2	6	0,7778	703,2	156
0,0824	789,7	-35	0,4535	734,9	29	0,8161	700,2	153
0,1279	781,5	-43	0,4697	733,0	41	0,8552	697,3	139
0,1619	775,7	-46	0,4893	730,8	46	0,8888	694,9	126
0,1888	771,3	-48	0,5239	727,0	61	0,9092	693,5	113
0,2328	764,4	-44	0,5566	723,5	83	0,9244	692,5	97
0,2434	762,8	-43	0,5623	722,9	88	0,9294	692,2	85
0,2963	755,1	-32	0,6061	718,5	106	0,9827	688,8	34
0,3085	753,4	-29	0,6235	716,8	115	1,0000	687,8	0
0,3437	748,6	-16	0,6415	715,1	119			
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2)								
0,0000	781,3	0	0,2396	740,9	337	0,7934	695,6	480
0,0268	775,6	46	0,3358	729,6	425	0,8684	692,3	364
0,0608	768,9	100	0,4312	720,1	506	0,8803	691,8	346
0,0713	766,9	120	0,5163	712,9	551	0,9185	690,4	251
0,1057	760,8	169	0,5624	709,4	568	0,9524	689,1	192
0,1734	750,1	253	0,6390	704,2	569	0,9795	688,3	95
0,1747	749,9	255	0,7199	699,4	540	1,0000	687,8	0
0,2341	741,7	320	0,7422	698,2	524			

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas U(k=2) son: U(x<sub>1</sub>)=0,0002, U(ρ)=0,2 kg m<sup>-3</sup>, U(10<sup>9</sup>·v<sup>E</sup>)=14 m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Tanto las ecuaciones de Legendre empleadas como los resultados obtenidos del ajuste de los datos se presentan en las Tablas 7.4 y 7.5 para los sistemas binarios constituidos por n-Heptano (1) + Etanol (2) [HPTE], n-Heptano (1) + 1-Propanol (2) [HPT1P], n-Heptano (1) + 2-Propanol (2) [HPT2P], n-Heptano (1) + 1-Butanol (2) [HPT1B], 2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2) [TMPE], 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2) [TMP1P], 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2) [TMP2P] y 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) [TMP1B].

Para verificar la correlación entre los datos de volumen de exceso frente a la composición del componente 1 se utilizó la desviación estándar, determinada a partir de la siguiente expresión:

$$SD(F) = \sqrt{\frac{\sum_1^n (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}})^2}{n - 2}} \quad (7.8)$$

Donde n es el número de datos utilizados y con F siendo  $[v^E/(\text{m}^3/\text{mol})]$  o  $[\rho/(\text{kg}/\text{m}^3)]$ . Los resultados de las desviaciones estándar (SD), calculadas según la ecuación (7.8), se adjuntan también en las Tablas 7.4 y 7.5.

**Tabla 7.4.** Coeficientes de ajuste de los polinomios de Legendre y desviaciones estándar para las mezclas binarias con n-Heptano:  $\rho$  y  $v^E$  [ecuación (7.1)] a 298,15 K y 101 kPa.

PL	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
n-Heptano (1) + Etanol (2)					
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-113,0	49,9	-18,8	3,3	$SD(\rho)/(\text{kg}/\text{m}^3)=0,04$
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	2.191,9	434,0	619,0	240,6	$SD(v^E)/(\text{m}^3/\text{mol})=5,2 \cdot 10^{-9}$
n-Heptano (1) + 1-Propanol (2)					
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-89,1	24,8	-7,6		$SD(\rho)/(\text{kg}/\text{m}^3)=0,03$
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	1.343,0	868,6	357,5	189,8	$SD(v^E)/(\text{m}^3/\text{mol})=3,8 \cdot 10^{-9}$
n-Heptano (1) + 2-Propanol (2)					
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-82,0	21,8	-7,3		$SD(\rho)/(\text{kg}/\text{m}^3)=0,02$
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	2.504,9	843,7	423,9	67,3	$SD(v^E)/(\text{m}^3/\text{mol})=8,6 \cdot 10^{-9}$
n-Heptano (1) + 1-Butanol (2)					
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-64,2	10,5	-3,1		$SD(\rho)/(\text{kg}/\text{m}^3)=0,01$
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	835,4	828,0	271,9	59,9	$SD(v^E)/(\text{m}^3/\text{mol})=2,7 \cdot 10^{-9}$

A partir de la comparación realizada, se puede comprobar que los resultados experimentales obtenidos para los sistemas de estudio son bastante similares a los extraídos de la bibliografía. Además, los datos calculados de volúmenes de exceso y los diferentes datos bibliográficos han sido representados frente a la fracción molar del n-Heptano (Figura 7.2) y del 2,2,4-Trimetilpentano (Figura 7.3), para la verificación de la calidad de la determinación experimental realizada.

Se puede observar que, para todas las mezclas con n-Heptano, los volúmenes de exceso adoptan valores positivos en todo el rango de composición. Es decir, el volumen de las mezclas formadas por n-Heptano con Etanol, 1-Propanol, 2-Propanol y 1-Butanol siempre sufre una expansión. No obstante, en el caso del 2,2,4-Trimetilpentano, esto solo ocurre para las mezclas de

este alcano con Etanol y 2–Propanol. En las mezclas con 1–Propanol y 1–Butanol, el volumen de exceso es negativo a bajas concentraciones de alcano y positivo en el rango restante de composiciones. Por tanto, cuando el 2,2,4–Trimetilpentano se encuentra a bajas concentraciones en la mezcla, el volumen de esta se contrae, mientras que, en altas concentraciones, se expande.

**Tabla 7.5.** Coeficientes de ajuste de polinomios de Legendre y desviaciones estándar para las mezclas binarias con 2,2,4–Trimetilpentano:  $\rho$  y  $v^E$  [ecuación (7.1)] a 298,15 K y 101 kPa.

PL	A0	A1	A2	A3	A4	
2,2,4–Trimetilpentano (1) + Etanol (2)						
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-112,7	54,7	-20,0	4,9		SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> )=0,06
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	1.760,7	586,1	386,5	174,4		SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol)=6,5 10 <sup>-9</sup>
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Propanol (2)						
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-91,1	27,8	-8,5			SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> )=0,03
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	499,6	1.354,9	140,1	363,6	67,0	SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol)=5,6 10 <sup>-9</sup>
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 2–Propanol (2)						
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-85,9	27,8	-9,3	1,8		SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> )=0,05
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	2.368,6	1.023,3	416,6	91,2		SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol)=8,4 10 <sup>-9</sup>
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Butanol (2)						
$\rho$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.6)]	-70,9	14,6	-3,9			SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> )=0,02
$v^E$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.7)]	329,3	1.065,3	235,6	30,8		SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol)=2,4 10 <sup>-9</sup>

Los valores positivos obtenidos para  $v^E$  se deben a la expansión del volumen de la solución causada por las interacciones dispersivas entre las moléculas de alcohol y alcano. La dilución de alcoholes con solventes no polares como el n–Heptano y el 2,2,4–Trimetilpentano provoca la ruptura de los agregados de alcohol, bloqueando la formación de puentes de hidrógeno, o el estiramiento del enlace de hidrógeno intermolecular predominante de las moléculas de alcohol asociadas.

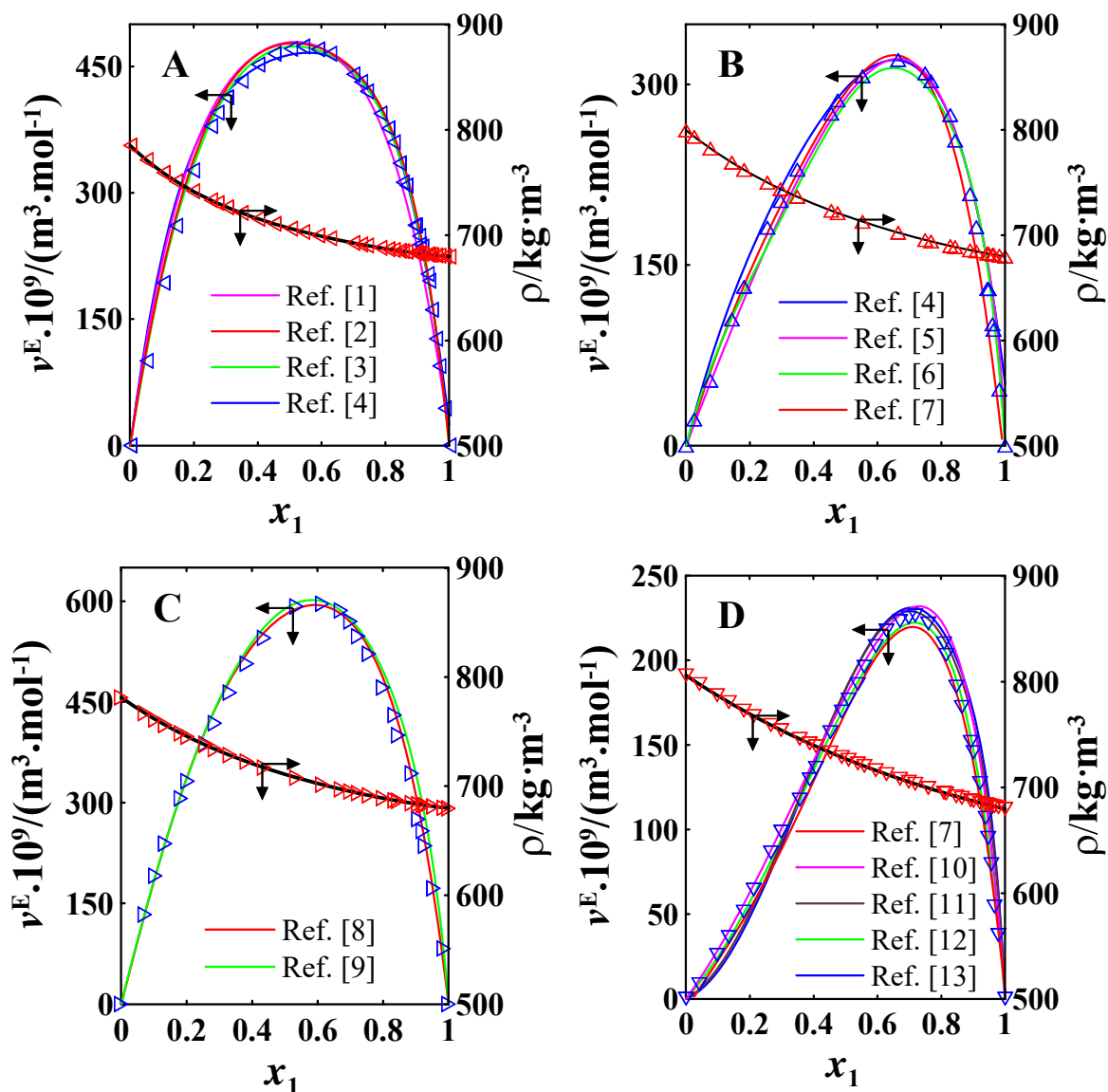
Sin embargo, es necesario considerar que varios efectos pueden contribuir a los valores de  $v^E$ , como la ruptura del orden líquido en la mezcla, la interacción desfavorable entre grupos, las diferencias en los volúmenes moleculares y las diferencias en los volúmenes libres entre los componentes líquidos [Prolongo y colab. (1984)].

En el caso de las mezclas binarias con 2,2,4–Trimetilpentano, los valores negativos pueden ser consecuencia de los efectos estructurales predominantes que surgen de la acomodación intersticial y de cambios de volúmenes libres.

Hay que tener en cuenta que las interacciones entre moléculas diferentes son menores que las que existen entre moléculas de cada sustancia pura. Sin embargo, el comportamiento volumétrico también es consecuencia de los efectos estéricos por acomodación intersticial, así como por la posición del grupo hidroxilo.

Con respecto a las representaciones gráficas de las mezclas con 2,2,4–Trimetilpentano, es posible explicar las desviaciones en relación a los datos bibliográficos que se observan en las Figuras

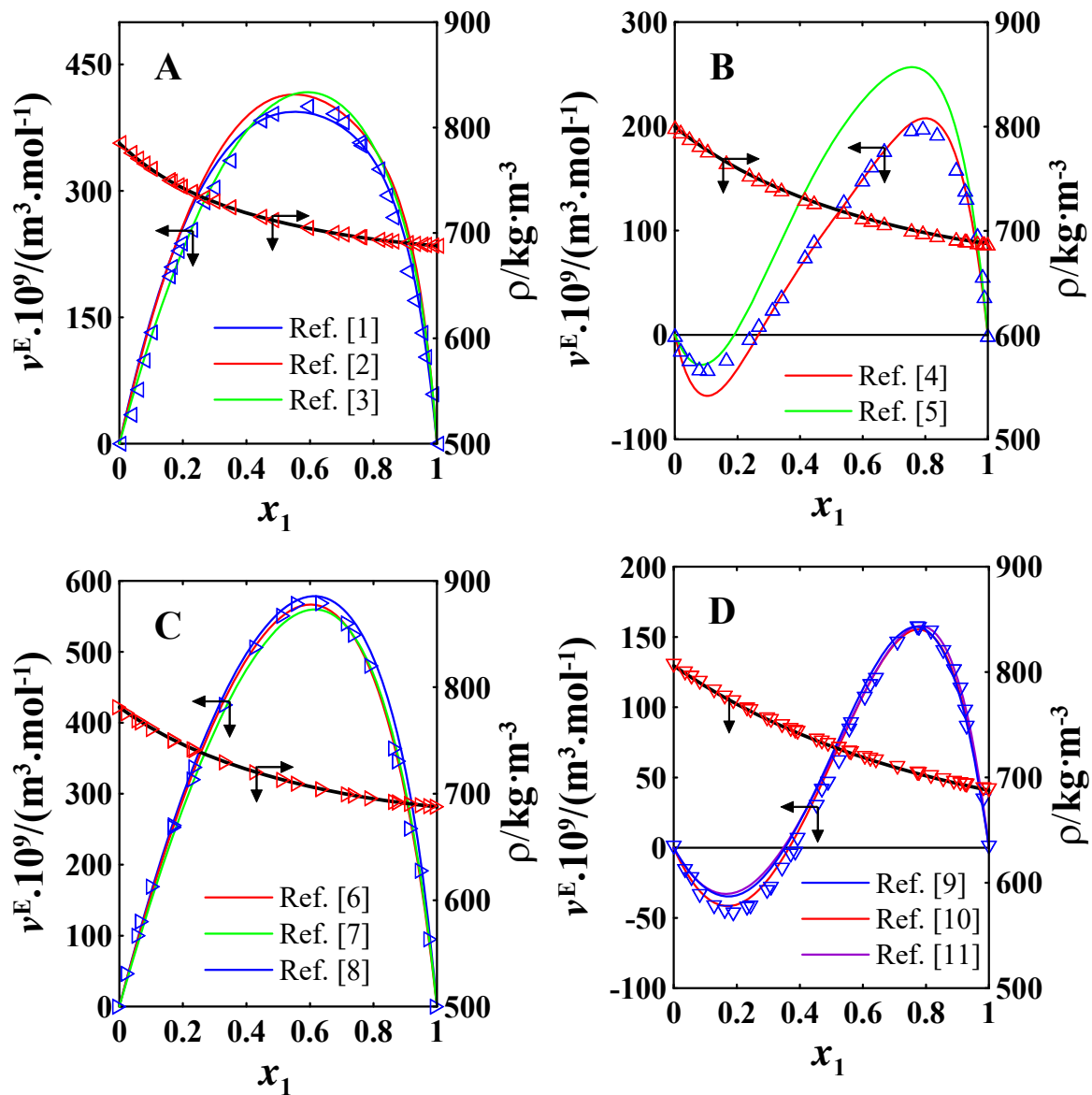
7.3A, 7.3C y 7.3D como consecuencia de los distintos equipos utilizados en la determinación experimental, aunque también es función de las diferencias en la pureza de los productos químicos, así como de errores sistemáticos.



**Figura 7.2.** Representación a 298,15 K de los volúmenes de exceso ( $v^E$ ) vs. composiciones de n-Heptano ( $x_1$ ) para las mezclas binarias: (A) HPTE ( $\triangleleft$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Ortega y Espiau (2003)], [— de Díaz-Peña y Rodríguez-Cheda (1970a)], [— de Papaioannou y colab. (1991)] y [— de Treszczanowicz y Benson (1977)]}; (B) HPT1P ( $\triangle$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Treszczanowicz y Benson (1977)], [— de Dzida (2004)], [— de Mato y colab. (2005)] y [— de Sastry y Valand (1996)]}; (C) HPT2P ( $\triangleright$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Van Ness y colab. (1967)] y [— de Tanaka y Toyama (1996)]} y (D) HPT1B ( $\triangledown$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Sastry y Valand (1996)], [— de Berro y Péneloux (1984)], [— de Kijevcani y colab. (2009)], [— de Nath y Pandey (1997a)] y [— de Vijande y colab. (2006)]}. Además, las densidades ( $\rho_{ij}$ ) vs. fracción molar de n-Heptano ( $x_1$ ) están representadas con las curvas de ajuste en cada uno de los gráficos: (A) de HPTE ( $\triangleleft$ ), (B) de HPT1P ( $\triangle$ ), (C) de HPT2P ( $\triangleright$ ) y (D) de HPT1B ( $\triangledown$ ).

Sin embargo, las diferencias observadas en la mezcla correspondiente al sistema TMP1P son significativas en el rango de composiciones comprendido entre 0 y 0,15 para la fracción molar de

2,2,4-Trimetilpentano. Es por ello que se comprueban las diferencias con respecto a los datos de la bibliografía [Hwang y colab. (2007a)]. Los datos de la literatura [Hwang y colab. (2007a)] de volúmenes de exceso a 303 K se representan en la Figura 7.3B. Al analizar los datos en esta figura, se observan discrepancias en el rango de composición de fracción molar antes mencionado, que no se pueden definir aun considerando los datos discontinuos de la literatura [Berro y colab. (1981), Faneite y colab. (2012), Wang y colab. (2015)].

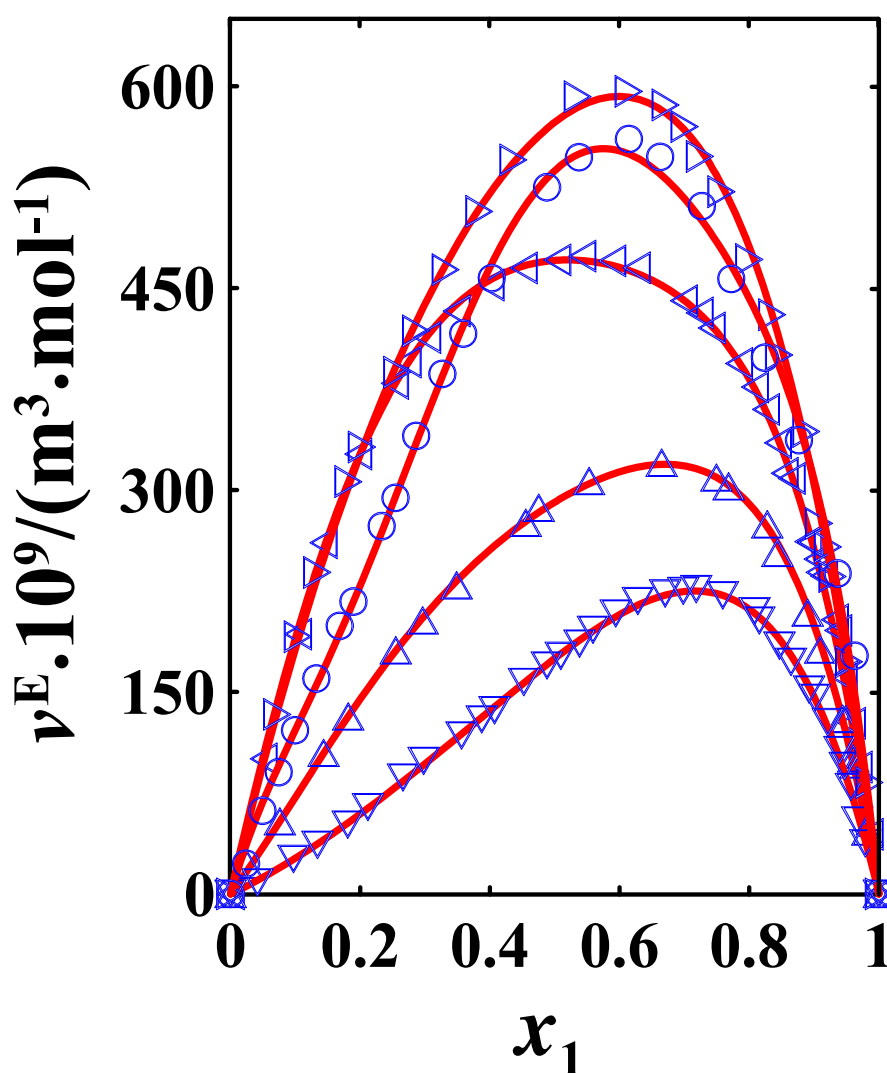


**Figura 7.3.** Representación a 298,15 K de los volúmenes de exceso ( $v^E$ ) vs. composiciones de 2,2,4-Trimetilpentano ( $x_1$ ) para las mezclas binarias: (A) TMPE ( $\blacktriangleleft$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Chen y Tu (2005)], [— de Ku y Tu (2005a)] y [— de Wang y colab. (2005)]}; (B) TMP1P ( $\blacktriangle$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Hwang y colab. (2007b)] y [— de Hwang y colab. (2007a)]}; (C) TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Blanco y colab. (1994)], [— de Ku y colab. (2008)] y [— de Neau y colab. (1973)]} y (D) TMP1B ( $\blacktriangledown$ ) con curvas de los datos bibliográficos {[— de Abala y colab. (2021)], [— de Nath y Pandey (1997b)] y [— de Rubio-Pérez y colab. (2018)]}. Además, las densidades ( $\rho_{ij}$ ) vs. fracción molar de 2,2,4-Trimetilpentano ( $x_1$ ) están representadas con las curvas de ajuste en cada uno de los gráficos: (A) de TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), (B) de TMP1P ( $\blacktriangle$ ), (C) de TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y (D) de TMP1B ( $\blacktriangledown$ ).



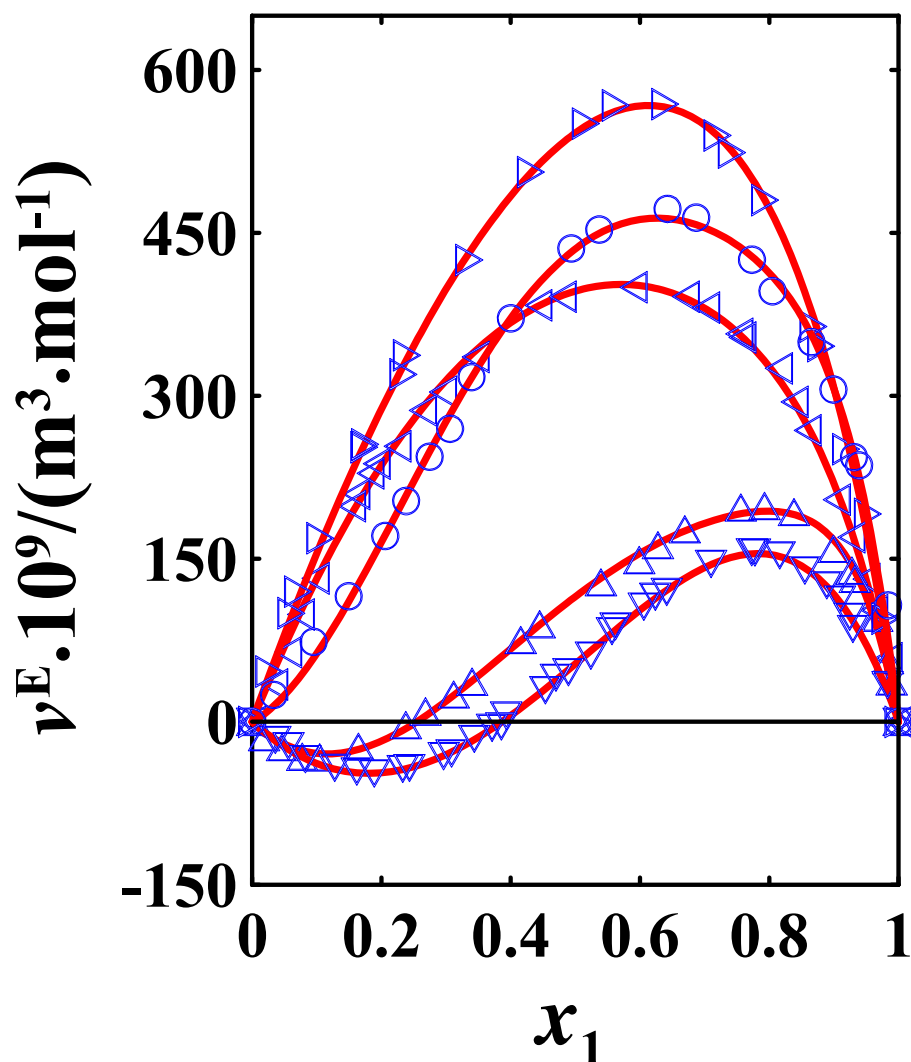
Por otra parte, los datos calculados de volúmenes de exceso  $v^E$  de las Tablas 7.2 y 7.3 y las curvas de ajuste de las Tablas 7.4 y 7.5 se han graficado junto a los datos de la bibliografía en la Figuras 7.4 y 7.5 para n-Heptano y 2,2,4-Trimetilpentano, respectivamente.

A partir de estas figuras, se puede observar que las curvas de todas las mezclas binarias estudiadas en este trabajo, a excepción del sistema n-Heptano + Etanol, son asimétricas y que este comportamiento asimétrico se acentúa con el aumento de la composición de los alcanos y con la longitud de la cadena de los alcoholes. Sin embargo, decrece a medida que varía la posición del grupo hidroxilo del carbón primaria al carbón secundario, tal como se observa en las Figuras 7.4 y 7.5. El análisis de este comportamiento permite concluir que la ruptura de los agregados es también función del efecto estérico, derivado de la posición del grupo alcohólico en la cadena molecular.



**Figura 7.4.** Representación de las curvas de ajuste para los pares  $(v^E, x_1)$  y los valores calculados en este trabajo: ( $\nabla$ ) para HPTE, ( $\Delta$ ) para HPT1P, ( $\triangleright$ ) para HPT2P y ( $\triangleleft$ ) para HPT1B. Los datos de n-Heptano (1) + 2-Butanol (2) ( $\circ$ ) fueron tomados de la bibliografía [Susial y colab. (2020)].

Además, las Figuras 7.4 y 7.5 muestran que los volúmenes molares de exceso disminuyen al aumentar la longitud de la cadena alquílica del alcohol. Este comportamiento parece ocurrir independientemente de la posición del grupo hidroxilo.



**Figura 7.5.** Representación de las curvas de ajuste para los pares  $(v^E, x_1)$  y los valores calculados en este trabajo: ( $\triangleleft$ ) para TMPE, ( $\triangle$ ) para TMP1P, ( $\triangle$ ) para TMP2P y ( $\triangle$ ) para TMP1B. Los datos de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Butanol (2) ( $\circ$ ) fueron tomados de la bibliografía [Susial y colab. (2020)].

En consecuencia, los volúmenes molares de exceso de las mezclas de n-Heptano + 2-Propanol o n-Heptano + 2-Butanol son mayores que los volúmenes molares de exceso de las mezclas de n-Heptano + 1-Propanol o n-Heptano + 1-Butanol, del mismo modo que los volúmenes de exceso son mayores en las mezclas de 2,2,4-Trimetilpentano + 2-Propanol o 2,2,4-Trimetilpentano + 2-Butanol que en las de 2,2,4-Trimetilpentano + 1-Propanol o 2,2,4-Trimetilpentano + 1-Butanol.

Esto evidencia que la ruptura de los puentes de hidrógeno en los agregados es mayor cuando se mezcla el disolvente con los iso-alcoholes, lo cual concuerda con la menor fuerza del enlace en estos alcoholes y con el efecto estérico.

### **7.2.3. ESTIMACIÓN DE ERRORES EXPERIMENTALES**

La determinación experimental de cualquier magnitud lleva asociada una serie de errores, que pueden clasificarse en dos grupos: errores sistemáticos que se repiten continuamente a lo largo de un experimento, alterando así los resultados finales siempre en un mismo sentido; y errores accidentales o aleatorios, difícilmente controlables puesto que no tienen un origen concreto y no afectan del mismo modo al resultado.

En el caso del primer grupo, la causas que generan este tipo de errores pueden ser las condiciones experimentales, la calibración de los equipos o la técnica empleada, entre otros. En el segundo caso, se distinguen los errores de precisión, debido a desperfectos de fábrica en los equipos; los de método, por no considerar parámetros que pueden influir en la determinación de la magnitud; o de medida, por la limitación de lectura en las escalas graduadas de los materiales volumétricos.

Los errores sistemáticos no admiten un tratamiento matemático, ya que actúan siempre en un mismo sentido, por lo que deben ser determinados y corregidos. Por su parte, los errores accidentales pueden tratarse estadísticamente, dado su carácter aleatorio, dependiendo de si la magnitud es directa o indirecta y, en este último caso, si es función de variables estadísticas o no. Para la realización de este estudio se han utilizado magnitudes directas, como la temperatura o la presión, e indirectas, como las composiciones de las fases líquida y vapor y los volúmenes de exceso.

Se plantea a continuación el tratamiento elemental para los errores experimentales, en el cual todas las magnitudes indirectas ( $M$ ) calculadas están relacionadas con una serie de variables ( $z_i$ ), siendo unas estadísticas y otras no. Por tanto, se considera a  $M$  como función de las variables  $z_i$ , mediante la siguiente relación:

$$M = M(z_1, z_2, z_3, \dots, z_n) \quad (7.9)$$

Un cambio infinitesimal en la magnitud  $M$  provocará un cambio infinitesimal en las variables de las que depende:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial z_1}\right) dz_1 + \left(\frac{\partial M}{\partial z_2}\right) dz_2 + \left(\frac{\partial M}{\partial z_3}\right) dz_3 + \dots + \left(\frac{\partial M}{\partial z_n}\right) dz_n \quad (7.10)$$

Aplicando el método de aproximación diferencial, se sustituyen las diferenciales de la ecuación (7.10) por incrementos finitos identificados con los errores correspondientes:

$$dM \approx \Delta M \approx u(M) \quad (7.11)$$

$$dz_i \approx \Delta z_i \approx u(z_i) \quad (7.12)$$

De este modo se obtiene la expresión del error de la magnitud  $M$ , que a su vez depende de los errores individuales de las variables que influyen en la misma, expresadas en valor absoluto:

$$u^2(M) = \left| \frac{\partial M}{\partial z_1} \right|^2 u^2(z_1) + \left| \frac{\partial M}{\partial z_2} \right|^2 u^2(z_2) + \left| \frac{\partial M}{\partial z_3} \right|^2 u^2(z_3) + \dots + \left| \frac{\partial M}{\partial z_n} \right|^2 u^2(z_n) \quad (7.13)$$

Esta ecuación se aplicará ahora para determinar el error de las magnitudes indirectas obtenidas para este trabajo, esto es, de las composiciones de las fases líquida y vapor y de los volúmenes de exceso.

### **7.2.3.1. ERRORES DERIVADOS DEL CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE EXCESO**

El error originado del cálculo de los volúmenes de exceso es función de las variables de las que estos dependen, según la ecuación (7.14).

$$u^2(v^E) = \left| \frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} \right|^2 u^2(\rho_1) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} \right|^2 u^2(\rho_2) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial \rho} \right|^2 u^2(\rho) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial M_1} \right|^2 u^2(M_1) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial M_2} \right|^2 u^2(M_2) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right|^2 u^2(x_1) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial x_2} \right|^2 u^2(x_2) \quad (7.14)$$

Donde el error de la densidad, tanto de los compuestos puros como de la mezcla, fue de  $\pm 0,1 \text{ kg/m}^3$ , el de las masas moleculares de  $\pm 0,001$  unidades de masa atómica y el error medio de las fracciones molares fue de  $\pm 10^{-4}$  unidades, dado por la balanza analítica utilizada.

Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, se obtiene que, para cada  $v^E$ , el error experimental será siempre inferior a  $\pm 12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

### **7.2.3.2. ERRORES DERIVADOS DEL CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LAS FASES LÍQUIDA Y VAPOR**

Del mismo modo que en el apartado anterior, las composiciones de las fases líquida y vapor son funciones de la densidad, que a su vez depende la fracción molar y de la temperatura, y su error se determina a partir de la ecuación (7.15).

$$u^2(\rho) = \left| \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|^2 u^2(x) + \left| \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|^2 u^2(T) \quad (7.15)$$

Se estima que, aproximadamente,  $(\partial \rho / \partial T) = 10^{-3}$  y  $u(T) = \pm 0,03 \text{ K}$ , por lo que el segundo término de la ecuación sería despreciable. De esta forma, el error derivado del cálculo de las composiciones dependerá únicamente del error asociado a la fracción molar.

$$u^2(\rho) = \left| \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|^2 u^2(x) \quad (7.16)$$

La curva patrón  $\rho = \rho(x)$  suele ajustarse adecuadamente a una ecuación polinómica sencilla, del tipo  $\rho = \sum A_i x^i$ . Como el error en la densidad fue de  $\pm 0,1 \text{ kg/m}^3$ , para la composición de las fases líquida y vapor se obtiene un error medio  $u(x) = u(y) = \pm 0,002$ .

### **7.3. PRESIONES DE VAPOR**

Las presiones de vapor de los compuestos puros fueron obtenidas para un amplio rango de presión utilizando el ebullómetro descrito en el Capítulo 6 y la instalación experimental expuesta en la Figura 6.4. Estas presiones de vapor se han determinado de forma experimental para su empleo como magnitudes características de las sustancias puras.

Los datos y las correlaciones de las presiones de vapor encontrados en la literatura han sido comparados con los resultados obtenidos en este trabajo, con objeto de verificar la calidad de la determinación experimental, así como de confirmar los datos bibliográficos.

#### **7.3.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Para un sistema cerrado con un único componente ( $C = 1$ ), con sus fases líquida y vapor en equilibrio ( $F = 2$ ), según la regla de las fases descrita en el apartado 3.5.1, existe un grado de libertad ( $L = 1$ ). Por lo tanto, fijando una de las variables, en este caso la presión, se determina directamente la segunda, la temperatura, obteniendo así pares de datos ( $p_i^0, T_b$ ).

Se comenzó la determinación experimental de las presiones introduciendo la sustancia pura en el ebullómetro. Se aportó energía mediante una resistencia para calentar el compuesto hasta su temperatura de ebullición a la presión establecida. Cuando la temperatura alcanzó un valor constante, se anotaron los pares de datos presión–temperatura ( $p_i^0, T_b$ ). A continuación, se modificó la presión para obtener el siguiente par de datos en nuevas condiciones y se repitió este procedimiento hasta determinar todo el rango de presiones previamente establecido.

Estos datos fueron correlacionados utilizando la ecuación de Antoine:

$$\log p_i^0 \text{ (kPa)} = A - \frac{B}{T(\text{K}) - C} \quad (7.17)$$

Donde A, B y C son las denominadas constantes de Antoine, que fueron determinadas para cada sustancia mediante el método de regresión no–lineal Simplex, modificado por Nelder y Mead (1965), que minimiza la desviación estándar  $SD(p^0)$  de los datos correlacionados, según la función objetivo (F.O.):

$$\text{F.O.} = \sum_1^n [(p_i^0)_{\text{exp}} - (p_i^0)_{\text{cal}}]^2 \quad (7.18)$$

Finalmente, se verificaron las presiones de vapor experimentales mediante las desviaciones resultantes de las correlaciones de los datos y la comparativa con las realizadas para los datos bibliográficos. Se halló también el factor acéntrico a partir de las propiedades reducidas de los compuestos puros y de la ecuación de Antoine y se compararon los resultados obtenidos con los encontrados en la bibliografía [Reid y colab. (1987); Daubert y Danner (1989)].

### **7.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

En la Tabla 7.6 se presentan los datos experimentales de presiones de vapor y temperaturas de cada una de las sustancias de interés. Los datos experimentales y bibliográficos han sido correlacionados mediante la ecuación de Antoine. Las constantes obtenidas se exponen en la Tabla 7.7, junto con los parámetros estadísticos determinados, calculadas a partir de la ecuación (7.8). Además, en la Tabla 7.7 se adjuntan los parámetros estadísticos obtenidos al comprobar la correspondencia de las presiones de vapor experimentales con las encontradas en la literatura.

En la Figura 7.6 se representan las correlaciones de los datos experimentales realizadas con la ecuación de Antoine para cada una de las sustancias de estudio. De la misma forma, las Figuras 7.7–7.12 muestran las verificaciones realizadas para los datos experimentales de las presiones de vapor de cada componente con respecto a los datos aportados en la bibliografía. Estas representaciones permiten corroborar la buena calidad de los datos determinados experimentalmente.

### **7.3.3. DETERMINACIÓN DEL FACTOR ACÉNTRICO**

Para el tratamiento de los datos experimentales mediante la aplicación de las ecuaciones de estado, se necesita el denominado *factor acéntrico*  $\omega$ , como medida de la desviación del comportamiento de un fluido real respecto a un fluido simple.

En 1873, van Der Waals estableció en su teorema de los estados correspondientes que todos los gases presentan los mismos factores de compresibilidad cuando son comparados a idénticas presión y temperatura reducidas, concepto extendido por Young a los líquidos en 1899 [Hougen y colab. (1982)].

Un fluido que se comporta como un gas ideal presenta un factor de compresibilidad igual a la unidad. No obstante, dicho parámetro se aleja de este valor al aumentar la presión. El factor de compresibilidad aporta una solución a esta diferencia, permitiendo correlacionar los datos de forma precisa. Para fluidos simples, la presión de saturación reducida se determina a una temperatura reducida igual a 0,7 según:

$$\frac{p^0}{p_c} = \frac{1}{10} \left( \frac{T}{T_c} = 0,7 \right) \quad (7.19)$$

A partir de esta expresión, Pitzer introdujo por primera vez en 1955 el factor acéntrico como:

$$\omega = -1 - \log \left( \frac{p^0}{p_c} \right)_{T_r=0,7} \quad (7.20)$$

Esta es una definición arbitraria, pues se podría haber escogido otro valor para la temperatura reducida. El factor acéntrico es igual a cero para fluidos simples, con moléculas esféricas como los gases nobles pesados, y mayor que 1 para fluidos complejos. Para su cálculo a partir de la ecuación (7.20), se utiliza la ecuación de Antoine en su forma reducida, expuesta en la ecuación (7.21).

$$\log\left(\frac{p^0}{p_c}\right) = a - \frac{b}{T/T_c - c} \quad (7.21)$$

Las constantes de la ecuación de Antoine en su forma reducida se relacionan con las constantes en su forma clásica:

$$b = \frac{B}{T_c}; \quad c = \frac{C}{T_c}; \quad a = \frac{b}{1 - c} \quad (7.22)$$

Así pues, se puede calcular el valor de la presión de saturación reducida para  $T_r = 0,7$  y, con ello, determinar el factor acéntrico mediante la ecuación (7.20).

**Tabla 7.6.** Presiones de vapor experimentales de las sustancias de interés<sup>a</sup>.

$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)
n-Heptano <sup>b</sup>									
316,90	0,016	382,15	0,135	441,18	0,540	475,35	1,019	501,45	1,570
328,81	0,025	391,69	0,174	445,44	0,587	478,55	1,077	504,25	1,640
337,72	0,034	403,10	0,232	449,25	0,633	481,25	1,127	507,55	1,727
344,71	0,044	411,77	0,286	452,83	0,678	484,25	1,188	509,55	1,780
351,54	0,056	417,18	0,324	456,41	0,726	487,15	1,246	510,95	1,820
356,70	0,066	425,25	0,388	459,94	0,776	488,75	1,279	512,85	1,871
360,78	0,074	428,76	0,417	463,87	0,834	491,15	1,329	515,15	1,936
365,54	0,086	433,38	0,461	466,81	0,878	492,95	1,369	517,15	1,994
368,46	0,094	435,96	0,486	470,61	0,938	494,95	1,414	518,65	2,040
371,29	0,100	438,07	0,507	473,20	0,981	499,65	1,527		

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $u(T) = 0,6$  K;  $u(p_i^0) = 0,003$  MPa.

<sup>b</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2020)].

**Tabla 7.6.** Continuación.<sup>a</sup>

$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_i^0$ (MPa)
2,2,4-Trimetilpentano <sup>b</sup>									
300,91	0,010	368,73	0,093	431,79	0,418	476,85	0,962	504,15	1,491
311,10	0,014	370,51	0,098	442,74	0,519	477,25	0,968	508,15	1,584
323,97	0,022	371,88	0,101	447,27	0,566	479,85	1,011	511,45	1,661
333,95	0,032	372,27	0,102	451,51	0,613	483,65	1,076	514,15	1,731
340,84	0,041	380,20	0,126	456,18	0,668	486,35	1,124	516,25	1,787
347,37	0,050	393,37	0,178	457,26	0,682	488,35	1,161	518,25	1,839
353,63	0,060	404,82	0,234	460,66	0,725	491,45	1,220	519,75	1,877
358,06	0,070	414,22	0,288	464,07	0,772	494,05	1,272	521,95	1,938
362,97	0,080	419,57	0,324	471,28	0,875	496,45	1,323	526,95	2,081
366,68	0,088	427,67	0,384	474,75	0,928	499,05	1,377		

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $u(T) = 0,6$  K;  $u(p_i^0) = 0,003$  MPa.

<sup>b</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2020)].

Tabla 7.6. Continuación.<sup>a</sup>

$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)
Etanol <sup>c</sup>									
292,55	0,006	360,75	0,144	390,42	0,390	425,55	1,028	444,15	1,600
305,05	0,012	362,15	0,152	392,95	0,420	427,27	1,072	445,05	1,630
312,95	0,018	364,45	0,166	394,03	0,434	428,24	1,098	445,55	1,650
317,85	0,022	365,55	0,172	396,62	0,471	429,27	1,126	446,72	1,700
322,35	0,028	367,65	0,186	401,30	0,536	431,24	1,180	447,54	1,729
330,05	0,040	369,25	0,196	401,30	0,536	433,55	1,250	448,52	1,768
333,25	0,046	370,05	0,202	404,04	0,580	433,91	1,267	449,76	1,816
338,85	0,060	371,55	0,212	406,09	0,615	434,55	1,280	451,30	1,878
340,45	0,064	373,15	0,224	408,28	0,655	436,16	1,330	451,89	1,902
344,05	0,074	374,35	0,234	413,39	0,751	437,39	1,370	452,39	1,923
346,55	0,082	375,65	0,244	415,27	0,790	439,18	1,428	453,59	1,973
348,75	0,090	378,25	0,265	416,97	0,826	440,46	1,471	454,19	2,000
353,25	0,108	380,66	0,286	419,93	0,895	441,37	1,501	454,24	2,001
355,55	0,118	384,05	0,320	422,03	0,944	442,25	1,530	454,82	2,026
356,75	0,124	385,08	0,330	423,48	0,975	443,45	1,570	456,01	2,079
359,15	0,136	387,65	0,360	424,35	0,999				

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $u(T) = 0,6$  K;  $u(p_1^0) = 0,003$  MPa.

<sup>c</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2010), Susial y colab. (2011a), Susial y colab. (2021)].

Tabla 7.6. Continuación.<sup>a</sup>

$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)
1-Propanol <sup>d</sup>									
313,98	0,008	366,43	0,088	390,26	0,206	432,23	0,685	457,19	1,245
325,46	0,014	367,86	0,092	391,39	0,214	434,42	0,722	458,54	1,282
331,28	0,018	372,66	0,110	393,67	0,230	436,33	0,755	459,71	1,317
335,02	0,022	374,63	0,118	398,52	0,260	439,88	0,825	460,87	1,352
339,49	0,028	376,34	0,126	406,65	0,340	441,78	0,865	461,97	1,387
343,81	0,034	378,84	0,138	410,69	0,382	443,00	0,890	463,21	1,425
347,33	0,040	380,75	0,148	414,02	0,420	444,97	0,935	464,18	1,455
351,55	0,048	382,61	0,158	417,30	0,460	448,10	1,007	465,41	1,495
353,46	0,052	384,08	0,166	418,84	0,475	449,60	1,043	466,65	1,535
356,16	0,058	385,46	0,174	421,54	0,512	452,29	1,112	467,43	1,562
359,07	0,066	386,60	0,182	423,55	0,545	453,22	1,135	468,64	1,602
361,64	0,072	387,29	0,186	427,98	0,612	454,70	1,175	469,46	1,630
363,69	0,078	389,05	0,198	430,49	0,655	456,00	1,210		

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $u(T) = 0,6$  K;  $u(p_1^0) = 0,003$  MPa.

<sup>d</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2011b), Susial y colab. (2012a)].



Tabla 7.6. Continuación.<sup>a</sup>

$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)
2-Propanol <sup>c</sup>									
303,56	0,008	348,01	0,074	371,16	0,182	398,35	0,432	435,33	1,132
311,44	0,012	349,26	0,078	372,14	0,188	399,85	0,452	437,20	1,182
316,51	0,016	350,40	0,082	372,66	0,192	401,41	0,475	438,84	1,227
319,19	0,020	351,73	0,086	373,24	0,196	405,52	0,532	439,61	1,250
324,18	0,024	352,79	0,090	374,35	0,204	406,85	0,555	440,50	1,275
326,53	0,028	353,80	0,094	374,95	0,208	408,62	0,582	441,23	1,297
328,03	0,030	358,44	0,116	375,51	0,212	411,57	0,630	442,03	1,320
329,48	0,032	359,92	0,124	376,12	0,216	412,83	0,652	442,81	1,342
332,50	0,036	362,66	0,134	376,65	0,220	414,36	0,677	443,61	1,367
334,25	0,040	363,46	0,138	377,07	0,224	417,34	0,732	444,31	1,390
336,38	0,044	364,65	0,142	377,87	0,230	418,21	0,750	445,31	1,420
338,14	0,048	365,31	0,148	378,39	0,234	419,23	0,767	446,15	1,447
339,77	0,052	366,07	0,152	378,89	0,238	421,88	0,822	447,02	1,475
341,35	0,056	367,12	0,158	379,95	0,246	423,21	0,850	447,68	1,497
342,89	0,060	367,90	0,162	383,66	0,275	424,69	0,882	448,59	1,527
343,75	0,062	368,48	0,166	387,08	0,307	427,68	0,947	450,13	1,577
345,30	0,066	369,51	0,172	391,67	0,355	428,98	0,977	450,86	1,602
345,81	0,068	370,52	0,178	396,12	0,407	432,25	1,055	451,83	1,635
346,48	0,070								

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $u(T) = 0,6$  K;  $u(p_1^0) = 0,003$  MPa.

<sup>c</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2012b)].

Tabla 7.6. Continuación.<sup>a</sup>

$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)	$T$ (K)	$p_1^0$ (MPa)
1-Butanol <sup>f</sup>									
323,05	0,004	371,26	0,046	390,13	0,094	446,12	0,522	478,65	1,097
328,14	0,006	373,58	0,052	390,78	0,098	451,06	0,587	479,65	1,122
337,35	0,010	375,03	0,054	393,93	0,112	453,47	0,625	481,05	1,155
342,38	0,012	376,65	0,058	397,53	0,127	456,72	0,672	482,55	1,192
347,15	0,016	377,98	0,060	405,13	0,162	458,50	0,705	484,65	1,245
349,58	0,018	379,46	0,064	415,37	0,222	460,52	0,735	485,55	1,267
352,80	0,020	381,45	0,070	420,41	0,257	463,16	0,785	487,15	1,307
355,72	0,024	382,23	0,072	425,15	0,297	464,65	0,812	489,75	1,377
359,18	0,028	383,16	0,074	427,37	0,317	468,23	0,877	490,95	1,412
361,16	0,030	384,43	0,078	431,38	0,355	469,76	0,907	492,05	1,442
363,68	0,034	385,82	0,082	434,92	0,387	471,75	0,947	493,75	1,487
365,36	0,036	387,13	0,086	437,66	0,417	474,05	0,997	494,85	1,522
367,86	0,041	388,27	0,090	440,13	0,445	475,25	1,025	496,35	1,565
369,61	0,044	389,22	0,092	444,27	0,497	477,65	1,077	497,95	1,615

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $u(T) = 0,6$  K;  $u(p_1^0) = 0,003$  MPa.

<sup>f</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2015)].

**Tabla 7.7.** Constantes de Antoine correspondientes a los datos experimentales<sup>a,b,c,d,e</sup> y parámetros estadísticos de la correlación.

Sustancia	A	B	C	MAD ( $p_i^0$ /kPa)	SD $p_i^0$ /kPa	MPD ( $p_i^0$ /%)	MAD (T/K)	SD (T/K)	MPD (T/%)
Etanol <sup>a</sup>	7,03768	1.492,394	54,827	1,16	1,63	0,53	0,13	0,23	3,74
Reid y colab. (1987)				8,54	10,73	1,23	0,42	0,49	0,11
Seader y colab. (1977)				2,59	3,52	0,61	0,17	0,24	0,05
DDBST GmbH (obtenido 28/06/22)				7,52	9,34	1,16	0,38	0,41	0,10
McGarry (1983)				6,97	8,79	1,05	0,36	0,44	0,09
Daubert y Danner (1989)				11,85	16,45	1,24	0,47	0,60	0,12

<sup>a</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2010), Susial y colab. (2011a), Susial y colab. (2021)].**Tabla 7.7.** Continuación.<sup>b</sup>

Sustancia	A	B	C	MAD ( $p_i^0$ /kPa)	SD $p_i^0$ /kPa	MPD ( $p_i^0$ /%)	MAD (T/K)	SD (T/K)	MPD (T/%)
1-Propanol <sup>b</sup>	7,09299	1.626,742	50,289	1,58	1,79	1,36	0,33	0,56	9,24
Reid y colab. (1987)				5,57	8,63	1,07	0,40	0,54	0,10
Seader y colab. (1977)				12,58	20,87	1,53	0,58	0,77	0,14
TRC (obtenido 28/06/22)				6,80	10,29	1,33	0,46	0,55	0,11
McGarry (1983)				6,03	10,14	1,05	0,39	0,56	0,10
Daubert y Danner (1989)				5,05	7,54	2,01	0,53	0,76	0,14

<sup>b</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2011b), Susial y colab. (2012a)].**Tabla 7.7.** Continuación.<sup>c</sup>

Sustancia	A	B	C	MAD ( $p_i^0$ /kPa)	SD $p_i^0$ /kPa	MPD ( $p_i^0$ /%)	MAD (T/K)	SD (T/K)	MPD (T/%)
2-Propanol <sup>c</sup>	6,47272	1.162,298	95,255	0,99	1,27	0,65	0,16	0,24	4,41
Poling y colab. (2001)				12,87	20,17	1,93	0,66	0,81	0,16
Seader y colab. (1977)				9,07	16,59	1,67	0,50	0,66	0,13
TRC (obtenido 28/06/22)				6,69	11,64	1,11	0,65	0,80	0,16
Yaws (2003)				8,25	10,49	3,05	0,82	0,98	0,22
Wang y Bao (2013)				12,52	19,73	1,89	0,64	0,79	0,16

<sup>c</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2012b)].

Tabla 7.7. Continuación.<sup>d</sup>

Sustancia	A	B	C	MAD ( $p_i^0$ /kPa)	SD $p_i^0$ /kPa	MPD ( $p_i^0$ /%)	MAD (T/K)	SD (T/K)	MPD (T/%)
1-Butanol <sup>d</sup>	6,47272	1.162,298	106,426	0,93	1,15	0,85	0,21	0,34	5,51
Seader y colab. (1977)				15,39	24,29	3,16	1,08	1,21	0,24
TRC (obtenido 28/06/22)				3,39	4,37	2,06	0,53	0,69	0,12
Riddick y colab. (1986)				8,65	12,18	2,44	0,74	0,79	0,17
Boublik y colab. (1984)				5,97	8,40	1,92	0,56	0,63	0,13
Wang y Bao (2013)				7,83	10,90	2,36	0,70	0,75	0,16

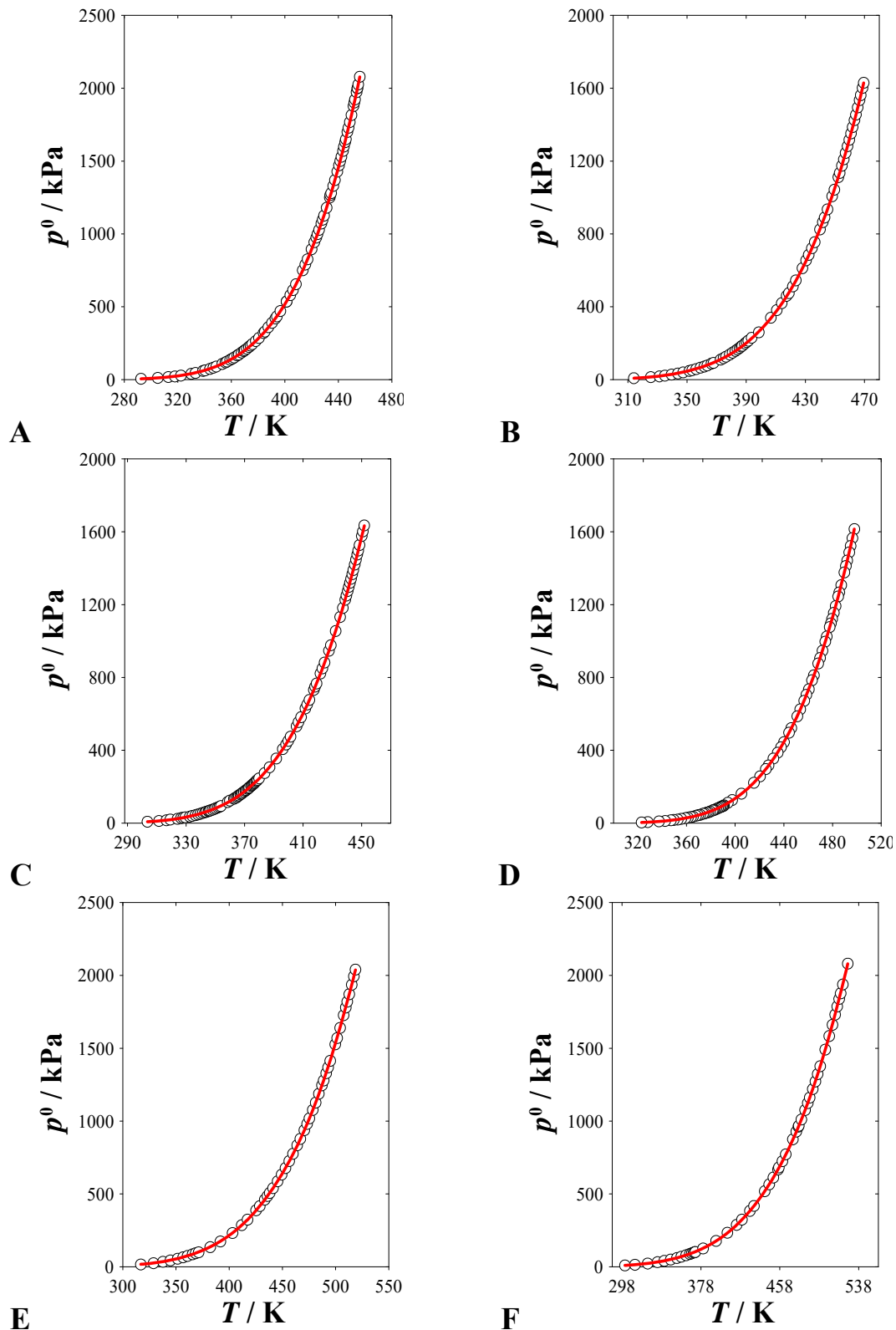
<sup>d</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2015)].Tabla 7.7. Continuación.<sup>e</sup>

Sustancia	A	B	C	MAD ( $p_i^0$ /kPa)	SD $p_i^0$ /kPa	MPD ( $p_i^0$ /%)	MAD (T/K)	SD (T/K)	MPD (T/%)
n-Heptano <sup>e</sup>	6,67879	1.782,264	-10,288	1,39	1,54	0,78	0,26	0,47	7,17
Reid y colab. (1987)				6,08	8,80	1,23	0,43	0,51	0,10
McGarry (1983)				7,18	11,13	1,26	0,42	0,54	0,10
Daubert y Danner (1989)				6,71	9,34	1,21	0,48	0,55	0,11
Weber (2000)				9,09	16,09	0,93	0,49	0,66	0,11
McMicking y Kay (1965)				3,38	4,52	0,59	0,26	0,29	0,06

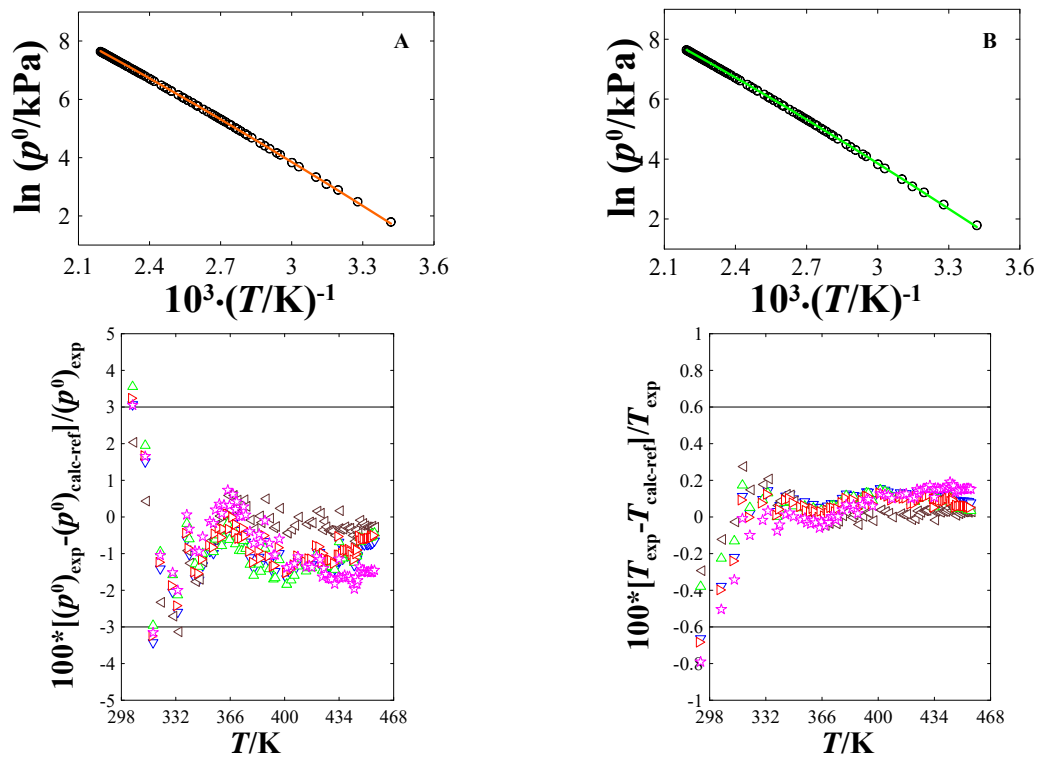
<sup>e</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2020)].Tabla 7.7. Continuación.<sup>e</sup>

Sustancia	A	B	C	MAD ( $p_i^0$ /kPa)	SD $p_i^0$ /kPa	MPD ( $p_i^0$ /%)	MAD (T/K)	SD (T/K)	MPD (T/%)
2,2,4-Trimetilpentano <sup>e</sup>	6,70807	1889,432	-30,098	3,69	4,52	0,93	0,38	0,47	0,09
Reid y colab. (1987)				8,87	14,72	2,42	0,52	0,70	0,12
McGarry (1983)				10,36	17,06	2,56	0,60	0,80	0,14
Daubert y Danner (1989)				9,65	16,06	2,46	0,56	0,76	0,13
Beattie y Edwards (1948)				10,17	15,91	1,33	0,66	0,76	0,15
McMicking y Kay (1965)				6,92	10,53	1,40	0,60	0,69	0,15

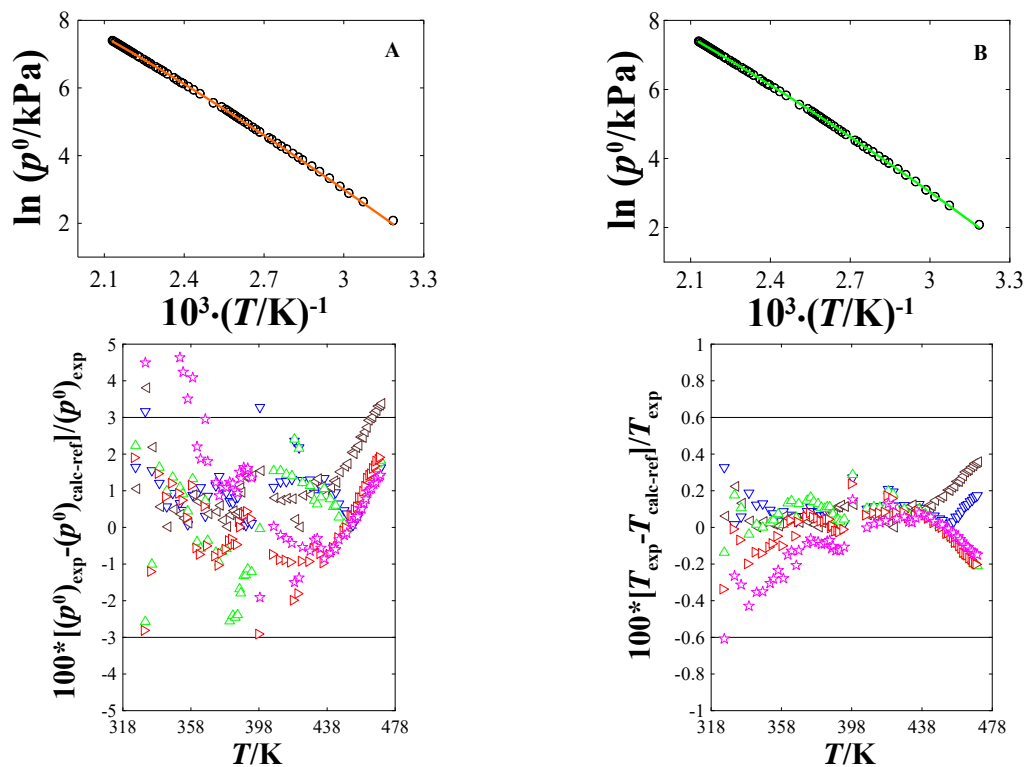
<sup>e</sup> Datos de Ref.: [Susial y colab. (2020)].



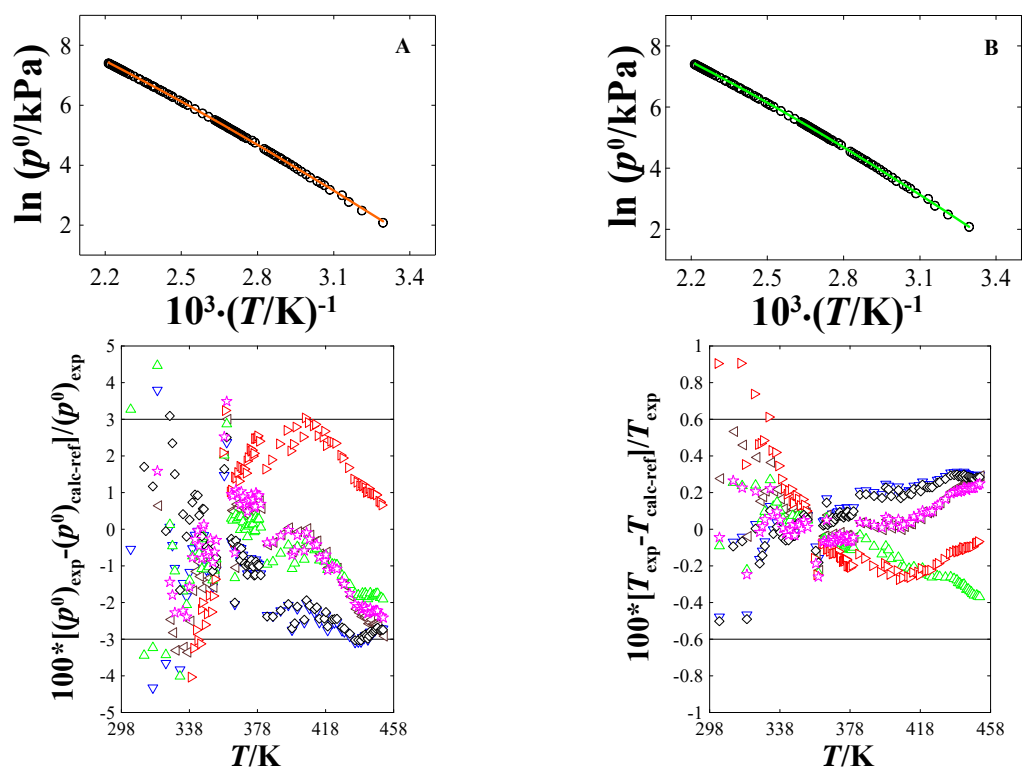
**Figura 7.6.** Correlaciones de los datos experimentales a la ecuación de Antoine. [—] Curva de correlación; ○ Ref.: (A) Etanol [Susial y colab. (2010), Susial y colab. (2011a), Susial y colab. (2021)], (B) 1-Propanol [Susial y colab. (2011b), Susial y colab. (2012a)], (C) 2-Propanol [Susial y colab. (2012b)], (D) 1-Butanol [Susial y colab. (2015)], (E) n-Heptano [Susial y colab. (2020)], (F) 2,2,4-Trimetilpentano [Susial y colab. (2020)].



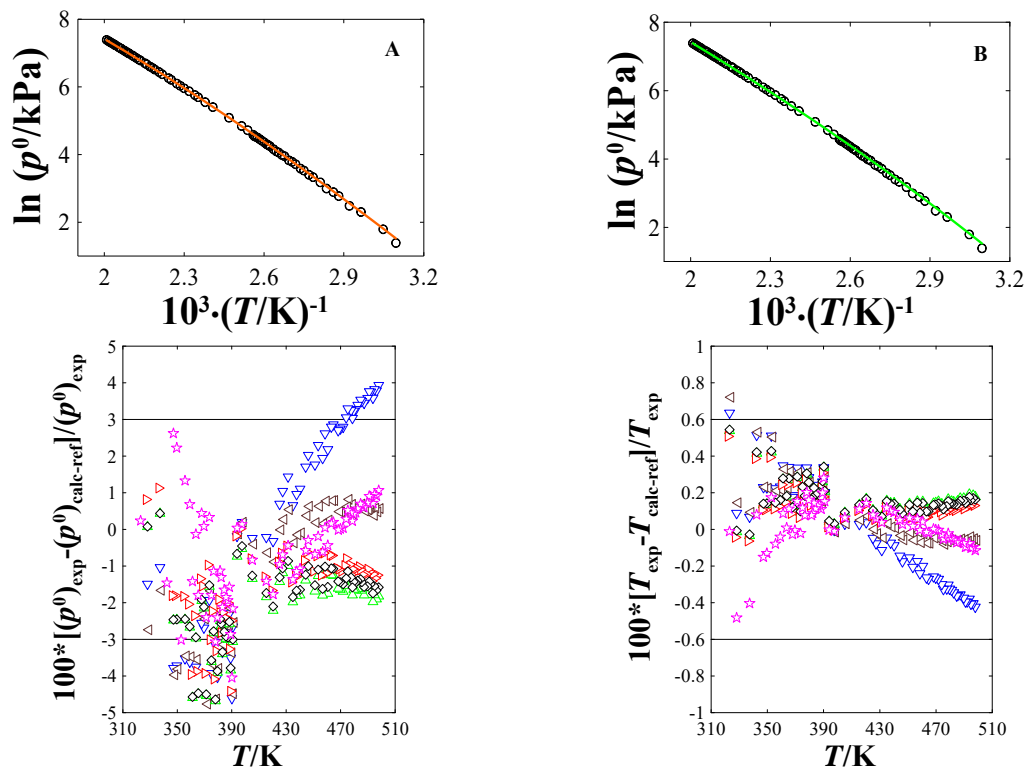
**Figura 7.7.** Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del Etanol.  $\circ$  [Susial y colab. (2010), Susial y colab. (2011a), Susial y colab. (2021)]; **(A)** [—] de Daubert y Danner (1989); **(B)** [—] de Reid y colab. (1987);  $\star$  de Daubert y Danner (1989);  $\blacktriangleright$  de McGarry (1983);  $\blacktriangle$  de DDBST GmbH (obtenido el 28/06/22);  $\blacktriangleleft$  de Seader y colab. (1977);  $\blacktriangledown$  de Reid y colab. (1987).



**Figura 7.8.** Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 1-Propanol.  $\circ$  [Susial y colab. (2011b), Susial y colab. (2012a)]; **(A)** [—] de Daubert y Danner (1989); **(B)** [—] de Reid y colab. (1987);  $\star$  de Daubert y Danner (1989);  $\blacktriangleright$  de McGarry (1983);  $\blacktriangle$  de TRC (obtenido el 28/06/22);  $\blacktriangleleft$  de Seader y colab. (1977);  $\blacktriangledown$  de Reid y colab. (1987).

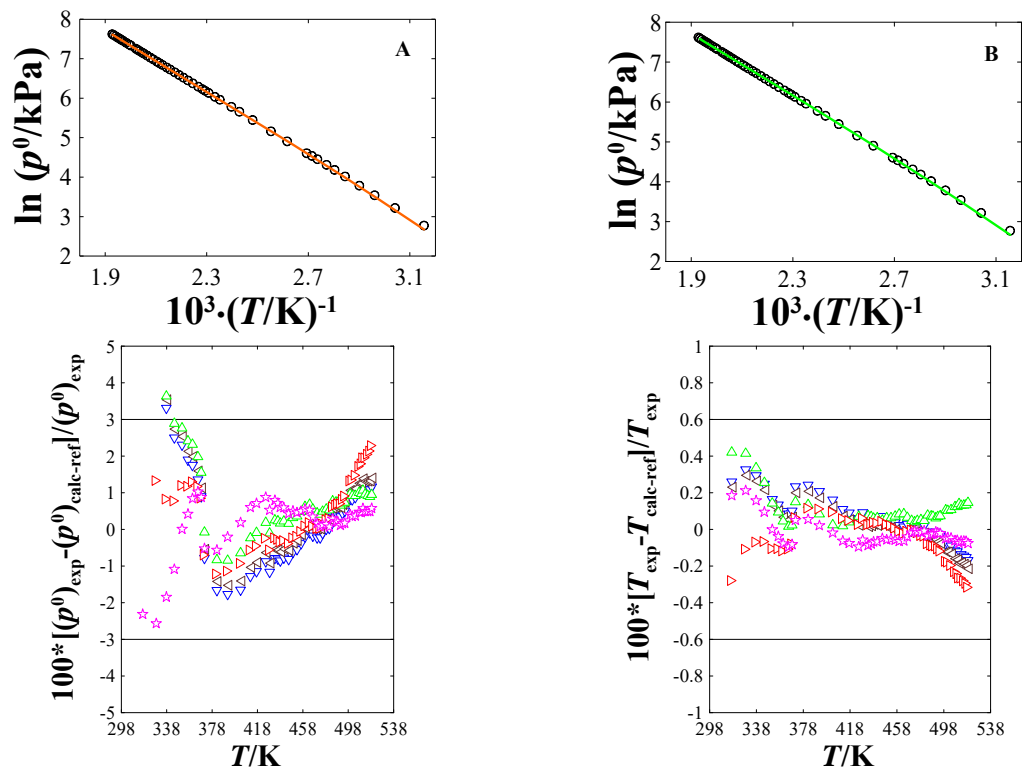


**Figura 7.9.** Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 2-Propanol.  $\circ$  [Susial y colab. (2012b)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Poling y colab. (2001);  $\star$  de Daubert y Danner (1989);  $\blacktriangleright$  de Yaws (2003);  $\blacktriangle$  de TRC (obtenido el 28/06/22);  $\blacktriangleleft$  de Seader y colab. (1977);  $\blacktriangledown$  de Poling y colab. (2001);  $\blacklozenge$  de Wang y Bao (2013).

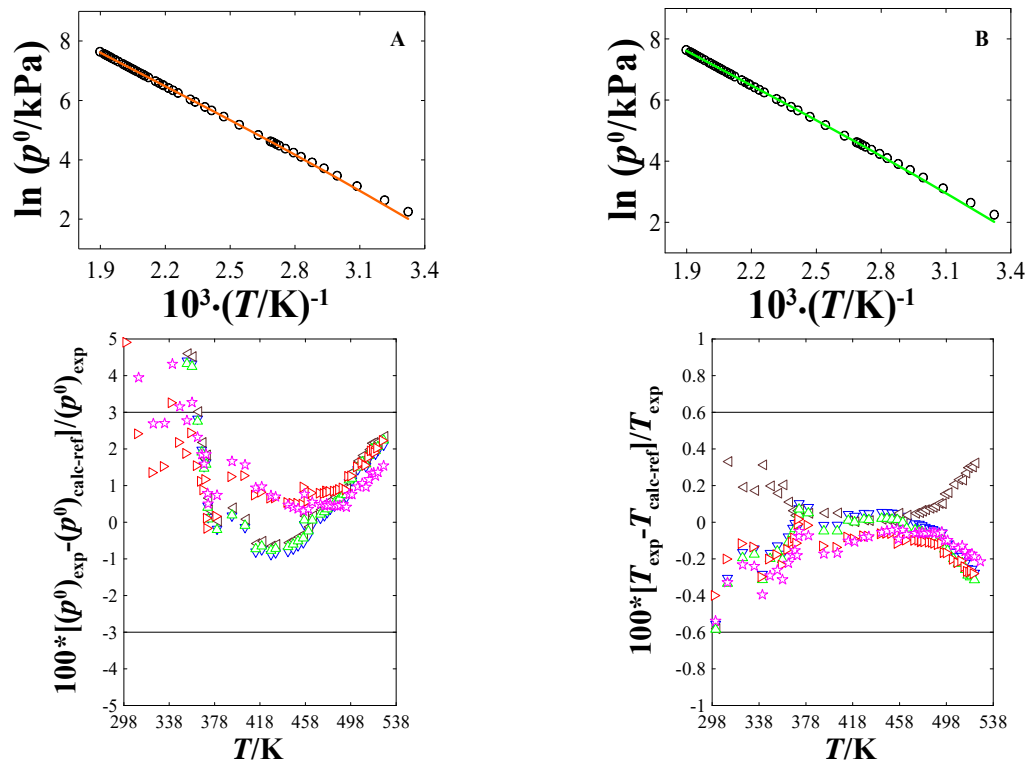


**Figura 7.10.** Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 1-Butanol.  $\circ$  [Susial y colab. (2015)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de TRC (obtenido el 28/06/22);  $\star$  de Daubert y Danner (1989);  $\blacktriangleright$  de Boublik y colab. (1984);  $\blacktriangle$  de Riddick y colab. (1986);  $\blacktriangleleft$  de TRC (obtenido el 28/06/22);  $\blacktriangledown$  de Seader y colab. (1977);  $\blacklozenge$  de Wang y Bao (2013).





**Figura 7.11.** Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del n-Heptano.  $\circ$  [Susial y colab. (2020)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Reid y colab. (1987);  $\star$  de McMicking y Kay (1965);  $\blacktriangleright$  de Weber (2000);  $\blacktriangle$  Daubert y Danner (1989);  $\blacktriangleleft$  de McGarry (1983);  $\blacktriangledown$  de Reid y colab. (1987).



**Figura 7.12.** Verificación de los datos experimentales de las presiones de vapor del 2,2,4-Trimetilpentano.  $\circ$  [Susial y colab. (2020)]; (A) [—] de Daubert y Danner (1989); (B) [—] de Reid y colab. (1987);  $\star$  de McMicking y Kay (1965);  $\blacktriangleright$  de Beattie y Edwards (1948);  $\blacktriangle$  Daubert y Danner (1989);  $\blacktriangleleft$  de McGarry (1983);  $\blacktriangledown$  de Reid y colab. (1987).

## **7.4. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR**

En este apartado se presentan los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor a 1,5 MPa de los sistemas de estudio, así como sus azeótropos, mediante la aplicación del test de consistencia.

### **7.4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Se han determinado experimentalmente las variables necesarias para definir el equilibrio líquido-vapor: presión ( $p$ ), temperatura ( $T$ ), y composiciones de las fases líquida ( $x_1$ ) y vapor ( $y_1$ ) para cada compuesto. La determinación experimental se ha realizado en condiciones isobáricas, estableciendo previamente la presión de trabajo. Por tanto, se han obtenido la temperatura y las composiciones de las fases,  $T$ - $x_1$ - $y_1$ .

Se ha realizado el estudio de ocho sistemas, todos ellos formados por un alcano y un alcohol:

Heptano+1-Propanol	2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+1-Propanol
Heptano+2-Propanol	2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+2-Propanol
Heptano+ Etanol	2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+Etanol
Heptano+1-Butanol	2,2,4-Trimetilpentano(iso-octano)+1-Butanol

Siendo en todos los casos el alcano el componente (1) y el alcohol el componente (2).

La determinación experimental de los datos de equilibrio se lleva a cabo en el ebulómetro descrito en el apartado 7.1. Este opera en condiciones de recirculación continua de las fases líquida y vapor.

En el ebulómetro se instalaron dos sondas Pt100 construidas en el Laboratorio Termocal (Universidad de Valladolid) junto a un display digital P655 de Dostmann Electronic GmbH. El software Dostmann Electronic permite monitorear y almacenar los datos de las mediciones. Para la calibración de las sondas se establecieron tres temperaturas diferentes utilizando un baño termostático en el que se conectó un patrón Pt100 calibrado (SDL modelo 5385/100) a un puente de resistencia AC (ASL modelo F250) con una resolución de temperatura de 1 mK.

La incertidumbre estimada de la medida de temperatura con nuestro Pt100 es de 10 mK en el rango de 0 a 473 K y de 100 mK por encima de 473 K. Se instalaron las sondas en el ebulómetro y se verificó su correcto funcionamiento midiendo el punto de ebullición de agua destilada.

La presión en el sistema se obtuvo utilizando nitrógeno seco, que se hizo circular a través de un recipiente de gel de sílice. Una válvula de cierre regula el flujo de  $N_2$ , que pasa a través de un recipiente amortiguador colocado antes de la válvula. Un manómetro Baumer ubicado después del recipiente amortiguador mide la presión en el circuito de presión.

El equipo opera en flujo a favor de la corriente y, por lo tanto, se necesitarían largos períodos de contacto (tiempo infinito o longitudes de contacto infinitas) entre fases no miscibles para

reproducir las condiciones de equilibrio. Por ello, es necesario evaluar el tiempo estacionario; es decir, el tiempo durante el cual la mezcla circulante dentro del ebulómetro presenta composiciones de fase líquida y vapor cercanas a la del estado de equilibrio, a una presión y temperatura dadas. [Susial y colab. (2019), Susial y colab. (2020)].

La redistribución de las sustancias dentro del ebulómetro se produce debido a un flujo concurrente entre ambas fases durante 90 min. El proceso de transferencia de masa durante este tiempo permite obtener un estado estacionario cercano a la condición de equilibrio como consecuencia del efecto bomba de Cottrell.

El procedimiento llevado a cabo para la determinación del ELV se detalla a continuación.

Las unidades refrigeradoras deben encenderse aproximadamente 12 horas antes de comenzar el proceso para que el agua de refrigeración alcance la temperatura adecuada. Se llenó el ebulómetro con unos 600 cm<sup>3</sup> de la sustancia pura (A), en este caso de alcanos, y se le aplicó presión. Se encendieron las resistencias eléctricas para proporcionar calefacción y calorifugación suficientes al equipo. Cuando la temperatura presentó una estabilidad, se aumentó la presión de forma paulatina, dejando que alcanzase valores constantes, hasta llegar a la presión de trabajo de 1,5 MPa. Iniciada la ebullición a esta presión, y en las condiciones adecuadas según la cantidad de vapor generado, se introdujo al equipo aproximadamente 15 cm<sup>3</sup> de componente puro (B), el alcohol, y se esperó el tiempo establecido experimentalmente para alcanzar el estado de equilibrio, de aproximadamente 90 minutos. Transcurrido este tiempo, el proceso de muestreo de las fases líquida y vapor se realizó retirando aproximadamente 5 cm<sup>3</sup> mediante las válvulas correspondientes. Después de esto, se toman muestras de aproximadamente 2,5 cm<sup>3</sup> de cada fase y se atemperan usando botellas de vidrio selladas.

Las densidades de cada muestra, extraídas ambas en estado líquido, se determinaron tras reducir su temperatura hasta 298,15 K utilizando el densímetro descrito. La curva patrón densidad–composición, obtenida previamente según el procedimiento desarrollado en el apartado 7.2, fue utilizada para la obtención de las composiciones de las fases.

Tras el proceso de muestreo, se introduce nuevamente una pequeña cantidad de la sustancia (B) y se espera el tiempo establecido para alcanzar el estado de equilibrio antes de repetir la toma de muestras. Este procedimiento se repitió hasta la obtención del conjunto de datos  $T-x_1-y_1$  en todo el rango de composición y para cada uno de los sistemas estudiados.

La introducción de la alimentación se realizó mediante un sistema de control automático con el PLC Phywe Comex System. Dado el limitado número de unidades de PLC disponibles, se preparó un sistema de control (Figura 6.4) empleando un módulo USB–202 de MO Measurement Computing Co. Cinco salidas de este módulo se conectaron a otros cinco circuitos electrónicos para adaptar las señales y evitar problemas internos por corrientes derivadas. Cada salida empleada en el controlador USB–202 se conectó por tanto a un circuito EDP en una placa electrónica externa al USB. La introducción automática de las sustancias (A) y (B) al equipo tiene lugar gracias a la secuencia de funcionamiento, correspondiente a la apertura y cierre de las válvulas.

La secuencia para la alimentación de una de las sustancias es la siguiente: se abre la electroválvula 28b, mientras las demás permanecen cerradas (28a, 28c, 28d y 28e). Tras el cierre de la válvula de solenoide 28b, se abre la válvula de solenoide 28c, de forma que la sustancia (B) pasa al recipiente de almacenamiento intermedio. Se cierra entonces la válvula solenoide 28c y se abre la válvula solenoide 28e, permitiendo así la entrada de la sustancia (B) al ebullómetro. Se cierra la electroválvula 28e y se abren las electroválvulas 28c y 28d, para su conexión al sistema de vacío. Una vez creado el vacío en el circuito, las electroválvulas 28c y 28d se cierran, quedando el circuito preparado para volver a alimentar automáticamente las sustancias.

#### **7.4.2. RESULTADOS Y TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL ELV.**

Los resultados experimentales T-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub> a 1,5 MPa de los sistemas con n-Heptano y con 2,2,4-Trimetilpentano se aportan en las Tablas 7.8 y 7.9, respectivamente. Las curvas de correlación de los datos fueron obtenidas mediante los polinomios de Legendre expuestas en el apartado 7.2.2 [ecuaciones (7.2) a (7.5)], añadiendo las siguientes expresiones:

$$(y_1 - x_1) = z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot PL \quad \text{Siendo} \quad z_1 = x_1 \quad (7.23)$$

$$T_{12} = T_{11} \cdot (z_1) + T_{22} \cdot (1 - z_1) + z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot PL \quad \text{Siendo} \quad z_1 = x_1 \text{ o } y_1 \quad (7.24)$$

Los coeficientes de correlación de las ecuaciones utilizadas se presentan en la Tabla 7.10 para los sistemas compuestos por n-Heptano y en la Tabla 7.11 para los sistemas con 2,2,4-Trimetilpentano. La verificación de las correlaciones se realizó mediante la desviación estándar, calculada a partir de la ecuación (7.8), siendo F en este caso (y<sub>1</sub>-x<sub>1</sub>) o (T/K) y n, al igual que en el caso de los volúmenes de exceso y las densidades, el número de datos. Los resultados de las desviaciones estándar (SD) se adjuntan también en las Tablas 7.10 y 7.11.

La comparación de los datos de equilibrio de los sistemas n-Heptano + alcohol permite observar que estos evolucionan como una función de la presión cuando se tiene en cuenta la longitud de la cadena del alcohol.

De la misma forma, al comparar los datos de equilibrio de los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano + alcohol se observa una evolución adecuada de los datos en función de la presión. El efecto que esta ejerce sobre los sistemas no tiene un desarrollo similar cuando se considera la longitud de la cadena del alcohol, al contrario de lo que ocurría en el caso de los sistemas con n-Heptano.

Se verifica el efecto compresivo tanto de las mezclas con n-Heptano como de los sistemas con 2,2,4-Trimetilpentano, que aumenta con la longitud de la cadena del alcohol y la composición del alcano. Por otro lado, el comportamiento expansivo se evidencia a composiciones altas de alcohol y es mayor cuanto mayor es la cadena alcohólica

**Tabla 7.8.** Datos del ELV isobárico a 1,5 MPa de los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) <sup>a</sup>.

$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)
n-Heptano (1) + Etanol (2)											
0,000	0,000	441,3	0,146	0,163	438,0	0,380	0,253	438,9	0,733	0,383	449,2
0,001	0,003	441,2	0,168	0,176	437,9	0,400	0,259	439,2	0,784	0,423	453,6
0,007	0,014	441,0	0,192	0,187	437,9	0,429	0,267	439,5	0,810	0,451	457,1
0,014	0,026	440,9	0,219	0,198	438,0	0,445	0,273	439,8	0,859	0,521	464,6
0,027	0,048	440,4	0,249	0,210	438,1	0,475	0,282	440,4	0,876	0,555	468,2
0,045	0,072	439,8	0,271	0,218	438,2	0,508	0,292	440,9	0,909	0,634	475,5
0,064	0,096	439,2	0,292	0,227	438,3	0,549	0,304	441,6	0,944	0,746	483,7
0,081	0,117	438,6	0,308	0,234	438,4	0,604	0,321	442,9	0,967	0,837	489,3
0,101	0,134	438,2	0,336	0,240	438,6	0,653	0,339	444,6	0,987	0,935	494,9
0,122	0,150	438,1	0,355	0,247	438,8	0,691	0,359	446,5	1,000	1,000	498,6
n-Heptano (1) + 1-Propanol (2)											
0,000	0,000	465,9	0,187	0,217	462,1	0,466	0,373	463,0	0,783	0,594	474,5
0,004	0,008	465,8	0,213	0,235	461,9	0,497	0,388	463,5	0,805	0,623	476,4
0,015	0,024	465,5	0,239	0,252	461,8	0,530	0,407	464,1	0,845	0,680	479,9
0,029	0,048	465,1	0,267	0,268	461,8	0,562	0,424	464,8	0,875	0,727	482,8
0,048	0,077	464,6	0,300	0,286	461,8	0,595	0,441	465,6	0,899	0,768	485,3
0,069	0,105	464,0	0,328	0,301	461,9	0,621	0,458	466,4	0,930	0,833	489,0
0,090	0,131	463,4	0,358	0,317	462,0	0,648	0,474	467,3	0,959	0,899	492,5
0,112	0,154	463,0	0,383	0,331	462,2	0,683	0,502	468,9	0,988	0,967	496,5
0,135	0,176	462,6	0,411	0,346	462,4	0,714	0,525	470,3	1,000	1,000	498,6
0,161	0,197	462,3	0,440	0,360	462,7	0,747	0,556	472,1			
n-Heptano (1) + 2-Propanol (2)											
0,000	0,000	447,1	0,204	0,174	446,4	0,468	0,306	450,5	0,757	0,501	464,0
0,008	0,011	446,7	0,227	0,187	446,6	0,491	0,317	451,1	0,784	0,534	466,5
0,020	0,026	446,5	0,251	0,200	446,8	0,518	0,330	451,9	0,810	0,567	469,2
0,036	0,044	446,3	0,275	0,213	447,1	0,541	0,344	452,6	0,835	0,605	472,2
0,053	0,063	446,2	0,297	0,225	447,3	0,573	0,361	453,7	0,862	0,649	475,5
0,076	0,084	446,0	0,326	0,238	447,7	0,603	0,379	454,9	0,892	0,702	479,4
0,090	0,096	446,0	0,356	0,252	448,1	0,656	0,412	457,1	0,918	0,758	483,4
0,113	0,115	446,0	0,380	0,262	448,5	0,677	0,430	458,4	0,939	0,811	486,8
0,133	0,130	446,0	0,404	0,273	449,0	0,702	0,449	459,9	0,965	0,883	491,3
0,158	0,146	446,1	0,424	0,284	449,5	0,728	0,474	461,7	1,000	1,000	498,6
0,181	0,161	446,2	0,445	0,294	449,9						
n-Heptano (1) + 1-Butanol (2)											
0,000	0,000	496,0	0,207	0,282	487,0	0,477	0,483	483,9	0,742	0,675	486,8
0,008	0,014	495,3	0,230	0,302	486,6	0,505	0,502	483,9	0,769	0,699	487,5
0,020	0,038	494,5	0,251	0,320	486,2	0,532	0,517	483,9	0,801	0,729	488,4
0,036	0,068	493,5	0,271	0,338	485,9	0,556	0,534	484,0	0,835	0,764	489,6
0,055	0,095	492,5	0,299	0,358	485,5	0,583	0,552	484,2	0,860	0,794	490,6
0,074	0,127	491,5	0,325	0,378	485,1	0,612	0,570	484,5	0,880	0,818	491,5
0,097	0,157	490,6	0,351	0,398	484,8	0,636	0,588	484,8	0,897	0,841	492,4
0,117	0,185	489,7	0,377	0,415	484,5	0,661	0,608	485,2	0,924	0,878	493,8
0,141	0,212	488,9	0,407	0,434	484,2	0,688	0,628	485,6	0,955	0,925	495,7
0,162	0,237	488,2	0,430	0,451	484,0	0,715	0,651	486,2	1,000	1,000	498,6
0,183	0,259	487,6	0,456	0,470	483,9						

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(T)=0,6$  K,  $U(p)=3$  kPa,  $U(x_1)=U(y_1)=0,004$ .

**Tabla 7.9.** Datos del ELV isobárico a 1,5 MPa de los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) <sup>a</sup>.

$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)
2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2)											
0,000	0,000	441,3	0,158	0,161	438,2	0,460	0,261	441,9	0,777	0,396	455,2
0,004	0,007	441,1	0,183	0,173	438,2	0,480	0,266	442,1	0,810	0,433	459,4
0,012	0,023	440,9	0,211	0,185	438,4	0,520	0,276	442,8	0,823	0,455	461,8
0,025	0,043	440,6	0,241	0,195	438,6	0,530	0,282	443,0	0,855	0,510	467,6
0,038	0,062	440,1	0,279	0,208	439,0	0,561	0,290	443,7	0,888	0,578	474,7
0,048	0,076	439,8	0,301	0,216	439,3	0,611	0,306	445,0	0,909	0,639	479,8
0,068	0,097	439,3	0,337	0,227	439,8	0,649	0,322	446,4	0,935	0,720	486,2
0,085	0,113	438,9	0,367	0,234	440,3	0,699	0,344	448,9	0,963	0,823	493,6
0,108	0,132	438,6	0,390	0,241	440,7	0,745	0,368	452,0	1,000	1,000	504,6
0,133	0,147	438,4	0,427	0,253	441,4						
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2)											
0,000	0,000	465,9	0,192	0,207	462,9	0,436	0,336	464,5	0,766	0,560	477,2
0,008	0,012	465,7	0,221	0,223	462,8	0,465	0,351	465,0	0,798	0,597	479,8
0,024	0,037	465,4	0,245	0,239	462,8	0,494	0,362	465,5	0,834	0,648	483,2
0,042	0,061	465,0	0,270	0,254	462,9	0,525	0,382	466,3	0,869	0,702	486,7
0,061	0,086	464,6	0,293	0,268	463,0	0,569	0,406	467,5	0,897	0,750	489,9
0,079	0,109	464,2	0,321	0,282	463,2	0,608	0,427	468,7	0,924	0,808	493,4
0,100	0,132	463,9	0,347	0,296	463,4	0,648	0,454	470,4	0,961	0,889	498,1
0,121	0,152	463,5	0,379	0,312	463,8	0,685	0,484	472,2	0,989	0,966	502,8
0,145	0,172	463,3	0,407	0,325	464,1	0,733	0,526	474,9	1,000	1,000	504,6
0,168	0,189	463,1	0,424	0,333	464,3						
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2)											
0,000	0,000	447,1	0,194	0,154	447,2	0,450	0,267	452,8	0,754	0,469	470,8
0,022	0,024	446,7	0,223	0,167	447,6	0,480	0,281	453,8	0,786	0,511	474,2
0,033	0,036	446,5	0,252	0,181	448,1	0,507	0,294	454,8	0,819	0,557	478,3
0,043	0,047	446,5	0,282	0,195	448,6	0,538	0,311	456,2	0,847	0,607	482,1
0,055	0,059	446,4	0,310	0,207	449,2	0,577	0,329	457,9	0,874	0,659	485,8
0,071	0,074	446,4	0,321	0,211	449,4	0,604	0,346	459,4	0,907	0,726	490,4
0,086	0,086	446,4	0,346	0,223	450,0	0,622	0,358	460,3	0,924	0,770	492,9
0,107	0,102	446,4	0,378	0,235	450,7	0,658	0,380	462,5	0,956	0,858	497,6
0,126	0,115	446,6	0,399	0,244	451,3	0,693	0,409	465,2	0,986	0,949	502,4
0,148	0,128	446,7	0,427	0,256	452,1	0,727	0,440	468,1	1,000	1,000	504,6
0,171	0,141	447,0									
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2)											
0,000	0,000	496,0	0,174	0,234	487,9	0,381	0,387	485,8	0,698	0,610	490,1
0,006	0,009	495,4	0,198	0,256	487,4	0,419	0,410	485,9	0,727	0,637	491,0
0,016	0,029	494,6	0,228	0,283	486,9	0,443	0,425	486,0	0,770	0,678	492,3
0,031	0,053	493,6	0,247	0,298	486,6	0,463	0,440	486,2	0,800	0,709	493,4
0,047	0,080	492,7	0,283	0,323	486,2	0,490	0,457	486,5	0,834	0,749	494,9
0,063	0,102	491,9	0,300	0,335	486,0	0,521	0,478	486,8	0,867	0,790	496,3
0,075	0,121	491,3	0,308	0,341	486,0	0,553	0,500	487,2	0,900	0,833	498,0
0,089	0,139	490,7	0,325	0,351	485,9	0,586	0,522	487,7	0,942	0,900	500,6
0,106	0,161	490,0	0,342	0,363	485,8	0,627	0,553	488,4	0,977	0,959	503,0
0,148	0,207	488,6	0,367	0,378	485,8	0,663	0,581	489,2	1,000	1,000	504,6

<sup>a</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(T)=0,6$  K,  $U(p)=3$  kPa,  $U(x_1)=U(y_1)=0,004$ .

**Tabla 7.10.** Coeficientes de ajuste de los polinomios de Legendre y desviaciones estándar de los datos del ELV a 1,5 MPa para los sistemas n–Heptano (1) + alcohol (2).

PL	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	
n–Heptano (1) + Etanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	-1,137	-2,169	-0,603	-0,531		SD( $y_1-x_1$ )=0,002
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-146,1	-79,3	-54,3	6,2	4,7	SD( $T$ )/K=0,2
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-54,2	57,2	-38,3	-35,8	9,6	SD( $T$ )/K=0,3
n–Heptano (1) + 1–Propanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	-0,480	-1,166	-0,061	-0,126		SD( $y_1-x_1$ )=0,002
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-83,4	-28,2	-16,4	2,7	1,1	SD( $T$ )/K=0,1
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-46,5	16,9	14,9	-19,1	-1,4	SD( $T$ )/K=0,1
n–Heptano (1) + 2–Propanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	-0,848	-1,261	-0,268	-0,193		SD( $y_1-x_1$ )=0,001
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-96,9	-45,8	-21,0	2,3		SD( $T$ )/K=0,1
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-39,7	35,9	-6,6	-13,6		SD( $T$ )/K=0,1
n–Heptano (1) + 1–Butanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	0,010	-0,810	0,049	-0,078		SD( $y_1-x_1$ )=0,001
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-59,0	-0,2	-11,4	3,6		SD( $T$ )/K=0,1
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-46,0	2,1	13,7	3,2		SD( $T$ )/K=0,2

**Tabla 7.11.** Coeficientes de ajuste de los polinomios de Legendre y desviaciones estándar de los datos del ELV a 1,5 MPa para los sistemas 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2).

PL	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	
2,2,4–Trimetilpentano (1) + Etanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	-1,206	-2,144	-0,587	-0,474		SD( $y_1-x_1$ )=0,002
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-158,3	-85,7	-67,6	8,7	8,1	SD( $T$ )/K=0,2
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-59,4	69,6	-57,5	-15,2	15,8	SD( $T$ )/K=0,2
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Propanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	-0,581	-1,187	-0,105	-0,132		SD( $y_1-x_1$ )=0,002
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-85,4	-32,1	-13,3	0,2		SD( $T$ )/K=0,2
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-45,9	24,1	6,8	-20,6		SD( $T$ )/K=0,3
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 2–Propanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	-0,966	-1,268	-0,241	-0,144		SD( $y_1-x_1$ )=0,002
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-88,1	-22,9	-4,2	12,2		SD( $T$ )/K=0,2
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-29,8	53,6	-36,3	-6,6	5,8	SD( $T$ )/K=0,1
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Butanol (2)						
$(y_1-x_1)$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.23)]	-0,105	-0,815	0,084	-0,077		SD( $y_1-x_1$ )=0,001
$T$ vs. $x_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-61,8	6,8	-13,6	2,7		SD( $T$ )/K=0,1
$T$ vs. $y_1$ [Ec. (7.2)–(7.5), (7.24)]	-47,9	12,3	9,2	-5,9		SD( $T$ )/K=0,1



### 7.4.3. AZEÓTROPO

Los datos bibliográficos correspondientes a los sistemas estudiados en esta tesis reportan la existencia de azeótropos en todos ellos. Como se observa en la bibliografía, los azeótropos de estos sistemas evolucionan con la presión. La determinación experimental realizada ha permitido comprobar la existencia del punto azeotrópico en cada una de las mezclas.

Para determinar el punto azeotrópico de los sistemas binarios, se aplicó el método Spline cúbico natural [Raviart y Thomas (1977)] a los datos experimentales de las Tablas 7.8 y 7.9. Los datos azeotrópicos calculados a partir de los datos experimentales se presentan junto a los datos bibliográficos en las Tablas 7.12 y 7.13.

Todos los datos azeotrópicos presentados en la bibliografía, así como los datos azeotrópicos calculados en este trabajo para cada uno de los ocho sistemas estudiados fueron correlacionados empleando un procedimiento de regresión lineal múltiple utilizando propiedades reducidas de temperatura ( $T_R$ ) y presión ( $p_R$ ) [Susial y colab. (2013), Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2020)]. Los resultados de las correlaciones de datos azeotrópicos son las siguientes:

$$\frac{1}{T_R} = 1,030 - 0,288(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -0,472 + 0,553\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,007(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.25)$$

$$\frac{1}{T_R} = 1,029 - 0,298(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -1,011 + 1,078\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,028(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.26)$$

$$\frac{1}{T_R} = 1,012 - 0,295(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -0,803 + 0,810\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,011(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.27)$$

$$\frac{1}{T_R} = 1,049 - 0,293(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -0,895 + 1,190\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,049(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.28)$$

$$\frac{1}{T_R} = 1,024 - 0,294(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -0,658 + 0,680\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,011(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.29)$$

$$\frac{1}{T_R} = 1,016 - 0,311(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -0,890 + 0,954\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,012(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.30)$$

$$\frac{1}{T_R} = 1,007 - 0,298(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -0,881 + 0,841\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,005(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.31)$$

$$\frac{1}{T_R} = 1,030 - 0,309(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1, \text{az. exp.}} = -1,262 + 1,460\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0,071(\text{Log}_{10}p_R)^2 \quad (7.32)$$

Respectivamente de los datos de HPTE [ecuación (7.25)], datos de HPT1P [ecuación (7.26)], datos de HPT2P [ecuación (7.27)], datos de HPT1B [ecuación (7.28)], datos de TMPE [ecuación (7.29)], datos de TMP1P [ecuación (7.30)], datos de TMP2P [ecuación (7.31)] y datos de TMP1B [ecuación (7.32)].

**Tabla 7.12.** Cálculos de los datos azeotrópicos de los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2).<sup>a</sup>

<i>T/K</i>	<i>p/kPa</i>	<i>x</i> <sub>1</sub>	Referencias	Calculado por
n-Heptano (1) + Etanol (2)				
298,15	12,28	0,4616	Hongo y colab. (1994) [ver Gmehling y Onken, Parte 2H, 2006].	Este trabajo
303,15	16,12	0,4486	Ronc y Ratcliff (1976) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
303,15	16,24	0,4389	Ferguson y colab. (1933) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
303,15	16,52	0,4538	Monfort y Guzman López Figueroa (1976) [ver Gmehling y colab., Parte 2E, 1988].	Este trabajo
311,11	24,00	0,3696	Katz y Newman (1956) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
313,00	25,65	0,4435	Asprion y colab. (1998) [ver Gmehling y Onken, Parte 2H, 2006].	Este trabajo
323,15	42,03	0,4002	Abbott y Van Ness (1975) [ver Gmehling y colab., Parte 2C, 1982].	Este trabajo
327,68	53,30	0,3838	Katz y Newman (1956) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
331,81	61,32	0,3760	Ortega y Espiau (2003).	Dato del autor
343,15	100,34	0,3456	Ramalho y Delmas (1968) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
344,34	101,00	0,3441	Wang y colab. (1990).	Este trabajo
344,10	101,30	0,3450	Katz y Newman (1956) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
344,34	101,30	0,3487	Raal y colab. (1972) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
344,43	101,32	0,3520	Ortega y Espiau (2003).	Dato del autor
349,15	122,51	0,3655	Kudryavtseva y colab. (1971) [ver Gmehling y colab., Parte 2C, 1982].	Este trabajo
353,35	141,32	0,3340	Ortega y Espiau (2003).	Dato del autor
353,15	154,44	0,3169	Ramalho y Delmas (1968) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
363,15	223,85	0,3146	Ramalho y Delmas (1968) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
375,67	302,50	0,2896	Wang y colab. (1990).	Este trabajo
396,23	506,80	0,2522	Wang y colab. (1990).	Este trabajo
405,93	709,30	0,2335	Wang y colab. (1990).	Este trabajo
411,10	810,60	0,2220	Wang y colab. (1990).	Este trabajo
437,79	1.500	0,183	Este trabajo. <sup>b</sup>	Este trabajo <sup>b</sup>
483,15	3.677	0,1330	Seo y colab. (2002).	Dato del autor

<sup>a</sup> Incertidumbres en referencias. <sup>b</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(T)=0,6$  K,  $U(p)=3$  kPa,  $U(x_1)=U(y_1)=0,004$ .

Tabla 7.12. Continuación.<sup>a</sup>

<i>T</i> /K	<i>p</i> /kPa	<i>x</i> <sub>1</sub>	Referencias	Calculado por
n-Heptano (1) + 1-Propanol (2)				
278,16	2,52	0,7829	Sipowska y Wieczorek (1980).	Este trabajo
283,17	3,40	0,7708	Sipowska y Wieczorek (1980).	Este trabajo
288,16	4,54	0,7569	Sipowska y Wieczorek (1980).	Este trabajo
293,15	5,99	0,7426	Sipowska y Wieczorek (1980).	Este trabajo
298,16	7,84	0,7276	Sipowska y Wieczorek (1980).	Este trabajo
298,15	7,91	0,7326	Sayegh y colab. (1979) [ver Gmehling y colab., Parte 2C, 1982].	Este trabajo
303,15	10,15	0,7199	Van Ness y colab. (1967) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
303,15	10,16	0,7134	Sipowska y Wieczorek (1980).	Este trabajo
313,15	16,51	0,6914	Zielkiewicz (1992) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
313,15	16,52	0,6902	Van Ness y colab. (1967) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
318,15	20,98	0,6685	Ashraf y Vera (1981) [ver Gmehling y colab., Parte 2C, 1982].	Este trabajo
323,15	26,04	0,6689	Van Ness y colab. (1967) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
333,15	39,81	0,6354	Van Ness y colab. (1967) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
333,15	39,98	0,6298	Peña y Cheda (1970b) [ver Gmehling y colab., Parte 2C, 1982].	Este trabajo
338,15	49,02	0,6078	Ashraf y Vera (1981) [ver Gmehling y colab., Parte 2C, 1982].	Este trabajo
348,15	71,26	0,5602	Fu y Lu (1966) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
348,15	73,09	0,5468	Lee y Séller (1967) [ver Gmehling y Onken, Parte 2A, 1986].	Este trabajo
423,15	653,53	0,2913	Zawisza y Vejrosta (1982).	Este trabajo
448,15	1.159,75	0,2534	Zawisza y Vejrosta (1982).	Este trabajo
461,80	1.500	0,269	Este trabajo. <sup>b</sup>	Este trabajo <sup>b</sup>
473,15	1.884,39	0,2174	Zawisza y Vejrosta (1982).	Este trabajo
498,15	2.874,55	0,1646	Zawisza y Vejrosta (1982).	Este trabajo

<sup>a</sup> Incertidumbres en referencias. <sup>b</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(T)=0,6$  K,  $U(p)=3$  kPa,  $U(x_1)=U(y_1)=0,004$ .

Tabla 7.12. Continuación.<sup>a</sup>

<i>T/K</i>	<i>p/kPa</i>	<i>x</i> <sub>1</sub>	Referencias	Calculado por
n-Heptano (1) + 2-Propanol (2)				
303,15	11,72	0,5416	Barraza y Edwards (1981) [ver Gmehling y colab., Parte 2D, 1982].	Este trabajo
303,15	12,98	0,5329	Van Ness y colab. (1967) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
313,15	19,73	0,4860	Barraza y Edwards (1981) [ver Gmehling y colab., Parte 2D, 1982].	Este trabajo
317,83	26,66	0,4866	Ciprian y Vlaic (1978) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
333,15	52,83	0,4230	Van Ness y colab. (1967) [ver Gmehling y colab., Parte 2B, 1990].	Este trabajo
345,36	91,19	0,3425	Vijayaraghavan y colab. (1964) [ver Gmehling y colab., Parte 2D, 1982].	Este trabajo
346,93	95,00	0,3529	Vittal–Prasad y colab. (2001) [ver Gmehling y Onken, Parte 2I, 2007].	Este trabajo
349,20	101,3	0,3781	Sabarathinam y Andiappan (1985a) [ver Gmehling y colab., Parte 2F, 1990].	Este trabajo
445,99	1.500	0,121	Este trabajo <sup>b</sup>	Este trabajo <sup>b</sup>
483,15	3.121	0,0390	Oh y colab. (2004).	Dato del autor
498,15	4.021	0,0390	Oh y colab. (2004).	Dato del autor

<sup>a</sup> Incertidumbres en referencias. <sup>b</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(T)=0,6$  K,  $U(p)=3$  kPa,  $U(x_1)=U(y_1)=0,004$ .

Tabla 7.12. Continuación.<sup>a</sup>

<i>T</i> /K	<i>p</i> /kPa	<i>x</i> <sub>1</sub>	Referencias	Calculado por
n–Heptano (1) + 1–Butanol (2)				
298,15	6,41	0,9295	Pierotti y colab. (1959) [ver Gmehling y Onken, Parte 2J, 2008].	Este trabajo
313,15	13,22	0,8831	Belabbaci y colab. (2012).	Este trabajo
323,15	19,88	0,8660	Aristovich y colab. (1965) [ver Gmehling y colab., Parte 2B, 1990].	Este trabajo
338,15	38,00	0,8334	Kumar y Katti (1980) [ver Gmehling y colab., Parte 2D, 1982].	Este trabajo
349,00	53,30	0,8127	Mohsen–Nia y Memarzadeh (2010).	Este trabajo
363,05	91,30	0,7786	Mohsen–Nia y Memarzadeh (2010).	Este trabajo
365,06	95,00	0,7891	Vittal–Prasad y colab. (2001) [ver Gmehling y Onken, Parte 2J, 2008].	Este trabajo
367,03	101,3	0,7725	Aristovich y colab. (1965) [ver Gmehling y colab., Parte 2B, 1990].	Este trabajo
367,03	101,3	0,7722	Kogan y colab. (1959) [ver Gmehling y colab., Parte 2B, 1990].	Este trabajo
366,25	101,3	0,7543	Sabarathinam y Andiappan (1985b) [ver Gmehling y colab., Parte 2F, 1990].	Este trabajo
367,31	101,3	0,7093	Zong y colab. (1983) [ver Gmehling y colab., Parte 2F, 1990].	Este trabajo
483,90	1.500	0,496	Este trabajo <sup>b</sup>	Este trabajo <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Incertidumbres en referencias. <sup>b</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(T)=0,6$  K,  $U(p)=3$  kPa,  $U(x_1)=U(y_1)=0,004$ .

**Tabla 7.13.** Cálculos de los datos azeotrópicos de los sistemas 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2).

<i>T/K</i>	<i>p/kPa</i>	<i>x</i> <sub>1</sub>	Referencias	Calculado por
2,2,4–Trimetilpentano (1) + Etanol (2)				
308,15	20,42	0,4607	Hull y colab. (2006).	Este trabajo
313,15	26,31	0,4435	Hull y colab. (2006).	Este trabajo
318,15	28,89	0,4306	Hull y colab. (2006).	Este trabajo
333,15	63,63	0,3921	Oh y colab. (2009).	Este trabajo
344,93	101,3	0,2921	Ferreira y Schwarz (2018).	Este trabajo
344,44	101,30	0,3528	Ku y Tu (2005b). [ver Gmehling y Onken, Parte 2H, 2006]	Este trabajo
344,44	101,30	0,3525	Wen y Tu (2007).	Este trabajo
349,15	119,45	0,3737	Kudryavtseva y colab. (1971) [ver Gmehling y colab., Parte 2C, 1982]	Este trabajo
438,17	1.500	0,164	Este trabajo	Este trabajo
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Propanol (2)				
303,15	10,45	0,7410	Hwang y colab. (2007b).	Dato del autor
318,15	21,06	0,6670	Garcés y colab. (2011).	Dato del autor
462,79	1.500	0,226	Este trabajo	Este trabajo
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 2–Propanol (2)				
349,38	101,30	0,3707	Neau y colab. (1973).	Este trabajo
349,66	101,30	0,3680	Lin y Tu (2012).	Dato del autor
349,66	101,30	0,3580	Huang y Tu (2010).	Dato del autor
349,45	101,30	0,3700	Hsu y Tu (2008).	Dato del autor
446,39	1.500	0,084	Este trabajo	Este trabajo
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Butanol (2)				
308,15	10,66	0,9280	Hull y colab. (2006). [ver Gmehling y Onken, Parte 2J, 2008]	Este trabajo
313,15	13,43	0,9141	Hull y colab. (2006) [ver Gmehling y Onken, Parte 2J, 2008]	Este trabajo
313,15	13,71	0,8960	Belabbaci y colab. (2012).	Este trabajo
318,15	16,42	0,8990	Garcés y colab. (2011).	Dato del autor
318,15	16,64	0,9020	Hull y colab. (2006) [ver Gmehling y Onken, Parte 2J, 2008]	Este trabajo
367,46	101,30	0,7636	Rubio–Perez y colab. (2018).	Dato del autor
485,84	1.500	0,396	Este trabajo	Este trabajo

<sup>a</sup> Incertidumbres en referencias. <sup>b</sup> Las incertidumbres expandidas combinadas  $U(k=2)$  son:  $U(T)=0,6$  K,  $U(p)=3$  kPa,  $U(x_1)=U(y_1)=0,004$ .

#### **7.4.4. REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL ELV**

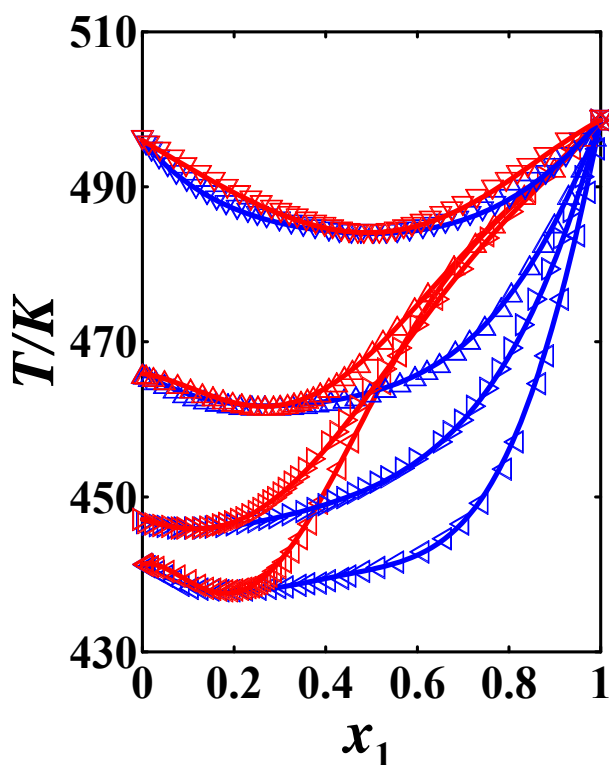
Los datos experimentales determinados para los sistemas de estudio de esta tesis se han representado gráficamente para facilitar su análisis.

En las Figuras 7.13 y 7.14 se presentan los resultados de las curvas de correlación de los datos para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2), obtenidas mediante los polinomios de Legendre y expuestas en la Tabla 7.10.

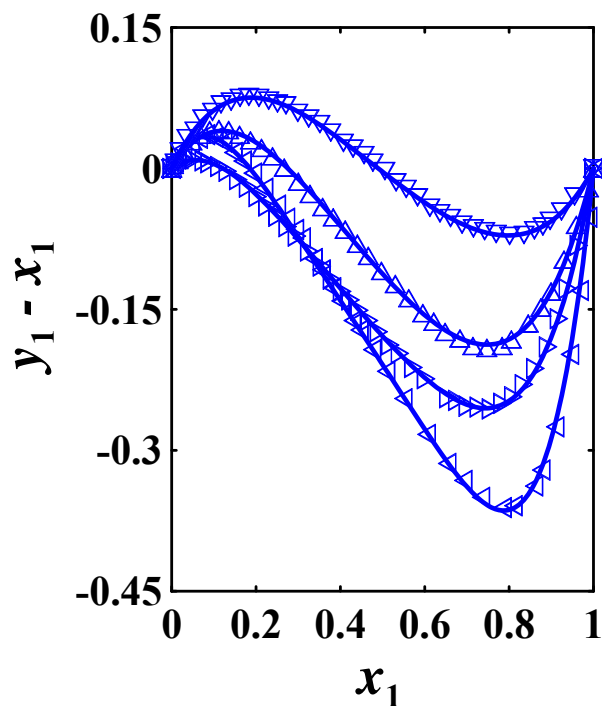
El comportamiento de los datos isobáricos de este trabajo para las diferentes mezclas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) se muestra en las Figuras 7.15 y 7.16, junto a las curvas de correlación calculadas a partir de los polinomios de Legendre.

Los datos azeotrópicos experimentales, obtenidos a partir de los datos de la Tabla 7.8, se han graficado junto a los datos bibliográficos, presentados en la Tabla 7.12, para los sistemas binarios n-Heptano (1) + alcohol (2) en la Figura 7.17.

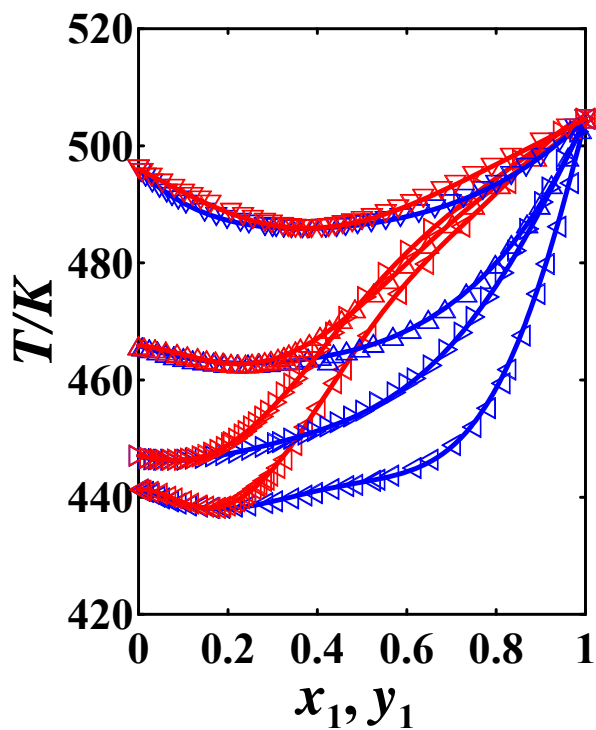
De la misma forma, se han representado los datos azeotrópicos experimentales y bibliográficos, obtenidos a partir de los datos presentados en las Tablas 7.9 y 7.13 respectivamente, en la Figura 7.18 para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) +alcohol (2).



**Figura 7.13.** Representación de los datos experimentales de  $T$  frente a  $x_1, y_1$  (símbolos azules o rojos, respectivamente para las fases líquida y vapor de la fracción molar de éster) y curvas de ajuste de los polinomios de Legendre: ( $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangleleft$ ) para HPTE, ( $\triangle$ ,  $\triangleleft$ ) para HPT1P, ( $\blacktriangleright$ ,  $\blacktriangleright$ ) para HPT2P y ( $\blacktriangledown$ ,  $\blacktriangledown$ ) para HPT1B.

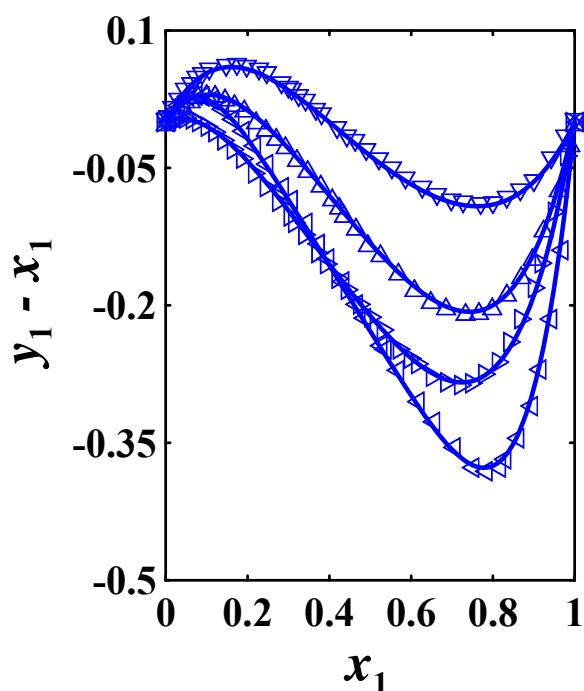


**Figura 7.14.** Representación gráfica de  $(y_1 - x_1)$  frente a  $x_1$  de los datos experimentales de los sistemas isobáricos a 1,5 MPa y curvas de ajuste: ( $\blacktriangleleft$ ) para HPTE, ( $\triangleleft$ ) para HPT1P, ( $\blacktriangleright$ ) para HPT2P y ( $\blacktriangledown$ ) para HPT1B.



**Figura 7.15.** Representación de datos experimentales de  $T$  frente a  $x_1, y_1$  (símbolos azules o rojos, respectivamente para las fase líquida y vapor de la fracción molar de éster) y curvas de ajuste de los polinomios de Legendre: ( $\blacktriangleleft, \triangleleft$ ) para TMPE, ( $\triangleleft, \triangleleft$ ) para TMP1P, ( $\blacktriangleright, \triangleright$ ) para TMP2P y ( $\blacktriangledown, \triangledown$ ) para TMP1B.





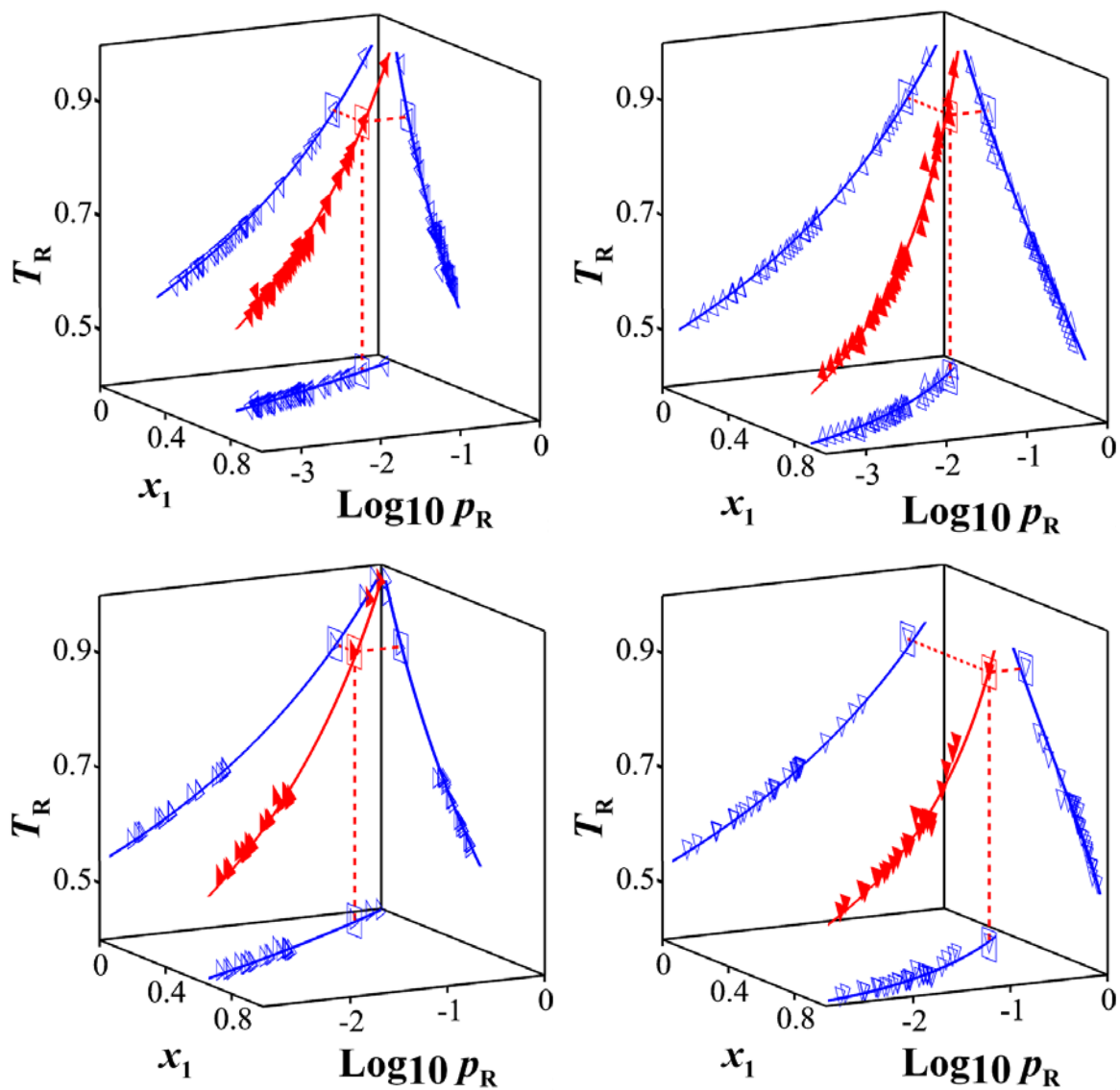
**Figura 7.16.** Representación gráfica de  $(y_1-x_1)$  frente a  $x_1$  de los datos experimentales de los sistemas isobáricos a 1,5 MPa y curvas de ajuste: ( $\triangleleft$ ) para TMPE, ( $\triangle$ ) para TMP1P, ( $\triangleright$ ) para TMP2P y ( $\nabla$ ) para TMP1B.

La buena correspondencia de los datos azeotrópicos obtenidos con respecto a los datos bibliográficos para los sistemas binarios estudiados en esta tesis doctoral valida la calidad de los datos azeotrópicos obtenidos, fundamentalmente al considerar la adecuada disposición de las composiciones con respecto a presión y temperatura.

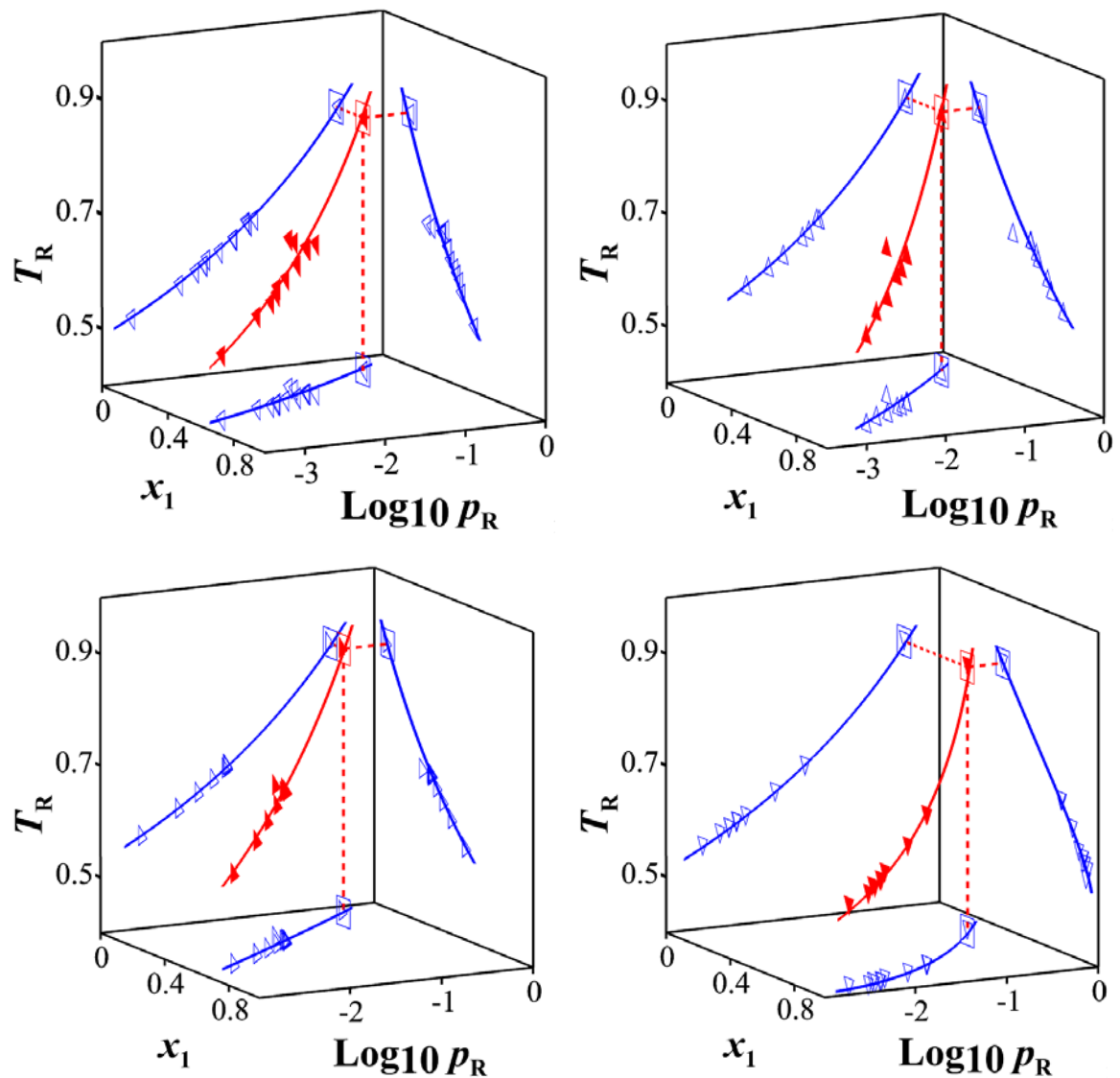
En las Figuras 7.17 y 7.18 se puede observar que, al aumentar la presión, la composición de los puntos azeotrópicos se desplaza hacia composiciones ricas en alcohol. Esto evidencia la posible desaparición de este punto singular en los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P, TMPE, TMP1P y TMP2P a presiones superiores a 1,5 MPa. En el caso de los sistemas HPT1B y TMP1B se podría alcanzar la desaparición del azeótropo reduciendo la presión en el sistema. Por lo tanto, debe evaluarse la técnica de destilación *Pressure-Swing* para la eliminación de los azeótropos para las mezclas consideradas en este trabajo.

### **7.5. APLICACIÓN DEL TEST DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICO A ALTA PRESIÓN**

Se han utilizado las relaciones termodinámicas sugeridas en la bibliografía [Valderrama y Faúndez (2010), Faúndez y colab. (2013), Kondori y colab. (2013)] y descritas en el Capítulo 5 para verificar las imprecisiones de los datos experimentales obtenidos. Los resultados de la aplicación se muestran en las Tablas 7.14 y 7.15.



**Figura 7.17.** Puntos azeotrópicos experimentales (◻) para HPTE, (▲) para HPT1P, (◻) para HPT2P y (▼) para HPT1B en coordenadas reducidas, calculados a partir de los datos de la Tabla 7.8. Representación de los datos azeotrópicos  $T_R$ ,  $p_R$ ,  $x_1$  y curvas de ajuste [ver ecuaciones (7.25)–(7.28)] para las mezclas de HPTE (◀), HPT1P (▲), HPT2P (▶) y HPT1B (▼) utilizando los datos bibliográficos [Gmehling y colab. (2004)] y los datos calculados presentados en la Tabla 7.12. Los datos bi-dimensionales de HPTE (◀), HPT1P (Δ), HPT2P (▷) y HPT1B (▽) también han sido representados.



**Figura 7.18.** Puntos azeotrópicos experimentales (◻) para TMPE, (◻) para TMP1P, (◻) para TMP2P y (◻) para TMP1B en coordenadas reducidas, calculados a partir de los datos de la Tabla 7.9. Representación de los datos azeotrópicos  $T_R$ ,  $p_R$ ,  $x_1$  y curvas de ajuste [ver ecuaciones (7.29)–(7.32)] para las mezclas de TMPE (◀), TMP1P (▲), TMP2P (▶) y TMP1B (▼) utilizando los datos bibliográficos [Gmehling y colab. (2004)] y los datos calculados presentados en la Tabla 7.13. Los datos bi-dimensionales de TMPE (◁), TMP1P (△), TMP2P (▷) y TMP1B (▽) también han sido representados.

Según Valderrama y Faúndez (2010), el modelo predictivo seleccionado es satisfactorio para verificar la consistencia de los datos si cumple con la condición de desviación proporcional media (MPD), según la siguiente expresión:

$$\text{MPD}(F) = \frac{100}{n-2} \sum_1^n \frac{|F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}}|}{F_{\text{exp}}} \quad (7.33)$$

Con  $F$  siendo  $y_1$  o  $T$ ; y  $n$ , el número de datos. El MPD tanto para la temperatura como para la composición de la fase de vapor debe ser inferior al 10 %.

Se observa en la Tabla 7.16 que los sistemas  $n$ -Heptano (1) + alcohol (2) cumplen estas condiciones aplicando las reglas de mezclado de WS a la EoS de PRSV. De la misma forma, en la Tabla 7.17 se comprueba que todos los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) satisfacen la condición de Valderrama y Faúndez (2010) al aplicar la misma ecuación de estado, tanto con las reglas de mezclado cuadráticas como con las de WS. Sin embargo, si bien todos los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) cumplen las condiciones citadas previamente al aplicar la EoS de PRSV con las reglas de mezclado de WS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)], el sistema TMPE no cumple cuando se aplica la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] con las reglas de mezclado cuadráticas. Por este motivo, la evaluación termodinámica de los sistemas a alta presión TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B han sido verificados considerando las reglas de mezclado de WS [Wong y Sandler (1992)] con la ecuación de estado de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)].

Se calcularon las integrales del lado izquierdo,  $A_{TJ}$ , y del lado derecho,  $A_{\phi J}$ , de la ecuación (5.20) para cada par consecutivo ( $I, I+1$ ) de datos calculados presentados en la Tablas 7.14 y 7.15 usando las ecuaciones (5.21) y (5.22).

Tras esto, se procedió a calcular la desviación proporcional,  $\% \Delta A_J$ , de esos pares de valores, así como el error,  $E_{AJ}$ , de cada par de datos ( $I, I+1$ ) y el error medio ( $\%EA$ ) de manera similar y aplicando las ecuaciones de la literatura [Valderrama y Faúndez (2010), Faúndez y colab. (2013)].

Los resultados obtenidos permiten comprobar que el procedimiento de verificación aplicado [Valderrama y Faúndez (2010), Faúndez y colab. (2013), Kondori y colab. (2013)] presenta una dificultad para su aplicación tanto en sistemas con punto azeotrópico como en sistemas cuya curva evolutiva manifiesta una tendencia fuertemente asintótica. Esto se debe a que el cálculo de la desviación proporcional de cada término  $J$  se vuelve impreciso y numéricamente inestable, especialmente con las incertidumbres actuales de los dispositivos utilizados.

**Tabla 7.14.** Resultados del test de consistencia a alta presión para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2).

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>1</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>1</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $
n-Heptano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa											
0,001	1,670	0,846	-8,579			0,003	0,877	0,848	-0,607		
0,007	1,625	0,843	-8,542	0,39	0,0012	0,014	0,871	0,848	-0,602	2,30	0,0011
0,014	1,577	0,842	-8,493	0,43	0,0010	0,026	0,865	0,848	-0,597	1,64	0,0010
0,027	1,485	0,834	-8,417	1,41	0,0010	0,048	0,853	0,848	-0,590	2,90	0,0010
0,045	1,370	0,827	-8,308	2,65	0,0002	0,072	0,841	0,848	-0,584	3,61	0,0002
0,064	1,260	0,821	-8,192	3,85	0,0000	0,096	0,829	0,848	-0,578	3,99	0,0000
0,081	1,170	0,815	-8,092	4,86	0,0000	0,117	0,819	0,849	-0,575	6,65	0,0001
0,101	1,079	0,815	-7,961	6,64	0,0006	0,134	0,811	0,849	-0,573	6,05	0,0006
0,122	0,997	0,821	-7,810	10,73	0,0031	0,150	0,804	0,850	-0,570	6,76	0,0035
0,146	0,915	0,830	-7,640	14,72	0,0000	0,163	0,798	0,851	-0,568	13,26	0,0001
0,168	0,848	0,840	-7,488	15,26	0,0000	0,176	0,793	0,852	-0,567	10,86	0,0000
0,192	0,785	0,855	-7,322	–	0,0000	0,187	0,788	0,853	-0,566	–	0,0001
0,219	0,724	0,875	-7,138	5,80	0,0012	0,198	0,784	0,855	-0,564	14,35	0,0014
0,249	0,666	0,900	-6,944	4,98	0,0000	0,210	0,779	0,856	-0,563	8,75	0,0000
0,271	0,629	0,920	-6,808	14,33	0,0000	0,218	0,776	0,857	-0,562	13,11	0,0001
0,292	0,598	0,941	-6,684	15,46	0,0000	0,227	0,773	0,858	-0,561	13,49	0,0000
0,308	0,577	0,958	-6,593	19,30	0,0000	0,234	0,771	0,859	-0,561	7,28	0,0001
0,336	0,545	0,990	-6,442	18,41	0,0008	0,240	0,769	0,860	-0,560	14,66	0,0010
0,355	0,526	1,014	-6,344	22,41	0,0001	0,247	0,766	0,862	-0,559	11,62	0,0000
0,380	0,503	1,044	-6,232	19,84	0,0014	0,253	0,764	0,862	-0,559	14,72	0,0015
0,400	0,488	1,073	-6,139	25,40	0,0012	0,259	0,763	0,864	-0,557	13,65	0,0014
0,429	0,468	1,115	-6,025	25,08	0,0001	0,267	0,760	0,865	-0,556	14,32	0,0000
0,445	0,460	1,142	-5,962	27,96	0,0001	0,273	0,759	0,866	-0,555	17,14	0,0001
0,475	0,446	1,195	-5,855	28,39	0,0011	0,282	0,757	0,868	-0,553	14,01	0,0012
0,508	0,432	1,252	-5,765	28,81	0,0003	0,292	0,754	0,870	-0,552	16,95	0,0003
0,549	0,419	1,330	-5,680	29,44	0,0008	0,304	0,751	0,873	-0,550	16,78	0,0007
0,604	0,408	1,452	-5,604	29,71	0,0014	0,321	0,748	0,877	-0,547	17,44	0,0013
0,653	0,404	1,589	-5,566	30,00	0,0012	0,339	0,745	0,882	-0,542	18,71	0,0008
0,691	0,407	1,723	-5,549	29,33	0,0009	0,359	0,742	0,888	-0,538	19,66	0,0004
0,733	0,414	1,908	-5,545	27,74	0,0021	0,383	0,740	0,895	-0,532	21,08	0,0012
0,784	0,432	2,208	-5,555	24,92	0,0037	0,423	0,737	0,907	-0,526	23,14	0,0016
0,810	0,451	2,425	-5,538	22,66	0,0010	0,451	0,736	0,916	-0,521	25,42	0,0008
0,859	0,494	2,934	-5,529	19,00	0,0093	0,521	0,734	0,938	-0,524	26,81	0,0026
0,876	0,517	3,169	-5,506	16,53	0,0167	0,555	0,733	0,950	-0,529	29,87	0,0043
0,909	0,566	3,686	-5,480	13,42	0,0168	0,634	0,733	0,977	-0,560	29,37	0,0030
0,944	0,624	4,340	-5,486	8,91	0,0164	0,746	0,732	1,022	-0,650	25,12	0,0018
0,967	0,666	4,842	-5,513	5,41	0,0063	0,837	0,733	1,068	-0,775	18,45	0,0003
0,987	0,711	5,342	-5,529	1,93	0,0894	0,935	0,736	1,134	-0,978	1,07	0,0062
%ΔA=8,5 %EA=10,4						%ΔA=16,9 %EA=8,6					

Tabla 7.14. Continuación.

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>J</sub> )	E <sub>A(J,J+1)</sub>	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>J</sub> )	E <sub>A(J,J+1)</sub>
n-Heptano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,004	1,449	0,823	-7,975			0,008	0,881	0,825	-0,722		
0,015	1,407	0,819	-7,947	0,36	0,0011	0,024	0,874	0,825	-0,716	0,36	0,0010
0,029	1,355	0,814	-7,912	0,55	0,0003	0,048	0,864	0,825	-0,707	1,14	0,0003
0,048	1,288	0,808	-7,861	1,22	0,0003	0,077	0,852	0,825	-0,699	1,93	0,0003
0,069	1,217	0,802	-7,805	1,70	0,0002	0,105	0,840	0,825	-0,692	2,87	0,0002
0,090	1,151	0,797	-7,749	2,37	0,0000	0,131	0,830	0,826	-0,688	3,35	0,0000
0,112	1,090	0,796	-7,677	3,22	0,0005	0,154	0,821	0,827	-0,685	2,58	0,0006
0,135	1,030	0,796	-7,600	3,90	0,0000	0,176	0,813	0,828	-0,682	3,87	0,0000
0,161	0,969	0,800	-7,506	5,14	0,0003	0,197	0,806	0,829	-0,681	6,16	0,0003
0,187	0,915	0,806	-7,406	6,68	0,0005	0,217	0,799	0,830	-0,679	4,60	0,0006
0,213	0,866	0,814	-7,308	7,45	0,0000	0,235	0,793	0,832	-0,679	5,20	0,0000
0,239	0,822	0,825	-7,206	9,68	0,0011	0,252	0,788	0,833	-0,678	9,71	0,0012
0,267	0,780	0,839	-7,094	–	0,0000	0,268	0,783	0,835	-0,678	–	0,0001
0,300	0,736	0,859	-6,966	–	0,0000	0,286	0,778	0,837	-0,678	–	0,0000
0,328	0,704	0,879	-6,858	5,10	0,0015	0,301	0,774	0,839	-0,678	5,50	0,0014
0,358	0,673	0,902	-6,747	5,75	0,0001	0,317	0,770	0,842	-0,679	9,04	0,0001
0,383	0,652	0,924	-6,655	10,02	0,0009	0,331	0,766	0,844	-0,680	7,79	0,0008
0,411	0,630	0,950	-6,558	9,90	0,0001	0,346	0,763	0,846	-0,681	8,03	0,0000
0,440	0,610	0,980	-6,462	11,41	0,0007	0,360	0,760	0,849	-0,681	8,89	0,0006
0,466	0,595	1,009	-6,380	12,29	0,0001	0,373	0,757	0,851	-0,682	8,43	0,0000
0,497	0,581	1,048	-6,286	12,96	0,0009	0,388	0,754	0,854	-0,683	8,76	0,0008
0,530	0,568	1,093	-6,194	13,50	0,0005	0,407	0,750	0,858	-0,685	9,32	0,0004
0,562	0,559	1,141	-6,111	14,06	0,0005	0,424	0,748	0,862	-0,686	10,40	0,0004
0,595	0,552	1,195	-6,036	14,35	0,0005	0,441	0,745	0,866	-0,687	10,30	0,0004
0,621	0,549	1,242	-5,979	14,67	0,0002	0,458	0,743	0,871	-0,689	10,33	0,0001
0,648	0,547	1,295	-5,927	14,55	0,0006	0,474	0,741	0,875	-0,691	10,96	0,0004
0,683	0,549	1,376	-5,856	14,30	0,0021	0,502	0,738	0,882	-0,695	11,08	0,0013
0,714	0,552	1,451	-5,809	13,89	0,0002	0,525	0,737	0,889	-0,699	11,86	0,0003
0,747	0,559	1,544	-5,762	13,20	0,0017	0,556	0,734	0,898	-0,707	11,63	0,0009
0,783	0,570	1,661	-5,714	12,24	0,0023	0,594	0,732	0,910	-0,720	12,13	0,0011
0,805	0,581	1,748	-5,677	11,43	0,0011	0,623	0,731	0,920	-0,731	11,96	0,0007
0,845	0,602	1,917	-5,631	9,98	0,0053	0,680	0,730	0,940	-0,761	11,58	0,0022
0,875	0,621	2,061	-5,604	8,51	0,0002	0,727	0,729	0,957	-0,793	11,09	0,0002
0,899	0,638	2,189	-5,589	7,10	0,0007	0,768	0,730	0,974	-0,828	10,38	0,0000
0,930	0,665	2,378	-5,567	5,30	0,0112	0,833	0,731	1,003	-0,896	7,29	0,0033
0,959	0,692	2,572	-5,565	3,14	0,0115	0,899	0,733	1,037	-0,988	3,29	0,0029
0,988	0,724	2,795	-5,562	0,28	0,0699	0,967	0,738	1,078	-1,104	4,54	0,0153
%ΔA=3,9 %EA=12,4						%ΔA=2,9 %EA=9,5					

Tabla 7.14. Continuación.

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $
n-Heptano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,008	1,077	0,806	-7,985			0,011	0,834	0,816	-0,788		
0,020	1,041	0,804	-7,933	0,93	0,0011	0,026	0,828	0,816	-0,782	1,91	0,0011
0,036	0,996	0,802	-7,861	1,58	0,0000	0,044	0,821	0,816	-0,775	0,39	0,0000
0,053	0,952	0,802	-7,778	2,91	0,0010	0,063	0,813	0,816	-0,768	2,72	0,0009
0,076	0,896	0,802	-7,672	3,94	0,0006	0,084	0,805	0,816	-0,762	3,70	0,0006
0,090	0,866	0,805	-7,601	–	0,0001	0,096	0,801	0,817	-0,758	–	0,0002
0,113	0,819	0,810	-7,486	–	0,0000	0,115	0,794	0,818	-0,752	–	0,0000
0,133	0,782	0,815	-7,389	–	0,0000	0,130	0,789	0,818	-0,748	–	0,0000
0,158	0,740	0,825	-7,265	3,69	0,0011	0,146	0,783	0,819	-0,743	2,98	0,0011
0,181	0,705	0,835	-7,154	5,29	0,0001	0,161	0,779	0,820	-0,740	9,27	0,0001
0,204	0,674	0,847	-7,042	7,75	0,0007	0,174	0,775	0,822	-0,736	4,68	0,0006
0,227	0,646	0,861	-6,934	8,51	0,0000	0,187	0,771	0,823	-0,733	5,15	0,0000
0,251	0,619	0,876	-6,827	9,75	0,0001	0,200	0,767	0,824	-0,730	8,62	0,0001
0,275	0,596	0,895	-6,720	11,06	0,0005	0,213	0,764	0,826	-0,727	7,17	0,0005
0,297	0,575	0,911	-6,631	12,05	0,0007	0,225	0,760	0,827	-0,725	7,38	0,0007
0,326	0,553	0,937	-6,515	12,93	0,0009	0,238	0,757	0,829	-0,722	9,67	0,0009
0,356	0,532	0,966	-6,406	14,14	0,0001	0,252	0,754	0,831	-0,719	8,07	0,0000
0,380	0,518	0,991	-6,323	15,58	0,0001	0,262	0,752	0,833	-0,717	9,36	0,0000
0,404	0,506	1,019	-6,243	16,48	0,0005	0,273	0,749	0,834	-0,714	10,65	0,0004
0,424	0,498	1,046	-6,177	17,29	0,0001	0,284	0,747	0,836	-0,711	10,33	0,0000
0,445	0,489	1,072	-6,121	17,72	0,0004	0,294	0,745	0,838	-0,710	10,48	0,0004
0,468	0,482	1,104	-6,058	18,34	0,0009	0,306	0,743	0,840	-0,707	10,86	0,0007
0,491	0,476	1,139	-6,003	18,76	0,0001	0,317	0,741	0,843	-0,705	12,02	0,0001
0,518	0,470	1,182	-5,944	18,97	0,0008	0,330	0,739	0,845	-0,702	11,91	0,0006
0,541	0,467	1,221	-5,902	19,44	0,0002	0,344	0,737	0,848	-0,700	12,62	0,0003
0,573	0,464	1,279	-5,850	19,34	0,0013	0,361	0,735	0,852	-0,697	13,09	0,0010
0,603	0,463	1,340	-5,808	19,27	0,0005	0,379	0,733	0,856	-0,695	13,48	0,0003
0,656	0,465	1,457	-5,766	18,47	0,0020	0,412	0,730	0,864	-0,692	14,12	0,0013
0,677	0,469	1,515	-5,743	18,32	0,0027	0,430	0,728	0,869	-0,691	15,03	0,0018
0,702	0,474	1,586	-5,728	17,63	0,0010	0,449	0,727	0,874	-0,690	15,41	0,0005
0,728	0,482	1,669	-5,713	16,85	0,0014	0,474	0,726	0,881	-0,691	16,15	0,0006
0,757	0,494	1,772	-5,698	15,84	0,0020	0,501	0,725	0,888	-0,691	16,57	0,0009
0,784	0,508	1,881	-5,682	14,67	0,0014	0,534	0,724	0,898	-0,697	16,57	0,0005
0,810	0,524	1,997	-5,667	13,41	0,0016	0,567	0,724	0,908	-0,704	17,11	0,0006
0,835	0,543	2,124	-5,648	12,11	0,0024	0,605	0,723	0,920	-0,716	17,09	0,0007
0,862	0,565	2,269	-5,638	10,53	0,0029	0,649	0,724	0,934	-0,736	16,72	0,0008
0,892	0,592	2,443	-5,634	8,70	0,0052	0,702	0,725	0,952	-0,768	15,41	0,0013
0,918	0,621	2,616	-5,618	6,83	0,0056	0,758	0,726	0,973	-0,812	13,84	0,0011
0,939	0,647	2,765	-5,609	5,20	0,0031	0,811	0,728	0,995	-0,867	11,44	0,0003
0,965	0,682	2,960	-5,596	3,11	0,0261	0,883	0,732	1,027	-0,961	6,39	0,0045
				%ΔA=8,3 %EA=9,1							
								%ΔA=12,6 %EA=8,2			

Tabla 7.14. Continuación.

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $
n-Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa											
0,008	1,591	0,817	-7,379			0,014	0,911	0,808	-0,807		
0,020	1,551	0,808	-7,403	0,02	0,0014	0,038	0,902	0,807	-0,799	0,21	0,0011
0,036	1,501	0,796	-7,430	0,04	0,0003	0,068	0,890	0,806	-0,790	0,62	0,0003
0,055	1,445	0,785	-7,450	0,05	0,0000	0,095	0,879	0,806	-0,785	0,02	0,0000
0,074	1,392	0,774	-7,468	0,01	0,0000	0,127	0,867	0,806	-0,778	0,44	0,0000
0,097	1,334	0,766	-7,469	0,11	0,0001	0,157	0,856	0,806	-0,772	0,55	0,0001
0,117	1,283	0,758	-7,474	0,01	0,0000	0,185	0,847	0,806	-0,769	0,22	0,0000
0,141	1,229	0,752	-7,463	0,30	0,0001	0,212	0,838	0,807	-0,766	0,93	0,0001
0,162	1,183	0,748	-7,450	0,31	0,0001	0,237	0,830	0,808	-0,764	1,21	0,0001
0,183	1,141	0,745	-7,430	0,44	0,0002	0,259	0,823	0,810	-0,763	0,36	0,0002
0,207	1,096	0,744	-7,399	0,73	0,0000	0,282	0,816	0,811	-0,763	0,96	0,0001
0,230	1,057	0,746	-7,360	0,87	0,0006	0,302	0,810	0,813	-0,763	1,18	0,0006
0,251	1,022	0,747	-7,323	1,22	0,0000	0,320	0,805	0,814	-0,763	2,05	0,0001
0,271	0,992	0,751	-7,283	1,19	0,0004	0,338	0,800	0,816	-0,764	2,35	0,0004
0,299	0,953	0,757	-7,223	2,00	0,0004	0,358	0,795	0,818	-0,766	1,98	0,0004
0,325	0,918	0,763	-7,168	2,07	0,0001	0,378	0,790	0,820	-0,768	1,06	0,0000
0,351	0,886	0,771	-7,106	2,51	0,0004	0,398	0,785	0,823	-0,771	2,82	0,0004
0,377	0,857	0,781	-7,044	2,96	0,0001	0,415	0,781	0,825	-0,774	3,09	0,0001
0,407	0,827	0,793	-6,969	3,59	0,0001	0,434	0,776	0,828	-0,778	1,84	0,0000
0,430	0,805	0,804	-6,910	3,59	0,0007	0,451	0,773	0,831	-0,782	3,69	0,0007
0,456	0,784	0,819	-6,839	5,04	0,0014	0,470	0,769	0,834	-0,786	3,30	0,0016
0,477	0,769	0,833	-6,778	–	0,0001	0,483	0,766	0,837	-0,789	–	0,0001
0,505	0,751	0,853	-6,698	–	0,0000	0,502	0,763	0,840	-0,793	–	0,0000
0,532	0,735	0,873	-6,622	–	0,0000	0,517	0,760	0,843	-0,798	–	0,0000
0,556	0,722	0,893	-6,553	3,30	0,0020	0,534	0,757	0,847	-0,802	0,54	0,0018
0,583	0,711	0,919	-6,474	3,66	0,0011	0,552	0,755	0,851	-0,807	3,14	0,0011
0,612	0,701	0,948	-6,389	3,95	0,0009	0,570	0,752	0,856	-0,813	3,84	0,0008
0,636	0,694	0,975	-6,319	4,49	0,0002	0,588	0,750	0,860	-0,818	3,48	0,0001
0,661	0,688	1,005	-6,247	4,84	0,0009	0,608	0,748	0,866	-0,825	2,99	0,0007
0,688	0,682	1,039	-6,174	4,78	0,0002	0,628	0,746	0,872	-0,833	4,03	0,0002
0,715	0,680	1,078	-6,098	4,99	0,0014	0,651	0,744	0,878	-0,843	4,27	0,0011
0,742	0,677	1,119	-6,028	5,05	0,0004	0,675	0,742	0,886	-0,854	3,37	0,0002
0,769	0,677	1,164	-5,959	4,94	0,0010	0,699	0,740	0,894	-0,866	4,30	0,0007
0,801	0,678	1,223	-5,885	4,57	0,0016	0,729	0,738	0,904	-0,884	3,50	0,0011
0,835	0,682	1,295	-5,807	4,24	0,0023	0,764	0,737	0,917	-0,906	3,44	0,0015
0,860	0,686	1,354	-5,754	4,15	0,0001	0,794	0,736	0,929	-0,928	3,89	0,0002
0,880	0,691	1,407	-5,714	3,81	0,0004	0,818	0,736	0,939	-0,947	3,63	0,0001
0,897	0,696	1,458	-5,679	3,51	0,0016	0,841	0,736	0,948	-0,967	3,58	0,0008
0,924	0,705	1,544	-5,634	2,55	0,0070	0,878	0,736	0,965	-1,003	1,97	0,0039
0,955	0,718	1,661	-5,586	1,18	0,0120	0,925	0,738	0,989	-1,057	0,65	0,0059
%ΔA=3,2 %EA=17,7						%ΔA=2,3 %EA=16,0					



**Tabla 7.15.** Resultados del test de consistencia a alta presión para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2).

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $
2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa											
0,004	1,613	0,845	-8,561			0,007	0,878	0,848	-0,605		
0,012	1,553	0,842	-8,510	0,58	0,0011	0,023	0,869	0,848	-0,598	1,21	0,0010
0,025	1,462	0,838	-8,425	1,25	0,0004	0,043	0,857	0,848	-0,590	4,77	0,0004
0,038	1,373	0,831	-8,349	2,11	0,0005	0,062	0,846	0,848	-0,585	2,90	0,0005
0,048	1,311	0,828	-8,287	2,66	0,0008	0,076	0,838	0,848	-0,581	2,85	0,0008
0,068	1,197	0,824	-8,157	4,26	0,0005	0,097	0,827	0,849	-0,576	4,89	0,0005
0,085	1,110	0,822	-8,045	5,34	0,0003	0,113	0,818	0,849	-0,573	4,54	0,0003
0,108	1,008	0,825	-7,883	7,97	0,0003	0,132	0,809	0,850	-0,570	6,46	0,0004
0,133	0,913	0,833	-7,702	11,52	0,0005	0,147	0,801	0,851	-0,567	9,69	0,0006
0,158	0,831	0,843	-7,525	13,17	0,0001	0,161	0,794	0,852	-0,566	8,49	0,0000
0,183	0,761	0,858	-7,342	-	0,0001	0,173	0,789	0,853	-0,564	-	0,0002
0,211	0,696	0,881	-7,134	8,24	0,0014	0,185	0,784	0,855	-0,561	8,37	0,0014
0,241	0,637	0,908	-6,922	9,59	0,0001	0,195	0,779	0,856	-0,559	8,88	0,0000
0,279	0,577	0,950	-6,664	12,53	0,0008	0,208	0,774	0,858	-0,556	10,74	0,0009
0,301	0,549	0,977	-6,520	19,04	0,0004	0,216	0,771	0,860	-0,555	11,64	0,0005
0,337	0,510	1,025	-6,303	19,34	0,0008	0,227	0,768	0,862	-0,552	12,28	0,0008
0,367	0,483	1,069	-6,135	22,99	0,0002	0,234	0,765	0,863	-0,549	12,95	0,0000
0,390	0,467	1,105	-6,016	25,54	0,0004	0,241	0,763	0,865	-0,548	14,27	0,0005
0,427	0,444	1,166	-5,845	26,44	0,0011	0,253	0,759	0,867	-0,545	13,29	0,0009
0,460	0,428	1,221	-5,720	28,38	0,0007	0,261	0,757	0,869	-0,543	15,36	0,0008
0,480	0,418	1,252	-5,660	29,98	0,0033	0,266	0,756	0,870	-0,542	15,20	0,0029
0,520	0,405	1,325	-5,550	30,26	0,0020	0,276	0,753	0,872	-0,540	15,45	0,0017
0,530	0,402	1,345	-5,527	32,25	0,0069	0,282	0,751	0,873	-0,539	14,76	0,0048
0,561	0,395	1,408	-5,464	32,01	0,0023	0,290	0,749	0,875	-0,537	16,76	0,0020
0,611	0,388	1,522	-5,399	31,54	0,0018	0,306	0,745	0,880	-0,533	17,20	0,0013
0,649	0,386	1,626	-5,369	31,72	0,0007	0,322	0,742	0,884	-0,530	18,30	0,0003
0,699	0,390	1,796	-5,352	30,25	0,0027	0,344	0,739	0,891	-0,523	19,76	0,0016
0,745	0,400	1,999	-5,357	28,07	0,0020	0,368	0,737	0,898	-0,515	21,49	0,0009
0,777	0,413	2,191	-5,352	25,94	0,0014	0,396	0,734	0,907	-0,510	23,29	0,0003
0,810	0,434	2,440	-5,342	23,45	0,0039	0,433	0,730	0,919	-0,506	25,17	0,0011
0,823	0,447	2,570	-5,318	21,81	0,0098	0,455	0,729	0,926	-0,505	27,43	0,0027
0,855	0,480	2,913	-5,288	19,53	0,0114	0,510	0,726	0,945	-0,510	28,72	0,0027
0,888	0,523	3,347	-5,252	16,13	0,0080	0,578	0,724	0,969	-0,527	30,83	0,0014
0,909	0,555	3,667	-5,227	13,39	0,0048	0,639	0,722	0,993	-0,561	31,56	0,0011
0,935	0,598	4,102	-5,218	10,23	0,0155	0,720	0,721	1,028	-0,628	29,03	0,0020
0,963	0,649	4,633	-5,221	6,21	0,0290	0,823	0,722	1,083	-0,764	20,43	0,0027
%ΔA=13,7 %EA=10,3						%ΔA=25,5 %EA=11,3					

Tabla 7.15. Continuación.

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>J</sub> )	E <sub>A(J,J+1)</sub>	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>J</sub> )	E <sub>A(J,J+1)</sub>
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,008	1,327	0,821	-7,961			0,012	0,866	0,825	-0,721		
0,024	1,270	0,818	-7,905	0,69	0,0010	0,037	0,854	0,825	-0,711	0,91	0,0010
0,042	1,208	0,813	-7,845	1,19	0,0003	0,061	0,844	0,825	-0,704	2,07	0,0003
0,061	1,146	0,810	-7,779	1,82	0,0000	0,086	0,833	0,825	-0,698	2,00	0,0000
0,079	1,091	0,807	-7,717	2,19	0,0000	0,109	0,824	0,826	-0,693	3,84	0,0001
0,100	1,033	0,807	-7,635	3,42	0,0003	0,132	0,815	0,827	-0,689	3,57	0,0003
0,121	0,978	0,806	-7,558	3,73	0,0003	0,152	0,807	0,827	-0,687	3,17	0,0003
0,145	0,923	0,810	-7,456	5,61	0,0010	0,172	0,800	0,828	-0,684	6,83	0,0011
0,168	0,875	0,815	-7,360	6,27	0,0000	0,189	0,793	0,830	-0,683	4,90	0,0000
0,192	0,829	0,821	-7,259	7,18	0,0000	0,207	0,787	0,831	-0,682	4,28	0,0000
0,221	0,779	0,833	-7,133	11,88	0,0011	0,223	0,782	0,832	-0,682	3,70	0,0012
0,245	0,744	0,845	-7,027	–	0,0000	0,239	0,777	0,834	-0,681	–	0,0001
0,270	0,711	0,860	-6,915	6,04	0,0013	0,254	0,772	0,836	-0,681	2,54	0,0013
0,293	0,683	0,875	-6,814	7,00	0,0001	0,268	0,768	0,837	-0,680	12,14	0,0001
0,321	0,654	0,897	-6,694	8,27	0,0008	0,282	0,764	0,839	-0,680	5,89	0,0007
0,347	0,630	0,918	-6,586	9,86	0,0001	0,296	0,760	0,842	-0,680	6,95	0,0000
0,379	0,605	0,948	-6,455	10,96	0,0009	0,312	0,756	0,844	-0,679	7,82	0,0009
0,407	0,586	0,976	-6,351	12,05	0,0005	0,325	0,753	0,846	-0,680	9,12	0,0005
0,424	0,576	0,994	-6,291	13,53	0,0008	0,333	0,751	0,848	-0,680	8,55	0,0008
0,436	0,570	1,007	-6,247	13,87	0,0001	0,336	0,751	0,849	-0,679	10,36	0,0001
0,465	0,556	1,042	-6,148	13,97	0,0013	0,351	0,747	0,852	-0,680	9,12	0,0011
0,494	0,544	1,078	-6,059	14,51	0,0001	0,362	0,745	0,854	-0,679	10,15	0,0001
0,525	0,536	1,123	-5,964	15,32	0,0011	0,382	0,742	0,858	-0,680	10,19	0,0008
0,569	0,527	1,190	-5,847	15,32	0,0011	0,406	0,738	0,864	-0,681	10,74	0,0008
0,608	0,523	1,256	-5,759	15,69	0,0003	0,427	0,735	0,869	-0,682	10,94	0,0001
0,648	0,524	1,336	-5,672	15,72	0,0014	0,454	0,732	0,876	-0,684	11,50	0,0009
0,685	0,528	1,418	-5,602	15,39	0,0006	0,484	0,729	0,885	-0,688	12,38	0,0003
0,733	0,537	1,539	-5,527	14,35	0,0022	0,526	0,725	0,897	-0,697	12,33	0,0012
0,766	0,548	1,636	-5,479	13,49	0,0002	0,560	0,723	0,908	-0,707	13,31	0,0003
0,798	0,562	1,743	-5,435	12,39	0,0017	0,597	0,721	0,920	-0,721	13,16	0,0007
0,834	0,582	1,881	-5,386	10,87	0,0034	0,648	0,720	0,938	-0,747	12,96	0,0013
0,869	0,603	2,028	-5,352	9,10	0,0025	0,702	0,719	0,958	-0,784	12,30	0,0007
0,897	0,624	2,161	-5,324	7,50	0,0020	0,750	0,719	0,978	-0,824	11,43	0,0004
0,924	0,648	2,305	-5,295	5,77	0,0066	0,808	0,720	1,004	-0,886	9,13	0,0016
0,961	0,682	2,511	-5,281	3,05	0,0199	0,889	0,723	1,047	-0,999	3,39	0,0046
0,989	0,717	2,699	-5,241	0,57	0,0820	0,966	0,729	1,096	-1,139	5,81	0,0137
%ΔA=3,9 %EA=12,1						%ΔA=2,6 %EA=8,7					

Tabla 7.15. Continuación.

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,022	0,947	0,807	-7,921			0,024	0,825	0,816	-0,782		
0,033	0,912	0,805	-7,880	1,33	0,0011	0,036	0,820	0,816	-0,779	2,38	0,0011
0,043	0,885	0,806	-7,833	–	0,0002	0,047	0,815	0,816	-0,774	–	0,0002
0,055	0,852	0,806	-7,783	2,62	0,0010	0,059	0,810	0,816	-0,770	5,16	0,0011
0,071	0,813	0,808	-7,709	–	0,0001	0,074	0,803	0,817	-0,765	–	0,0001
0,086	0,778	0,811	-7,642	–	0,0000	0,086	0,798	0,817	-0,761	–	0,0000
0,107	0,734	0,816	-7,549	–	0,0000	0,102	0,792	0,818	-0,757	–	0,0000
0,126	0,700	0,825	-7,456	3,50	0,0012	0,115	0,787	0,819	-0,752	5,63	0,0013
0,148	0,662	0,834	-7,359	3,34	0,0011	0,128	0,782	0,820	-0,749	1,17	0,0012
0,171	0,628	0,847	-7,251	5,19	0,0009	0,141	0,778	0,821	-0,745	4,69	0,0009
0,194	0,598	0,861	-7,152	5,76	0,0006	0,154	0,773	0,822	-0,741	6,54	0,0006
0,223	0,564	0,881	-7,026	6,84	0,0007	0,167	0,769	0,824	-0,737	3,63	0,0007
0,252	0,536	0,905	-6,902	8,22	0,0004	0,181	0,765	0,825	-0,732	6,07	0,0004
0,282	0,511	0,932	-6,783	9,22	0,0001	0,195	0,761	0,827	-0,728	5,11	0,0000
0,310	0,492	0,960	-6,675	10,58	0,0004	0,207	0,758	0,829	-0,724	6,97	0,0003
0,321	0,485	0,971	-6,636	11,46	0,0033	0,211	0,757	0,830	-0,723	5,91	0,0036
0,346	0,472	1,000	-6,546	11,89	0,0013	0,223	0,754	0,832	-0,719	6,90	0,0012
0,378	0,457	1,037	-6,445	12,44	0,0003	0,235	0,751	0,834	-0,715	7,57	0,0003
0,399	0,449	1,064	-6,379	13,49	0,0002	0,244	0,749	0,836	-0,712	7,28	0,0003
0,427	0,441	1,102	-6,299	13,83	0,0006	0,256	0,747	0,838	-0,708	7,76	0,0006
0,450	0,436	1,134	-6,239	14,34	0,0002	0,267	0,745	0,840	-0,705	8,29	0,0003
0,480	0,431	1,179	-6,166	14,71	0,0008	0,281	0,742	0,843	-0,701	8,36	0,0007
0,507	0,429	1,222	-6,106	14,91	0,0001	0,294	0,740	0,846	-0,697	9,48	0,0001
0,538	0,429	1,278	-6,037	15,07	0,0010	0,311	0,738	0,850	-0,692	9,38	0,0007
0,577	0,431	1,347	-5,971	14,84	0,0008	0,329	0,736	0,855	-0,686	9,93	0,0005
0,604	0,435	1,402	-5,923	14,81	0,0002	0,346	0,734	0,859	-0,682	10,55	0,0003
0,622	0,438	1,437	-5,900	14,66	0,0023	0,358	0,733	0,862	-0,681	10,98	0,0016
0,658	0,447	1,515	-5,849	14,06	0,0027	0,380	0,731	0,868	-0,676	11,16	0,0018
0,693	0,460	1,604	-5,793	13,32	0,0014	0,409	0,729	0,876	-0,673	11,54	0,0007
0,727	0,476	1,696	-5,741	12,44	0,0010	0,440	0,727	0,885	-0,671	12,33	0,0004
0,754	0,492	1,779	-5,694	11,55	0,0002	0,469	0,726	0,893	-0,672	12,49	0,0001
0,786	0,513	1,881	-5,642	10,49	0,0024	0,511	0,724	0,905	-0,680	13,04	0,0009
0,819	0,540	1,998	-5,576	9,27	0,0029	0,557	0,723	0,919	-0,692	12,94	0,0009
0,847	0,566	2,104	-5,517	8,02	0,0009	0,607	0,722	0,935	-0,714	12,65	0,0001
0,874	0,592	2,206	-5,465	6,83	0,0019	0,659	0,722	0,952	-0,745	11,92	0,0004
0,907	0,625	2,328	-5,406	5,28	0,0070	0,726	0,722	0,977	-0,797	10,21	0,0016
0,924	0,643	2,392	-5,374	4,25	0,0116	0,770	0,722	0,994	-0,842	9,37	0,0030
0,956	0,677	2,509	-5,320	2,71	0,0234	0,858	0,724	1,034	-0,955	3,22	0,0044
0,986	0,713	2,620	-5,258	0,88	0,0607	0,949	0,728	1,085	-1,107	6,42	0,0081
%ΔA=4,4 %EA=11,9						%ΔA=4,1 %EA=10,0					

Tabla 7.15. Continuación.

$x_1$	$\phi_{1,L}$	$\phi_{2,L}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_L$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $	$y_1$	$\phi_{1,V}$	$\phi_{2,V}$	$\left(\frac{H^R}{RT}\right)_V$	PAD(A <sub>J</sub> )	$ E_{A(J,J+1)} $
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa											
0,006	1,588	0,818	-7,372			0,009	0,906	0,808	-0,809		
0,016	1,548	0,809	-7,393	0,02	0,0015	0,029	0,897	0,807	-0,803	0,48	0,0012
0,031	1,493	0,797	-7,413	0,16	0,0003	0,053	0,887	0,806	-0,797	0,12	0,0003
0,047	1,438	0,787	-7,423	0,16	0,0001	0,080	0,875	0,805	-0,789	0,38	0,0001
0,063	1,386	0,779	-7,427	0,20	0,0001	0,102	0,866	0,805	-0,785	0,52	0,0001
0,075	1,349	0,773	-7,429	0,34	0,0004	0,121	0,859	0,805	-0,781	1,04	0,0004
0,089	1,308	0,767	-7,424	0,39	0,0000	0,139	0,852	0,805	-0,777	0,86	0,0000
0,106	1,260	0,761	-7,417	0,60	0,0002	0,161	0,844	0,806	-0,774	0,28	0,0002
0,148	1,154	0,753	-7,374	1,37	0,0007	0,207	0,827	0,807	-0,770	2,26	0,0007
0,174	1,095	0,751	-7,336	1,30	0,0012	0,234	0,818	0,808	-0,768	1,16	0,0012
0,198	1,046	0,752	-7,291	1,55	0,0004	0,256	0,810	0,810	-0,767	1,79	0,0005
0,228	0,991	0,755	-7,227	2,32	0,0001	0,283	0,802	0,812	-0,766	2,50	0,0001
0,247	0,958	0,759	-7,185	2,11	0,0008	0,298	0,797	0,814	-0,767	2,67	0,0009
0,283	0,902	0,769	-7,095	3,78	0,0004	0,323	0,790	0,816	-0,768	2,40	0,0004
0,300	0,878	0,775	-7,053	3,09	0,0013	0,335	0,786	0,818	-0,769	3,54	0,0014
0,308	0,868	0,778	-7,029	—	0,0003	0,341	0,785	0,818	-0,769	—	0,0004
0,325	0,846	0,786	-6,983	3,53	0,0013	0,351	0,782	0,820	-0,770	2,60	0,0015
0,342	0,826	0,794	-6,936	3,64	0,0000	0,363	0,779	0,821	-0,771	4,02	0,0000
0,367	0,799	0,808	-6,862	—	0,0000	0,378	0,775	0,824	-0,772	—	0,0001
0,381	0,785	0,817	-6,821	—	0,0000	0,387	0,773	0,825	-0,773	—	0,0000
0,419	0,752	0,843	-6,708	3,39	0,0014	0,410	0,768	0,829	-0,775	1,88	0,0015
0,443	0,734	0,861	-6,637	2,50	0,0002	0,425	0,765	0,832	-0,777	3,13	0,0001
0,463	0,721	0,878	-6,574	4,06	0,0009	0,440	0,762	0,835	-0,778	2,73	0,0009
0,490	0,705	0,903	-6,491	3,88	0,0007	0,457	0,759	0,838	-0,781	2,97	0,0006
0,521	0,689	0,932	-6,402	3,58	0,0001	0,478	0,755	0,843	-0,785	3,89	0,0001
0,553	0,675	0,965	-6,312	4,28	0,0006	0,500	0,751	0,848	-0,789	3,67	0,0005
0,586	0,665	1,002	-6,220	4,51	0,0006	0,522	0,748	0,853	-0,795	3,37	0,0005
0,627	0,655	1,050	-6,113	4,40	0,0009	0,553	0,743	0,862	-0,804	3,38	0,0007
0,663	0,650	1,096	-6,019	4,79	0,0006	0,581	0,740	0,869	-0,814	4,26	0,0005
0,698	0,648	1,144	-5,932	4,86	0,0007	0,610	0,737	0,878	-0,825	3,49	0,0004
0,727	0,648	1,187	-5,859	4,86	0,0004	0,637	0,734	0,887	-0,838	4,34	0,0002
0,770	0,651	1,251	-5,763	4,17	0,0017	0,678	0,731	0,900	-0,861	3,64	0,0012
0,800	0,655	1,299	-5,695	4,19	0,0001	0,709	0,729	0,911	-0,880	3,37	0,0002
0,834	0,663	1,358	-5,616	3,64	0,0025	0,749	0,728	0,927	-0,909	3,27	0,0015
0,867	0,671	1,414	-5,548	3,06	0,0010	0,790	0,726	0,944	-0,945	2,28	0,0004
0,900	0,682	1,476	-5,475	2,36	0,0039	0,833	0,726	0,963	-0,987	1,97	0,0020
0,942	0,700	1,562	-5,374	1,30	0,0102	0,900	0,727	0,996	-1,066	2,49	0,0047
0,977	0,718	1,638	-5,287	0,25	0,0207	0,959	0,729	1,030	-1,149	6,33	0,0085
%ΔA=1,6 %EA=15,6						%ΔA=2,3 %EA=15,1					

Este comportamiento es independiente de la ecuación y/o modelo utilizado. Por este motivo, se utilizaron los datos de las integrales (ver Tablas 7.14 y 7.15) consideradas globalmente para el cálculo de la desviación proporcional ( $\% \Delta A$ ) para los datos  $M = n-1$ , utilizando la ecuación (7.34).

$$\% \Delta A = 100 \cdot \left| \frac{\sum_{j=1}^M A_{\phi j} - \sum_{j=1}^M A_{Tj}}{\sum_{j=1}^M A_{Tj}} \right| \quad (7.34)$$

Los resultados obtenidos fueron: 8,5%; 3,9%; 8,3% y 3,2% para la fase líquida y 16,9%; 2,9%; 12,6% y 2,3% para la fase vapor, respectivamente, para los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa. En el caso de los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa, los resultados fueron: 13,7%; 3,9%; 4,4% y 1,6% para la fase líquida, y 25,5%; 2,6%; 4,1% y 2,3% para la fase vapor, respectivamente.

Estos resultados son inferiores al 20% que la literatura [Faúndez y colab. (2013)] sugiere como límite inferior para declarar los datos como termodinámicamente consistentes, a excepción de la fase vapor en el sistema TMPE. Es por esto por lo que se ha considerado la ecuación (7.34) para cada grupo  $J$  individual. Sin embargo, al considerar esta ecuación, se calcula el porcentaje de desviación absoluta (PAD) de cada grupo de pares ( $I, I+1$ ) (ver Tablas 7.14 y 7.15) y se observa que solo el 55% de los datos del sistema HPTE, y el 58% de los datos de la fase líquida y el 75% de los datos de la fase vapor del sistema TMPE satisfacen la condición anterior. Por lo tanto, ambos sistemas deben considerarse parcialmente consistentes.

Teniendo todo esto en cuenta, se calcularon las desviaciones absolutas entre ( $A_{Tj}$ ) y ( $A_{\phi j}$ ), puesto que la bibliografía [Faúndez y colab. (2013)] informa que un conjunto de datos se considera consistente cuando ( $A_T$ ) es igual a ( $A_\phi$ ) dentro de una desviación aceptable. Por lo tanto, se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{MAD}(A_j) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M |A_{Tj} \cdot U(T) + A_{\phi j} \cdot U(y_1)| \quad (7.35)$$

Y los resultados obtenidos para  $\text{MAD}(A_j)$  considerando las incertidumbres de temperatura  $U(T)=0,6$  K y composición del vapor  $U(y_1)=0,004$  (ver Tablas 7.8 y 7.9) fueron: 0,0174, 0,0102, 0,0073 y 0,0023 para la fase líquida, y 0,0044, 0,0044, 0,0029 y 0,0016 para la fase vapor, respectivamente para los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa; y 0,0114, 0,0124, 0,0115 y 0,0039 para la fase líquida y 0,0033, 0,0049, 0,0041 y 0,0025 para la fase vapor, respectivamente para los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa. Estos resultados respaldan nuevamente las objeciones citadas anteriormente con respecto a los sistemas HPTE y TMPE.

Se despreciaron los datos que producían inestabilidad numérica antes de comparar los errores, el menos globalmente, y luego se calculó el porcentaje de error ( $\% E_A$ ) en cada sistema. Las desviaciones en pares ( $J, J+1$ ) se determinaron considerando las incertidumbres de temperatura

$U(T)=0,6$  K y composición del vapor  $U(y_1)=0,004$ , mencionadas anteriormente, y aplicando la siguiente ecuación:

$$|E_{A(J, J+1)}| = |A_{T(J, J+1)} \cdot U(T)| + |A_{\phi(J, J+1)} \cdot U(y_1)| \quad (7.36)$$

Los resultados de las desviaciones entre los pares (J, J+1) se muestran en las Tablas 7.14 y 7.15. Esto permitió determinar el porcentaje de error (%E<sub>A</sub>) en cada sistema mediante la ecuación:

$$\%E_A = 100 \cdot \frac{\sum_{j=1}^M |E_{A(J, J+1)}|}{\sum_{j=1}^M |A_{\phi j}|} \quad (7.37)$$

Se obtuvieron los siguientes resultados: 10,4%, 12,4%, 9,1% y 17,7% para la fase líquida, y 8,6%, 9,5%, 8,2% y 16,0% para la fase vapor, respectivamente para los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa. En el caso de los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa, los resultados fueron: 10,3%, 12,1%, 11,9% y 15,6% para la fase líquida y 11,3%, 8,7%, 10,0% y 15,1% para la fase vapor, respectivamente para los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa.

Nuevamente, los resultados obtenidos globalmente de cada sistema han sido inferiores al 20%, como se afirma en la literatura [Faúndez y colab. (2013)].

Por lo tanto, al verificar los resultados anteriores junto con las desviaciones puntuales de los datos mostrados en las Tablas 7.14 y 7.15, se puede comprobar que los datos experimentales de este trabajo, tras el análisis termodinámico realizado y considerando las objeciones indicadas en los sistemas HPTE y TMPE, tienen suficiente calidad. cuando se consideran tanto individual como globalmente.

## **7.6. APLICACIÓN DE LOS MODELOS PREDICTIVOS**

Los datos experimentales correlacionados a partir de los polinomios de Legendre, tal como se expuso en el apartado 7.3, han sido verificados mediante la aplicación de diferentes modelos predictivos, utilizando las ecuaciones de estado descritas en el Capítulo 5.

### **7.6.1. APLICACIÓN DE LAS EoS DE PR**

Los datos VLE obtenidos experimentalmente se verificaron con el test de consistencia de Valderrama [Valderrama y Faúndez (2010), Faúndez y colab. (2013)]. Para ello se utilizó la ecuación de estado (EoS) de Peng–Robinson [Peng y Robinson (1976)] (PR) con la modificación de Stryjek–Vera [Stryjek y Vera (1986)] (SV) y las reglas de mezclado de Wong–Sandler [Wong y Sandler (1992)] (WS), desarrolladas en el apartado 5.1.

En las Tablas 7.16 y 7.17 se presentan los resultados de estas modelizaciones aplicadas a los sistemas n–Heptano (1) + alcohol (2) y 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2), respectivamente.

**Tabla 7.16.** Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	MAD(T)/K	MAD(y <sub>1</sub> )	MPD(T)/%	MPD(y <sub>1</sub> )/%	SD(T)/K	SD(y <sub>1</sub> )	k <sub>1ij</sub>	k <sub>2ij</sub>	$\alpha$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$
<b>n-Heptano (1) + Etanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	2,59	0,041	0,57	13,21	4,15	0,056	0,3665	0,3280			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,77	0,013	0,16	4,62	1,42	0,022	0,4854		0,47	1,8707	0,3502
<b>n-Heptano (1) + 1-Propanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	0,63	0,017	0,13	4,86	0,79	0,023	0,5320	0,5616			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,32	0,006	0,07	2,50	0,50	0,007	0,4128		0,47	1,3630	-0,2765
<b>n-Heptano (1) + 2-Propanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	1,29	0,017	0,28	6,01	1,47	0,023	0,1683	0,0649			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,26	0,007	0,06	1,82	0,33	0,010	0,3713		0,47	0,8546	0,1673
<b>n-Heptano (1) + 1-Butanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	0,19	0,006	0,04	2,84	0,32	0,007	0,4441	0,4808			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,43	0,004	0,09	1,95	0,52	0,005	0,3865		0,47	1,7717	-0,8112

<sup>a</sup> Peng y Robinson (1976). <sup>b</sup> Stryjek y Vera (1986). <sup>c</sup> Wong y Sandler (1992).

**Tabla 7.17.** Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	MAD(T)/K	MAD(y <sub>1</sub> )	MPD(T)/%	MPD(y <sub>1</sub> )/%	SD(T)/K	SD(y <sub>1</sub> )	k <sub>1ij</sub>	k <sub>2ij</sub>	$\alpha$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$
<b>2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	3,47	0,046	0,76	15,03	5,09	0,063	0,3702	0,3390			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,96	0,018	0,21	5,04	1,41	0,028	0,5170		0,47	1,7869	0,2596
<b>2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	0,57	0,020	0,12	5,50	0,85	0,025	0,5789	0,6284			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,18	0,010	0,04	2,81	0,28	0,013	0,4150		0,47	1,1793	-0,2387
<b>2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	0,52	0,021	0,11	5,30	0,59	0,032	0,2772	0,2437			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,39	0,018	0,08	4,26	0,45	0,027	0,3956		0,47	-0,1954	0,8042
<b>2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2)</b>											
PRSV <sup>a,b</sup>	0,36	0,004	0,07	1,84	0,48	0,006	0,2747	0,2747			
PRSVWS <sup>a,b,c</sup>	0,35	0,003	0,07	1,51	0,46	0,005	0,4001		0,47	0,7892	-0,4975

<sup>a</sup> Peng y Robinson (1976). <sup>b</sup> Stryjek y Vera (1986). <sup>c</sup> Wong y Sandler (1992).

Se utilizaron las propiedades críticas informadas por Daubert y Danner (1989) y las presiones de vapor aportadas en la bibliografía [Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2019)] para obtener los parámetros estadísticos de interacción binaria de la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] con las reglas de mezclado cuadráticas y de Wong-Sandler [Wong y Sandler (1992)]

(WS). Estos parámetros son necesarios para poder evaluar los coeficientes de fugacidad y la entalpía residual.

Se aplicó el algoritmo del punto de burbuja isobárico (esquema  $p-x_1$ ) mediante un programa FORTRAN. Se utilizó el método simplex de Nelder y Mead (1965) para la minimización con la siguiente función objetivo (F.O.):

$$\text{F.O.} = \sum_{i=1}^{M+1} |T^{\text{exp}} - T^{\text{calc}}| \cdot \frac{1}{U(T)} + \sum_{i=1}^{M+1} |y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}| \cdot \frac{1}{U(y_1)} \quad (7.38)$$

Los datos experimentales del equilibrio líquido–vapor ( $p-T-x_1-y_1$ ) determinados en este trabajo se compararon con los datos calculados con las ecuaciones de estado de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] y PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)]. La desviación absoluta media (MAD), la desviación proporcional media (MPD) y la desviación estándar (SD) tanto de la fracción molar de la fase de vapor como de la temperatura se presentan también en las Tablas 7.16 y 7.17 para n–Heptano y 2,2,4–Trimetilpentano, respectivamente, así como los parámetros calculados de cada modelo.

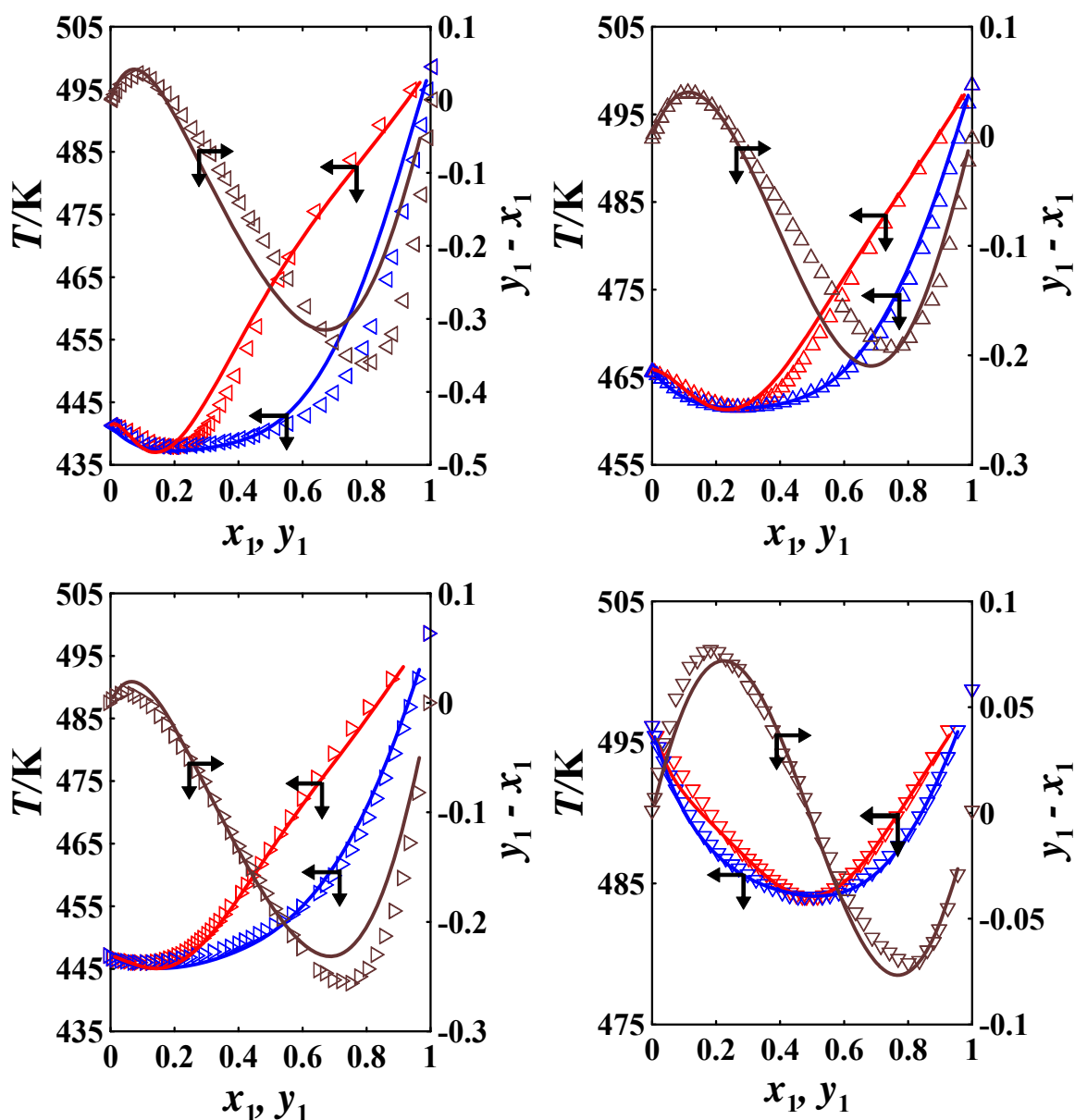
En las Figuras 7.19 y 7.20 se representan las correlaciones de los modelos predictivos con los datos experimentales de los sistemas n–Heptano (1) + alcohol (2) de la Tabla 7.8. La EoS de PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)] muestra los mejores resultados a nivel global para todos estos datos experimentales (ver Tabla 7.16 y Figura 7.20). Sin embargo, la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] reproduce bien la temperatura y la fracción molar de la fase vapor del sistema HPT1B a 1,5 MPa (ver Figura 7.19).

Por otra parte, en las Figuras 7.21 y 7.22 se han graficado las correlaciones de los modelos predictivos con los datos experimentales de los sistemas 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2) de la Tabla 7.9. En este caso, la EoS de PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)] muestra también los mejores resultados a nivel global para estos datos experimentales (ver Tabla 7.17 y Figura 7.22). No obstante, la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] reproduce bien la temperatura y la fracción molar de la fase vapor del sistema TMP1B a 1,5 MPa (ver Figura 7.21).

Los datos azeotrópicos obtenidos para los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa se incluyen en la Tabla 7.18, mientras que los datos para los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa se incluyen en la Tabla 7.19, para visualizarlos y compararlos con los datos obtenidos de las predicciones realizadas por las ecuaciones de estado. A los datos correspondientes de las predicciones de los sistemas se les aplicó el método Spline cúbico natural [Raviart y Thomas (1977)] para calcular los puntos azeotrópicos. Las Tablas 7.18 y 7.19 recogen los resultados obtenidos.



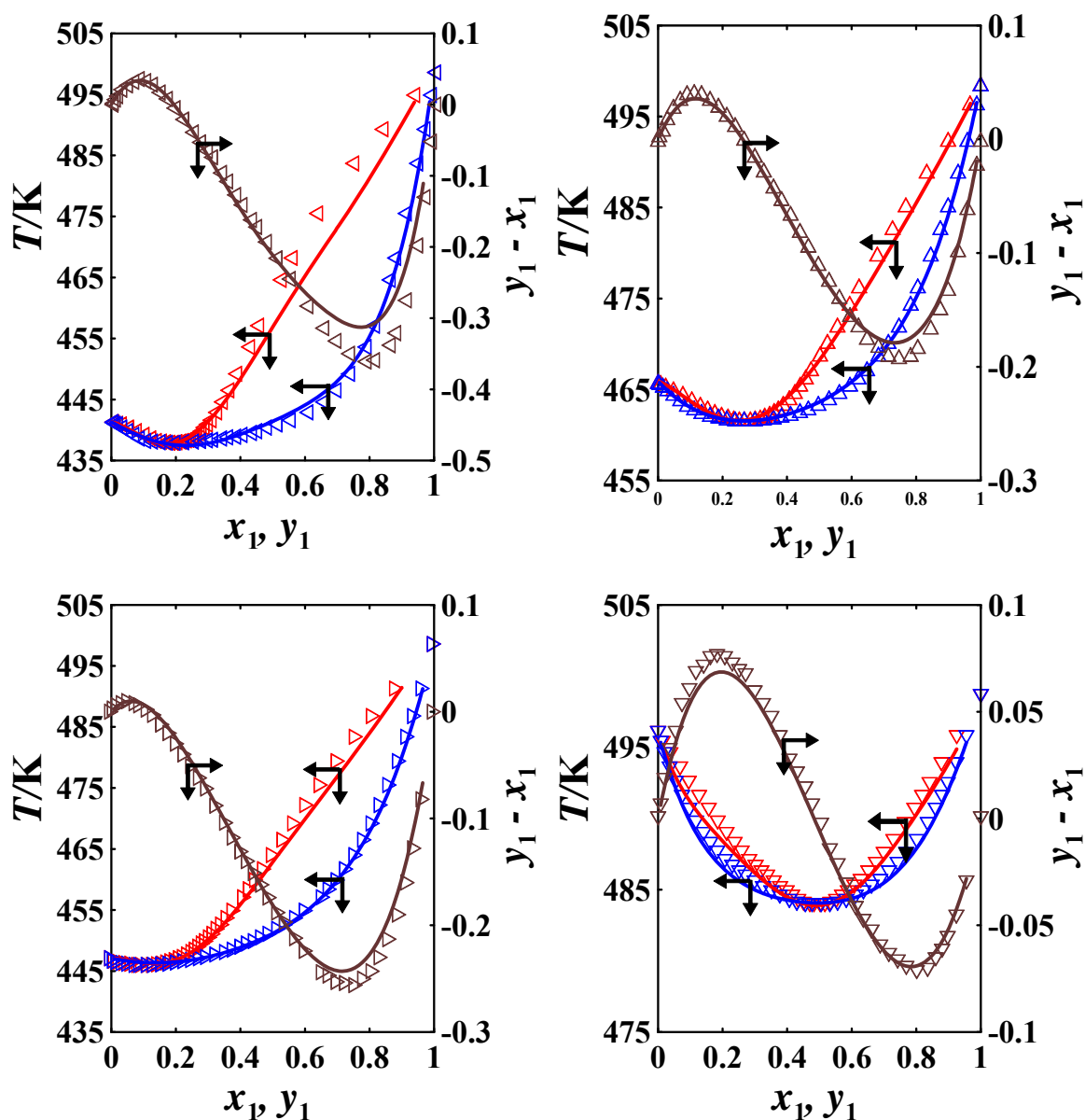
La EoS de PRSVWS ofrece mejores predicciones a nivel global para el punto singular, con un error medio inferior al 5 % y al 0,1 % en la fracción molar de la fase de vapor y la temperatura, respectivamente, para los sistemas HPTE, HPT1P y HPT1B a 1,5 MPa; e inferior al 5,5 % y al 0,15 % respectivamente en la fracción molar de la fase vapor y la temperatura para los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa.



**Figura 7.19.** Representación de los datos experimentales de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  de los sistemas HPTE ( $\triangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle$ ), HPT2P ( $\triangleright$ ) y HPT1B ( $\triangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de  $T$  vs.  $x_1, y_1$  a 1,5 MPa de las mezclas binarias HPTE ( $\triangleleft, \triangleright$ ), HPT1P ( $\triangle, \triangleright$ ), HPT2P ( $\triangleright, \triangleright$ ) y HPT1B ( $\triangledown, \triangleright$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  (—) y  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (—, —).

En cambio, el error en la fase de vapor de la fracción molar fue del 7,5 % en la mezcla HPT2P y del 9,5 % en la mezcla TMP2P. Por otro lado, la ecuación de PRSV devuelve un error cercano a 1,2 % en la fracción molar de la fase vapor para el sistema HPT1B (ver Tabla 7.18) y menor del 2,5 % y del 0,15 %, respectivamente, en la fracción molar de la fase vapor y la temperatura para los sistemas TMPE y TMP1B (ver Tabla 7.19).

Los coeficientes de fugacidad obtenidos por la aproximación  $\phi$ - $\phi$ , expuestos en las Tablas 7.14 y 7.15, se utilizaron para obtener los coeficientes de actividad.

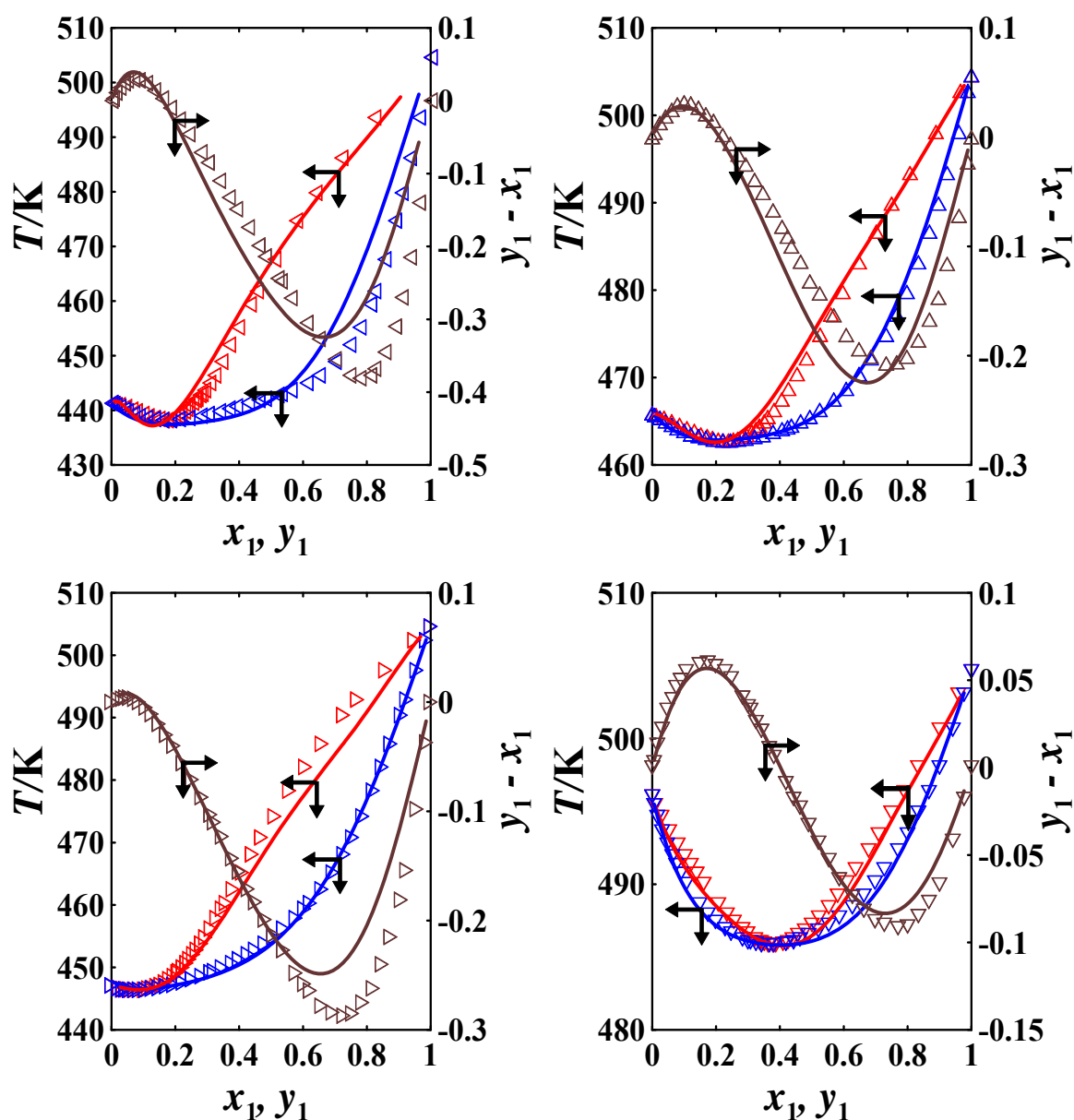


**Figura 7.20.** Representación de los datos experimentales de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  de los sistemas HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\triangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de  $T$  vs.  $x_1, y_1$  a 1,5 MPa de las mezclas binarias HPTE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleright$ ), HPT1P ( $\triangle, \blacktriangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangle$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)] de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  (—) y  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (—, —).

Las ecuaciones (5.14), (5.18) y (5.19) y los parámetros de correlación obtenidos usando las reglas de mezclado de WS (ver Tablas 7.16 y 7.17) se aplicaron para obtener los coeficientes de fugacidad de la fase líquida (ver Tablas 7.14 y 7.15).

Se utilizaron además las propiedades aportadas en la bibliografía [Daubert y Danner (1989), Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2019)] y la aproximación  $\gamma$ - $\phi$ .

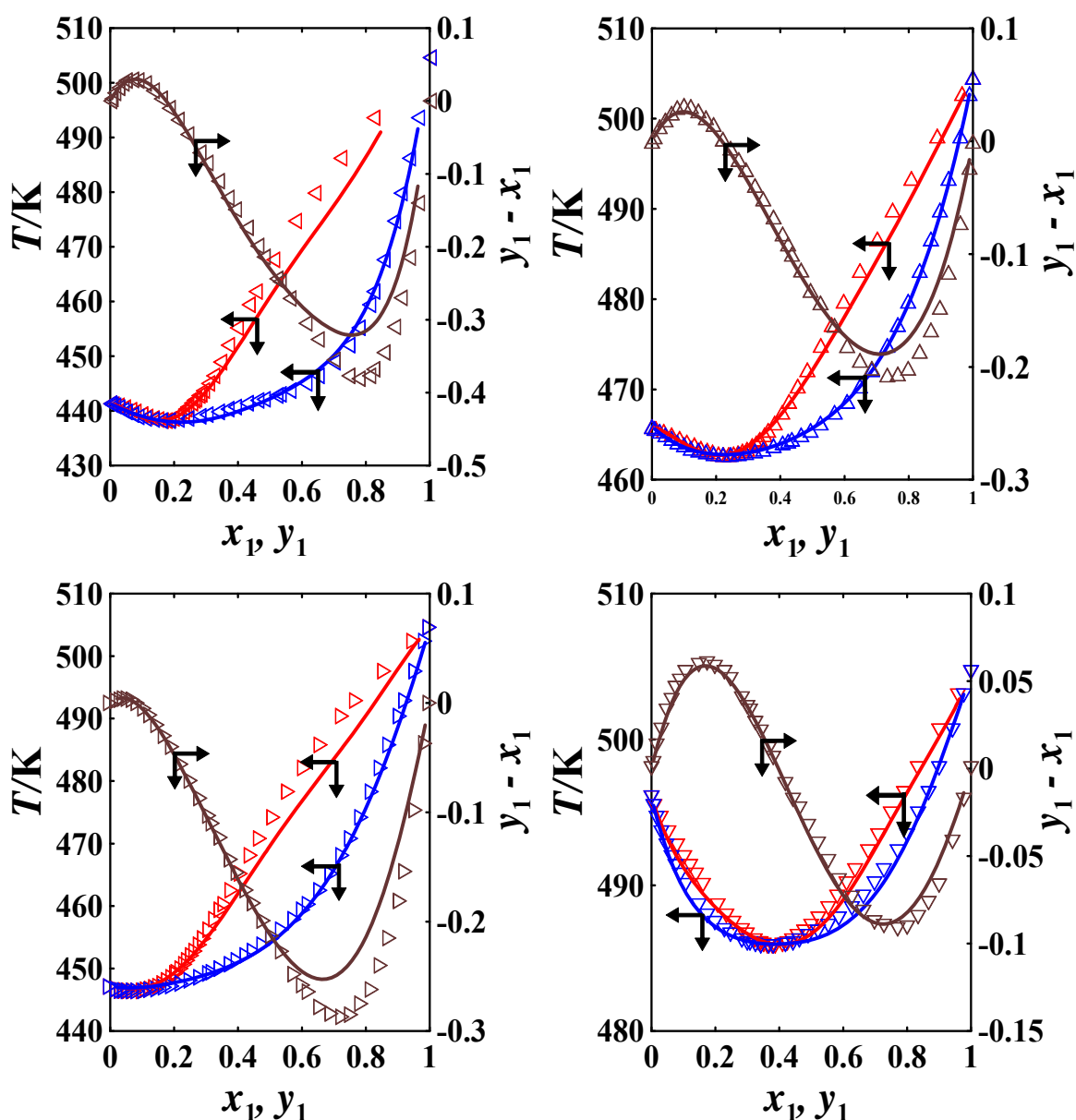
Los coeficientes de fugacidad de referencia, los coeficientes de actividad y la función de exceso de Gibbs obtenidos se presentan en las Tablas 7.20 y 7.21 para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) y 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2), respectivamente.



**Figura 7.21.** Representación de los datos experimentales de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  de los sistemas TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\blacktriangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de  $T$  vs.  $x_1, y_1$  a 1,5 MPa de las mezclas binarias TMPE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleright$ ), TMP1P ( $\blacktriangle, \blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangleright$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  (—) y  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (---).

Se han representado los resultados obtenidos de la función de exceso de Gibbs ( $G^E/RT$ ) y de los coeficientes de actividad ( $\gamma_1, \gamma_2$ ) frente a la fracción molar del componente 1 en las Figuras 7.23–7.26 para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) y en las Figuras 7.27–7.30 para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2).

Los resultados indicaron que todas las mezclas estudiadas mostraron una desviación positiva del comportamiento ideal  $y$ , a su vez, los sistemas HPT1P, HPT1B, TMP1P, TMP2P y TMP1B mostraron también una desviación negativa.



**Figura 7.22.** Representación de los datos experimentales de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  de los sistemas TMPE ( $\blacktriangleleft$ ,  $\triangleleft$ ), TMP1P ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ,  $\triangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de  $T$  vs.  $x_1, y_1$  a 1,5 MPa de las mezclas binarias TMPE ( $\blacktriangleleft$ ,  $\triangleleft$ ), TMP1P ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ,  $\triangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ,  $\triangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones de la EoS de PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)] de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  (—) y  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (—, —).

El enlace de hidrógeno en los alcoholes puede ser la razón de la desviación positiva. Las desviaciones negativas observadas son consecuencia de los errores experimentales en la medición de temperatura y presión, que a su vez son causados por la incertidumbre inherente al equipo y procedimiento de operación.

Se puede observar además que las correlaciones realizadas para los coeficientes de actividad  $\gamma_2$  son las que mayores desviaciones presentan en todos los sistemas estudiados.

**Tabla 7.18.** Datos azeotrópicos obtenidos utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas n–Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	$x_{1,az}$	$T_{az}/K$
n–Heptano (1) + Etanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,183	437,79
PRSV <sup>b,c</sup>	0,172	437,37
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,191	437,88
n– Heptano (1) + 1–Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,269	461,80
PRSV <sup>b,c</sup>	0,255	461,40
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,262	461,62
n– Heptano (1) + 2–Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,121	445,99
PRSV <sup>b,c</sup>	0,150	446,72
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,130	446,28
n– Heptano (1) + 1–Butanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,496	483,90
PRSV <sup>b,c</sup>	0,490	484,07
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,480	483,93

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Peng y Robinson (1976). <sup>c</sup> Stryjek y Vera (1986). <sup>d</sup> Wong y Sandler (1992).

**Tabla 7.19.** Datos azeotrópicos obtenidos utilizando las EoS de PRSV y PRSVWS para los sistemas 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	$x_{1,az}$	$T_{az}/K$
2,2,4–Trimetilpentano (1) + Etanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,164	438,17
PRSV <sup>b,c</sup>	0,160	437,59
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,173	438,32
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,226	462,79
PRSV <sup>b,c</sup>	0,212	462,76
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,218	462,81
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 2–Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,084	446,39
PRSV <sup>b,c</sup>	0,097	446,56
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,076	446,94
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Butanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,396	485,84
PRSV <sup>b,c</sup>	0,401	485,68
PRSVWS <sup>b,c,d</sup>	0,396	485,81

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Peng y Robinson (1976). <sup>c</sup> Stryjek y Vera (1986). <sup>d</sup> Wong y Sandler (1992).

**Tabla 7.20.** Coeficientes de fugacidad de referencia, coeficientes de actividad y resultados de la función de exceso de Gibbs para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2).

$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$	$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$
n-Heptano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa											
0,001	0,679	0,854	9,923	1,005	0,008	0,380	0,674	0,851	2,093	1,298	0,443
0,007	0,679	0,854	6,611	1,005	0,018	0,400	0,675	0,851	2,018	1,323	0,449
0,014	0,679	0,854	6,120	1,002	0,027	0,429	0,676	0,852	1,923	1,367	0,459
0,027	0,678	0,853	5,865	1,004	0,052	0,445	0,676	0,852	1,879	1,386	0,462
0,045	0,676	0,852	5,293	1,012	0,086	0,475	0,678	0,853	1,791	1,429	0,464
0,064	0,675	0,851	4,977	1,020	0,122	0,508	0,679	0,854	1,710	1,488	0,468
0,081	0,674	0,850	4,813	1,030	0,155	0,549	0,680	0,855	1,618	1,573	0,468
0,101	0,673	0,850	4,428	1,044	0,189	0,604	0,683	0,857	1,504	1,701	0,457
0,122	0,673	0,850	4,086	1,052	0,217	0,653	0,687	0,859	1,411	1,823	0,433
0,146	0,672	0,849	3,700	1,069	0,248	0,691	0,691	0,862	1,352	1,908	0,408
0,168	0,672	0,849	3,461	1,084	0,276	0,733	0,696	0,865	1,281	2,010	0,368
0,192	0,672	0,849	3,204	1,102	0,302	0,784	0,705	0,871	1,203	2,125	0,308
0,219	0,672	0,849	2,956	1,123	0,328	0,810	0,712	0,875	1,156	2,144	0,262
0,249	0,673	0,850	2,739	1,149	0,355	0,859	0,726	0,883	1,084	2,185	0,180
0,271	0,673	0,850	2,599	1,170	0,374	0,876	0,732	0,887	1,058	2,161	0,145
0,292	0,673	0,850	2,498	1,190	0,390	0,909	0,745	0,894	1,018	2,133	0,085
0,308	0,673	0,850	2,430	1,204	0,402	0,944	0,758	0,902	1,000	2,113	0,042
0,336	0,674	0,850	2,270	1,240	0,418	0,967	0,767	0,906	0,999	2,124	0,024
0,355	0,674	0,851	2,197	1,260	0,428	0,987	0,775	0,911	1,003	1,998	0,012
n-Heptano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,004	0,728	0,845	3,825	0,992	-0,003	0,466	0,723	0,842	1,489	1,264	0,311
0,015	0,727	0,845	3,064	0,993	0,010	0,497	0,724	0,842	1,436	1,298	0,311
0,029	0,727	0,844	3,174	0,991	0,025	0,530	0,725	0,843	1,393	1,331	0,310
0,048	0,726	0,844	3,083	0,991	0,045	0,562	0,726	0,844	1,348	1,370	0,306
0,069	0,725	0,843	2,937	0,996	0,070	0,595	0,727	0,845	1,302	1,416	0,298
0,090	0,723	0,842	2,823	1,002	0,096	0,621	0,729	0,846	1,275	1,446	0,290
0,112	0,723	0,842	2,672	1,010	0,118	0,648	0,731	0,847	1,242	1,485	0,280
0,135	0,722	0,841	2,539	1,019	0,142	0,683	0,733	0,849	1,209	1,515	0,262
0,161	0,721	0,841	2,385	1,031	0,166	0,714	0,736	0,851	1,178	1,561	0,244
0,187	0,721	0,840	2,261	1,044	0,187	0,747	0,739	0,853	1,152	1,596	0,224
0,213	0,721	0,840	2,149	1,059	0,208	0,783	0,743	0,856	1,124	1,629	0,197
0,239	0,721	0,840	2,051	1,074	0,226	0,805	0,746	0,858	1,108	1,627	0,178
0,267	0,721	0,840	1,946	1,093	0,243	0,845	0,752	0,862	1,084	1,635	0,144
0,300	0,721	0,840	1,841	1,118	0,261	0,875	0,757	0,865	1,065	1,646	0,118
0,328	0,721	0,840	1,764	1,139	0,273	0,899	0,761	0,867	1,051	1,661	0,096
0,358	0,721	0,840	1,694	1,164	0,286	0,930	0,766	0,871	1,038	1,626	0,069
0,383	0,721	0,841	1,643	1,182	0,294	0,959	0,771	0,875	1,029	1,592	0,046
0,411	0,722	0,841	1,591	1,207	0,302	0,988	0,777	0,878	1,012	1,673	0,018
0,440	0,722	0,841	1,534	1,236	0,307						

Tabla 7.20. Continuación.

$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$	$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$
n-Heptano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,008	0,691	0,826	3,874	1,020	0,031	0,445	0,697	0,830	1,606	1,237	0,329
0,020	0,691	0,825	3,659	1,022	0,047	0,468	0,699	0,831	1,567	1,255	0,331
0,036	0,690	0,825	3,433	1,024	0,067	0,491	0,700	0,832	1,525	1,276	0,332
0,053	0,690	0,825	3,325	1,024	0,086	0,518	0,702	0,833	1,478	1,303	0,330
0,076	0,689	0,824	3,083	1,031	0,114	0,541	0,703	0,834	1,451	1,323	0,330
0,090	0,689	0,824	2,964	1,033	0,128	0,573	0,705	0,836	1,402	1,357	0,324
0,113	0,689	0,824	2,811	1,039	0,150	0,603	0,707	0,838	1,363	1,388	0,317
0,133	0,689	0,824	2,687	1,045	0,170	0,656	0,712	0,841	1,299	1,458	0,301
0,158	0,690	0,825	2,523	1,055	0,191	0,677	0,714	0,843	1,278	1,471	0,291
0,181	0,690	0,825	2,413	1,064	0,211	0,702	0,717	0,845	1,248	1,501	0,277
0,204	0,690	0,825	2,295	1,075	0,227	0,728	0,720	0,847	1,225	1,522	0,262
0,227	0,691	0,825	2,200	1,085	0,242	0,757	0,725	0,850	1,190	1,553	0,239
0,251	0,691	0,826	2,111	1,099	0,258	0,784	0,729	0,853	1,167	1,565	0,218
0,275	0,692	0,826	2,033	1,111	0,271	0,810	0,734	0,856	1,140	1,581	0,193
0,297	0,692	0,826	1,974	1,124	0,284	0,835	0,739	0,860	1,116	1,583	0,168
0,326	0,693	0,827	1,880	1,145	0,297	0,862	0,745	0,864	1,093	1,598	0,142
0,356	0,694	0,828	1,802	1,168	0,309	0,892	0,751	0,868	1,068	1,636	0,112
0,380	0,695	0,828	1,737	1,188	0,317	0,918	0,758	0,872	1,047	1,652	0,084
0,404	0,696	0,829	1,681	1,206	0,321	0,939	0,763	0,876	1,036	1,657	0,064
0,424	0,697	0,830	1,645	1,218	0,325	0,965	0,770	0,880	1,023	1,689	0,040
n-Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa											
0,008	0,776	0,857	1,980	0,973	-0,022	0,456	0,758	0,843	1,319	1,205	0,228
0,020	0,774	0,856	2,169	0,975	-0,010	0,477	0,758	0,843	1,294	1,224	0,229
0,036	0,773	0,855	2,180	0,978	0,007	0,505	0,758	0,843	1,269	1,248	0,230
0,055	0,771	0,854	2,017	0,987	0,027	0,532	0,758	0,843	1,239	1,282	0,230
0,074	0,770	0,852	2,027	0,991	0,044	0,556	0,759	0,843	1,221	1,303	0,228
0,097	0,769	0,851	1,931	0,999	0,063	0,583	0,759	0,843	1,198	1,331	0,224
0,117	0,767	0,850	1,906	1,005	0,080	0,612	0,759	0,844	1,171	1,367	0,218
0,141	0,766	0,849	1,829	1,015	0,098	0,636	0,760	0,844	1,156	1,390	0,212
0,162	0,765	0,848	1,794	1,022	0,113	0,661	0,760	0,845	1,141	1,412	0,204
0,183	0,764	0,848	1,747	1,031	0,127	0,688	0,761	0,845	1,124	1,447	0,196
0,207	0,763	0,847	1,693	1,042	0,141	0,715	0,762	0,846	1,109	1,472	0,184
0,230	0,763	0,846	1,638	1,052	0,153	0,742	0,763	0,847	1,096	1,501	0,173
0,251	0,762	0,846	1,597	1,063	0,163	0,769	0,764	0,848	1,083	1,535	0,160
0,271	0,761	0,846	1,567	1,070	0,171	0,801	0,765	0,849	1,068	1,582	0,144
0,299	0,761	0,845	1,511	1,089	0,183	0,835	0,767	0,850	1,052	1,630	0,123
0,325	0,760	0,845	1,474	1,106	0,194	0,860	0,769	0,851	1,045	1,651	0,108
0,351	0,760	0,844	1,441	1,121	0,202	0,880	0,770	0,852	1,037	1,677	0,094
0,377	0,759	0,844	1,403	1,143	0,211	0,897	0,771	0,854	1,032	1,683	0,081
0,407	0,759	0,843	1,363	1,171	0,219	0,924	0,773	0,855	1,023	1,712	0,062
0,430	0,759	0,843	1,343	1,187	0,225	0,955	0,776	0,857	1,014	1,726	0,037



**Tabla 7.21.** Coeficientes de fugacidad de referencia, coeficientes de actividad y resultados de la función de exceso de Gibbs para los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2).

$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$	$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$
2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa											
0,004	0,657	0,854	6,288	1,007	0,014	0,427	0,658	0,854	1,904	1,328	0,438
0,012	0,657	0,854	6,863	1,003	0,026	0,460	0,659	0,855	1,800	1,380	0,444
0,025	0,656	0,853	6,140	1,003	0,048	0,480	0,660	0,855	1,748	1,417	0,449
0,038	0,655	0,853	5,834	1,008	0,075	0,520	0,661	0,856	1,645	1,493	0,451
0,048	0,654	0,852	5,661	1,011	0,093	0,530	0,662	0,857	1,638	1,506	0,454
0,068	0,653	0,851	5,106	1,022	0,131	0,561	0,663	0,858	1,565	1,571	0,450
0,085	0,652	0,851	4,765	1,032	0,162	0,611	0,666	0,860	1,470	1,687	0,439
0,108	0,652	0,850	4,372	1,045	0,198	0,649	0,669	0,861	1,409	1,775	0,424
0,133	0,651	0,850	3,944	1,062	0,235	0,699	0,674	0,865	1,323	1,901	0,389
0,158	0,651	0,850	3,630	1,082	0,270	0,745	0,681	0,869	1,243	2,028	0,342
0,183	0,651	0,850	3,351	1,100	0,299	0,777	0,687	0,873	1,199	2,079	0,304
0,211	0,651	0,850	3,079	1,119	0,326	0,810	0,696	0,878	1,154	2,110	0,258
0,241	0,652	0,850	2,818	1,145	0,352	0,823	0,701	0,880	1,138	2,079	0,236
0,279	0,653	0,851	2,561	1,176	0,379	0,855	0,712	0,886	1,098	2,050	0,184
0,301	0,653	0,851	2,442	1,194	0,393	0,888	0,725	0,894	1,052	2,016	0,123
0,337	0,654	0,852	2,259	1,228	0,411	0,909	0,733	0,898	1,038	1,952	0,095
0,367	0,655	0,853	2,111	1,261	0,421	0,935	0,744	0,904	1,021	1,920	0,061
0,390	0,656	0,853	2,024	1,286	0,428	0,963	0,756	0,910	1,007	1,919	0,031
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,008	0,708	0,845	3,132	0,994	0,003	0,424	0,705	0,843	1,557	1,209	0,297
0,024	0,707	0,845	3,214	0,991	0,019	0,436	0,706	0,844	1,522	1,225	0,297
0,042	0,707	0,844	3,030	0,993	0,040	0,465	0,707	0,844	1,473	1,250	0,300
0,061	0,706	0,844	2,943	0,995	0,061	0,494	0,708	0,845	1,415	1,288	0,299
0,079	0,705	0,843	2,883	0,998	0,082	0,525	0,709	0,846	1,381	1,309	0,297
0,100	0,705	0,843	2,757	1,002	0,103	0,569	0,711	0,847	1,321	1,356	0,290
0,121	0,704	0,842	2,630	1,012	0,127	0,608	0,714	0,849	1,269	1,406	0,279
0,145	0,703	0,842	2,480	1,021	0,149	0,648	0,717	0,851	1,225	1,446	0,261
0,168	0,703	0,842	2,351	1,033	0,170	0,685	0,720	0,853	1,194	1,477	0,244
0,192	0,703	0,841	2,251	1,045	0,192	0,733	0,725	0,856	1,153	1,524	0,217
0,221	0,703	0,841	2,103	1,066	0,214	0,766	0,729	0,859	1,128	1,549	0,194
0,245	0,703	0,841	2,026	1,078	0,230	0,798	0,733	0,862	1,103	1,570	0,169
0,270	0,703	0,841	1,944	1,092	0,244	0,834	0,739	0,865	1,081	1,574	0,140
0,293	0,703	0,842	1,881	1,105	0,256	0,869	0,745	0,869	1,060	1,593	0,112
0,321	0,703	0,842	1,795	1,125	0,268	0,897	0,750	0,872	1,043	1,614	0,087
0,347	0,704	0,842	1,731	1,144	0,278	0,924	0,756	0,875	1,033	1,591	0,065
0,379	0,704	0,843	1,654	1,167	0,287	0,961	0,763	0,880	1,018	1,671	0,037
0,407	0,705	0,843	1,591	1,193	0,294	0,989	0,770	0,884	1,005	1,696	0,011

Tabla 7.21. Continuación.

$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$	$x_1$	$\phi_1^0$	$\phi_2^0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa											
0,022	0,670	0,826	3,317	1,022	0,047	0,450	0,683	0,835	1,483	1,220	0,287
0,033	0,669	0,825	3,316	1,025	0,063	0,480	0,685	0,836	1,431	1,242	0,285
0,043	0,669	0,825	3,309	1,024	0,074	0,507	0,687	0,838	1,386	1,263	0,281
0,055	0,669	0,825	3,240	1,026	0,089	0,538	0,690	0,840	1,341	1,282	0,273
0,071	0,669	0,825	3,132	1,028	0,106	0,577	0,693	0,842	1,277	1,321	0,259
0,086	0,669	0,825	2,992	1,031	0,123	0,604	0,696	0,844	1,244	1,339	0,247
0,107	0,669	0,825	2,837	1,038	0,145	0,622	0,698	0,845	1,226	1,355	0,242
0,126	0,669	0,825	2,693	1,041	0,160	0,658	0,702	0,848	1,178	1,391	0,221
0,148	0,670	0,826	2,536	1,051	0,180	0,693	0,707	0,851	1,142	1,409	0,197
0,171	0,670	0,826	2,393	1,058	0,196	0,727	0,713	0,855	1,107	1,430	0,172
0,194	0,671	0,826	2,285	1,068	0,213	0,754	0,718	0,858	1,082	1,438	0,149
0,223	0,672	0,827	2,130	1,083	0,230	0,786	0,724	0,862	1,062	1,442	0,126
0,252	0,673	0,828	2,014	1,095	0,245	0,819	0,731	0,867	1,033	1,450	0,094
0,282	0,674	0,828	1,912	1,111	0,258	0,847	0,737	0,871	1,020	1,439	0,072
0,310	0,675	0,829	1,818	1,126	0,267	0,874	0,743	0,875	1,008	1,439	0,053
0,321	0,675	0,830	1,781	1,134	0,271	0,907	0,751	0,879	0,993	1,475	0,030
0,346	0,677	0,831	1,720	1,147	0,277	0,924	0,755	0,882	0,994	1,470	0,023
0,378	0,678	0,832	1,631	1,171	0,283	0,956	0,762	0,886	0,996	1,488	0,014
0,399	0,679	0,833	1,582	1,185	0,285	0,986	0,769	0,890	0,996	1,602	0,003
0,427	0,681	0,834	1,523	1,204	0,286	0					
2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa											
0,006	0,759	0,857	1,858	0,974	-0,023	0,381	0,743	0,845	1,384	1,175	0,223
0,016	0,757	0,856	2,265	0,978	-0,009	0,419	0,744	0,846	1,328	1,204	0,227
0,031	0,756	0,855	2,161	0,987	0,011	0,443	0,744	0,846	1,298	1,223	0,228
0,047	0,754	0,854	2,172	0,991	0,028	0,463	0,744	0,846	1,280	1,232	0,226
0,063	0,753	0,853	2,085	0,999	0,046	0,490	0,745	0,846	1,248	1,252	0,223
0,075	0,752	0,852	2,091	1,002	0,058	0,521	0,745	0,847	1,219	1,277	0,220
0,089	0,751	0,851	2,037	1,009	0,071	0,553	0,746	0,847	1,192	1,303	0,215
0,106	0,750	0,851	1,996	1,016	0,087	0,586	0,747	0,848	1,163	1,334	0,208
0,148	0,748	0,849	1,866	1,036	0,122	0,627	0,748	0,849	1,137	1,370	0,198
0,174	0,747	0,848	1,807	1,047	0,141	0,663	0,749	0,850	1,113	1,404	0,185
0,198	0,746	0,847	1,746	1,059	0,156	0,698	0,750	0,851	1,093	1,437	0,172
0,228	0,745	0,847	1,683	1,071	0,172	0,727	0,752	0,852	1,079	1,459	0,159
0,247	0,745	0,846	1,641	1,083	0,182	0,770	0,754	0,853	1,062	1,505	0,140
0,283	0,744	0,846	1,557	1,107	0,198	0,800	0,756	0,855	1,050	1,538	0,125
0,300	0,744	0,846	1,526	1,119	0,205	0,834	0,758	0,856	1,039	1,561	0,106
0,308	0,744	0,846	1,512	1,122	0,207	0,867	0,760	0,858	1,031	1,596	0,089
0,325	0,744	0,846	1,475	1,135	0,212	0,900	0,763	0,860	1,021	1,645	0,069
0,342	0,743	0,845	1,450	1,146	0,217	0,942	0,766	0,863	1,015	1,634	0,042
0,367	0,743	0,845	1,405	1,165	0,221	0,977	0,770	0,865	1,008	1,631	0,019

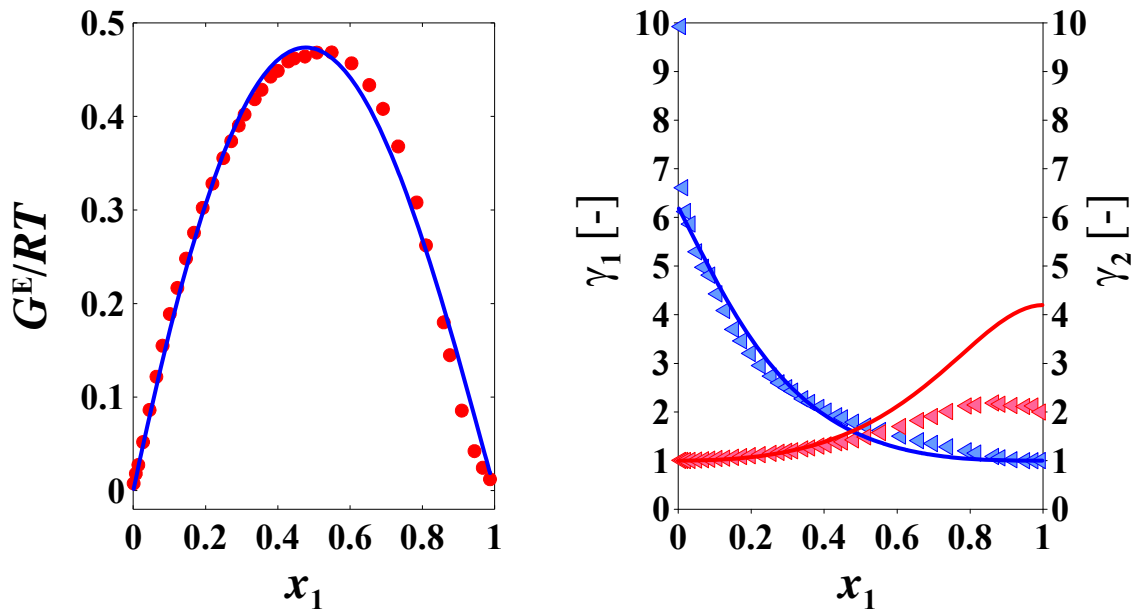


Figura 7.23. Representación de  $G^E/RT$  (●) y de  $\gamma_1$  (◄) y  $\gamma_2$  (◄) para el sistema n-Heptano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa.

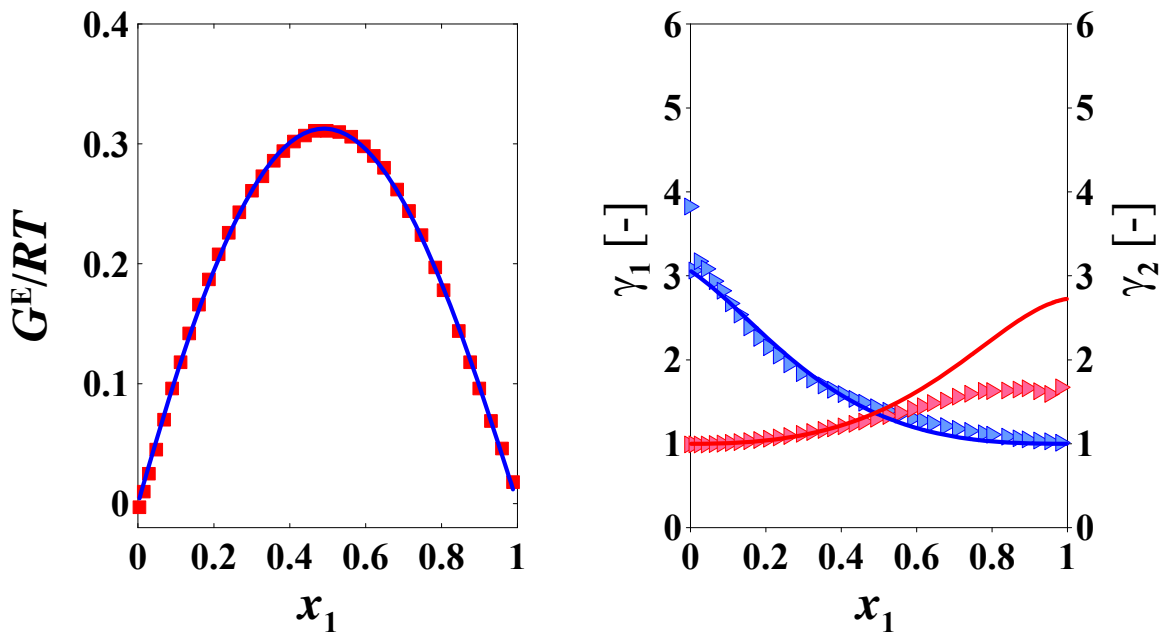


Figura 7.24. Representación de  $G^E/RT$  (■) y de  $\gamma_1$  (◄) y  $\gamma_2$  (◄) para el sistema n-Heptano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa.

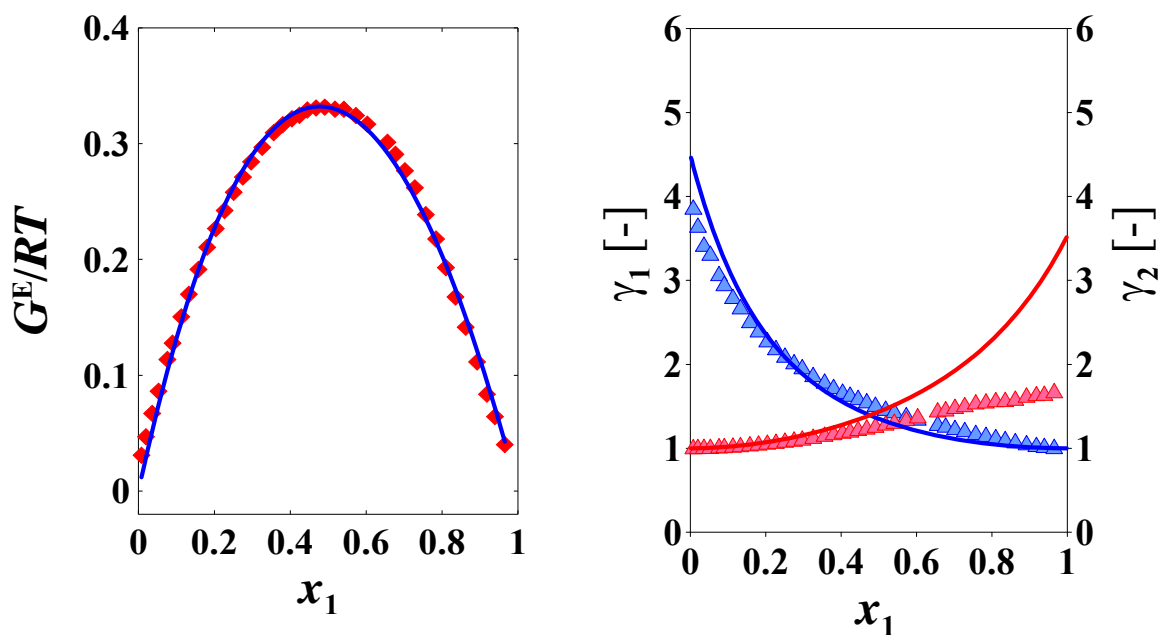


Figura 7.25. Representación de  $G^E/RT$  ( $\blacklozenge$ ) y de  $\gamma_1$  ( $\blacktriangle$ ) y  $\gamma_2$  ( $\blacktriangle$ ) para el sistema n-Heptano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa.

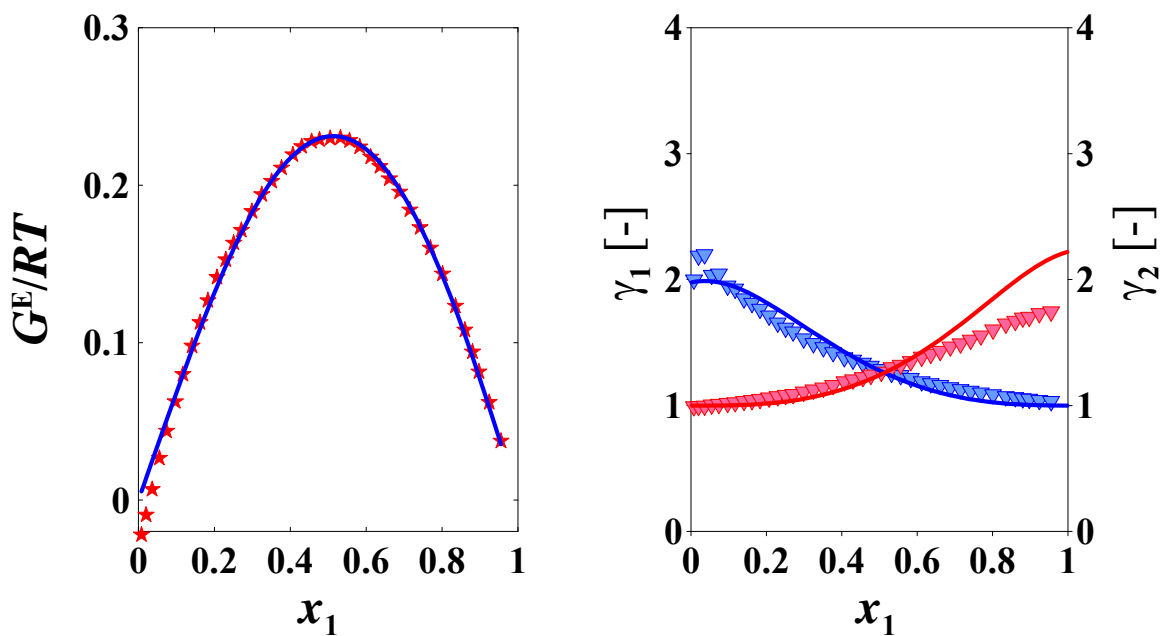


Figura 7.26. Representación de  $G^E/RT$  ( $\blackstar$ ) y de  $\gamma_1$  ( $\blacktriangledown$ ) y  $\gamma_2$  ( $\blacktriangledown$ ) para el sistema n-Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa.

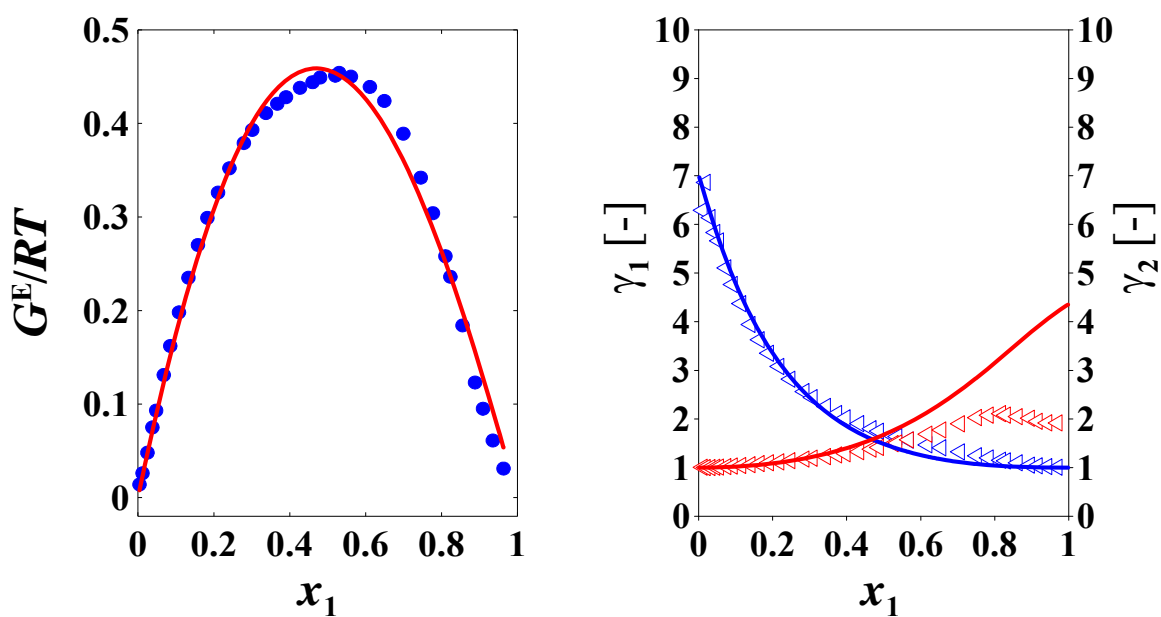


Figura 7.27. Representación de  $G^E/RT$  (●) y de  $\gamma_1$  (◄) y  $\gamma_2$  (◄) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + Etanol (2) a 1,5 MPa.

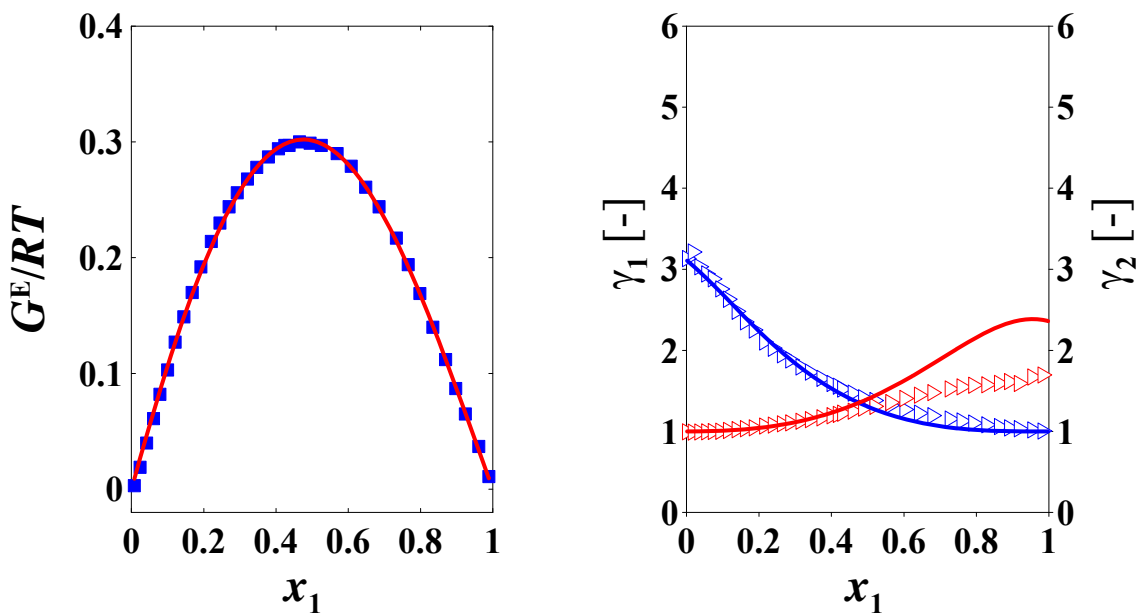


Figura 7.28. Representación de  $G^E/RT$  (■) y de  $\gamma_1$  (▷) y  $\gamma_2$  (▷) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Propanol (2) a 1,5 MPa.

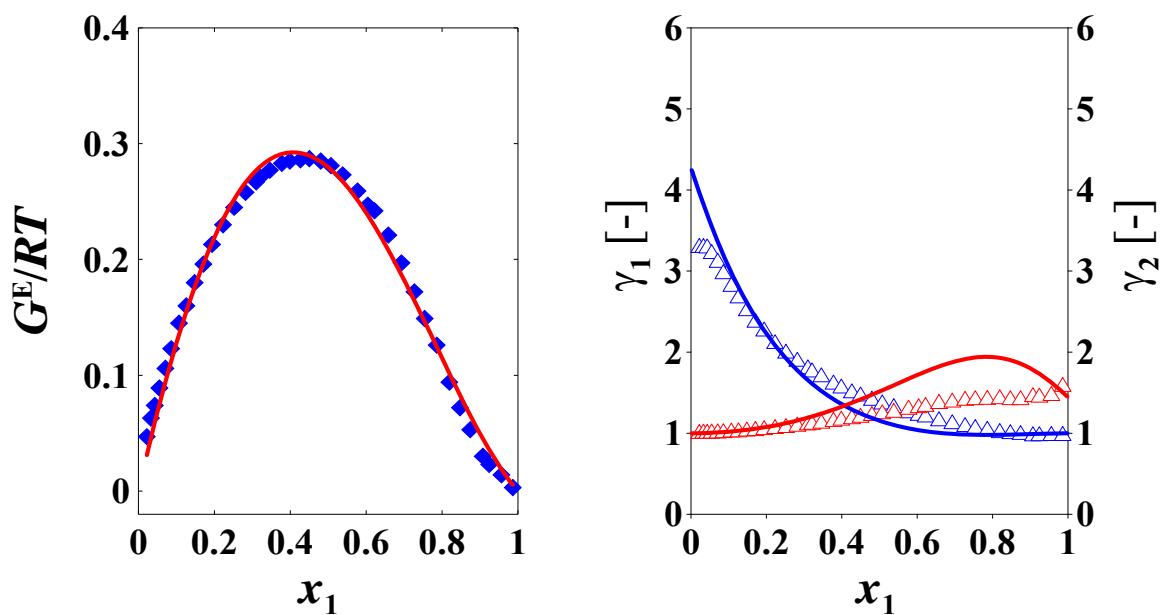


Figura 7.29. Representación de  $G^E/RT$  ( $\blacklozenge$ ) y de  $\gamma_1$  ( $\triangle$ ) y  $\gamma_2$  ( $\triangle$ ) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 2-Propanol (2) a 1,5 MPa.

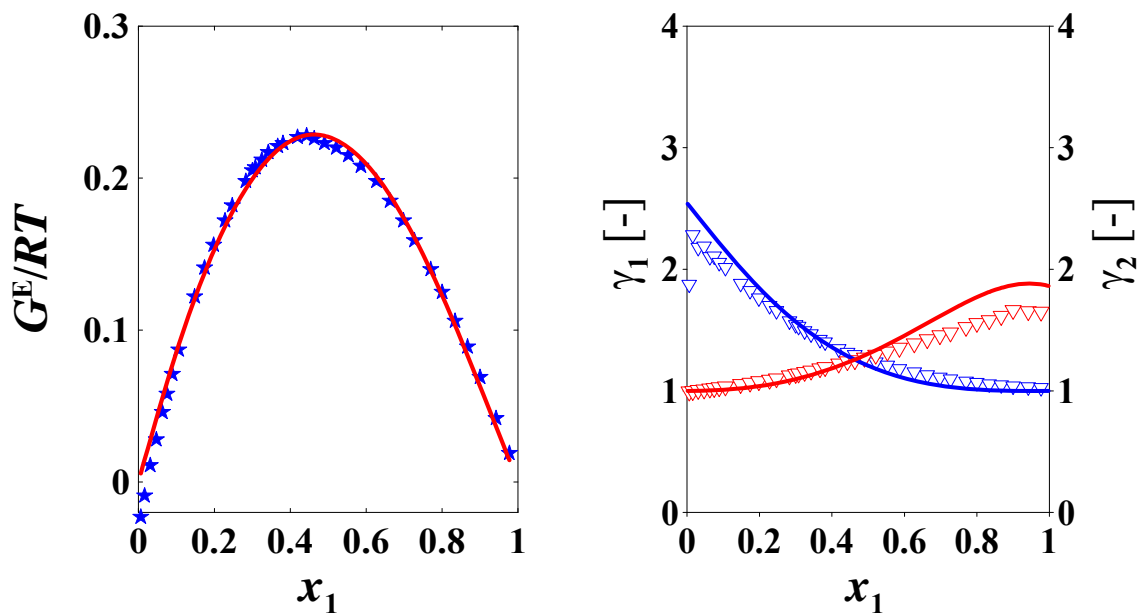


Figura 7.30. Representación de  $G^E/RT$  ( $\star$ ) y de  $\gamma_1$  ( $\nabla$ ) y  $\gamma_2$  ( $\nabla$ ) para el sistema 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 1,5 MPa.

### **7.6.2. APLICACIÓN DE LA EoS DE PC-SAFT**

Además de la aplicación de los modelos estudiados en el apartado anterior, se ha realizado la modelización de los datos experimentales a partir de la EoS de PC-SAFT (*Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory*) [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)], descrita en el apartado 5.2 de este trabajo.

Para obtener los parámetros del fluido puro del modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)], se emplearon las presiones de vapor halladas en la bibliografía [Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2019)] y las propiedades críticas de la literatura [Daubert y Danner (1989)]. Para obtener los parámetros de asociación  $\kappa^{AiBi}$  y  $\epsilon^{AiBi}/k_B$  del Etanol, 1-Propanol, 2-Propanol y 1-Butanol, se aplicó un esquema 2B con 2 números de sitios de asociación. Se utilizó una función multiobjetivo para minimizar las densidades molares y los datos de presiones de vapor. Se obtuvieron los parámetros del modelo para las sustancias [Susial y colab. (2017), Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2020)], así como la desviación estándar, la desviación absoluta media y las desviaciones porcentuales medias calculadas para la comparación de los resultados.

La modelización de PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] de los sistemas binarios de este trabajo se obtuvo utilizando los parámetros de las sustancias puras y aplicando un algoritmo de punto de burbuja isobárico (esquema  $p-x_1$ ) en el programa FORTRAN. Se utilizó el método simplex de Nelder y Mead (1965) junto con la ecuación (7.38) con el propósito de minimizar el error en la predicción de los datos de densidades molares y presiones de vapor.

Los resultados del parámetro  $k_{ij}$  obtenidos para los sistemas binarios HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa se presentan en la Tabla 7.22, así como la MAD, MPD y SD tanto de la fracción molar en fase vapor de n-Heptano como de la temperatura. Estos mismos parámetros, para los sistemas binarios TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa se adjuntan en la Tabla 7.23.

**Tabla 7.22.** Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando la EoS de PC-SAFT para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	MAD(T)/K	MAD( $y_1$ )	MPD(T)/%	MPD( $y_1$ )/%	SD(T)/K	SD( $y_1$ )	$k_{ij}$
n-Heptano (1) + Etanol (2)							
PC-SAFT <sup>a,b,c,d</sup>	0,68	0,014	0,14	5,15	1,31	0,019	0,0491
PC-SAFT <sup>b,c</sup>	1,66	0,018	0,37	9,09	1,91	0,022	0,0293
n-Heptano (1) + 1-Propanol (2)							
PC-SAFT <sup>a,b,c,d</sup>	0,42	0,009	0,09	3,39	0,62	0,011	0,0284
PC-SAFT <sup>b,c</sup>	1,30	0,012	0,28	3,72	1,44	0,014	0,0382
n-Heptano (1) + 2-Propanol (2)							
PC-SAFT <sup>b,c,d,e</sup>	1,06	0,015	0,23	6,36	1,16	0,020	0,0660
PC-SAFT <sup>b,c</sup>	1,27	0,010	0,28	2,91	1,45	0,014	0,0312
n-Heptano (1) + 1-Butanol (2)							
PC-SAFT <sup>a,b,c,d</sup>	0,61	0,007	0,12	2,36	0,81	0,008	0,0162
PC-SAFT <sup>b,c</sup>	0,79	0,009	0,16	2,53	0,95	0,010	0,0232

<sup>a</sup> Susial y colab. (2018). <sup>b</sup> Gross y Sadowski (2001). <sup>c</sup> Gross y Sadowski (2002). <sup>d</sup> Susial y colab. (2020). <sup>e</sup> Susial y colab. (2017).

**Tabla 7.23.** Resultados de las desviaciones absolutas medias, las desviaciones proporcionales medias y las desviaciones estándar utilizando la EoS de PC–SAFT para los sistemas 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	MAD(T)/K	MAD( $y_1$ )	MPD(T)/%	MPD( $y_1$ )/%	SD(T)/K	SD( $y_1$ )	$k_{1ij}$
2,2,4–Trimetilpentano (1) + Etanol (2)							
PC–SAFT <sup>a,b,c,d</sup>	0,83	0,025	0,18	7,64	1,43	0,032	0,0565
PC–SAFT <sup>b,c,e</sup>	1,90	0,020	0,43	8,13	2,07	0,026	0,0397
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Propanol (2)							
PC–SAFT <sup>a,b,c,d</sup>	0,56	0,017	0,12	4,61	0,87	0,021	0,0333
PC–SAFT <sup>b,c,e</sup>	1,53	0,016	0,33	5,27	1,59	0,020	0,0414
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 2–Propanol (2)							
PC–SAFT <sup>a,b,c,d,f</sup>	0,58	0,030	0,12	9,46	0,74	0,039	0,0658
PC–SAFT <sup>b,c,e</sup>	0,63	0,027	0,14	9,28	0,78	0,035	0,0243
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Butanol (2)							
PC–SAFT <sup>a,b,c,d</sup>	0,67	0,009	0,14	2,79	0,82	0,012	0,0160
PC–SAFT <sup>b,c,e</sup>	0,38	0,008	0,08	2,73	0,54	0,009	0,0240

<sup>a</sup> Susial y colab. (2020). <sup>b</sup> Gross y Sadowski (2001). <sup>c</sup> Gross y Sadowski (2002). <sup>d</sup> Susial y colab. (2018). <sup>e</sup> Tihic y colab. (2006). <sup>f</sup> Susial y colab. (2017).

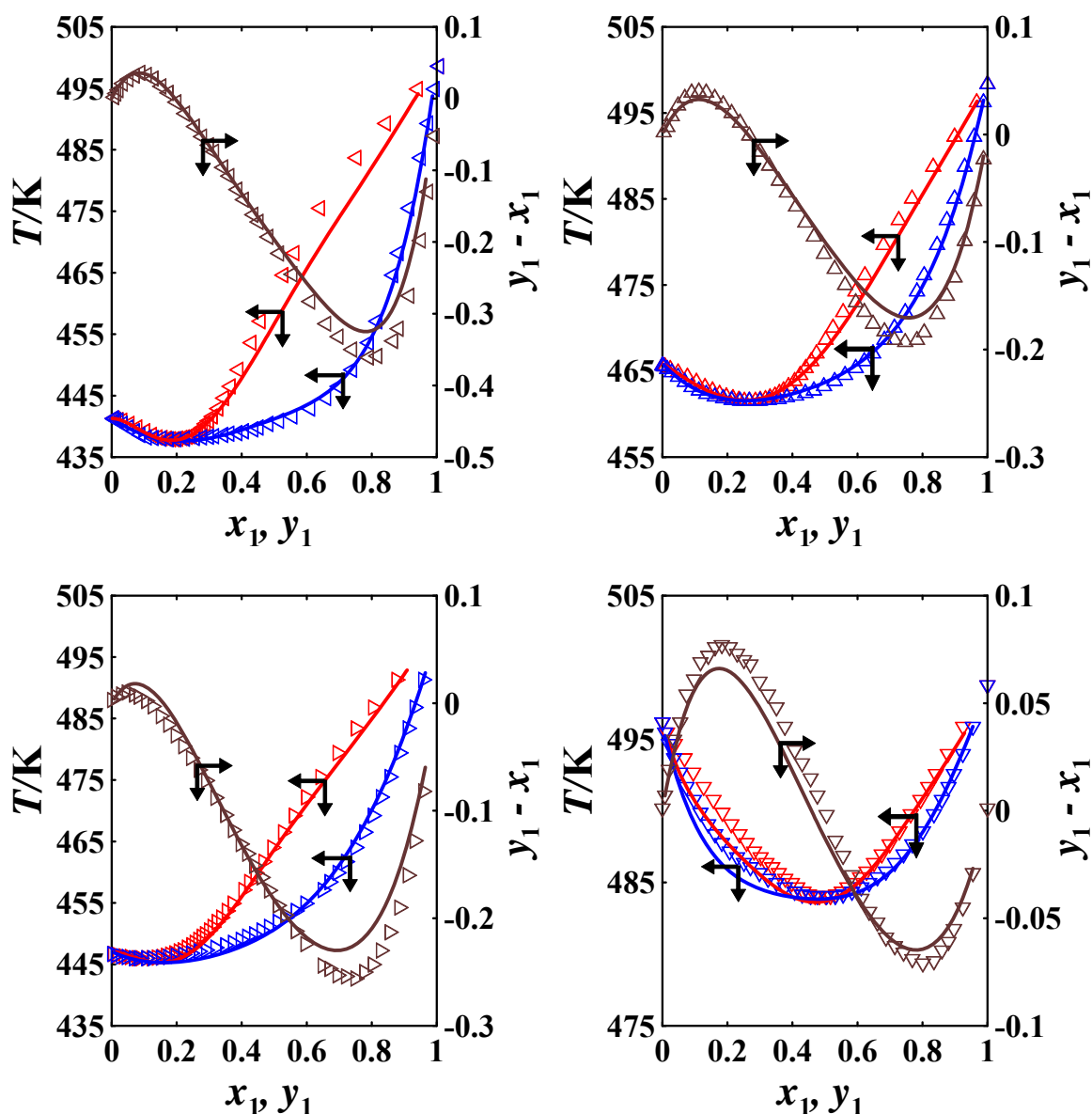
Las correlaciones composición–composición y temperatura–composición de las predicciones del modelo PC–SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] se han representado, junto con los datos experimentales obtenidos en este trabajo (ver Tablas 7.8 y 7.9), en la Figura 7.31 para los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa y en la Figura 7.32 para los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa.

El mismo procedimiento se aplicó utilizando los parámetros de la bibliografía [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002), Tihic y colab. (2006)] y los resultados se presentan también en las Tablas 7.22 y 7.23.

Después de aplicar los parámetros de la bibliografía [Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2020)] obtenidos mediante una función multiobjetivo [Susial y colab. (2017)], se observó que la EoS de PC–SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] es el modelo que mejor reproduce los datos de los sistemas HPTE, HPT1P y HPT1B, así como de los sistemas TMPE, TMP1P y TMP1B, a 1,5 MPa cuando se utilizan las constantes de la bibliografía [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002), Tihic y colab. (2006)]. Sin embargo, el error en la predicción  $y_1$  en los sistemas HPT2P y TMP2P a 1,5 MPa cuando se aplican los parámetros de la bibliografía [Susial y colab. (2017), Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2020)] es mayor que cuando se utilizan parámetros de la bibliografía [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002), Tihic y colab. (2006)]. Lo contrario sucede en el caso de la temperatura.

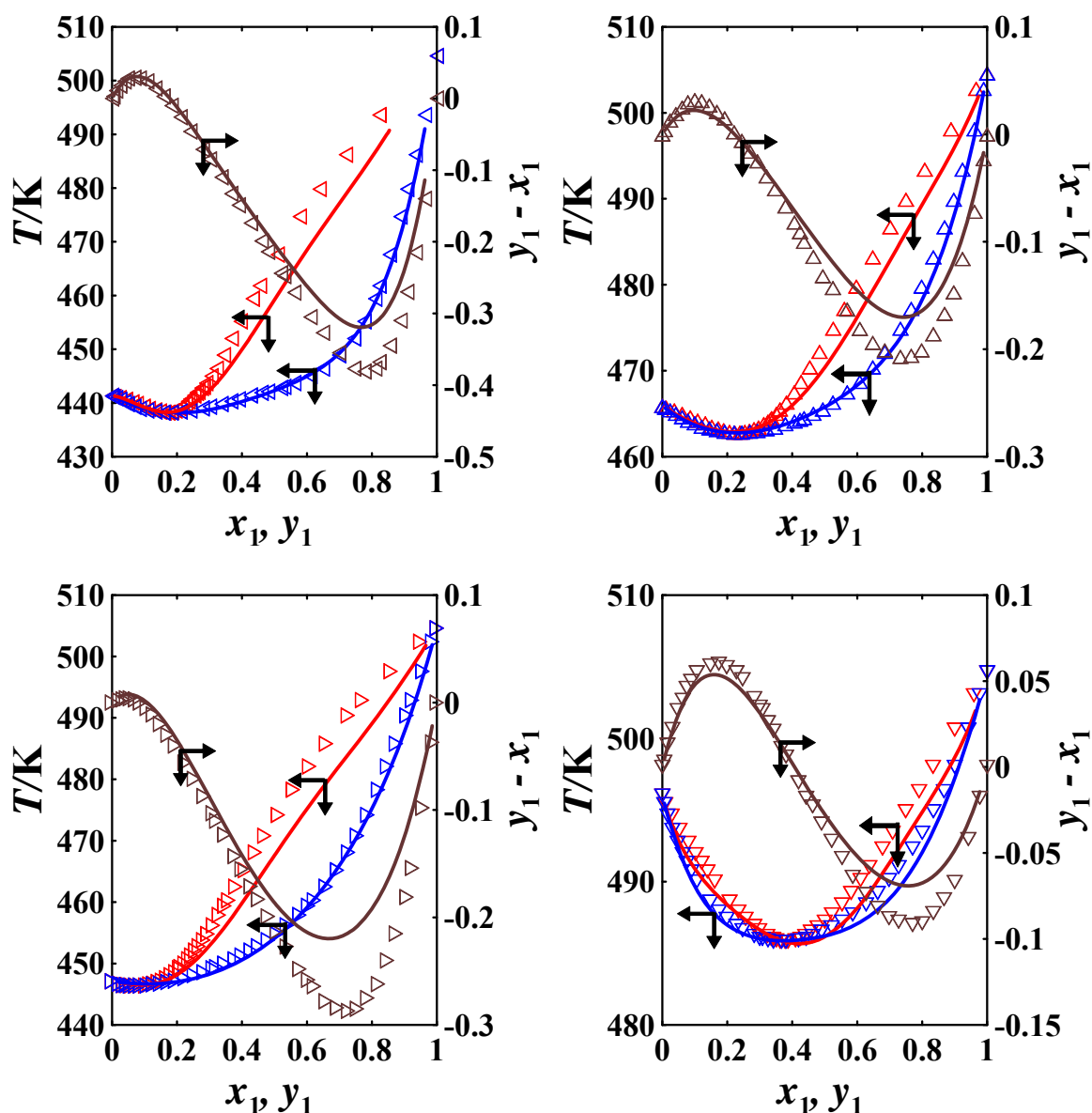
Por tanto, parece evidente que una función de minimización que pondera las contribuciones de las densidades molares y las presiones de vapor para obtener los parámetros del modelo PC–SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)], ofrece mejores resultados globales en la predicción del ELV de los sistemas (ver Tablas 7.22 y 7.23). No obstante, los factores de ponderación utilizados al realizar la ponderación podrían ser un aspecto a analizar y cuantificar.





**Figura 7.31.** Representación de los datos experimentales de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  de los sistemas HPTE ( $\blacktriangleleft$ ), HPT1P ( $\blacktriangle$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de  $T$  vs.  $x_1, y_1$  a 1,5 MPa de las mezclas binarias HPTE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleright$ ), HPT1P ( $\blacktriangle, \blacktriangleright$ ), HPT2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleright$ ) y HPT1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangledown$ ). Representación de las curvas de correlación a partir predicciones del modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] de (de las  $y_1-x_1$ ) vs.  $x_1$  (—) y  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (—, —).

Al analizar la reproducción de los datos generados por la EoS utilizada para los sistemas binarios HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa, se observó que la EoS de PRSVWS en los sistemas HPTE, HPT1P y HPT2P es el modelo que genera las desviaciones más bajas. Sin embargo, es la ecuación de estado de PRSV el modelo que mejores resultados produce en el sistema HPT1B. Del mismo modo, la EoS de PRSVWS es el modelo que menores desviaciones produce en los sistemas TMPE, TMP1P y TMP2P, mientras que la EoS de PRSV y el modelo PC-SAFT generan buenos resultados en el sistema TMP1B.



**Figura 7.32.** Representación de los datos experimentales de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  de los sistemas TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown$ ), así como la representación de los datos experimentales de  $T$  vs.  $x_1, y_1$  a 1,5 MPa de las mezclas binarias TMPE ( $\blacktriangleleft, \blacktriangleright$ ), TMP1P ( $\triangle, \blacktriangledown$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright, \blacktriangleleft$ ) y TMP1B ( $\blacktriangledown, \blacktriangleleft$ ). Representación de las curvas de correlación a partir de las predicciones del modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] de  $(y_1-x_1)$  vs.  $x_1$  (—) y  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (—, —).

El modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] reproduce correctamente los datos de los sistemas binarios (ver Tablas 7.22 y 7.23 y Figuras 7.31 y 7.32) utilizando las constantes de la bibliografía [Susial y colab. (2017), Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2020)] calculadas, de tal forma que la desviación estándar SD para  $y_1$  y  $T/K$  de las mezclas HPTE, HPT1P, TMPE y TMP1B son similares a las obtenidas con el modelo PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)].

Para verificar lo anterior, las Figuras 7.31 y 7.32 muestran los datos experimentales (ver Tablas 7.8 y 7.9), junto con las curvas de correlación de las predicciones realizadas por las EoS

utilizadas en este trabajo, para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) y 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2), respectivamente.

La predicción de los datos azeotrópicos mediante el modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] se incluye en la Tabla 7.24 para los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P y HPT1B a 1,5 MPa y en la Tabla 7.25 para los sistemas TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa. Para obtener esos datos se aplicó el método de Spline cúbico natural [Raviart y Thomas (1977)].

Considerando los datos presentados en las Tablas 7.24 y 7.25, se puede observar que la temperatura de todos los puntos azeotrópicos de los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) y los sistemas 2,2,4-Trimetilpentano (1) + alcohol (2) se determina perfectamente utilizando la EoS de PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)], ya que el error máximo en la determinación es menor al 0,3% al tomar el punto azeotrópico calculado a partir de los datos de las Tablas 7.8 y 7.9 como referencia.

En cuanto a la predicción de la composición  $y_1$  referida al n-Heptano, aplicando el modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] se reproduce en todos los sistemas con menor error que utilizando la ecuación de estado de PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] como modelo predictivo. Si se consideran las predicciones de la EoS PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)], se observa que la fracción molar  $y_1$  de n-Heptano en los sistemas HPTE y HPT1P se obtiene con errores inferiores al 5 % utilizando ambas EoS.

**Tabla 7.24.** Datos azeotrópicos obtenidos utilizando la EoS de PC-SAFT para los sistemas n-Heptano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	$x_{1,az}$	$T_{az}/K$
n-Heptano (1) + Etanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,183	437,79
PC-SAFT <sup>b,c,d,e</sup>	0,192	437,87
PC-SAFT <sup>c,d</sup>	0,144	436,16
n- Heptano (1) + 1-Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,269	461,80
PC-SAFT <sup>b,c,d,e</sup>	0,262	461,63
PC-SAFT <sup>c,d</sup>	0,241	459,85
n- Heptano (1) + 2-Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,121	445,99
PC-SAFT <sup>c,d,e,f</sup>	0,155	445,23
PC-SAFT <sup>c,d</sup>	0,104	443,99
n- Heptano (1) + 1-Butanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,496	483,90
PC-SAFT <sup>b,c,d,e</sup>	0,460	483,65
PC-SAFT <sup>c,d</sup>	0,446	483,47

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Susial y colab. (2018). <sup>c</sup> Gross y Sadowski (2001). <sup>d</sup> Gross y Sadowski (2002). <sup>e</sup> Susial y colab. (2020). <sup>f</sup> Susial y colab. (2017).

**Tabla 7.25.** Datos azeotrópicos obtenidos utilizando la EoS de PC–SAFT para los sistemas 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2) a 1,5 MPa.

	$x_{1,az}$	$T_{az}/K$
2,2,4–Trimetilpentano (1) + Etanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,164	438,17
PC–SAFT <sup>b,c,d,e</sup>	0,175	438,41
PC–SAFT <sup>e,d,f</sup>	0,132	436,24
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,226	462,79
PC–SAFT <sup>b,c,d,e</sup>	0,222	462,90
PC–SAFT <sup>e,d,f</sup>	0,202	461,03
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 2–Propanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,084	446,39
PC–SAFT <sup>b,c,d,e,g</sup>	0,110	446,53
PC–SAFT <sup>e,d,f</sup>	S.C.	S.C.
2,2,4–Trimetilpentano (1) + 1–Butanol (2)		
ET <sup>a</sup>	0,396	485,84
PC–SAFT <sup>b,c,d,e</sup>	0,408	485,69
PC–SAFT <sup>e,d,f</sup>	0,379	485,80

<sup>a</sup> Este trabajo. <sup>b</sup> Susial y colab. (2020). <sup>c</sup> Gross y Sadowski (2001). <sup>d</sup> Gross y Sadowski (2002). <sup>e</sup> Susial y colab. (2018). <sup>f</sup> Tihic y colab. (2006). <sup>g</sup> Susial y colab. (2017). S.C. Sin convergencia.

No obstante, el error es algo superior al 7% en el sistema HPT1B, y el error alcanza el 28% en la composición  $y_1$  referida a n–Heptano en el sistema HPT2P.

En cuanto a la predicción de la composición  $y_1$  referida al 2,2,4–Trimetilpentano en el azeótropo, la EoS de PC–SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] reprodujo estas composiciones en todos los sistemas con errores similares que los modelos PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] y PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)], excepto en el sistema TMP2P. Las predicciones de la EoS de PRSVWS [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986), Wong y Sandler (1992)] se consideran un modelo para comparar los otros modelos de predicción. Sin embargo, la fracción molar  $y_1$  de 2,2,4–Trimetilpentano en el sistema TMP2P se obtuvo con un error del 9,5 %.

Por otro lado, la reproducción del punto azeotrópico para todos los sistemas n–Heptano (1) + alcohol (2) y 2,2,4–Trimetilpentano (1) + alcohol (2) usando los parámetros de la bibliografía [Susial y colab. (2017), Susial y colab. (2018), Susial y colab. (2020)] calculados como se ha expuesto, es mejor que utilizando los parámetros de la bibliografía [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002), Tihic y colab. (2006)], a excepción de la reproducción de la composición  $y_1$  referida al n–Heptano en el sistema HPT2P y del punto azeotrópico en el sistema TMP2P. En este último, los parámetros de la bibliografía [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002), Tihic y colab. (2006)] no generan convergencia, por lo que no pueden predecir las coordenadas de este punto singular.

Capítulo 8.

Conclusiones





## **8. CONCLUSIONES**

La realización de esta Tesis Doctoral ha permitido alcanzar los objetivos establecidos inicialmente. Se han obtenido de forma experimental los datos del ELV isobárico para las ocho mezclas binarias de los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P, HPT1B, TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B a 1,5 MPa. Para ello, se utilizó un ebulómetro de acero inoxidable, diseñado y construido en el laboratorio de Tecnología Química General de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por el Dr. Pedro Susial Badajoz, y una instalación experimental con control y regulación automáticos de la presión. Además, en este equipo, modificado y optimizado en numerosas ocasiones a lo largo de años de investigación, se ha instalado un mecanismo automático regulado por una secuencia programada para realizar el control de la alimentación de las sustancias puras.

Las curvas patrón densidad–composición, correspondientes a cada una de las mezclas binarias estudiadas se determinaron experimentalmente. Estas curvas patrón, verificadas mediante los volúmenes de exceso y las desviaciones observadas en los índices de refracción, se utilizaron para el cálculo de las composiciones de las fases líquida y vapor en el equilibrio. En las Figuras 7.4–7.5 se comprobó que los volúmenes de exceso para todos los sistemas presentan valores positivos. Además, los sistemas TMP1P y TMP1B presentan valores negativos a bajas concentraciones de 2,2,4–Trimetilpentano.

El ebulómetro y la instalación descritos se utilizaron también para la determinación experimental de las presiones de vapor de los compuestos puros, añadiendo de esta forma nuevos datos a la literatura existente en un amplio rango de presiones (4–2.080 kPa). Los datos obtenidos se correlacionaron utilizando la ecuación de Antoine y se compararon con los datos encontrados en la literatura. Los valores del factor acéntrico fueron calculados a partir de los resultados de las presiones de vapor y se compararon también con los datos bibliográficos disponibles.

El estudio y la comparativa con la literatura encontrada de los volúmenes de exceso y las presiones de vapor han permitido contrastar la calidad de los resultados experimentales obtenidos y, en consecuencia, de los equipos, la instalación y la metodología empleados para la realización de esta Tesis Doctoral.

Los datos del ELV verificados termodinámicamente y obtenidos en este trabajo fueron comparados también con los datos bibliográficos. Los puntos azeotrópicos en cada una de las mezclas se calcularon por interpolación de los datos experimentales del ELV y aplicando el método de Spline cúbico natural [Raviart y Thomas (1977)].

Las Figuras 7.13–7.16 permiten comprobar que todas las mezclas binarias presentan un azeótropo de temperatura mínima a la presión de estudio, de 1,5 MPa. El comportamiento de estos puntos para las mezclas binarias HPTE, HPT1P, HPT2P, HPT1B, TMPE, TMP1P, TMP2P y TMP1B se verificó en los gráficos tridimensionales expuestos en las Figuras 7.17–7.18, en los que se incluyeron los datos experimentales de este trabajo, los datos bibliográficos y las curvas de ajuste de

todos los datos de las mezclas. Estas comparativas muestran la tendencia al desplazamiento del punto azeotrópico hacia composiciones ricas en alcohol cuando se aumenta la presión de trabajo. En consecuencia, se puede prever la eliminación del azeótropo en los sistemas HPTE, HPT1P, HPT2P, TMPE, TMP1P y TMP2P a presiones superiores a 1,5 MPa. Si embargo, en los sistemas HPT1B y TMP1B se podría alcanzar la desaparición del azeótropo reduciendo la presión en el sistema.

Se aplicaron el modelo PC-SAFT [Gross y Sadowski (2001), Gross y Sadowski (2002)] y la ecuación de estado PRSV [Peng y Robinson (1976), Stryjek y Vera (1986)] utilizando las reglas de mezcla cuadrática y de Wong-Sandler [Wong y Sandler (1992)] para las mezclas binarias de este trabajo, con objeto de verificar la capacidad de estas EoS para reproducir los datos del ELV.

Se verificó que la mejor predicción para los datos fue realizada por el modelo PRSVWS, incluyendo los datos azeotrópicos en todas las mezclas. Sin embargo, el modelo PC-SAFT reproduce muy bien la temperatura en todos los sistemas, así como la composición de los sistemas HPTE, HPT1P, HPT1B, TMPE, TMP1P y TMP1B, incluyendo los puntos azeotrópicos cuando se utilizan los parámetros obtenidos mediante una función multiobjetivo. Sin embargo, las desviaciones en la reproducción de la composición de la mezcla son mayores en los sistemas HPT2P y TMP2P. Esto es probablemente una consecuencia de la mayor interacción volumétrica entre ambas sustancias debido a los efectos estéricos por la posición del grupo hidroxilo.

Para finalizar, se destaca la importancia de esta Tesis Doctoral, que radica en la aportación de nuevos datos de ELV de sustancias de interés industrial a alta presión, determinados en condiciones similares a aquellas empleadas en operaciones de rectificación industrial, con un equipo y una instalación que cuentan con un sistema de control y regulación automáticos de las diferentes variables que intervienen en el proceso.

El trabajo de Tesis posibilitó las siguientes publicaciones en revistas sujetas a revisión por pares e incluidas en JCR:

1.-Susial Badajoz, P., García-Montesdeoca, I., García-Vera, D., Marrero-Pérez, A., Calvo-Castillo, L. y Herrera-Vega, P. (2022). High Pressure Vapor-Liquid Equilibria of n-Heptane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, and 1-Butanol at 1.5 MPa: Experimental Data of Binary Systems and Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory Model Predictions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67(5), 1140–1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00902>

2.-Susial Badajoz, P., García-Montesdeoca, I., García-Vera, D., Marrero-Pérez, A., Herrera-Vega, P. y Calvo-Castillo, L. (2022). PC-SAFT modeling of the high pressure VLE data for 2, 2, 4-Trimethylpentane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol and 1-Butanol. Experimental equipment and binary systems at 1.5 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 172, 106816. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106816>

3.-Susial-Badajoz, P.; García-Montesdeoca, I., García-Vera, D., Marrero-Pérez, A., Santiago, D.E. (accepted 2022). Evolution and testing of a metallic ebulliometer for VLE determination. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*.



## **BIBLIOGRAFÍA**

### **3. TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO**

- Gibbs, J.W. (1931). *Collected Works*. Vol. 1. Nueva York, Estados Unidos: Longmans.
- Gibbs, J.W. (1948). *The Collected Works of J.W. Gibbs*. Vol. 1, Thermodynamics. New Haven, Estados Unidos: Yale University Press.
- Lewis, G.N. (1901). The Law of Physico–Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 37(3), 49–69. <https://doi.org/10.2307/20021635>

### **4. EQUILIBRIO LÍQUIDO–VAPOR**

- Beret, S. y Prausnitz, J.M. (1975). Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules. *AIChE Journal*, 21(6), 1123–1132. <https://doi.org/10.1002/aic.690210612>
- Boyle R. (1662). *New Experiments Physico–Mechanical, Touching the Air: Whereunto is Added A Defence of the Authors Explication of the Experiments, Against the Obiections of Franciscus Linus and Thomas Hobbes*. Oxford.
- Carnahan, N.F. y Starling, K.E. (1969). Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of chemical physics*, 51(2), 635–636. <https://doi.org/10.1063/1.1672048>
- Chapman, W.G., Jackson, G. y Gubbins, K.E. (1988). Phase equilibria of associating fluids: chain molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, 65(5), 1057–1079. <https://doi.org/10.1080/00268978800101601>
- Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G. y Radosz, M. (1990). New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(8), 1709–1721. <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>
- Clapeyron, É. (1834). Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. *Journal de l'École polytechnique*, 14(23), 153–190.
- Economou, I.G. y Tsonopoulos, C. (1997). Associating models and mixing rules in equations of state for water/hydrocarbon mixtures. *Chemical Engineering Science*, 52(4), 511–525. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00441-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00441-1)
- Huang, S.H. y Radosz, M. (1991). Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(8), 1994–2005. <https://doi.org/10.1021/ie00056a050>
- Ortega, J. y Susial, P. (1993). Vapor–liquid equilibria behavior of methyl esters and propan–2–ol at 74.66, 101.32 and 127.99 kPa. *Journal of chemical engineering of Japan*, 26(3), 259–265. <https://doi.org/10.1252/jcej.26.259>

- Patel, N.C. y Teja, A.S. (1982). A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, 37(3), 463–473. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(82\)80099-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(82)80099-7)
- Péneloux, A., Rauzy, E. y Fréze, R. (1982). A consistent correction for Redlich–Kwong–Soave volumes. *Fluid phase equilibria*, 8(1), 7–23. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2)
- Peng, D.Y. y Robinson, D.B. (1976). A new two–constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F. Jr., Huggins, C.M. y Petersen, D.E. (1955). The volumetric and thermodynamics property of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization, *Journal of American Chemical Society*, 77(13), 3433–3440. <https://doi.org/10.1021/ja01618a002>
- Redlich, O. y Kwong, J.N.S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, 44(1), 233–244. <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>
- Schmidt, G. y Wenzel, H. (1980). A modified van der Waals type equation of state. *Chemical Engineering Science*, 35(7), 1503–1512. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80044-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80044-3)
- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, 27(6), 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- Thomas, L.H. (1949). *Elliptic problems in linear differential equations over a network: Watson scientific computing laboratory*. Nueva York, Estados Unidos: Columbia University.
- van der Waals, J.D. (1873). *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States* (Tesis doctoral). Universiteit Leiden, Países Bajos.
- van Konynenburg, P.H. y Scott, R.L. (1980). Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 298(1442), 495–540. <https://doi.org/10.1098/rsta.1980.0266>
- Wong, D.S.H. y Sandler, S.I. (1992). A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, 38(5), 671–680. <https://doi.org/10.1002/aic.690380505>

## 5. MODELO PREDICTIVO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO–VAPOR

- Alder, B.J., Young, D.A. y Mark, M.A. (1972). Studies in molecular dynamics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for the square well fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6), 3013–3029. <https://doi.org/10.1063/1.1677637>
- Baird, Z.S., Uusi–Kyyny, P., Pokki, J.P., Pedegert, E. y Alopaeus, V. (2019). Vapor pressures, densities, and PC–SAFT parameters for 11 bio–compounds. *International Journal of Thermophysics*, 40(11), 1–36. <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2570-9>

- Banaszak, M., Chiew, Y.C., O'Lenick, R. y Radosz, M. (1994). Thermodynamic perturbation theory: Lennard-Jones chains. *The Journal of chemical physics*, 100(5), 3803–3807. <https://doi.org/10.1063/1.466368>
- Barker, J.A. y Henderson, D. (1967a). Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential. *The Journal of Chemical Physics*, 47(8), 2856–2861. <https://doi.org/10.1063/1.1712308>
- Barker, J.A. y Henderson, D. (1967b). Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *The Journal of chemical physics*, 47(11), 4714–4721. <https://doi.org/10.1063/1.1701689>
- Beret, S. y Prausnitz, J.M. (1975). Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules. *AIChE Journal*, 21(6), 1123–1132. <https://doi.org/10.1002/aic.690210612>
- Blas, F.J. y Vega, L.F. (1997). Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard–Jones chains with association sites from simulation and theory. *Molecular Physics*, 92(1), 135–150. <https://doi.org/10.1080/002689797170707>
- Chapman, W.G., Jackson, G. y Gubbins, K.E. (1988). Phase equilibria of associating fluids: chain molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, 65(5), 1057–1079. <https://doi.org/10.1080/00268978800101601>
- Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G. y Radosz, M. (1989). SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 52, 31–38. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80308-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5)
- Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G. y Radosz, M. (1990). New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(8), 1709–1721. <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>
- Chen, S.S. y Kreglewski, A. (1977). Applications of the augmented van der Waals theory of fluids.: I. Pure fluids. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 81(10), 1048–1052. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770811037>
- Donohue, M.D. y Prausnitz, J.M. (1978). Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology. *AIChE Journal*, 24(5), 849–860. <https://doi.org/10.1002/aic.690240511>
- Economou, I.G. (2002). Statistical associating fluid theory: A successful model for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties of complex fluid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), 953–962. <https://doi.org/10.1021/ie0102201>
- Ghonasgi, D. y Chapman, W.G. (1994). Prediction of the properties of model polymer solutions and blends. *AIChE journal*, 40(5), 878–887. <https://doi.org/10.1002/aic.690400514>

- Gross, J. y Sadowski, G. (2000). Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. *Fluid Phase Equilibria*, 168(2), 183–199. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00302-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00302-2)
- Gross, J. y Sadowski, G. (2001). Perturbed-Chain, SAFT An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(4), 1244–1260. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>
- Gross, J. y Sadowski, G. (2002). Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(22), 5510–5515. <https://doi.org/10.1021/ie010954d>
- Huang, S.H. y Radosz, M. (1990). Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(11), 2284–2294. <https://doi.org/10.1021/ie00107a014>
- Huang, S.H. y Radosz, M. (1991). Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(8), 1994–2005. <https://doi.org/10.1021/ie00056a050>
- Jackson, G., Chapman, W.G. y Gubbins, K.E. (1988). Phase equilibria of associating fluids: Spherical molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, 65(1), 1–31. <https://doi.org/10.1080/00268978800100821>
- Johnson, J. K., Mueller, E. A. y Gubbins, K. E. (1994). Equation of state for Lennard-Jones chains. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(25), 6413–6419. <https://doi.org/10.1021/j100076a028>
- Kondori, J., Javanmardi, J., Eslamimanesh, A. y Mohammadi, A.H. (2013). Thermodynamic consistency test for isobaric experimental data of water content of methane. *Fluid Phase Equilibria*, 347, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.02.015>
- Kraska, T. y Gubbins, K.E. (1996a). Phase equilibria calculations with a modified SAFT equation of state. 1. Pure alkanes, alkanols, and water. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(12), 4727–4737. <https://doi.org/10.1021/ie9602320>
- Kraska, T. y Gubbins, K.E. (1996b). Phase equilibria calculations with a modified SAFT equation of state. 2. Binary mixtures of n-alkanes, 1-alkanols, and water. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(12), 4738–4746. <https://doi.org/10.1021/ie960233s>
- Mansoori, G.A., Carnahan, N.F., Starling, K.E. y Leland Jr, T.W. (1971). Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 54(4), 1523–1525. <https://doi.org/10.1063/1.1675048>
- Müller, E.A. y Gubbins, K.E. (2001). Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(10), 2193–2211. <https://doi.org/10.1021/ie000773w>

- Müller, E. A., Vega, L. F. y Gubbins, K. E. (1994). Theory and simulation of associating fluids: Lennard–Jones chains with association sites. *Molecular Physics*, 83(6), 1209–1222. <https://doi.org/10.1080/00268979400101881>
- Peng, D.Y. y Robinson, D.B. (1976). A new two–constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. y De Azevedo, E.G. (1998). *Molecular thermodynamics of fluid–phase equilibria*. New Jersey, Estados Unidos: Pearson Education. Prentice–Hall PTR.
- Redlich, O. y Kwong, J.N.S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, 44(1), 233–244. <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>
- Renon, H. y Prausnitz, J.M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14, 135–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, 27(6), 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- Stryjek, R. y Vera, J.H. (1986). PRSV: An improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(2), 323–333. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640224>
- Suresh, S.J. y Elliott Jr, J.R. (1992). Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(12), 2783–2794. <https://doi.org/10.1021/ie00012a025>
- Tan, S.P., Adidharma, H. y Radosz, M. (2008). Recent advances and applications of statistical associating fluid theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(21), 8063–8082. <https://doi.org/10.1021/ie8008764>
- Valderrama, J.O. y Faúndez, C.A. (2010). Thermodynamic consistency test of high pressure gas–liquid equilibrium data including both phases. *Thermochimica Acta*, 499(1–2), 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.11.006>
- Faúndez, C.A., Quiero, F.A. y Valderrama, J.O. (2013). Thermodynamic consistency test for binary gas+ water equilibrium data at low and high pressures. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(10), 1172–1181. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60575-3](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60575-3)
- van der Waals, J.D. (1873). *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States* (Tesis doctoral). Universiteit Leiden, Países Bajos.
- Wertheim, M.S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, 35(1–2), 19–34. <https://doi.org/10.1007/BF01017362>

- Wertheim, M.S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of Statistical Physics*, 35(1–2), 35–47. <https://doi.org/10.1007/BF01017363>
- Wertheim, M.S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of Statistical Physics*, 42(3–4), 459–476. <https://doi.org/10.1007/BF01127721>
- Wertheim, M.S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of Statistical Physics*, 42(3–4), 477–492. <https://doi.org/10.1007/BF01127722>
- Wolbach, J.P. y Sandler, S.I. (1998). Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(8), 2917–2928. <https://doi.org/10.1021/ie9707811>
- Wong, D.S.H. y Sandler, S.I. (1992). A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, 38(5), 671–680. <https://doi.org/10.1002/aic.690380505>
- Yarrison, M. y Chapman, W.G. (2004). A systematic study of methanol+ n-alkane vapor-liquid and liquid-liquid equilibria using the CK-SAFT and PC-SAFT equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 226, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.09.024>

## 6. EQUIPOS EXPERIMENTALES

- de Alfonso, C., Ezama, R., Losada, P., Calama, M.A., Llanas, B., Pintado, M. y Sáenz de la Torre, A.F. (1983). Equilibrio Isobárico Líquido. Vapor. III Desarrollo y ensayo de un aparato de equilibrio de pequeña capacidad. *Anales de Química de la RSEQ*, 79, 243–253.
- Malanowski, S. (1982). Experimental methods for vapour-liquid equilibria. Part I. Circulation methods. *Fluid Phase Equilibria*, 8(2), 197–219. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80035-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80035-6).
- Susial Badajoz, P., Sosa-Rosario, A. y Ríos-Santana, R. (2010a). Vapour-liquid equilibrium with a new ebulliometer: ester+ alcohol system at 0.5 MPa. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(6), 1000–1007. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60159-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60159-2)
- Susial Badajoz, P., Sosa-Rosario, A. y Ríos-Santana, R. (2010b). Vapor-liquid equilibria for ethyl acetate+ methanol at (0.1, 0.5, and 0.7) MPa. Measurements with a new ebulliometer. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(12), 5701–5706. <https://doi.org/10.1021/je100614r>
- Susial Badajoz, P. (2010) Ebulómetro metálico provisto de recirculación, Patente U-201030827.
- Susial Badajoz, P. (2012). *U.S. Patent Application No. 13/193,640*.
- Susial Badajoz, P., García-Vera, D., Marrero-Pérez, A. J., Herrera-Vega, P., Rodríguez-Domínguez, C. y Tauste-Sánchez, Y. (2020). Experimental setup with automatic control. High pressure VLE data of binary systems 2-Butanol with n-Heptane and 2, 2, 4-Trimethylpentane

at both 1.5 MPa and 2.0 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 142, 105997.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105997>

## 7. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO–VAPOR

- Abala, I., Lifi, M., M'hamdi Alaoui, F.E., Muñoz–Rujas, N., Aguilar, F. y Montero, E.A. (2021). Thermophysical Property Measurements and Modeling of (Ether + Alkanol + Hydrocarbon) Mixtures: Binary and Ternary Mixtures (Dibutyl Ether + 1–Butanol + 1–Hexene or + Iso–octane) at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 66(9), 3417–3431.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00157>
- Abbott, M.M. y Van Ness, H.C. (1975). Vapor-liquid equilibrium: Part III. Data reduction with precise expressions for GE. *AIChE Journal*, 21(1), 62–71.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690210107>
- Aristovich, V.Y., Morachevskii, A.G. y Sabylin, I.I. (1965). Experimental investigation and calculation of equilibria in the ternary system methyl ethyl ketone–n–butyl alcohol–heptane. *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 38, 2633–2638.
- Ashraf, F.A. y Vera, J.H. (1981). Vapor-liquid equilibria for the ternary system n-Heptane/n-Propanol/l, chlorobutane and its constituent binaries at 318.15 and 338.15 K. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59(1), 89–95. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450590111>
- Asprion, N., Hasse, H. y Maurer, G. (1998). Limiting activity coefficients in alcohol–containing organic solutions from headspace gas chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(1), 74–80. <https://doi.org/10.1021/je9701361>
- Barraza, R. y Edwards, J. (1981). Thermodynamics of the isopropanol–normal–hexane and isopropanol–normalheptane systems. 3. Gas–liquid equilibrium. *Monatshefte für Chemie*, 112(8–9), 925–933. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00905064>
- Beattie, J.A. y Edwards, D.G. (1948). The Vapor Pressure, Orthobaric Densities and Critical Constants of 2, 2, 4–Trimethylpentane. *Journal of the American Chemical Society*, 70(10), 3382–3384. <https://doi.org/10.1021/ja01190a049>
- Belabbaci, A., Villamañan, R.M., Negadi, L., Martin, C.M., Ait Kaci, A. y Villamañan, M.A. (2012). Vapor–liquid equilibria of binary mixtures containing 1–butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(1), 114–119.  
<https://doi.org/10.1021/je200840e>
- Berro, C., Neau, E. y Rogalski, M. (1981). Vapour–liquid equilibrium of the systems 1–propanol–2, 2, 4–trimethylpentane and 2–propanol–n–hexane. *Fluid Phase Equilibria*, 7(1), 41–54.  
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(81\)87004-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(81)87004-5)
- Berro, C. y Peneloux, A. (1984). Excess Gibbs energies and excess volumes of 1–butanol–n–heptane and 2–methyl–1–propanol–n–heptane binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(2), 206–210. <https://doi.org/10.1021/je00036a033>

- Blanco, S.T., Embid, J.M. y Otín, S. (1994). Excess volumes of (2, 2, 4-trimethylpentane+ methanol or ethanol or propan-2-ol or di-1-methylethyl ether or 1, 1-dimethylethyl methyl ether) and of (methanol or ethanol or propan-2-ol+ di-1-methylethyl ether or 1, 1-dimethylethyl methyl ether) at the temperature 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 26(1), 23–28. <https://doi.org/10.1006/jcht.1994.1015>
- Boublík, T., Fried, V. y Hála, E. (1984). The vapour pressures of pure substances. 2<sup>nd</sup> ed., Amsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Chen, H.W. y Tu, C.H. (2005). Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of acetone, ethanol, and 2, 2, 4-trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(4), 1262–1269. <https://doi.org/10.1021/jc050010l>
- Ciprian, M. y Vlaic, G.P. (1978). *International Congress of Trieste*, 18, 210–216.
- Daubert, T.E. y Danner, R.P. (1989). *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation, Design institute for physical property data*. Vol. 2,3., Washington D.C., Estados Unidos: Taylor and Francis.
- DDBST GmbH. (Obtenido el 28 de junio de 2022). *Saturated Vapor Pressure*. <http://ddbonline.ddbst.com/antoinecalculation/antoinecalculationcgi.exe?component=ethanol>
- Díaz Peña, M. y Rodríguez Cheda, D. (1970a). Excess volume of the systems containing ethanol and n-alkanes. *Anales de Química*, 66, 637–643 (in Spanish).
- Díaz Peña, M. y Rodríguez Cheda, D. (1970b). Liquid–vapor equilibrium. III. Systems of n-propanol–n-hexane at 50. deg. and n-propanol–n-heptane at 60. deg. *Anales de Química*, 66, 747–755.
- Dzida, M. (2004). The effect of pressure on the thermodynamic properties of propan-1-ol+ n-heptane mixtures. *Journal of solution chemistry*, 33(5), 529–548. <https://doi.org/10.1023/B:JOSL.0000037774.94690.d1>
- Faneite, A.M., Garcés, S.I., Aular, J.A., Urdaneta, M.R. y Soto, D. (2012). Excess molar volumes, excess molar enthalpies and refractive index deviations for binary mixtures of propan-1-ol, butan-1-ol and pentan-1-ol with 2, 2, 4-trimethylpentane at 298.15 K. *Fluid phase equilibria*, 334, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.06.031>
- Faúndez, C.A., Quiero, F.A. y Valderrama, J.O. (2013). Thermodynamic consistency test for binary gas+ water equilibrium data at low and high pressures. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(10), 1172–1181. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60575-3](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60575-3)
- Ferguson, J.B., Freed, M. y Morris, A.C. (1933). The System Ethyl Alcohol–n-Heptane at 30° C. *The Journal of Physical Chemistry*, 37(1), 87–91. <https://doi.org/10.1021/j150343a012>
- Ferreira, M. y Schwarz, C.E. (2018). Low–pressure VLE measurements and thermodynamic modeling, with PSRK and NRTL, of binary 1–alcohol+ n–alkane systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(12), 4614–4625. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00680>



- Fu, S.J. y Lu, B.C.Y. (1966). Binary vapour-liquid equilibria. *Journal of Applied Chemistry*, 16(11), 324–326. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010161103>
- Garcés, S.I., Faneite, A.M., Soto, D., Álvarez, C.A. y Urdaneta, M.R. (2011). Isothermal vapor-liquid equilibrium data of propan-1-ol+ 2, 2, 4-trimethylpentane and butan-1-ol+ 2, 2, 4-trimethylpentane at 318.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(8), 3346–3350. <https://doi.org/10.1021/jc200279q>
- Gmehling, J., Menke, J., Krafczyk, J. y Fischer, K. (2004). *Azeotropic Data: Part I*. 2<sup>nd</sup> Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag.
- Gmehling, J. y Onken, U. (1986). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2A, pag. 485–498, 501–504, 594–596. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J. y Onken, U. (2006). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2H, pag. 465–475, 501–503. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J. y Onken, U. (2007). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2I, pag. 303–315, 343, 344, 604–609, 627–630. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J. y Onken, U. (2008). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2J, pag. 366–371, 421–429. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J., Onken, U. y Artl, W. (1982). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2C, pag. 453–458, 467, 558–573. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J., Onken, U. y Artl, W. (1990). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2B, pag. 112, 113, 116, 117, 217–226. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J., Onken, U. y Rarey-Nies, J.R. (1988). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2E, pag. 377–383, 497, 499, 500. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J., Onken, U. y Rarey-Nies, J.R. (1990). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2F, pag. 84, 85, 91, 192–197. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- Gmehling, J., Onken, U. y Weidlich, U. (1982). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2D, pag. 89–93, 213. Frankfurt, Alemania: Dechema.
- González, C., Ortega, J., Hernández, P. y Galván, S. (1999). Experimental Determination of Densities and Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Formed by a Propyl Alkanoate (Methanoate to Butanoate) + An Alkan-2-ol (C3, C4). *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(4), 772–783. <https://doi.org/10.1021/jc980304p>
- Gross, J. y Sadowski, G. (2001). Perturbed-Chain, SAFT An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(4), 1244–1260. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>
- Gross, J. y Sadowski, G. (2002). Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(22), 5510–5515. <https://doi.org/10.1021/ie010954d>

- Hongo, M., Tsuji, T., Fukuchi, K. y Arai, Y. (1994). Vapor–liquid equilibria of methanol+ hexane, methanol+ heptane, ethanol+ hexane, ethanol+ heptane, and ethanol+ octane at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(4), 688–691. <https://doi.org/10.1021/je00016a010>
- Hougen, O.A., Watson, K.M. y Ragatz, R.A. (1982). *Principios de los procesos químicos: Termodinámica parte II*, Barcelona, España: Reverté.
- Hsu, C.C. y Tu, C.H. (2008). Isobaric vapor–liquid equilibria for mixtures of tetrahydrofuran, 2–propanol, and 2, 2, 4–trimethylpentane at 101.3 kPa. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39(3), 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2007.12.015>
- Huang, T.T. y Tu, C.H. (2010). Vapor– Liquid Equilibria for Binary and Ternary Mixtures of 1, 3–Dioxolane, 2–Propanol, and 2, 2, 4–Trimethylpentane at 101.3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(1), 513–518. <https://doi.org/10.1021/je900327x>
- Hull, A., Kronberg, B., van Stam, J., Golubkov, I. y Kristensson, J. (2006). Vapor– liquid equilibrium of binary mixtures. 2. Ethanol+ 2, 2, 4–trimethylpentane, 1–butanol+ 2, 2, 4–trimethylpentane, and ethanol+ o–xylene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(6), 2002–2008. <https://doi.org/10.1021/je060005x>
- Hwang, I.C., Jo, M.Y., Kwak, H.Y., Park, S.J. y Han, K.J. (2007a). Isothermal VLE and VE at 303.15 K for the binary and ternary mixtures of Di–isopropyl ether (DIPE)+ 1–propanol+ 2, 2, 4–trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), 2503–2508. <https://doi.org/10.1021/je700460w>
- Hwang, I.C., Lim, H.M., Park, S.J., Han, K.J. y Park, I.H. (2007b). Isothermal vapor–liquid equilibrium at 303.15 K and excess molar volumes at 298.15 K for the ternary system of propyl vinyl ether+ 1–propanol+ 2, 2, 4–trimethyl–pentane and its binary sub–systems. *Fluid Phase Equilibria*, 259(2), 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.002>
- Katz, K. y Newman, M. (1956). Vapor–Liquid Equilibria for Ethyl Alcohol–n–Heptane at Low Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry*, 48(1), 137–141. <https://doi.org/10.1021/ie50553a040>
- Kijevčanin, M.L., Radović, I.R., Šerbanović, S.P., Tasić, A.Ž. y Djordjević, B.D. (2009). Experimental determination and modelling of densities and excess molar volumes of ternary system (1–butanol+ cyclohexylamine+ n–heptane) and corresponding binaries from 288.15 to 323.15 K. *Thermochimica acta*, 496(1–2), 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.07.002>
- Kogan, V.B., Fridman, V.M. y Romanova, T.G. (1959). Phase equilibria formed in systems of paraffin hydrocarbons with fatty alcohols [Russ]. *Zh. Fiz. Khim.*, 33, 1521–1525.
- Kondori, J., Javanmardi, J., Eslamimanesh, A. y Mohammadi, A.H. (2013). Thermodynamic consistency test for isobaric experimental data of water content of methane. *Fluid Phase Equilibria*, 347, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.02.015>

- Ku, H.C. y Tu, C.H. (2005a). Densities and viscosities of binary and ternary mixtures of ethanol, 2-butanone, and 2, 2, 4-trimethylpentane at T=(298.15, 308.15, and 318.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(2), 608–615. <https://doi.org/10.1021/jc049655w>
- Ku, H.C. y Tu, C.H. (2005b). Isobaric vapor–liquid equilibria for mixtures of acetone, ethanol, and 2, 2, 4-trimethylpentane at 101.3 kPa. *Fluid phase equilibria*, 231(1), 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.01.007>
- Ku, H.C., Wang, C.C. y Tu, C.H. (2008). Densities, viscosities, refractive indexes, and surface tensions for binary and ternary mixtures of tetrahydrofuran, 2-propanol, and 2, 2, 4-trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(2), 566–573. <https://doi.org/10.1021/jc700626v>
- Kudryavtseva, L.S., Viit, H. y Eisen, O. (1971). Liquid–vapor equilibriums in ethanol–heptane–isooctane and 1–hexene–hexane–ethanol ternary systems. *Zh. Fiz. Khim.,(USSR)*, 45(7), 1061.
- Kumar, A. y Katti, S.S. (1980). Isothermal vapor–liquid–equilibrium of isomeric butanols with n–heptane. *Indian Journal of Technology*, 18(2), 60–63.
- Lee, L.L. y Scheller, W.A. (1967). Isothermal vapor–liquid equilibrium data for the systems heptane–1–propanol at 75. degree. and decane–1–butanol at 100. degree. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12(4), 497–499. <https://doi.org/10.1021/jc60035a009>
- Lin, D.Y. y Tu, C.H. (2012). (Vapour+ liquid) equilibria for binary and ternary mixtures of 2–propanol, tetrahydropyran, and 2, 2, 4–trimethylpentane at P= 101.3 kPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 47, 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.10.025>
- Mato, M.M., Cebreiro, S.M., Verdes, P.V., Pallas, A.V., Legido, J.L. y Paz Andrade, M.I. (2005). Experimental and predicted excess molar volumes of the ternary system. Tert–butylmethylether+ 1–propanol+ heptane at 298.15 K. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 80(2), 345–349. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0658-x>
- McGarry, J. (1983). Correlation and prediction of the vapor pressures of pure liquids over large pressure ranges. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22(2), 313–322. <https://doi.org/10.1021/i200021a023>
- McMicking, J.H. y Kay, W.B. (1965). Vapor pressures and saturated liquid and vapor densities of the isomeric heptanes and isomeric octanes. *Proc. Am. Pet. Inst.* 45(3), 75–90.
- Mohsen–Nia, M. y Memarzadeh, M.R. (2010). Isobaric vapor– liquid equilibria of heptane+ 1–butanol and heptane+ 1–pentanol systems at (53.3 and 91.3) kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(6), 2140–2144. <https://doi.org/10.1021/jc9006629>
- Monfort, J.P. y Guzmán López Figueroa, F. (1976). Chromatographic determination of isothermal vapor–liquid equilibrium. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21(2), 157–162. <https://doi.org/10.1021/jc60069a012>

- Nagata, I., Ohta, T. y Nakagawa, S. (1976). Excess Gibbs Free Energies and Heats of Mixing for Binary Alcoholic Liquid Mixtures. *Journal of Chemical Engineering of Japan.*, 9(4), 276–281. <https://doi.org/10.1252/jcej.9.276>
- Nath, J. y Pandey, J.G. (1997a). Viscosities of binary liquid mixtures of butanol+ pentane,+ hexane,+ heptane, and+ octane at T= 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(6), 1133–1136. <https://doi.org/10.1021/je9701339>
- Nath, J. y Pandey, J.G. (1997b). Binary mixtures of butanol+ pentane,+ hexane,+ heptane,+ octane,+ 2, 2, 4–trimethylpentane, and+ carbon tetrachloride. 1. Excess molar volumes at 288.15 K and 298.15 K and refractive indexes at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(1), 128–131. <https://doi.org/10.1021/je960229n>
- Neau, E., Blanc, C. y Bares, D. (1973). Les fonctions thermodynamiques d'excès du binaire 2 propanol–isooctane. *Journal de Chimie Physique*, 70, 843–849. <https://doi.org/10.1051/jcp/1973700843>
- Nelder, J. y Mead, R. (1965). A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, 7(4), 308–313. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>
- Oh, B.C., Lee, S., Seo, J. y Kim, H. (2004). Isothermal vapor– liquid equilibria for the 2–propanol+ n–heptane system near the critical region. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(2), 221–223. <https://doi.org/10.1021/je034066w>
- Oh, J.H., Hwang, I.C. y Park, S.J. (2009). Isothermal vapor–liquid equilibrium at 333.15 K and excess molar volumes and refractive indices at 298.15 K for the mixtures of di–methyl carbonate, ethanol and 2, 2, 4–trimethylpentane. *Fluid phase equilibria*, 276(2), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.11.001>
- Ortega, J. y Espiau, F. (2003). A new correlation method for vapor–liquid equilibria and excess enthalpies for nonideal solutions using a genetic algorithm. Application to ethanol+ an n–alkane mixtures. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(20), 4978–4992. <https://doi.org/10.1021/ie030327j>
- Ortega, J., Espiau, F., Tojo, J., Canosa, J. y Rodríguez, A. (2003). Isobaric Vapor– Liquid Equilibria and Excess Properties for the Binary Systems of Methyl Esters+ Heptane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(5), 1183–1190. <https://doi.org/10.1021/je030117d>
- Papayioannou, D., Ziakas, D. y Panayiotou, C. (1991). Volumetric properties of binary mixtures. 1. 2–Propanone+ 2, 2, 4–trimethylpentane and n–heptane+ ethanol mixtures. *Journal of chemical and engineering data*, 36(1), 35–39. <https://doi.org/10.1021/je00001a011>
- Peng, D.Y. y Robinson, D.B. (1976). A new two–constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Pierotti, G.J., Deal, C.H. y Derr, E.L. (1959). Activity coefficients and molecular structure. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51(1), 95–102. <https://doi.org/10.1021/ie50589a048>

- Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F. Jr., Huggins, C.M. y Petersen, D.E. (1955). The volumetric and thermodynamics property of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization, *Journal of American Chemical Society*, 77(13), 3433–3440. <https://doi.org/10.1021/ja01618a002>
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M. y O'Connell, J.P. (2001). *The Properties of gases and Liquids*. 5<sup>th</sup> ed., Nueva York, Estados Unidos: McGraw–Hill.
- Prolongo, M.G., Masegosa, R.M., Hernández–Fuentes, I. y Horta, A. (1984). Viscosities and excess volumes of binary mixtures formed by the liquids acetonitrile, pentyl acetate, 1–chlorobutane, and carbon tetrachloride at 25. degree. C. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(10), 2163–2167. <https://doi.org/10.1021/j150654a044>
- Raal, J.D., Code, R.K. y Best, D.A. (1972). Examination of ethanol–n–heptane, methanol–n–hexane systems using new vapor–liquid equilibrium still. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 17(2), 211–216. <https://doi.org/10.1021/je60053a019>
- Ramalho, R.S. y Delmas, J. (1968). Isothermal and isobaric vapor–liquid equilibrium data and excess free energies by the total pressure method. Systems: 2, 2, 4–trimethylpentane–toluene, cyclohexane–1–butanol, and ethanol–n–heptane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 13(2), 161–164. <https://doi.org/10.1021/je60037a005>
- Raviart, P.A. y Thomas, J.M. (1977). Primal hybrid finite element methods for 2nd order elliptic equations. *Mathematics of Computation*, 31(138), 391–413. <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1977-0431752-8>
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*, 4<sup>th</sup> ed., Nueva York, Estados Unidos: McGraw–Hill.
- Resa, J.M., González, C. y Goenaga, J.M. (2006). Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor– liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of propanol+ 2–methyl–1–butanol and propanol+ 3–methyl–1–butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(1), 73–78. <https://doi.org/10.1021/je0502142>
- Riddick, J.A., Bunger, W.B. y Sakano, T.K. (1986). *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4<sup>th</sup> ed. Vol. 2. Nueva York, Estados Unidos: John Wiley & Sons Inc.
- Ronc, M. y Ratcliff, G.R. (1976). Measurement of vapor–liquid equilibria using a semi-continuous total pressure static equilibrium still. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 54(4), 326–332. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450540414>
- Rubio–Pérez, G., Muñoz–Rujas, N., Srihyer, A., Montero, E.A. y Aguilar, F. (2018). Isobaric vapor–liquid equilibrium, density and speed of sound of binary mixtures 2, 2, 4–trimethylpentane+ 1–butanol or dibutyl ether (DBE) at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 475, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.07.027>

- Sabarathinam, P.L. y Andiappan, A.N. (1985a). Isobaric vapour–liquid equilibria for binary systems: n–propanol, isopropano, isobutanol, and tert–butanol with n–heptane. *Indian Journal of Technology*, 23(3), 101–103.
- Sabarathinam, P.L. y Andiappan, A.N. (1985b). Prediction of Isobaric Vapor Liquid Equilibria Data from P–t–x Data. Effect of Alcohols on the Separation of Benzene – n–Heptane Mixtures. *Indian Journal of Technology*, 23(3), 104–108.
- Sastry, N.V. y Valand, M.K. (1996). Densities, speeds of sound, viscosities, and relative permittivities for 1–propanol+ and 1–butanol+ heptane at 298.15 K and 308.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(6), 1421–1425. <https://doi.org/10.1021/jc960135d>
- Sayegh, S.G., Vera, J.H. y Ratcliff, G.A. (1979). Vapor-liquid equilibria for the ternary system n-Heptane/n-Propanol/1-Chlorobutane and its constituent binaries at 298.15 K. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57(4), 513–519. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450570414>
- Seader, J.D., Seider, W.D. y Pauls, A.C. (1977). *Flowtran Simulation–An Introduction*, 2<sup>a</sup> ed., Cambridge, Estados Unidos: CACHE.
- Seo, J., Lee, S. y Kim, H. (2002). Measurement and correlation of vapor– liquid equilibria for the ethanol+ n–heptane system near the critical region. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(4), 974–977. <https://doi.org/10.1021/jc0200057>
- Sipowska, J. y Wiczorek, S. (1980). Vapour pressures and excess Gibbs free energies of (propan–1–ol+ n–heptane) between 278.164 and 303.147 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(5), 459–464. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90059-2)
- Stryjek, R. y Vera, J.H. (1986). PRSV: An improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(2), 323–333. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640224>
- Susial Badajoz, P., Apolinario, J.C., Rodríguez–Henríquez, J.J., Castillo, V.D. y Estupiñán, E.J. (2012a). Isobaric VLE at 0.6 MPa for binary systems isobutyl acetate+ ethanol,+ 1–propanol or+ 2–propanol. *Fluid phase equilibria*, 331, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.06.013>
- Susial Badajoz, P., García–Vera, D., González–Domínguez, J.D. y Herrera–Vega, P. (2018). Measurement and modelization of VLE for butyl acetate with methanol, ethanol, 1–propanol, and 1–butanol. Experimental data at 0.15 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(6), 2228–2242. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00182>
- Susial Badajoz, P., García–Vera, D., Herrera–Vega, P. y Marrero–Pérez, A.J. (2021). High–Pressure Phase Equilibria in an Ethanol/Water Binary System: Experimental Data and Modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(2), 928–946. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00686>
- Susial Badajoz, P., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A.J., Herrera–Vega, P., Rodríguez–Domínguez, C. y Tauste–Sánchez, Y. (2020). Experimental setup with automatic control. High

- pressure VLE data of binary systems 2-Butanol with n-Heptane and 2, 2, 4-Trimethylpentane at both 1.5 MPa and 2.0 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 142, 105997. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105997>
- Susial Badajoz, P., García-Vera, D., Marrero-Pérez, A.J., Padrón-Guerra, N. y Mujica-González, T. (2019). Measurement of VLE Data by Using an Experimental Installation with Automatic Control: Modeling of Binary Systems of Methyl Acetate or Ethyl Acetate with n-Heptane or 2, 2, 4-Trimethylpentane at Both 0.1 and 1.5 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64(12), 5591–5608. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00668>
- Susial Badajoz, P., García-Vera, D., Montesdeoca, I., Santiago, D.E. y López-Beltrán, J. (2017). Measurements and Modeling of VLE Data for Butyl Acetate with 2-Propanol or 2-Butanol. Binary Systems at 0.15 and 0.6 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(8), 2296–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00141>
- Susial Badajoz, P., García-Vera, D., Susial, R., Castillo, V.D., Estupiñán, E.J., Apolinario, J.C. y Rodríguez-Henríquez, J. J. (2013). Experimental Determination of Vapor-Liquid Equilibria. Binary Systems of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, and Propyl Acetate with 1-Propanol at 0.6 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(10), 2861–2867. <https://doi.org/10.1021/je400622g>
- Susial Badajoz, P., Rodríguez-Henríquez, J.J., Apolinario, J.C., Castillo, V.D. y Estupiñán, E.J. (2011b). Vapor pressures and vapor-liquid equilibrium of propyl acetate+ methanol or+ 1-propanol at 0.15 MPa: Binary systems. *Revista mexicana de ingeniería química*, 10(3), 561–572.
- Susial Badajoz, P., Rodríguez-Henríquez, J.J., Apolinario, J.C., Castillo, V.D. y Estupiñán, E.J. (2012b). Vapour pressures and vapour-liquid equilibria of propyl acetate and isobutyl acetate with ethanol or 2-propanol at 0.15 MPa. Binary systems. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(9), 1243–1257. <https://doi.org/10.2298/JSC111213025S>
- Susial Badajoz, P., Rodríguez-Henríquez, J.J., Castillo, V.D., Estupiñán, E.J., Apolinario, J.C. y Susial, R. (2015). Isobaric (vapor+ liquid) equilibrium for n-propyl acetate with 1-butanol or 2-butanol. Binary mixtures at 0.15 and 0.6 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 385, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.035>
- Susial Badajoz, P., Sosa-Rosario, A. y Ríos-Santana, R. (2010). Vapour-liquid equilibrium with a new ebulliometer: ester+ alcohol system at 0.5 MPa. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(6), 1000–1007. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60159-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60159-2)
- Susial Badajoz, P., Sosa-Rosario, A., Rodríguez-Henríquez, J.J. y Ríos-Santana, R. (2011a). Vapor pressure and VLE data measurements on ethyl acetate/ethanol binary system at 0.1, 0.5, and 0.7 MPa. *Journal of chemical engineering of Japan*, 44(3), 155–163. <https://doi.org/10.1252/jcej.10we176>

- Tanaka, R. y Toyama, S. (1996). Excess molar heat capacities and excess molar volumes of (propan-2-ol, or butan-2-ol, or pentan-2-ol, or pentan-3-ol, or 2-methylbutan-2-ol+ n-heptane) at the temperature 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 28(12), 1403–1410. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0123>
- Thermodynamics Research Center, NIST Boulder Laboratories, Chris Muzny director. (Obtenido el 28 de junio de 2022). *Thermodynamics Source Database*. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Tihic, A., Kontogeorgis, G.M., von Solms, N. y Michelsen, M.L. (2006). Applications of the simplified perturbed-chain SAFT equation of state using an extended parameter table. *Fluid phase equilibria*, 248(1), 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.07.006>
- TRC. (1996) *Thermodynamic Tables Non-Hydrocarbons and Hydrocarbon*. Thermodynamic Research Center. Texas, Estados Unidos: Texas A and M University System, College Station.
- Treszczanowicz, A.J. y Benson, G.C. (1977). Excess volumes for n-alkanols+ n-alkanes I. Binary mixtures of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol+ n-heptane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 9(12), 1189–1197. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90119-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90119-7)
- Valderrama, J.O. y Faúndez, C.A. (2010). Thermodynamic consistency test of high pressure gas-liquid equilibrium data including both phases. *Thermochimica Acta*, 499(1–2), 85–90.
- van der Waals, J.D. (1873). *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States* (Tesis doctoral). Universiteit Leiden, Países Bajos.
- Van Ness, H.C., Soczek, C.A., Peloquin, G.L. y Machado, R.L. (1967). Thermodynamic excess properties of three alcohol-hydrocarbon systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12(2), 217–224. <https://doi.org/10.1021/je60033a017>
- Vijande, J., Pineiro, M.M., García, J., Valencia, J.L. y Legido, J.L. (2006). Density and surface tension variation with temperature for heptane+ 1-alkanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(5), 1778–1782. <https://doi.org/10.1021/je060179e>
- Vijayaraghavan, S.V., Deshpande, P.K. y Kuloor, N.R. (1964). *Chem. Age India*, 15, 1016–1018.
- Vittal Prasad, T.E., Satyakishore, P., Ramserish, G.V. y Prasad, D.H.L. (2001). Boiling temperature measurements on the binary mixtures of n-heptane with some aliphatic alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(5), 1266–1268. <https://doi.org/10.1021/je010006j>
- Wang, C.C., Chen, H.W. y Tu, C.H. (2005). Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-methylpropan-2-ol, and 2, 2, 4-trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(5), 1687–1693. <https://doi.org/10.1021/je0501639>



- Wang, J. y Bao, Z. (2013). Investigation on vapor–liquid equilibrium for 2–propanol+ 1–butanol+ 1–pentanol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 341, 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.12.020>
- Wang, Q., Chen, G. y Han, S. (1990). Study on the vapor–liquid equilibria under pressure for binary systems. *Ranliao Huaxue Xuebao*, 18, 185–192.
- Wang, X., Wang, X. y Song, B. (2015). Densities and viscosities of binary mixtures of 2, 2, 4–trimethylpentane+ 1–propanol,+ 1–pentanol,+ 1–hexanol, and+ 1–heptanol from (298.15 to 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(6), 1664–1673. <https://doi.org/10.1021/je501041r>
- Weber, L.A. (2000). Vapor pressure of heptane from the triple point to the critical point. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(2), 173–176. <https://doi.org/10.1021/je990230x>
- Wen, C.C. y Tu, C.H. (2007). Vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol, 2–butanone, and 2, 2, 4–trimethylpentane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 258(2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.06.005>
- Wong, D.S.H. y Sandler, S.I. (1992). A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, 38(5), 671–680. <https://doi.org/10.1002/aic.690380505>
- Yaws, C.L. (2003). *Yaws" Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds*. Nueva York, Estados Unidos: Knovel.
- Zawisza, A. y Vejrosta, J. (1982). High–pressure liquid–vapour equilibria, critical state, and p (V, T, x) up to 573.15 K and 5.066 MPa for (heptane+ propan–1–ol). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 14(3), 239–249. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(82\)90014-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(82)90014-3)
- Zielkiewicz, J. (1992). (Vapour+ liquid) equilibria in (propan–1–ol+ heptane+ octane) at the temperature 313.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 24(5), 455–462. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80117-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80117-X)
- Zong, Z.L., Yang, X.H. y Zheng, X.Y. (1983). Determination and correlation of vapor–liquid equilibria of alcohol solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(1), 1–6. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.1>

## 8. CONCLUSIONES

- Gross, J. y Sadowski, G. (2001). Perturbed–Chain, SAFT An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(4), 1244–1260. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>
- Gross, J. y Sadowski, G. (2002). Application of the Perturbed–Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(22), 5510–5515. <https://doi.org/10.1021/ie010954d>

- Peng, D.Y. y Robinson, D.B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Raviart, P.A. y Thomas, J.M. (1977). Primal hybrid finite element methods for 2nd order elliptic equations. *Mathematics of Computation*, 31(138), 391–413. <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1977-0431752-8>
- Stryjek, R. y Vera, J.H. (1986). PRSV: An improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(2), 323–333. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640224>
- Susial Badajoz, P., García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Calvo–Castillo, L. y Herrera–Vega, P. (2022). High Pressure Vapor–Liquid Equilibria of n-Heptane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, and 1-Butanol at 1.5 MPa: Experimental Data of Binary Systems and Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory Model Predictions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67(5), 1140–1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00902>
- Susial Badajoz, P., García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Herrera–Vega, P. y Calvo–Castillo, L. (2022). PC–SAFT modeling of the high pressure VLE data for 2, 2, 4–Trimethylpentane with Ethanol, 1–Propanol, 2–Propanol and 1–Butanol. Experimental equipment and binary systems at 1.5 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 172, 106816. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106816>
- Susial-Badajoz, P.; García–Montesdeoca, I., García–Vera, D., Marrero–Pérez, A., Santiago, D.E. (accepted 2022). Evolution and testing of a metallic ebulliometer for VLE determination. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*.
- Wong, D.S.H. y Sandler, S.I. (1992). A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, 38(5), 671–680. <https://doi.org/10.1002/aic.690380505>

# Anexos





# High Pressure Vapor–Liquid Equilibria of *n*-Heptane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, and 1-Butanol at 1.5 MPa: Experimental Data of Binary Systems and Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory Model Predictions

Pedro Susial Badajoz,\* Isabel Montesdeoca, Diego García-Vera, Aníbal Marrero-Pérez, Luis Calvo-Castillo, and Patricia Herrera-Vega

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00902>

Read Online

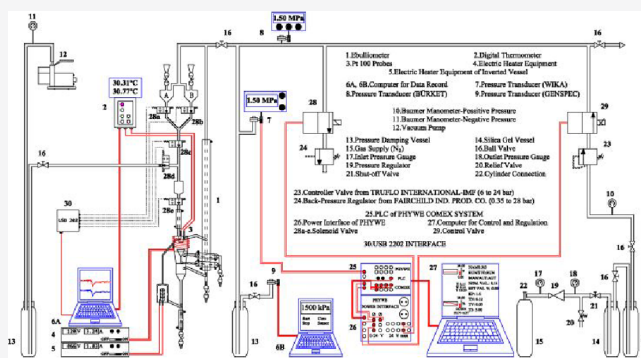
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The isobaric vapor–liquid equilibrium for the binary mixtures of *n*-heptane + ethanol, *n*-heptane + 1-propanol, *n*-heptane + 2-propanol, and *n*-heptane + 1-butanol at 1.5 MPa was obtained experimentally using a stainless steel ebulliometer. The experimental data have been verified thermodynamically by employing the  $\phi$ – $\phi$  approximation. The azeotropic points in both mixtures have been verified by considering the trend of the azeotropic data and using the bibliographic data for each mixture. The Peng–Robinson–Stryjek–Vera equation of state using both quadratic and Wong–Sandler mixing rules as well as the Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory was applied to evaluate the reproducibility of the data by these models.



## 1. INTRODUCTION

The high pressure distillation is typically performed using 6 bar or greater at the top of distillation columns.<sup>1</sup> In such operating conditions, there is an increase in the vaporization temperature of the substance, while increasing the pressure usually lowers the relative volatility. Consequently, the separation operation becomes more complex and the number of theoretical stages of the equipment increases. The elimination of the azeotropes in mixtures is an example in which the high pressure distillation can be applied.<sup>2,3</sup>

So far, distillation at various pressures to remove azeotropes does not appear to be widespread enough in chemical engineering. However, it is an economically attractive alternative<sup>4,5</sup> that should be investigated. There are different factors that affect the design of high pressure distillation towers, which motivates the need to implement and test different solutions in the techniques used in order to optimize the design of the equipment.

This encourages the experimental obtaining of precise and complete data on the liquid–vapor equilibrium (VLE) at high pressures for the different mixtures, in addition to the lack of such data in the scientific literature. On the other hand, that allows verifying the different thermodynamic models since these have been deduced considering the data of the mixtures at low pressures.

These are the reasons why in this work, the VLE at 1.5 MPa of different mixtures has been experimentally determined.

These mixtures consisting of *n*-heptane + ethanol or + 1-propanol or + 2-propanol or + 1-butanol are all relevant in the chemical industry. In addition, the existence of the corresponding azeotropes has been described.<sup>6</sup>

VLE data for the systems *n*-heptane (1) + ethanol (2) (HPTE), *n*-heptane (1) + 1-propanol (2) (HPT1P), *n*-heptane (1) + 2-propanol (2) (HPT2P), and *n*-heptane (1) + 1-butanol (2) (HPT1B) under different isobaric and isothermal conditions can be found in the bibliography.<sup>7–15</sup> The high pressure data of these systems are very rare.

In addition to the above, the HPTE system has been studied at 61.3, 101.3, and 141.3 kPa by Ortega and Espiau.<sup>16</sup> It has also been studied isobarically at 101, 302.5, 506.8, 709.3, and 810.6 kPa by Wang et al.<sup>17</sup> and isothermally by Seo et al.<sup>18</sup> The HPT1P system has been also studied isothermally at different temperatures by Zawisza and Vejrosta.<sup>19</sup> The HPT2P system has been reported isothermally by Oh et al.,<sup>20</sup> while the HPT1B system has been studied isobarically at 53.3 and 91.3 kPa by Mohsen–Nia and Memarzadeh<sup>21</sup> and isothermally by Belabbaci et al.<sup>22</sup>

Received: November 30, 2021

Accepted: April 21, 2022

Table 1. Experimental and Bibliographic Physical Properties of Pure Substances at 101 kPa<sup>a</sup>

chemical name	CAS no.	source	purity (mass %)	purification method	analysis method	$T_{bp}$ (K)	$\rho$ (298.15 K) (kg m <sup>-3</sup> )	$n_D$ (298.15 K)
ethanol	64–17–5	Panreac Quimica S.A	99.9	none	GC <sup>b</sup>	351.45 <sup>c</sup>	785.2 <sup>a</sup>	1.35933 <sup>a</sup>
						351.443 <sup>f</sup>	784.93 <sup>f</sup>	1.35941 <sup>f</sup>
						351.45 <sup>g</sup>	785.2 <sup>g</sup>	1.3594 <sup>g</sup>
1-propanol	71–23–8	Panreac Quimica S.A	99.8	none	GC <sup>b</sup>	370.35 <sup>c</sup>	799.6 <sup>a</sup>	1.38315 <sup>a</sup>
						370.301 <sup>f</sup>	799.6 <sup>f</sup>	1.38556 <sup>f</sup>
						370.29 <sup>h</sup>	799.75 <sup>h</sup>	1.38304 <sup>h</sup>
1-butanol	71–36–3	Panreac Quimica S.A	99.9	none	GC <sup>b</sup>	390.83 <sup>c</sup>	805.9 <sup>a</sup>	1.39732 <sup>a</sup>
						390.88 <sup>f</sup>	805.75 <sup>f</sup>	1.39741 <sup>f</sup>
						390.81 <sup>i</sup>	806.00 <sup>i</sup>	1.3973 <sup>i</sup>
2-propanol	67–63–0	Panreac Quimica S.A	99.8	none	GC <sup>b</sup>	355.53 <sup>c</sup>	781.3 <sup>a</sup>	1.3751 <sup>a</sup>
						355.30 <sup>j</sup>	781.33 <sup>j</sup>	1.3752 <sup>j</sup>
						355.41 <sup>f</sup>	781.26 <sup>f</sup>	1.3752 <sup>f</sup>
<i>n</i> -heptane	142–82–5	Sigma Aldrich	99.0	none	GC <sup>b</sup>	371.49 <sup>c</sup>	679.7 <sup>a</sup>	1.38527 <sup>a</sup>
		Fluka	99.5	371.35 <sup>k</sup>	679.30 <sup>k</sup>	1.3853 <sup>k</sup>		
				371.574 <sup>f</sup>	679.46 <sup>f</sup>	1.38511 <sup>f</sup>		

<sup>a</sup>The combined expanded uncertainties  $U(k = 2)$  of pressure ( $p$ ), temperature ( $T$ ), liquid density ( $\rho_{li}$ ), refractive index ( $n_D$ ), boiling point ( $T_{bp}$ ), and vapor pressure ( $p_i^0$ ) are  $U(p) = 1$  kPa,  $U(T) = 0.02$  K,  $U(\rho_{li}) = 0.2$  kg m<sup>-3</sup>, and  $U(n_D) = 0.0002$ . <sup>b</sup>Gas chromatograph provided by the suppliers. <sup>c</sup>The combined expanded uncertainties  $U(k = 2)$  are  $U(T_{bp}) = 0.06$  K and  $U(p_i^0) = 2$  kPa. <sup>d</sup>Ref 32. <sup>e</sup>Ref 33. <sup>f</sup>Ref 34. <sup>g</sup>Ref 35. <sup>h</sup>Ref 36. <sup>i</sup>Ref 37.

The aforementioned VLE data for binary mixtures have been obtained at 1.5 MPa by means of a stainless steel ebulliometer<sup>23</sup> included in an experimental installation. The work was carried out with constant pressure control by feedback–feedforward control.<sup>24</sup> The VLE data obtained were verified with the consistency test of Valderrama et al.<sup>25,26</sup> For this purpose, the Peng–Robinson<sup>27</sup> (PR) equation of state with the Stryjek–Vera<sup>28</sup> (SV) modification and the Wong–Sandler<sup>29</sup> (WS) mixing rules were used.

On the other hand, since the proper description of the VLE data is of great importance for the design and simulation in chemical processes, different equations of state (EOS) have been used frequently by chemical engineers for processes at moderate or high pressures. In this work, the experimental data have been modeled by applying the EOS of Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory<sup>30,31</sup> (PC–SAFT).

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Chemicals and Apparatus.** The physical properties obtained experimentally, density ( $\rho_{li}$ ) and refractive index ( $n_D$ ) at 298.15 K as well as the normal boiling point ( $T_{bp}$ ), are presented in Table 1. Table 1 also includes the published bibliographic data<sup>32–37</sup> of all the substances used in this study: ethanol (Panreac S.A., purity of 99.9% w/w), 1-propanol (Panreac S.A., purity of 99.8% w/w), 2-propanol (Panreac S.A., purity of 99.8% w/w), 1-butanol (Panreac S.A., purity of 99.9% w/w), and *n*-heptane (Sigma Aldrich, purity of 99.0% w/w).

These substances were used without further purification treatment. The normal boiling point at 101 kPa was determined using a stainless steel ebulliometer.<sup>23</sup> An Atago RX–7000 $\alpha$  refractometer, with an accuracy of 0.0001, was used to measure the refractive index ( $n_D$ ). Distilled water was utilized to calibrate the refractometer. A Mettler Toledo model DM–40 digital densimeter, with an accuracy of 0.0001 g/cm<sup>3</sup>, was utilized to density ( $\rho_{li}$ ) measurements. Distilled water and air were used to calibrate the densimeter.

Samples of molar fractions ( $x_i$ ) between 0 and 1 were obtained for all the mixtures of this study. The chemical mixtures were prepared by mass using airtight-stoppered glass bottles. The Sartorius Lab Instruments GmbH&Co. Entris–224i–1S balance, with a standard uncertainty of 10<sup>-4</sup> g, was used. For all prepared mixtures, the densities ( $\rho_{ij}$ ) were measured at 298.15 K (see Table 2).

The excess volumes ( $v^E$ ) at 298.15 K for the binary mixtures were calculated to check the quality of density mixture ( $\rho_{ij}$ ) data. After this, a calibration curve mole fraction vs density was obtained from Table 2 data.

**2.2. Equipment and Procedure.** A stainless steel ebulliometer and the experimental installation used in this work were previously presented.<sup>2,23,24</sup> This ebulliometer operates under continuous recirculation of both liquid and vapor phase conditions.

The experimental ebulliometer is based on the configuration of the glass equipment designed by de–Afonso et al.<sup>38</sup> and is a modification of an ebulliometer built in copper,<sup>39</sup> which has been described in previous works.<sup>2,23,38–40</sup>

Two Pt100 probes built in the Termocal Laboratory (Valladolid University) were installed in the ebulliometer alongside a digital display P655 from Dostmann Electronic GmbH. The Dostmann Electronic software allows monitoring and storing the data from measurements. For the calibration of probes, three different temperatures were established by using a thermostatic bath in which a calibrated standard Pt100 (SDL model 5385/100) was connected to an AC resistance bridge (ASL model F250) with a temperature resolution of 1 mK.

The estimated uncertainty of the temperature measurement using our Pt100 is 10 mK in the range of 0 to 473 K and 100 mK above 473 K. Subsequently, the probes were installed in the ebulliometer, and their correct operation was verified by measuring the boiling point of distilled water.

The pressure in the system was obtained using dry nitrogen, which was circulated through a silica gel vessel. A shut-off valve

**Table 2. Densities and Excess Volumes at 298.15 K and 101 kPa for the Binary Mixtures by *n*-Heptane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, or 1-Butanol<sup>a</sup>**

$x_1$	$\rho_{ij}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$10^9 v^E$ (m <sup>3</sup> /mol)	$x_1$	$\rho_{ij}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$10^9 v^E$ (m <sup>3</sup> /mol)	$x_1$	$\rho_{ij}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$10^9 v^E$ (m <sup>3</sup> /mol)	$x_1$	$\rho_{ij}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$10^9 v^E$ (m <sup>3</sup> /mol)
<i>n</i> -Heptane (1) + ethanol (2)											
0.0000	785.2	0	0.4010	715.6	452	0.7842	688.0	394	0.9084	682.6	239
0.0511	771.4	100	0.4519	710.7	465	0.8086	686.8	377	0.9152	682.3	236
0.1041	759.2	193	0.5037	706.2	471	0.8256	686.0	360	0.9319	681.7	204
0.1435	751.2	261	0.5424	703.1	474	0.8442	685.2	335	0.9372	681.5	196
0.1969	741.8	327	0.5885	699.7	470	0.8546	684.8	312	0.9454	681.3	161
0.2535	733.2	379	0.6264	697.1	465	0.8652	684.3	309	0.9582	680.9	127
0.2730	730.5	395	0.6991	692.6	441	0.8910	683.3	262	0.9686	680.6	94
0.3031	726.6	413	0.7235	691.2	432	0.8953	683.1	261	0.9857	680.1	44
0.3487	721.2	433	0.7419	690.2	420	0.9052	682.7	249	1.0000	679.7	0
<i>n</i> -Heptane (1) + 1-propanol (2)											
0.0000	799.6	0	0.2963	743.8	203	0.7494	695.5	309	0.9440	682.6	130
0.0256	793.5	22	0.3487	736.5	229	0.7679	694.1	303	0.9487	682.3	130
0.0761	782.4	54	0.4551	723.3	276	0.8277	689.8	275	0.9603	681.7	101
0.1435	769.0	105	0.4752	721.0	287	0.8432	688.8	253	0.9638	681.5	96
0.1816	762.1	132	0.5529	712.8	307	0.8897	685.8	209	0.9819	680.6	46
0.2549	750.0	181	0.6647	702.4	320	0.9096	684.6	182	1.0000	679.7	0
<i>n</i> -Heptane (1) + 2-propanol (2)											
0.0000	781.3	0	0.2861	734.0	418	0.7004	695.1	570	0.9074	683.5	275
0.0720	766.9	133	0.3317	728.4	464	0.7238	693.6	548	0.9212	682.8	258
0.1039	761.1	191	0.3837	722.5	507	0.7571	691.5	522	0.9284	682.5	236
0.1338	756.0	239	0.4361	717.0	545	0.7998	689.0	471	0.9536	681.4	173
0.1818	748.4	306	0.5355	707.7	592	0.8353	687.0	430	0.9853	680.1	83
0.2027	745.3	332	0.6142	701.3	596	0.8460	686.5	400	1.0000	679.7	0
0.2569	737.8	388	0.6711	697.1	586	0.8878	684.3	344			
<i>n</i> -Heptane (1) + 1-butanol (2)											
0.0000	805.9	0	0.3876	741.5	130	0.6704	708.1	223	0.9009	687.1	146
0.0417	797.6	9	0.4071	738.9	136	0.6981	705.3	225	0.9210	685.5	127
0.0973	787.1	26	0.4525	733.0	157	0.7183	703.3	226	0.9391	684.1	107
0.1342	780.5	36	0.4879	728.6	170	0.7591	699.4	222	0.9471	683.5	95
0.1810	772.5	51	0.5094	726.0	177	0.8083	694.9	210	0.9566	682.8	79
0.2120	767.4	64	0.5382	722.6	186	0.8153	694.3	203	0.9667	682.1	54
0.2661	758.9	86	0.5588	720.2	196	0.8466	691.6	184	0.9789	681.2	38
0.2981	754.1	99	0.5943	716.2	208	0.8644	690.1	172	1.0000	679.7	0
0.3562	745.8	118	0.6283	712.5	218	0.8923	687.8	152			

<sup>a</sup>The combined expanded uncertainties  $U(k=2)$  of pressure ( $p$ ), temperature ( $T$ ), liquid phase alkane mole fraction ( $x_1$ ), liquid density ( $\rho_{ij}$ ), and excess molar volumes ( $v^E$ ) are  $U(p) = 1$  kPa,  $U(T) = 0.1$  K,  $U(x_1) = 0.0002$ ,  $U(\rho) = 0.2$  kg m<sup>-3</sup>,  $U(10^9 \cdot v^E) = 16$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

regulates the N<sub>2</sub> flow, which passes through a damping vessel placed before the valve. A Baumer manometer located after the damping vessel measures the pressure in the pressure circuit.

A pressure transducer Wika A-10 for 0 to 4 MPa (uncertainty  $\pm 0.02$  MPa) with AKO digital display was employed to send a signal between 4 and 20 mA to the Programmable Logic Controller (PLC) of a Phywe Comex System (see Figures 1 and 2) for automatic control of pressure. In addition, a digital transducer model 8311 from Burket Fluid Control Systems for 0 to 5 MPa (uncertainty of  $\pm 0.04$  MPa) was equipped as in previous papers<sup>2,3</sup> for the verification of pressure. For the real-time pressure measurement, a GENSPEC GS4200 transducer from ESI Tech. Ltd. (Figure 2) with an operating range of 0 to 2.5 MPa (uncertainty  $\pm 0.001$  MPa) was used.<sup>3,24</sup>

The GS4200 is able to measure, analyze, and record pressure data directly to a computer without the need of I/O interface card boards. The transducer is powered by the computer, and the data is presented in the computer through the ESI configurable software.

For keeping the pressure regulated at a certain value, a control valve and a solenoid valve from Burket Co. were used

(Figure 2). To protect the control valve from over pressure in the line, a controlling valve from Fairchild Ind. Prod. Co. (0.035–2.8 MPa range) was included. The Wika pressure transducer is connected to a computer at the AE2 channel of PLC (see Figure 1) so that the pressure value, in mA, is compared with the set point assigned in the control of the computer channel AE2. After comparison action by the computer, a 0 or 24 V control signal is transmitted through the computer to the DA2–4 port in PLC connected to the DA9 port on the Phywe power interface (see Figure 1) through the TTL connector. The DA9 channel on the Comex System power interface is connected to a solenoid valve for N<sub>2</sub> release that must be closed/open, respectively, for 0/24 V. However, this close–open action generates a pulse signal. Therefore, a back-pressure regulator from Fairchild Ind. Prod. Co. was included to produce a damping effect via asymptotic output stabilization, which can be performed over the uncontrollable disturbance. This feedforward control technique takes corrective actions for positive or negative variations of pressure.

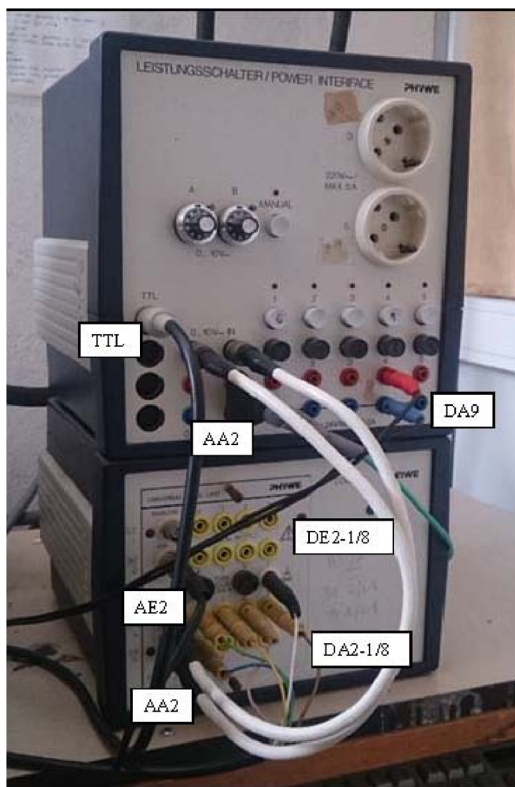


Figure 1. Programmable Logic Controller and power interface of the Phywe Comex System to pressure control.

The computer AE2 channel is also assigned to a regulation channel (RE1), which operates as a PID feedback control using the following positional algorithm:

$$Y = Q_0 \sum_1^{T_s} X(n) + Q_1 \cdot \sum_2^{T_s} X(n - 1) + Q_2 \cdot \sum_3^{T_s} X(n - 2) \tag{1}$$

$$Q_0 = Kp \cdot \left( 1 + \frac{T_D}{T_s} \right) \tag{2}$$

$$Q_1 = -Kp \cdot \left( 1 + 2 \cdot \frac{T_D}{T_s} - \frac{T_s}{T_I} \right) \tag{3}$$

$$Q_2 = Kp \cdot \frac{T_D}{T_s} \tag{4}$$

with  $T_s = 3.0$  for the scan period in seg;  $Kp = 1.5$  for the proportional component of PID;  $T_D = 0.02$  for the derivative time of PID in seg, and  $T_I = 0.12$  for the integral time of PID in seg. The values of these parameters were assigned *ad hoc* by the authors. The error signal  $X(n)$  between measured and set point values of pressure generates an output signal value ( $Y$ ) by means of eqs 1–4.

Channel RE1 receives the mA value corresponding to the pressure measurement by the transducer through channel AE2. Then, using the set point of the channel RE1 and the above algorithm, it sends a variable output signal through channel AA2 of the computer to the AA2 port on PLC, which is also connected to the AA2 port of the power interface. The proportional valve (control valve) receives a variable DC signal from 0 to 24 V through port AA2 of the power interface. In this way, the PID feedback control compensates the pressure operating in the installation.

The equipment operates in co-current flow, and thus, long contact periods (infinite time or infinite contact lengths) between non-miscible phases would be needed to reproduce

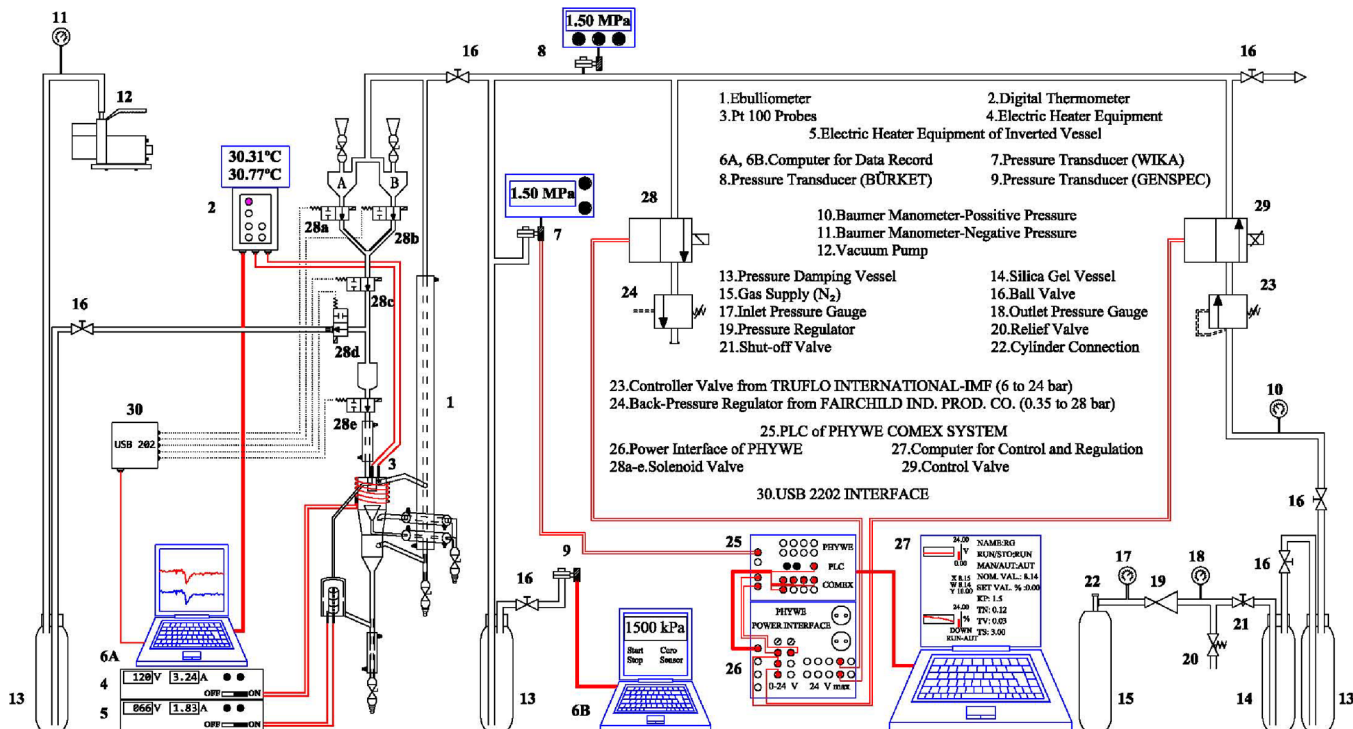


Figure 2. Schematic diagram of the installation for measuring VLE at high pressure with the ebullimeter, auxiliary apparatus, automatic data monitoring, automatic control–regulation of pressure and automatic feed control.



Table 3. Fitting Coefficients of Legendre Polynomials and Standard Deviations:  $\rho$  and  $v^F$  (eq 5) at 298.15 K and 101 kPa and VLE Data at 1.5 MPa<sup>a</sup>

PL	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
<i>n</i> -Heptane (1) + ethanol (2)						<i>n</i> -Heptane (1) + 2-propanol (2)				
$\rho$ versus $x_1$ [eqs (6) and (7)]	-113.0	49.9	-18.8	3.3		SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.04	-82.0	-7.3		SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.02
$v^F$ versus $x_1$ [eqs (6) and (8)]	2191.9	434.0	619.0	240.6		SD( $v^F$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 5.2 × 10 <sup>-9</sup>	2504.9	423.9	67.3	SD( $v^F$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 8.6 × 10 <sup>-9</sup>
( $y_1-x_1$ ) versus $x_1$ [eqs (6) and (8)]	-1.137	-2.169	-0.603	-0.531		SD( $y_1-x_1$ ) = 0.002	-0.848	-0.268	-0.193	SD( $y_1-x_1$ ) = 0.001
$T$ versus $x_1$ [eqs (6) and (9)]	-146.1	-79.3	-54.3	6.2	4.7	SD( $T$ )/K = 0.2	-96.9	-21.0	2.3	SD( $T$ )/K = 0.1
$T$ versus $y_1$ [eqs (6) and (9)]	-54.2	57.2	-38.3	-35.8	9.6	SD( $T$ )/K = 0.3	-39.7	-6.6	-13.6	SD( $T$ )/K = 0.1
<i>n</i> -Heptane (1) + 1-propanol (2)						<i>n</i> -Heptane (1) + 1-butanol (2)				
$\rho$ versus $x_1$ [eqs (6) and (7)]	-89.1	24.8	-7.6			SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.03	-64.2	-3.1		SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.01
$v^F$ versus $x_1$ [eqs (6) and (8)]	1343.0	868.6	357.5	189.8		SD( $v^F$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 3.8 × 10 <sup>-9</sup>	835.4	271.9	59.9	SD( $v^F$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 2.7 × 10 <sup>-9</sup>
( $y_1-x_1$ ) versus $x_1$ [eqs (6) and (8)]	-0.480	-1.166	-0.061	-0.126		SD( $y_1-x_1$ ) = 0.002	0.010	0.049	-0.078	SD( $y_1-x_1$ ) = 0.001
$T$ versus $x_1$ [eqs (6) and (9)]	-83.4	-28.2	-16.4	2.7	1.1	SD( $T$ )/K = 0.1	-59.0	-11.4	3.6	SD( $T$ )/K = 0.1
$T$ versus $y_1$ [eqs (6) and (9)]	-46.5	16.9	14.9	-19.1	-1.4	SD( $T$ )/K = 0.1	-46.0	13.7	3.2	SD( $T$ )/K = 0.2
<sup>a</sup> PL = $\sum_{i=0}^n A_i \cdot L_n(z_i)$ ; $L_n(z_i) = 1$ ; $L_1(z_i) = 2 \cdot z_i - 1$ ; $L_k = [(2 \cdot k - 1)(2 \cdot z_i - 1)L_{k-1}(z_i)]/k$ (eq (6)); $\rho_{12} = \rho_{11} \cdot (z_1) + \rho_{22} \cdot (1 - z_1) + z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot PL$ being $z_1 = x_1$ (eq (7)); $F = z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot PL$ being $F = v^F$ or $(T/K)$ and $z_1 = x_1$ (eq (8)); $T_{12} = T_{11} \cdot (z_1) + T_{22} \cdot (1 - z_1) + z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot PL$ being $z_1 = x_1$ or $y_1$ (eq (9)); SD( $F$ ) = $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_{exp} - F_{calc})^2}{n-2}}$ with $F$ being [ $v^F$ /(m <sup>3</sup> /mol)], [ $\rho$ /(kg/m <sup>3</sup> )], ( $y_1-x_1$ ) or (T/K); $n$ is the number of data.										

the equilibrium conditions. For this reason, it is necessary to evaluate the stationary time; that is, the time over which the circulating mixture inside the ebulliometer presents vapor and liquid phase compositions close to that of the equilibrium state, at a given pressure and temperature.<sup>24,41</sup>

Redistribution of the substances inside the ebulliometer takes place due to a concurrent flow between both phases for 90 min. The mass transfer process during this time allows obtaining a steady state near to the equilibrium condition as a consequence of the Cottrell pump effect.

After that, samples from both the liquid and vapor phases were extracted. These were analyzed by using the calibration curve density vs composition previously prepared. After the sample was extracted, the equipment was recharged with a small amount of one of the compounds in order to modify the composition of the mixture inside the ebulliometer in a continuous operation.

In previous papers, the loading of substance B was carried out manually<sup>2,3</sup> by introducing about 15 mL of substance B every 90 min. The addition of substance B generates a disturbance of the vapor–liquid equilibrium of the A + B mixture inside the ebulliometer.

In this work, an automatic feed control could be made with the Phywe Comex System PLC, but due to the limited number of PLC units in our laboratory, a control system (Figure 2) was prepared using a USB–202 module from MO Measurement Computing Co. Five digital outputs of the USB–202 module were connected to other five electronic circuits in order to adapt the signals and avoid internal problems due to derivative currents. Therefore, each of the five outputs used in the USB–202 controller was connected to an EDP circuit on an electronic board external to the USB. The operating sequence, corresponding to the opening and closing of the valves into the equipment, makes the automatic incorporating of the substances (A) and (B) into the ebulliometer possible.

To introduce one of the substances in the equipment, for example, substance B, we proceed with the following sequence: solenoid valve 28b opens, while all the others (28a, 28c, 28d, and 28e) are closed. After the solenoid valve 28b is closed, the solenoid valve 28c is opened so that the substance B passes into the buffer container. Then, the solenoid valve 28c is closed and solenoid valve 28e is opened. This operation allows substance B to be introduced into the ebulliometer. Finally, the solenoid valve 28e is closed and the solenoid valves 28c and 28d are opened to connect them to the vacuum system. Once the vacuum has been created in this circuit, the solenoid valves 28c and 28d are closed, leaving the circuit ready for automatically feeding the substances again.

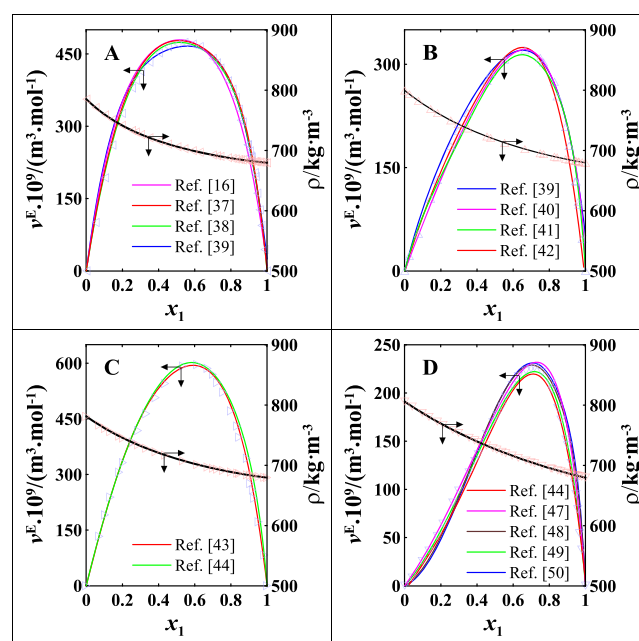
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Excess Molar Volumes.** The excess molar volumes ( $v^E$ ) were calculated (see Table 2) from the densities of the pure liquids and their mixtures by using the following equation (eq 5):

$$v^E = \frac{x_1 \cdot MW_1 + x_2 \cdot MW_2}{\rho_{12}} - \left( \frac{x_1 \cdot MW_1}{\rho_1} + \frac{x_2 \cdot MW_2}{\rho_2} \right) \quad (5)$$

where  $x_1$  and  $x_2$  represent the mole fraction of the components 1 and 2,  $MW_1$  and  $MW_2$  are the molecular weight of the components 1 and 2, and  $\rho_{12}$ ,  $\rho_1$ , and  $\rho_2$  are the respective densities of the solution and the pure components.

The experimental data of ( $\rho_{12}$ ) and the ( $v^E$ ) calculated data presented in Table 2 were correlated by using the Legendre polynomials (PL). The Legendre equations utilized and the results obtained by fitting data are shown in Table 3. The standard deviations (SD) results are also included in Table 3. In addition, the ( $v^E$ ) calculated data and the different bibliographic<sup>16,42–53</sup> data, as correlation curves, have been plotted against the mole fraction ( $x_1$ ) of *n*-heptane for data verification purposes (see Figure 3 from A to D).



**Figure 3.** Representation at 298.15 K of the excess volumes ( $v^E$ ) vs compositions of *n*-heptane ( $x_1$ ) for the binary mixtures: (A) HPTE (blue left-pointing open triangle) with curves of bibliographic data {(pink line: from Ortega and Espiau<sup>16</sup>), (red line: from Diaz–Peña and Rodríguez–Cheda<sup>42</sup>), (green line: from Papaioannou et al.<sup>43</sup>), and (blue line: from Treszczanowicz and Benson<sup>44</sup>)}; (B) HPT1P (blue up open triangle) with curves of bibliographic data {(blue line: from Treszczanowicz and Benson<sup>44</sup>), (pink line: from Dzida<sup>45</sup>), (green line: from Mato et al.<sup>46</sup>), and (red line: from Sastry and Valand<sup>47</sup>)}; (C) HPT2P (blue right-pointing open triangle) with curves of bibliographic data {(red line: from Van Ness et al.<sup>48</sup>) and (green line: from Tanaka and Toyama<sup>49</sup>)} and (D) HPT1B (blue down open triangle) with curves of bibliographic data {(red line: from Sastry and Valand<sup>47</sup>), (pink line: from Berro and Pénélox<sup>50</sup>), (maroon line: from Kijevcanin et al.<sup>51</sup>), (green line: from Nath and Pandey<sup>52</sup>), and (blue line: from Vijande et al.<sup>53</sup>)}. In addition, the density ( $\rho_{ij}$ ) vs *n*-heptane mole fraction ( $x_1$ ) data are plotted with the fitting curves in each one of the graphics: (A) from HPTE (red left-pointing open triangle), (B) from HPT1P (red up open triangle), (C) from HPT2P (red right-pointing open triangle), and (D) from HPT1B (red down open triangle).

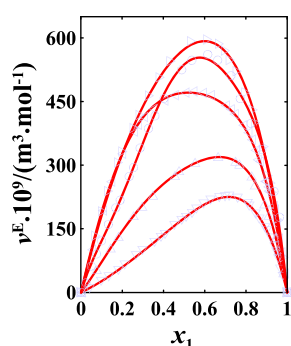
The dispersion of experimental data when the bibliographic<sup>16,42–53</sup> data was considered as a reference can be observed in Figure 3. The deviations seem to be a consequence of the different measuring equipment used and also of the difference in the purity of the chemical products as well as systematic errors.

The calculated excess molar volumes for HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B binary mixtures studied in this work are positive in the whole composition range (see Figure 3). The positive values obtained for  $v^E$  are due to expansion of solution

volume caused by the dispersive interactions between alcohol and alkane molecules. However, it is necessary to consider that several effects may contribute to the values of  $v^E$ , such as breaking of liquid order on mixing, unfavorable interaction between groups, differences in molecular volumes, and differences in free volumes between liquids components.<sup>54</sup>

The dilution with the non-polar solvent *n*-heptane generates the disruption of alcohol aggregates and blocks the formation of hydrogen bonds. This is the reason why the excess molar volumes are positive. On the other hand, it must be considered that the interactions between unlike molecules are smaller than those between molecules of each pure substance. Nevertheless, the volumetric behavior is also a consequence of the steric effects by interstitial accommodation and by the hydroxyl group position as well.

On the other side, the calculated data of  $v^E$  from Table 2 and the fitting curves from Table 3 were plotted together with the data from bibliography<sup>41</sup> (see Figure 4). By considering



**Figure 4.** Representation of fitting curves for  $(v^E, x_1)$  pairs and calculated values from this work: (blue left-pointing open triangle) for HPTE, (blue up open triangle) for HPT1P, (blue right-pointing open triangle) for HPT2P, and (blue down open triangle) for HPT1B. The *n*-heptane (1) + 2-butanol (2) data (blue open circle) were taken from bibliography.<sup>41</sup>

Figures 3 and 4, it can be seen that curves for the systems HPT1P, HPT2P, and HPT1B are asymmetric and that asymmetry increases with the *n*-heptane composition and with the chain length of the alcohol. However, it decreases as the position of the hydroxyl group varies, as seen in Figure 4. These behaviors lead us to consider that the breakdown of the aggregates is also a function of the steric effect generated by the position of the alcohol group in the chain.

In addition, Figure 4 shows that the excess molar volumes decrease with increasing the alkyl chain length of the alcohol. This behavior seems to occur regardless of the position of the hydroxyl group. Consequently, the excess molar volumes of *n*-heptane + 2-propanol or *n*-heptane + 2-butanol mixtures are greater than excess molar volumes of *n*-heptane + 1-propanol or *n*-heptane + 1-butanol mixtures. This means that the breaking of the hydrogen bonds in the aggregates is greater when the dissolvent is mixed with the iso-alcohols, which is concordant to the lower strength of the bond in these alcohols and by the steric effect.

**3.2. VLE Data.** The experimental results  $T-x_1-y_1$  at 1.5 MPa are included in Table 4. Figures 5 and 6 show the isobaric data behavior by the different alcohol + alkane mixtures of this work. The results of the correlation curves of data presented in Figures 5 and 6 by using the Legendre polynomials are shown in Table 3.

When the HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B data are compared, an appropriate evolution of the data at 1.5 MPa is observed. These systems evolve as a pressure function when the chain length of alcohol is considered. The compressive effect on the mixture is verified, higher at a higher chain length of alcohol and high composition of the alkane. On the other hand, the expansive behavior is observed with high alcohol compositions, higher when the alcohol chain is higher.

The bibliographic data<sup>6</sup> corresponding to the systems of this work report the existence of the azeotropes in all of them. As observed in the bibliography,<sup>6</sup> the azeotropes of these systems evolve with pressure. In this work, the azeotropic point is observed in each of the mixtures (see Figures 5 and 6).

To determine the azeotropic point of the HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B binary systems, the natural cubic Spline method<sup>55</sup> was applied to the experimental data in Table 4 as in previous papers.<sup>2,41</sup> The azeotropic data calculated from experimental data of this work and from bibliographic data<sup>6</sup> are presented in Table S1.

All the azeotropic data presented in the bibliography<sup>6</sup> as well as the azeotropic data calculated in this work for HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B systems were correlated, employing a multiple lineal regression procedure using reduced properties of the temperature ( $T_R$ ) and pressure ( $p_R$ ) as indicated in previous works.<sup>2,41</sup> The results of azeotropic data correlations are

$$\frac{1}{T_R} = 1.030 - 0.288(\text{Log}_{10} P_R)$$

$$x_{1\text{az exp}} = -0.472 + 0.553\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.007(\text{Log}_{10} P_R)^2$$
(10)

$$\frac{1}{T_R} = 1.029 - 0.298(\text{Log}_{10} P_R)$$

$$x_{1\text{az exp}} = -1.011 + 1.078\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.028(\text{Log}_{10} P_R)^2$$
(11)

$$\frac{1}{T_R} = 1.012 - 0.295(\text{Log}_{10} P_R)$$

$$x_{1\text{az exp}} = -0.803 + 0.810\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.011(\text{Log}_{10} P_R)^2$$
(12)

$$\frac{1}{T_R} = 1.049 - 0.293(\text{Log}_{10} P_R)$$

$$x_{1\text{az exp}} = -0.895 + 1.190\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.049(\text{Log}_{10} P_R)^2$$
(13)

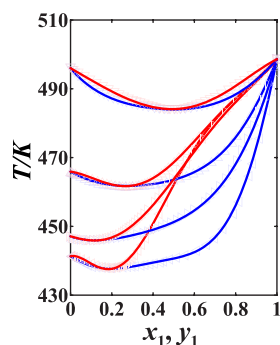
respectively from HPTE data (eq 10), HPT1P data (eq 11), HPT2P data (eq 12), and HPT1B data (eq 13). Figure 7 shows the good correspondence of the calculated azeotropic points. Consequently, the validity of the azeotropes obtained in this work can be accepted, considering the adequate arrangement of the compositions with respect to pressure and temperature.

It can be observed (see Figure 7) that with the increasing pressure, the azeotrope composition moves toward rich compositions of alcohol, which evidences the possible

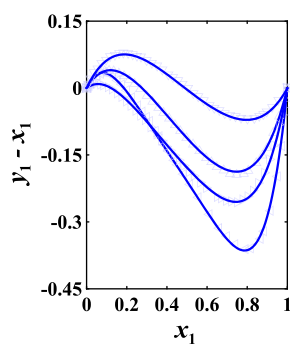
Table 4. Isobaric VLE Data at 1.5 MPa from the Systems *n*-Heptane (1) + Alcohol (2)<sup>a</sup>

$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$T$ (K)
0.000	0.000	441.3	0.081	0.117	438.6	0.249	0.210	438.1	0.400	0.259	439.2	0.653	0.339	444.6
0.001	0.003	441.2	0.101	0.134	438.2	0.271	0.218	438.2	0.429	0.267	439.5	0.691	0.359	446.5
0.007	0.014	441.0	0.122	0.150	438.1	0.292	0.227	438.3	0.445	0.273	439.8	0.733	0.383	449.2
0.014	0.026	440.9	0.146	0.163	438.0	0.308	0.234	438.4	0.475	0.282	440.4	0.784	0.423	453.6
0.027	0.048	440.4	0.168	0.176	437.9	0.336	0.240	438.6	0.508	0.292	440.9	0.810	0.451	457.1
0.045	0.072	439.8	0.192	0.187	437.9	0.355	0.247	438.8	0.549	0.304	441.6	0.859	0.521	464.6
0.064	0.096	439.2	0.219	0.198	438.0	0.380	0.253	438.9	0.604	0.321	442.9	1.000	1.000	498.6
<i>n</i> -Heptane (1) + ethanol (2)														
0.000	0.000	465.9	0.112	0.154	463.0	0.300	0.286	461.8	0.497	0.388	463.5	0.683	0.502	468.9
0.004	0.008	465.8	0.135	0.176	462.6	0.328	0.301	461.9	0.530	0.407	464.1	0.714	0.525	470.3
0.015	0.024	465.5	0.161	0.197	462.3	0.358	0.317	462.0	0.562	0.424	464.8	0.747	0.556	472.1
0.029	0.048	465.1	0.187	0.217	462.1	0.383	0.331	462.2	0.595	0.441	465.6	0.783	0.594	474.5
0.048	0.077	464.6	0.213	0.235	461.9	0.411	0.346	462.4	0.621	0.458	466.4	0.805	0.623	476.4
0.069	0.105	464.0	0.239	0.252	461.8	0.440	0.360	462.7	0.648	0.474	467.3	0.845	0.680	479.9
0.090	0.131	463.4	0.267	0.268	461.8	0.466	0.373	463.0				1.000	1.000	498.6
<i>n</i> -Heptane (1) + 2-propanol (2)														
0.000	0.000	447.1	0.113	0.115	446.0	0.275	0.213	447.1	0.445	0.294	449.9	0.656	0.412	457.1
0.008	0.011	446.7	0.133	0.130	446.0	0.297	0.225	447.3	0.468	0.306	450.5	0.677	0.430	458.4
0.020	0.026	446.5	0.158	0.146	446.1	0.326	0.238	447.7	0.491	0.317	451.1	0.702	0.449	459.9
0.036	0.044	446.3	0.181	0.161	446.2	0.356	0.252	448.1	0.518	0.330	451.9	0.728	0.474	461.7
0.053	0.063	446.2	0.204	0.174	446.4	0.380	0.262	448.5	0.541	0.344	452.6	0.757	0.501	464.0
0.076	0.084	446.0	0.227	0.187	446.6	0.404	0.273	449.0	0.573	0.361	453.7	0.784	0.534	466.5
0.090	0.096	446.0	0.251	0.200	446.8	0.424	0.284	449.5	0.603	0.379	454.9	0.810	0.567	469.2
<i>n</i> -Heptane (1) + 1-butanol (2)														
0.000	0.000	496.0	0.117	0.185	489.7	0.271	0.338	485.9	0.456	0.470	483.9	0.636	0.588	484.8
0.008	0.014	495.3	0.141	0.212	488.9	0.299	0.358	485.5	0.477	0.483	483.9	0.661	0.608	485.2
0.020	0.038	494.5	0.162	0.237	488.2	0.325	0.378	485.1	0.505	0.502	483.9	0.688	0.628	485.6
0.036	0.068	493.5	0.183	0.259	487.6	0.351	0.398	484.8	0.532	0.517	483.9	0.715	0.651	486.2
0.055	0.095	492.5	0.207	0.282	487.0	0.377	0.415	484.5	0.556	0.534	484.0	0.742	0.675	486.8
0.074	0.127	491.5	0.230	0.302	486.6	0.407	0.434	484.2	0.583	0.552	484.2	0.769	0.699	487.5
0.097	0.157	490.6	0.251	0.320	486.2	0.430	0.451	484.0	0.612	0.570	484.5	0.801	0.729	488.4

<sup>a</sup>The combined expanded uncertainties  $U(k = 2)$  are  $U(T) = 0.4$  K,  $U(p) = 3$  kPa, and  $U(x_1) = U(y_1) = 0.004$ .



**Figure 5.** Representation of experimental data of  $T$  vs  $x_1$ ,  $y_1$  (blue or red symbols, respectively, from liquid and vapor phases of the ester mole fraction) and Legendre polynomial fitting curves: (blue left-pointing open triangle, red left-pointing open triangle) for HPTE, (blue up open triangle, red up open triangle) for HPT1P, (blue right-pointing open triangle, red right-pointing open triangle) for HPT2P, and (blue down open triangle, red down open triangle) for HPT1B.



**Figure 6.** Plot of  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  from the experimental data of isobaric systems at 1.5 MPa and fitting curves: (blue left-pointing open triangle) for HPTE, (blue up open triangle) for HPT1P, (blue right-pointing open triangle) for HPT2P, and (blue down open triangle) for HPT1B.

disappearance of azeotropes in the HPTE, HPT1P, and HPT2P systems. In the case of the HPT1B system, the disappearance of the azeotrope could be achieved by reducing the pressure in the system. In any case, pressure-swing distillation is a technique that should be evaluated for the elimination of azeotropes from mixtures.

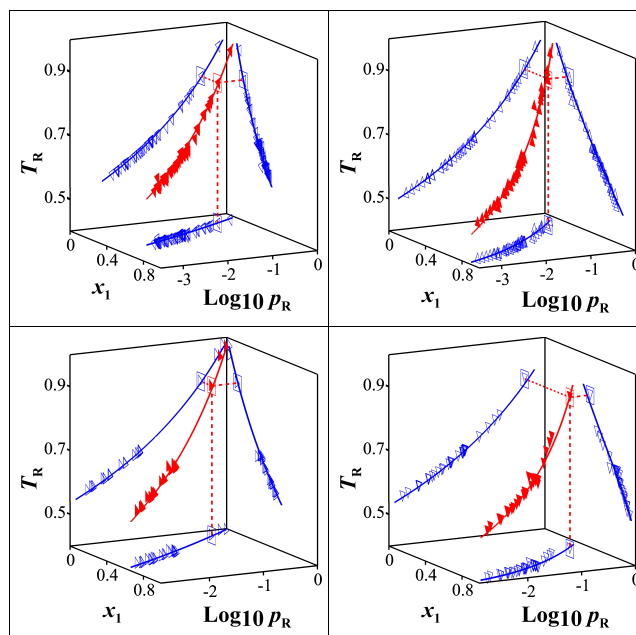
**3.3. Application of PR EOS in High Pressure Thermodynamic Tests.** By considering a generalized cubic equation of state for a  $N$  component mixture as follows:

$$p = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m}{(v + c_1 \cdot b_m)(v + c_2 \cdot b_m)} \quad (14)$$

the Peng–Robinson<sup>27</sup> (PR) EOS is described replacing  $c_1 = 1 + \sqrt{2}$  and  $c_2 = 1 - \sqrt{2}$  in eq 14. The attractive parameter ( $a_m$ ) and the volume parameter ( $b_m$ ) are both critical property functions. The attractive parameter ( $a_m$ ) is also dependent on the  $\alpha(T_R, \omega)$  parameter, which is expressed by the following relation:

$$\alpha(T_R, \omega) = [1 + m(T_R, \omega)(1 - T_R^{0.5})]^2 \quad (15)$$

The characteristic parameter of each substance  $m(T_R, \omega)$  in eq 15 is a function of the acentric factor. Stryjek–Vera<sup>28</sup> (SV) modified the parameter  $m(T_R, \omega)$  of the PR EOS adding a new fitting parameter  $\kappa$ , which can be obtained by the vapor pressure correlation as follows:



**Figure 7.** Experimental points of azeotropes (red left-pointing solid triangle with box) for HPTE, (red up solid triangle with box) for HPT1P, (red right-pointing solid triangle with box) for HPT2P, and (red down solid triangle with box) for HPT1B in reduced coordinates, calculated by using the data of Table 4. Representation of azeotropic data  $T_R$ ,  $p_R$ ,  $x_1$ , and fitting curves (see eqs 10–13) for the mixtures of HPTE (red left-pointing solid triangle), HPT1P (red up solid triangle), HPT2P (red right-pointing solid triangle), and HPT1B (red down solid triangle) using bibliographic data<sup>5</sup> and calculated data presented in Table 5. The bi-dimensional data of HPTE (blue left-pointing open triangle), HPT1P (blue up open triangle), HPT2P (blue right-pointing open triangle), and HPT1B (blue down open triangle) are also plotted.

$$m(T_R, \omega) = (0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3) + \kappa(1 + T_R^{0.5})(0.7 - T_R) \quad (16)$$

When applying the quadratic mixing rules, both attractive and repulsive parameters are functions of compositions. Considering the parameters ( $k_{1ij} = k_{1ji}$ ,  $k_{2ij} = k_{2ji}$ ;  $i, j = 1, \dots, N$ ), the following combining rules are used:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{1ij})$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k_{2ij}) \quad (17)$$

On the other hand, the Wong–Sandler<sup>29</sup> (WS) mixing rules can be also utilized. The following equations are applied:

$$a_m = b_m \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right)$$

$$b_m = \frac{\frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j [(b_i + b_j) - (a_i + a_j)/RT] (1 - k_{1ij})}{[1 - A_\infty^E/(CRT) - \sum_i x_i a_i / (RT b_i)]} \quad (18)$$

For this study, the local composition model NRTL (Non-Random Two-Liquid) by Renon and Prausnitz<sup>56</sup> was used as follows:

Table 5. Results of Mean Absolute Deviations, Mean Proportional Deviations, and Standard Deviations Using the PC-SAFT, PRSV, and PRSVWS EOS<sup>a</sup>

	MAD(T) (K)	MAD(y <sub>i</sub> )	MPD(T) (%)	MPD(y <sub>i</sub> ) (%)	SD(T) (K)	SD(y <sub>i</sub> )	k <sub>1,y</sub>	k <sub>2,y</sub>	α	τ <sub>ij</sub>	τ <sub>ji</sub>	azeotropic data	
												x <sub>1,az</sub>	T <sub>az</sub> (K)
n-Heptane (1) + ethanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>rs</sup>													
PC-SAFT <sup>3,30,31,41</sup>	0.68	0.014	0.14	5.15	1.31	0.019	0.0491					0.183	437.79
PC-SAFT <sup>30,31</sup>	1.66	0.018	0.37	9.09	1.91	0.022	0.0293					0.192	437.87
PRSV <sup>27,28</sup>	2.59	0.041	0.57	13.21	4.15	0.056	0.3665	0.3280				0.144	436.16
PRSVWS <sup>27-29</sup>	0.77	0.013	0.16	4.62	1.42	0.022	0.4854		0.47	1.8707	0.3502	0.172	437.37
n-Heptane (1) + 1-propanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>rs</sup>													
PC-SAFT <sup>3,30,31,41</sup>	0.42	0.009	0.09	3.39	0.62	0.011	0.0284					0.269	461.80
PC-SAFT <sup>30,31</sup>	1.30	0.012	0.28	3.72	1.44	0.014	0.0382					0.262	461.63
PRSV <sup>27,28</sup>	0.63	0.017	0.13	4.86	0.79	0.023	0.5320	0.5616				0.241	459.85
PRSVWS <sup>27-29</sup>	0.32	0.006	0.07	2.50	0.50	0.007	0.4128		0.47	1.3630	-0.2765	0.255	461.40
n-Heptane (1) + 2-propanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>rs</sup>													
PC-SAFT <sup>30,31,41,70</sup>	1.06	0.015	0.23	6.36	1.16	0.020	0.0660					0.121	445.99
PC-SAFT <sup>30,31</sup>	1.27	0.010	0.28	2.91	1.45	0.014	0.0312					0.155	445.23
PRSV <sup>27,28</sup>	1.29	0.017	0.28	6.01	1.47	0.023	0.1683	0.0649				0.104	443.99
PRSVWS <sup>27-29</sup>	0.26	0.007	0.06	1.82	0.33	0.010	0.3713		0.47	0.8546	0.1673	0.150	446.72
n-Heptane (1) + 1-butanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>rs</sup>													
PC-SAFT <sup>3,30,31,41</sup>	0.61	0.007	0.12	2.36	0.81	0.008	0.0162					0.496	483.90
PC-SAFT <sup>30,31</sup>	0.79	0.009	0.16	2.53	0.95	0.010	0.0232					0.460	483.65
PRSV <sup>27,28</sup>	0.19	0.006	0.04	2.84	0.32	0.007	0.4441	0.4808				0.446	483.47
PRSVWS <sup>27-29</sup>	0.43	0.004	0.09	1.95	0.52	0.005	0.3865		0.47	1.7717	-0.8112	0.490	484.07

<sup>a</sup>TW = this work.  $MAD(F) = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n |F_{exp} - F_{cal}|$ ;  $MPD(F) = \frac{100}{n-2} \sum_{i=1}^n \frac{|F_{exp} - F_{cal}|}{F_{exp}}$  with  $F$  being  $y_i$ ,  $T$ ;  $n$  is the number of data.

$$\frac{A_{\infty}^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_r x_r \exp(-\alpha_{ri} \tau_{ri})} \quad (19)$$

Therefore, by using the Wong–Sandler mixing rules, there are four adjustable parameters ( $k_{1ij} = k_{1ji}$ ;  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ;  $\tau_{ij}$ ; and  $\tau_{ji}$ ) and  $b_m$  is temperature-dependent. Both PRSV and PRSVWS with quadratic and Wong–Sandler mixing rules, respectively, can be used to know the data quality.

The consistency of the experimental data can be probed by using the thermodynamic relationships suggested in the bibliography.<sup>25,26,57</sup> For so, the Gibbs–Duhem equation is taken as a function of the residual properties for a homogeneous mixture as follows:

$$\sum y_i d\left(\frac{G_i^R}{RT}\right) = \frac{v^R}{RT} dp - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (20)$$

in which the residual properties of substance  $i$  in the mixture are expressed as follows: Gibbs energy ( $G$ ), molar volume ( $v$ ), and molar enthalpy ( $H$ ). Equation 20 expressed as a function of the fugacity coefficients ( $\phi_i$ ) for an isobaric mixture of two substances results in

$$y_1 d(\ln \phi_1) + (1 - y_1) d(\ln \phi_2) = -\frac{H^R}{RT^2} dT \quad (21)$$

On the other hand, when the cubic equation PRSV<sup>27,28</sup> is written as a function of the compressibility coefficient ( $Z$ ), considering the eqs 14–16, it turns out

$$\begin{aligned} Z^3 + \left(\frac{b_m p}{RT} - 1\right) Z^2 + \left[\frac{a_m p}{(RT)^2} - 2\frac{b_m p}{RT} - 3\left(\frac{b_m p}{RT}\right)\right] Z \\ - \left[\frac{a_m b_m p^2}{(RT)^3} - \left(\frac{b_m p}{RT}\right)^2 - \left(\frac{b_m p}{RT}\right)^3\right] \\ = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

so the fugacity coefficient in the binary mixture can be calculated using the following expression:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i}\right) (Z - 1) - \ln \left(Z - \frac{b_m p}{RT}\right) \\ - \frac{a_m}{(c_1 - c_2) b_m RT} \left[ \frac{\left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i}\right)}{n a_m} - \frac{\left(\frac{\partial n^2 b_m}{\partial n_i}\right)}{b_m} \right] \\ \left[ \ln \left(\frac{v + c_1 b_m}{v + c_2 b_m}\right) \right] \end{aligned} \quad (23)$$

where in both eqs 22 and 23, attractive and repulsive parameters of the mixture are represented by eq 17 or eqs 18 and 19. The mole fraction of the liquid in eqs 17–19 can be replaced by the mole fraction of the vapor to calculate the fugacity coefficient of the vapor phase. Also, the total number of moles and moles of substance  $i$  in eq 23 have been represented as  $n$  and  $n_i$ , respectively. The residual enthalpy can be expressed by the equation

$$\frac{H^R}{RT} = (Z - 1) - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[ p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right] dv \quad (24)$$

when using eq 22 for the binary mixture, it results in

$$\begin{aligned} \frac{H^R}{RT} = (Z - 1) + \frac{1}{(c_1 - c_2) b_m RT} \\ \left[ a_m - T \left( \frac{\partial a_m}{\partial T} + \frac{a_m}{b_m} \frac{\partial b_m}{\partial T} \right) \right] \left[ \ln \left( \frac{v + c_2 b_m}{v + c_1 b_m} \right) \right] \\ - \left[ \frac{T}{v - b_m} - \frac{v a_m}{b_m R (v + c_1 b_m) (v + c_2 b_m)} \right] \frac{\partial b_m}{\partial T} \end{aligned} \quad (25)$$

Equations 23 and 25 are presented to be applied with quadratic (PRSV) or Wong–Sandler (PRSVWS) mixing rules, but  $b_m$  in WS mixing rules is a temperature function. Then, the following equations can be utilized:

$$\frac{\partial a_i}{\partial T} = \frac{a_i [\kappa_i (1 - \sqrt{T_{R_i}}) (0.7 - 2 \cdot \sqrt{T_{R_i}} - 3 T_{R_i}) - m_i (T_{R_i}, \omega)]}{\sqrt{\alpha_i (T_{R_i}, \omega)} T T_{C_i}} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_m}{\partial T} = R \left[ b_m \left( \frac{A_{\infty}^E}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) - \frac{b_m}{RT} \right. \\ \left. \sum_i x_i \left( \frac{a_i - T \frac{\partial a_i}{\partial T}}{b_i} \right) + T \left( \frac{A_{\infty}^E}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) \frac{\partial b_m}{\partial T} \right] \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial b_m}{\partial T} = \left\{ \left( 1 - \frac{A_{\infty}^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) \left[ \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial}{\partial T} \left( b - \frac{a}{RT} \right) \right] \right. \\ \left. - \left[ \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \right] \left[ \frac{1}{RT^2} \sum_i x_i \left( \frac{a_i - T \frac{\partial a_i}{\partial T}}{b_i} \right) \right] \right\} \\ \left/ \left\{ \left( 1 - \frac{A_{\infty}^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right)^2 \right\} \right. \end{aligned} \quad (28)$$

Therefore, eq 21 can be arranged to be integrated using eqs 23 and 25, which results in:<sup>57</sup>

$$\begin{aligned} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{1}{T y_1} dT = - \int_{\phi_{2,i}}^{\phi_{2,i+1}} \left( \frac{RT}{H^R} \right) \left( \frac{1 - y_1}{y_1} \right) d\phi_2 \\ - \int_{\phi_{1,i}}^{\phi_{1,i+1}} \left( \frac{RT}{H^R} \right) \frac{d\phi_1}{\phi_1} \end{aligned} \quad (29)$$

According to Valderrama–Faúndez,<sup>25</sup> the selected model is satisfactory to verify the data consistency if it complies with the mean proportional deviation (MPD) condition. The MPD for both temperature and vapor phase composition should be less than 10%. In Table 5, it is observed that all the systems of this work meet these conditions by applying the WS mixing rules in the PRSV EOS.

Subsequently, the integrals of the left side ( $A_{Tj}$ ) and the right side ( $A_{\phi j}$ ) of eq 29 were calculated for each consecutive

pair (I, I + 1) of calculated data presented in Table S2 by using the following equations:

$$A_{TJ} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{y_{2,1} T_I} + \frac{1}{y_{2,I+1} T_{I+1}} \right) (T_{I+1} - T_I) \quad (30)$$

$$A_{\phi J} = \frac{1}{2} \left( \frac{y_{1,1} RT}{y_{2,1} \phi_{1,1} H_{1,1}^R} + \frac{y_{1,I+1} RT}{y_{2,I+1} \phi_{1,I+1} H_{1,I+1}^R} \right) (\phi_{1,I+1} - \phi_{1,I}) \\ + \frac{1}{2} \left( \frac{RT}{\phi_{2,1} H_{1,1}^R} + \frac{RT}{\phi_{2,I+1} H_{1,I+1}^R} \right) (\phi_{2,I+1} - \phi_{2,I}) \quad (31)$$

After this, we proceeded to calculate the proportional deviation (% $\Delta A_J$ ) of those pairs of values, as well as the error ( $E_{A_J}$ ) of each pair of data (I, I + 1) and the mean error (% $E_A$ ) in a similar way and applying the equations of the literature.<sup>25,26</sup>

The obtained results report that the verification procedure suggested<sup>25,26,57</sup> in the current form presents a difficulty of application in systems with an azeotropic point, as well as in systems whose evolutionary curve has a strongly asymptotic tendency, as previously reported.<sup>41</sup> This is because the proportional deviation calculation of each J term becomes imprecise and numerically unstable, especially with the current uncertainties of our devices. Such a behavior is independent of the equation of state and/or model used. This is the reason why the data of the integrals (see Table S2) globally considered were used to calculate the proportional deviation (% $\Delta A$ ) for  $M = n - 1$  data by using eq 32

$$\% \Delta A = 100 \cdot \left| \frac{\sum_{J=1}^M A_{\phi J} - \sum_{J=1}^M A_{TJ}}{\sum_{J=1}^M A_{TJ}} \right| \quad (32)$$

and the obtained results were as follows: 8.5; 3.9; 8.3; and 3.2% for the liquid phase and 16.9; 2.9; 12.6; and 2.3% for the vapor phase, respectively, for the systems HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B at 1.5 MPa. These results are less than 20%, which is suggested in the literature<sup>26</sup> as the lower limit to declare the data as thermodynamically consistent. However, when considering eq 32, the percentage of absolute deviation (PAD) of each group of pairs (I, I + 1) is calculated (see Table S2) and it is observed that only 55% of the data from the HPTE system satisfies the previous condition. Therefore, this system should be considered partially consistent.

Considering the above, the absolute deviations between ( $A_{TJ}$ ) and ( $A_{\phi J}$ ) were calculated since the bibliography<sup>26</sup> reports that a set of data is considered to be consistent when ( $A_T$ ) is equal to ( $A_\phi$ ) within an acceptable deviation. Therefore, the following expression was used:

$$\text{MAD}(A_J) = \frac{1}{M} \sum_{J=1}^M |A_{TJ} \cdot U(T) + A_{\phi J} \cdot U(y_1)| \quad (33)$$

and the results obtained for  $\text{MAD}(A_J)$  considering the uncertainties of temperature  $U(T) = 0.4$  K and vapor composition  $U(y_1) = 0.004$  (see Table 4) were as follows: 0.0174, 0.0102, 0.0073, and 0.0023 for the liquid phase and 0.0044, 0.0044, 0.0029, and 0.0016 for the vapor phase, respectively, for the systems HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B at 1.5 MPa. These results again support the objections cited above regarding the HPTE system.

In order to compare the errors at least globally, we proceeded to neglect the data that generated numerical instability, and then the percentage of error (% $E_A$ ) in each system was calculated. Deviations in pairs (J, J + 1) were determined by considering, as previously, the uncertainties of temperature  $U(T) = 0.4$  K and vapor composition  $U(y_1) = 0.004$  and by applying the following equation:

$$|E_{A(J,J+1)}| = |A_{T(J,J+1)} \cdot U(T)| + |A_{\phi(J,J+1)} \cdot U(y_1)| \quad (34)$$

The results of the deviations between the pairs (J, J + 1) are shown in Table S2. This made it possible to determine the percentage of error (% $E_A$ ) in each system using the following equation:

$$\% E_A = 100 \cdot \frac{\sum_{J=1}^M |E_{A(J,J+1)}|}{\sum_{J=1}^M |A_{\phi J}|} \quad (35)$$

The following results were obtained as follows: 10.4, 12.4, 9.1, and 17.7% for the liquid phase and 8.6, 9.5, 8.2, and 16.0% for the vapor phase, respectively, for the systems HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B at 1.5 MPa. Again, the obtained results globally from each system have been less than 20%, as claimed in the literature.<sup>26</sup>

Therefore, when verifying the previous results together with the point deviations of the data shown in Table S2, it can be shown that the experimental data of this work, after the thermodynamic analysis performed and considering the objections indicated in the system HPTE, have sufficient quality when considered both individually and globally.

We employed the critical properties from the literature<sup>58</sup> and the vapor pressures reported in the bibliography<sup>3,24</sup> to obtain the statistical parameters of binary interaction when PRSV<sup>27,28</sup> EOS with both quadratic and Wong–Sandler<sup>29</sup> (WS) mixing rules were applied.

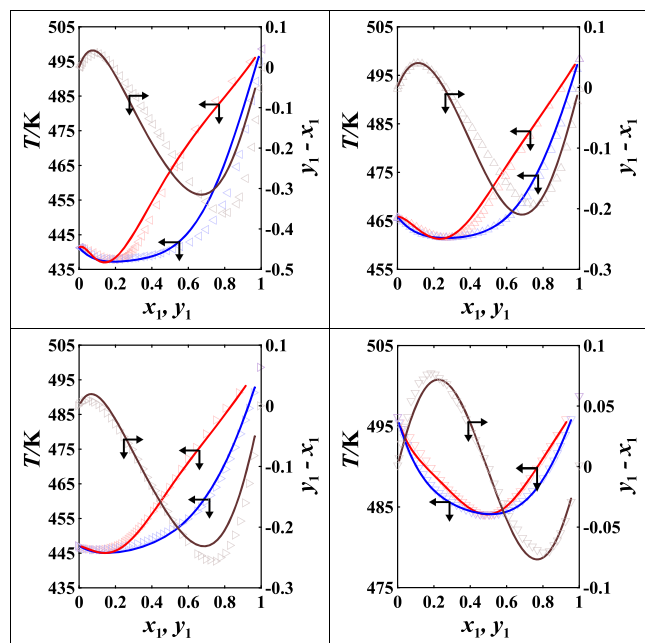
The isobaric bubble point algorithm ( $p-x_1$  scheme) by means of a FORTRAN program was applied as in a previous work.<sup>24</sup> The simplex method of Nelder and Mead<sup>59</sup> for minimization was utilized with the following objective function (OF):

$$\text{OF} = \frac{1}{U(T)} \sum_{I=1}^{M+1} |T^{\text{exp}} - T^{\text{calc}}|_I + \frac{1}{U(y_1)} \sum_{I=1}^{M+1} |y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}|_I \quad (36)$$

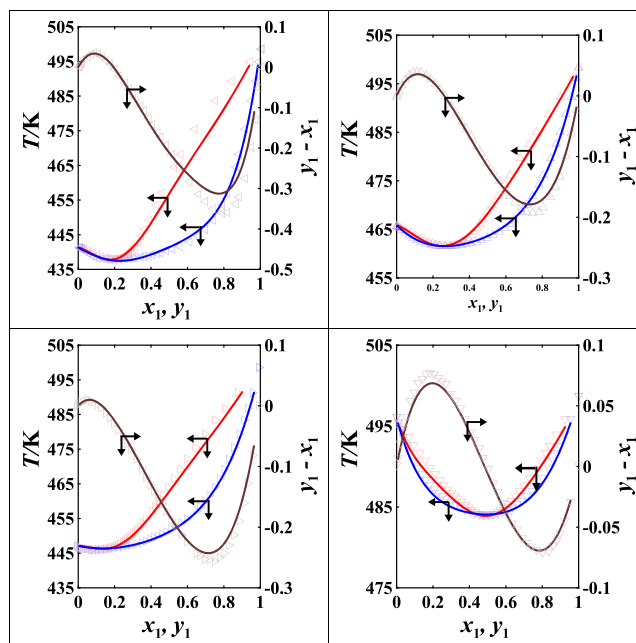
Consequently, the VLE data ( $p-T-x_1-y_1$ ) from this paper were compared with the calculated data from the PRSV<sup>27,28</sup> and PRSVWS<sup>27-29</sup> EOS. The mean absolute deviation (MAD), mean proportional deviation (MPD), and standard deviation (SD) from both the vapor phase mole fraction of *n*-heptane and the temperature are presented in Table 5, as well as the calculated parameters of each model. In Figures 8 and 9, the correlations of predictive models are represented with the experimental data from Table 4. PRSVWS<sup>27-29</sup> EOS shows globally the best results for all the experimental data of this work (see Table 5 and Figure 9). However, the PRSV<sup>27,28</sup> EOS reproduces well the temperature and the mole fraction vapor phase from the system HPT1B at 1.5 MPa (see Figure 8).

The azeotropic data of this work from HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B at 1.5 MPa are included in Table 5 to visualize and compare them with the data obtained from the predictions made by the equations of state. The natural cubic Spline method<sup>55</sup> was applied to the corresponding data from





**Figure 8.** Plot of the experimental data of  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  of HPTE (maroon left-pointing open triangle), HPT1P (maroon up open triangle), HPT2P (maroon right-pointing open triangle), and HPT1B (maroon down open triangle), as well as the representation of  $T$  vs  $x_1, y_1$  at 1.5 MPa for HPTE (blue left-pointing open triangle, red left-pointing open triangle), HPT1P (blue up open triangle, red up open triangle), HPT2P (blue right-pointing open triangle, red right-pointing open triangle), and HPT1B (blue down open triangle, red down open triangle) experimental data of binary mixtures at 1.5 MPa. Representation of correlation curves from the PRSV<sup>27,28</sup> EOS predictions of  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  (maroon line) and  $T$  vs  $x_1, y_1$  (blue line, red line).



**Figure 9.** Representation of the experimental data of  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  of HPTE (maroon left-pointing open triangle), HPT1P (maroon up open triangle), HPT2P (maroon right-pointing open triangle), and HPT1B (maroon down open triangle), as well as the representation of  $T$  vs  $x_1, y_1$  at 1.5 MPa for HPTE (blue left-pointing open triangle, red left-pointing open triangle), HPT1P (blue up open triangle, red up open triangle), HPT2P (blue right-pointing open triangle, red right-pointing open triangle), and HPT1B (blue down open triangle, red down open triangle) experimental data of binary mixtures at 1.5 MPa. Plot of fitting curves from the PRSVWS<sup>27–29</sup> EOS predictions of  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  (maroon line) and  $T$  vs  $x_1, y_1$  (blue line, red line).

the predictions of the systems to calculate the azeotropic points. Table 5 presents the results obtained.

The PRSVWS EOS returns globally better predictions for a singular point, with mean errors less than 5 and 0.1% in the mole fraction vapor phase and temperature, respectively, for the HPTE, HPT1P, and HPT1B systems at 1.5 MPa. In contrast, the error in the mole fraction vapor phase was 7.5% in the HPT2P mixture. On the other side, the PRSV EOS return an error close to 1.2% in the mole fraction of the vapor phase for the HPT1B system (see Table 5).

After this, the fugacity coefficients obtained (see Table S2) by the  $\phi$ – $\phi$  approximation were used to obtain the activity coefficients.

Equations 23, 27, and 28 and the correlation parameters obtained by using the WS mixing rules (see Table 5) were applied to obtain the fugacity coefficient of the liquid phase (see Tables S2).

Then, the bibliographic<sup>3,24,58</sup> properties and the  $\gamma$ – $\phi$  approximation were employed. The reference fugacity coefficients, activity coefficients, and excess Gibbs function obtained are presented in Table S3.

The results indicated that the mixtures showed a positive and negative deviation from the ideal behavior. The hydrogen bonding in the alcohol may be the reason for the positive deviation. The negative deviation observed is a consequence of the experimental errors in the temperature and pressure measurement, which in turn are caused by the uncertainty inherent to the equipment and operation procedure.

**3.4. Application of PC–SAFT EOS.** The perturbed chain–statistical associating fluid theory (PC–SAFT) equation is usually written in terms of residual Helmholtz free energy ( $A^{\text{res}}/Nk_B T$ ). Each term in the equation represents different contributions to the total free energy of the fluid. The equation is written applying the perturbation theory of Barker–Henderson:<sup>60,61</sup>

$$\frac{A^{\text{res}}}{Nk_B T} = \frac{A^{\text{hs}}}{Nk_B T} + \frac{A^{\text{chain}}}{Nk_B T} + \frac{A^{\text{disp}}}{Nk_B T} + \frac{A^{\text{assoc}}}{Nk_B T} \quad (37)$$

This EOS uses a dispersion term presented by Gross–Sadowski<sup>30,31</sup> and the same chain term and association term as in the Wertheim thermodynamic perturbation theory of first order,<sup>62–65</sup> applying and extending it to mixtures in the statistical associating fluid theory of Chapman.<sup>66,67</sup>

Using the PC–SAFT<sup>30,31</sup> EOS to represent thermodynamic properties, five parameters are necessary: three pure component parameters for a simple fluid (the  $(m_i)$  segment number, the  $(\sigma_i)$  segment diameter, and the  $(\epsilon_i/k_B)$  segment energy parameter) and two more pure component parameters needed for the associating interaction description (the association volume ( $\kappa^{\text{AiBi}}$ ) and the association energy ( $\epsilon^{\text{AiBi}}/k_B$ )).

The dispersive contribution term, as indicated by Gross–Sadowski,<sup>30,31</sup> is to describe the segment–segment interactions of some combination rules. To calculate the segment energy parameter ( $\epsilon_{ij}/k_B$ ) and the segment diameter ( $\sigma_{ij}$ ) of the mixture, mixing rules are applied as follows:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}(1 - kl_{ij}) \quad (38)$$

where  $kl_{ij}$  is a specific binary interaction parameter for each mixture.

The association contribution term needs the mixing rules for describing the cross combination interactions between associative substances. The mixing rules of Wolbach and Sandler<sup>68</sup> were employed:

$$\kappa^{AiBj} = \sqrt{\kappa^{AiBi}\kappa^{AjBj}} \left[ \frac{\sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}}{0.5(\sigma_{ii}\sigma_{jj})} \right]^3 \quad \varepsilon^{AiBj} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{AiBi} + \varepsilon^{AjBj}) \quad (39)$$

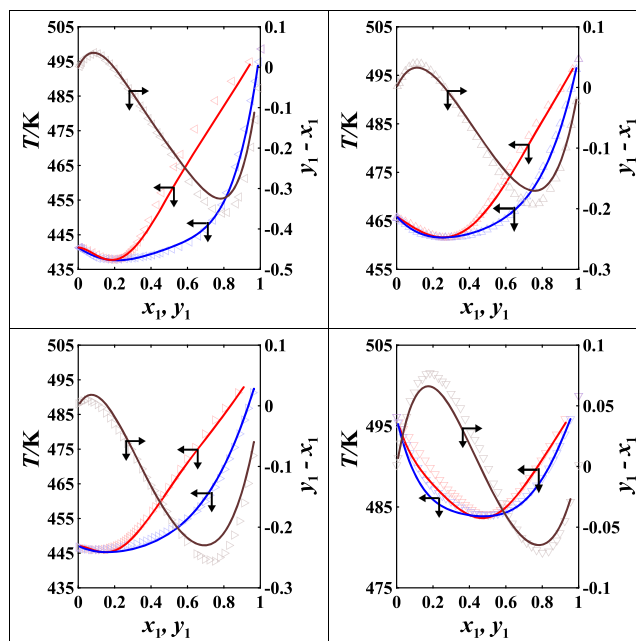
For the PC-SAFT<sup>30,31</sup> EOS, we developed our own FORTRAN code. After verifying several free computer programs for PC-SAFT<sup>30,31</sup> EOS from the bibliography and finding some limitations such as not including or incorrect programming of the association term, we proceeded to verify our program. To check it, we considered the work of Gross-Sadowski<sup>31</sup> and used the same constants as in the original paper. In addition, to verify our program, we also used the package [<https://github.com/zmeri/PC-SAFT>] from Baird et al.<sup>69</sup> that implements the PC-SAFT<sup>30,31</sup> EOS and includes the dipolar term (PC-SAFT-GV EOS) and the ion term (ePC-SAFT EOS).

After this, to obtain the pure fluid parameters of the PC-SAFT<sup>30,31</sup> model, the vapor pressures reported in the bibliography<sup>3,24</sup> and the critical properties from the literature<sup>58</sup> were employed. To obtain the association parameters  $\kappa^{AiBi}$  and  $\varepsilon^{AiBi}/k_B$  of ethanol, 1-propanol, 2-propanol, and 1-butanol, a scheme 2B with 2 number association sites was applied. A multiobjective function was used to minimize the molar densities and the vapor pressure data as in a previous work.<sup>70</sup> The model parameters for the substances,<sup>3,41,70</sup> as well as the standard deviation, the mean absolute deviation, and the mean percentual deviations calculated for the results' comparison purposes were obtained.

The modeling of PC-SAFT<sup>30,31</sup> EOS of the binary systems of this work was obtained by using the parameters of pure substances and applying an isobaric bubble point algorithm ( $p$ - $x_1$  scheme) in the FORTRAN program, as previously done.<sup>24</sup> The simplex method of Nelder and Mead<sup>59</sup> together with eq 36 were utilized for the minimization purpose in the error of data prediction.

The results of the  $kl_{ij}$  parameter obtained for the HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B binary systems at 1.5 MPa are presented in Table 5, as well as the MAD, MPD, and SD of both the vapor phase mole fraction of *n*-heptane and the temperature. Diagrams in Figure 10 represent the composition–composition and temperature–composition correlations together with the experimental data obtained in this work (see Table 4) for systems HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B at 1.5 MPa.

The same procedure was applied using the parameters of the bibliography,<sup>30,31</sup> and the results are also presented in Table 5. After applying the parameters of the bibliography<sup>3,41</sup> obtained using a multiobjective function,<sup>70</sup> the PC-SAFT<sup>30,31</sup> EOS is the model that better reproduces the data from the HPTE, HPT1P, and HPT1B systems at 1.5 MPa when the constants from the bibliography<sup>30,31</sup> are used. However, the error in  $y_1$  prediction in the HPT2P system at 1.5 MPa when parameters from the bibliography<sup>3,41,70</sup> are applied is higher than when



**Figure 10.** Plot of the experimental data of  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  of HPTE (maroon left-pointing open triangle), HPT1P (maroon up open triangle), HPT2P (maroon right-pointing open triangle), and HPT1B (maroon down open triangle), as well as the representation of  $T$  vs  $x_1$ ,  $y_1$  at 1.5 MPa for HPTE (blue left-pointing open triangle, red left-pointing open triangle), HPT1P (blue up open triangle, red up open triangle), HPT2P (blue right-pointing open triangle, red right-pointing open triangle), and HPT1B (blue down open triangle, red down open triangle) experimental data of binary mixtures at 1.5 MPa. Representation of fitting curves from the PC-SAFT<sup>30,31</sup> model predictions of  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  (maroon line) and  $T$  vs  $x_1$ ,  $y_1$  (blue line, red line).

parameters from the bibliography<sup>30,31</sup> are used. The opposite happens in the case of temperature.

Therefore, it seems evident that a minimization function that weights the contributions of the molar densities and the vapor pressures in order to obtain the parameters of the PC-SAFT<sup>30,31</sup> model gives globally better results in the VLE prediction of the systems (see Table 5). However, the weight factors used when performing the weighting could be an aspect to quantify.

When analyzing the reproduction of the data generated by the EOS used in this work for the binary systems HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B at 1.5 MPa, it was observed that PRSVWS EOS in the HPTE, HPT1P, and HPT2P systems is the model that generates the lowest deviations. However, it is the PRSV EOS model that produces the best results in the HPT1B system. The PC-SAFT<sup>30,31</sup> model correctly reproduces the data from the binary systems (see Table 5 and Figure 10) using the constants from the bibliography<sup>3,41,70</sup> calculated by us, in such a way that the errors in  $y_1$  and  $T/K$  for the HPTE and HPT1P mixtures are similar to those obtained with the PRSVWS<sup>27–29</sup> model. To verify the aforementioned, Figure 10 presents the experimental data (see Table 4) together with the correlation curves of the predictions made by the EOS used in this work.

The azeotropic data prediction by the PC-SAFT<sup>30,31</sup> model in the systems HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B at 1.5 MPa is also included in Table 5. The natural cubic Spline method<sup>55</sup> was applied to obtain those data.

Considering the data presented in Table 5, it can be seen that the temperature of all azeotropic points is perfectly determined by using PC–SAFT<sup>30,31</sup> EOS since the maximum error in the determination is less than 0.3% when taking the azeotropic point calculated from the data in Table 4 as a reference. Regarding the prediction of the composition  $y_1$  referred to *n*-heptane, it is reproduced in all systems with less error than using PRSV<sup>27,28</sup> EOS as a predictive model. If the predictions of PRSVWS<sup>27–29</sup> EOS are considered as a model to compare the predictions, it is observed that the  $y_1$  mole fraction of *n*-heptane in the HPTE and HPT1P systems is obtained with errors lower than 5% by using both EOS.

Nevertheless, the error is somewhat greater than 7% in the HPT1B system and the error reaches 28% in the composition  $y_1$  referred to *n*-heptane in the HPT2P system. On the other hand, the reproduction of the azeotropic point for all systems using the parameters of the bibliography<sup>3,41,70</sup> calculated by us as indicated is better than using the parameters of the bibliography,<sup>30,31</sup> with the exception of the reproduction of the composition  $y_1$  referred to the *n*-heptane in the HPT2P system.

## 4. CONCLUSIONS

The isobaric VLE data for the binary mixtures of HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B systems at 1.5 MPa were obtained experimentally. A stainless steel ebulliometer and the experimental installation with automatic control and regulation of pressure were used for such purpose.

The thermodynamically verified VLE data and the excess molar volumes obtained in this work were compared with the bibliographic data. The azeotropic points in each one of HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B mixtures were calculated by interpolation of the experimental VLE data and applying the natural cubic Spline method.

The behavior of the azeotropic points of the HPTE, HPT1P, HPT2P, and HPT1B binary mixtures was verified in a three-dimensional plot, in which the experimental data of this work, the bibliographic data, and the fitting curves of all mixtures' data were included.

The PC–SAFT model and the PRSV equation of state using both quadratic and Wong–Sandler mixing rules were applied for the binary mixtures of this work to verify the ability of these EOS to reproduce the VLE data.

It was verified that the best prediction for VLE data was made by the PRSVWS model, including the azeotropic data in all mixtures. However, the PC–SAFT model reproduces very well the temperature for all systems as well as the composition of the HPTE, HPT1P, and HPT1B systems, including the azeotropic points. Nevertheless, the deviations in the composition reproducibility of the mixture are larger in the HPT2P. That is probably a consequence of the greater volumetric interaction between both substances due to the steric effects by the hydroxyl group position.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.1c00902>.

Azeotropic data, calculation results from bibliographic data, high pressure consistency test results of each binary system with calculated values of fugacity coefficients, reference fugacity coefficients, activity coefficients, and

excess Gibbs function results from binary systems (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Pedro Susial Badajoz – *Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain;*  
orcid.org/0000-0002-6719-3084; Phone: 34928451489; Email: [pedro.susial@ulpgc.es](mailto:pedro.susial@ulpgc.es); Fax: 34928458658

### Authors

Isabel Montesdeoca – *Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain*  
Diego García-Vera – *Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain*  
Aníbal Marrero-Pérez – *Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain*  
Luis Calvo-Castillo – *Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain*  
Patricia Herrera-Vega – *Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain*

Complete contact information is available at:  
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jced.1c00902>

### Funding

This work was not financially supported by a private organization or by an administration government.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ REFERENCES

- (1) Laurent, A. *Separation Operations and Equipment in High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*. Cap. 6, Ed. A., Bertuccio, G., Vetter. Elsevier Science B.V. The Netherlands, Amsterdam, 2001.
- (2) Susial, P.; García-Vera, D.; Susial, R.; Castillo, V. D.; Estupiñán, E. J.; Apolinario, J. C.; Rodríguez-Henríquez, J. J. Experimental Determination of Vapor–Liquid Equilibria. Binary Systems of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, and Propyl Acetate with 1–Propanol at 0.6 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 2861–2867.
- (3) Susial Badajoz, P.; García-Vera, D.; González-Domínguez, J. D.; Herrera-Vega, P. Measurement and Modelization of VLE for Butyl Acetate with Methanol, Ethanol, 1–Propanol, and 1–Butanol. Experimental Data at 0.15 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 2228–2242.
- (4) Yu, B.; Wang, Q.; Xu, C. Design and Control of Distillation System for Methylal/Methanol Separation. Part 2: Pressure Swing Distillation with Full Heat Integration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 1293–1310.
- (5) Muñoz, R.; Montón, J. B.; Burget, M. C.; De la Torre, J. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure–swing distillation: Simulation and optimization. *Sep. and Purification Tech.* **2006**, *50*, 173–183.
- (6) Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J.; Fischer, K. *Azeotropic Data; 2nd ed., part 1*, Ed. Wiley–VCH Verlag; Weinheim: Germany, 2004.
- (7) Gmehling, J.; Onken, U. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2A, pag. 485–498, 594–596. Dechema, Frankfurt, 1986.

- (8) Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2B, pag. 112, 113, 217–226. Dechema, Frankfurt, 1990.
- (9) Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2C, pag. 453–458, 558–573. Dechema, Frankfurt, 1982.
- (10) Gmehling, J.; Onken, U.; Weidlich, U. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2D, pag. 89–93, 213. Dechema, Frankfurt, 1982.
- (11) Gmehling, J.; Onken, U.; Rarey–Nies, J.R. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2E, pag. 377–383, 497. Dechema, Frankfurt, 1988.
- (12) Gmehling, J.; Onken, U.; Rarey–Nies, J.R. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2F, pag. 84, 85, 192–197. Dechema, Frankfurt, 1990.
- (13) Gmehling, J.; Onken, U. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2H, pag. 465–475. Dechema, Frankfurt, 2006.
- (14) Gmehling, J.; Onken, U. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2I, pag. 303–315, 604–609. Dechema, Frankfurt, 2007.
- (15) Gmehling, J.; Onken, U. *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*. Vol. I, Part 2J, pag. 366–371. Dechema, Frankfurt, 2008.
- (16) Ortega, J.; Espiau, F. A New Correlation Method for Vapor–Liquid Equilibria and Excess Enthalpies for Nonideal Solutions Using a Genetic Algorithm. Application to Ethanol + an n–Alkane Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 4978–4992.
- (17) Wang, Q.; Chen, G.; Han, S. Study on the vapour–liquid equilibria under pressure for binary systems. *J. Fuel Chem. Tech.* **1990**, *18*, 185–192.
- (18) Seo, J.; Lee, S.; Kim, H. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for the ethanol+ n–heptane system near the critical region. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 974–977.
- (19) Zawisza, A.; Vejrosta, J. High–pressure liquid–vapour equilibria, critical state, and  $\rho(V,T,x)$  up to 573.15 K and 5.066 MPa for (heptane+propan–1–ol). *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 239–249.
- (20) Oh, B. C.; Lee, S.; Seo, J.; Kim, H. Isothermal vapor–liquid equilibria for the 2–propanol+ n–heptane system near the critical region. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 221–223.
- (21) Mohsen–Nia, M.; Memarzadeh, M. R. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria of Heptane+1–Butanol and Heptane+1–Pentanol Systems at (53.3 and 91.3) kPa. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2140–2144.
- (22) Belabbaci, A.; Villamanan, R. M.; Negadi, L.; Martin, C. M.; Ait–Kaci, A.; Villamañan, M. A. Vapor–liquid equilibria of binary mixtures containing 1–butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 114–119.
- (23) Susial, P.; Sosa–Rosario, A.; Rios–Santana, R. Vapor–Liquid Equilibria for Ethyl Acetate+Methanol at (0.1, 0.5, and 0.7) MPa. Measurements with a New Ebulliometer. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5701–5706.
- (24) Susial Badajoz, P.; García–Vera, D.; Marrero–Pérez, A.; Padrón–Guerra, N.; Mujica–González, T. Measurement of VLE data by using an experimental installation with automatic control. Modeling of binary systems of Methyl Acetate or Ethyl Acetate with n–Heptane or 2,2,4–Trimethylpentane at both 0.1 MPa and 1.5 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 5591–5608.
- (25) Valderrama, J. O.; Faúndez, C. A. Thermodynamic consistency test of high pressure gas–liquid equilibrium data including both phases. *Thermochim. Acta* **2010**, *499*, 85–90.
- (26) Faúndez, C. A.; Quiero, F. A.; Valderrama, J. O. Thermodynamic consistency test for binary gas + water equilibrium data at low and high pressures. *Chin. J. Chem. Eng.* **2013**, *21*, 1172–1181.
- (27) Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A new two–constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, *15*, 59–64.
- (28) Stryjek, R.; Vera, J. H. PRSV: An improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* **1986**, *64*, 323–333.
- (29) Wong, D. S. H.; Sandler, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE J.* **1992**, *38*, 671–680.
- (30) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed–Chain, SAFT An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244–1260.
- (31) Gross, J.; Sadowski, G. Application of the perturbed–chain SAFT equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5510–5515.
- (32) Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. *Organic Solvents*; 4<sup>th</sup> ed., Wiley–Interscience: New York, 1986.
- (33) Nagata, I.; Ohta, T.; Nakagawa, S. Excess Gibbs Free Energies and Heats of Mixing for Binary Alcoholic Liquid Mixtures. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1976**, *9*, 276–281.
- (34) Resa, J. M.; Gonzalez, C.; Goenaga, J. M. Density, Refractive index, Speed of Sound at 298.15 K, and Vapor–Liquid Equilibria at 101.3 kPa for Binary Mixtures of Propanol + 2–Methyl–1–butanol and Propanol + 3–Methyl–1–butanol. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 73–78.
- (35) TRC. *Thermodynamic Tables Non–Hydrocarbons and Hydrocarbon*. Thermodynamic Research Center, Texas A and M University System: College Station, TX, 1996.
- (36) González, C.; Ortega, J.; Hernández, P.; Galván, S. Experimental Determination of Densities and Isobaric Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures Formed by a Propyl Alkanoate (Methanoate to Butanoate) + An Alkan–2–ol (C3, C4). *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 772–783.
- (37) Ortega, J.; Espiau, F.; Tojo, J.; Canosa, J.; Rodríguez, A. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria and Excess Properties for the Binary Systems of Methyl Esters + Heptane. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 1183–1190.
- (38) De–Afonso, C.; Ezama, R.; Losada, P.; Calama, M. A.; Llanas, B.; Pintado, M.; Saenz de la Torre, A. F. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium. III. Development and Testing of a Small Capacity Equilibrium Still. *An. Quim.* **1983**, *79*, 243–253.
- (39) Susial, P.; Rios–Santana, R.; Sosa–Rosario, A. VLE data of methyl acetate+methanol at 1.0, 3.0 and 7.0 bar with a new ebulliometer. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2010**, *43*, 650–656.
- (40) Susial, P.; Sosa–Rosario, A.; Rios–Santana, R. VLE with a new ebulliometer. ester–alcohol systems at 5.0 bar. *Chin. J. Chem. Eng.* **2010**, *18*, 1000–1007.
- (41) Susial Badajoz, P.; García–Vera, D.; Marrero–Pérez, A. J.; Herrera–Vega, P.; Rodríguez–Domínguez, C.; Tauste–Sánchez, Y. Experimental setup with automatic control. High pressure VLE data of binary systems 2–Butanol with n–Heptane and 2,2,4–Trimethylpentane at both 1.5 MPa and 2.0 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2020**, *142*, 105997.
- (42) Díaz–Peña, M.; Rodríguez–Cheda, D. Excess volumes in systems of n–alkanols and n–alkanes. *An. Quim.* **1970**, *66*, 637–643.
- (43) Papaioannou, D.; Zlakas, D.; Panayiotou, C. Volumetric Properties of Binary Mixtures. 1. 2–Propanone + 2,2,4–Trimethylpentane and n–Heptane + Ethanol Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1991**, *36*, 35–39.
- (44) Treszczanowicz, A. J.; Benson, G. C. Excess volumes for n–alkanols + n–alkanes. I. Binary mixtures of methanol, ethanol, n–propanol, and n–butanol + n–heptane. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 1189–1197.
- (45) Dzida, M. The effect of pressure on the thermodynamic properties of propan–1–ol+ n–heptane mixtures. *J. Solution Chem.* **2004**, *33*, 529–548.
- (46) Mato, M. M.; Cebreiro, S. M.; Verdes, P. V.; Pallas, A. V.; Legido, J. L.; Paz Andrade, M. I. Experimental and predicted excess molar volumes of the ternary system Tert–butylmethylether+1–propanol+heptane at 298.15 K. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*, 345–349.
- (47) Sastry, N. V.; Valand, M. K. Densities, Speeds of Sound, Viscosities, and Relative Permittivities for 1–Propanol + and 1–Butanol + Heptane at 298.15 K and 308.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 1421–1425.

- (48) Van Ness, H. C.; Soczek, C. A.; Peloquin, G. L.; Machado, R. L. Thermodynamic Excess Properties of Three Alcohol–Hydrocarbon Systems. *J. Chem. Eng. Data* **1967**, *12*, 217–224.
- (49) Tanaka, R.; Toyama, S. Excess molar heat capacities and excess molar volumes of (propan–2–ol, or butan–2–ol or pentan–2–ol, or pentan–3–ol, or 2–methylbutan–2–ol + n–heptane) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *28*, 1403–1410.
- (50) Berro, C.; Pénélox, A. Excess Gibbs Energies and Excess Volumes of 1–Butanol–n–Heptane and 2–Methyl–1–propanol–n–Heptane Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 206–210.
- (51) Kijevcanin, M. L.; Radovic, I. R.; Serbanovic, S. P.; Tasic, A. Z.; Djordjevic, B. D. Experimental determination and modelling of densities and excess molar volumes of ternary system (1–butanol+ cyclohexylamine+ n–heptane) and corresponding binaries from 288.15 to 323.15 K. *Thermochim. Acta* **2009**, *496*, 71–86.
- (52) Nath, J.; Pandey, J. G. Viscosities of Binary Liquid Mixtures of Butanol + Pentane, + Hexane, + Heptane, + Octane at T=298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 1133–1136.
- (53) Vijande, J.; Pineiro, M. M.; García, J.; Valencia, J. L.; Legido, J. L. Density and surface tension variation with temperature for heptane + 1–alkanol. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1778–1782.
- (54) Prolongo, M. G.; Masegosa, R. M.; Fuentes, H. I.; Horta, A. Viscosities and excess volumen of binary mixtures formed by the liquids acetonitrile, pentyl acetate, 1–chlorobutane, and carbon tetrachloride at 25 degree C. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2163–2167.
- (55) Raviart, P. A.; Thomas, J. M. Primal hybrid finite element methods for 2nd order elliptic equations. *Math. Comp.* **1977**, *31*, 391–413.
- (56) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.
- (57) Kondori, J.; Javanmardi, J.; Eslamimanesh, A.; Mohammadi, A. H. Thermodynamic consistency test for isobaric experimental data of water content of methane. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *347*, 54–61.
- (58) Daubert, T.E.; Danner, R.P. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. Hemisphere Publishing Co.: New York, 1989.
- (59) Nelder, J. A.; Mead, R. A. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* **1965**, *7*, 308–313.
- (60) Baker, J. A.; Henderson, D. Perturbation theory and equation of state for fluids: The square–well potential. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2856–2861.
- (61) Baker, J. A.; Henderson, D., II A successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714–4720.
- (62) Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.* **1984**, *35*, 19–34.
- (63) Wertheim, M. S., II Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.* **1984**, *35*, 35–47.
- (64) Wertheim, M. S., III Multiple attraction sites. *J. Stat. Phys.* **1986**, *42*, 459–476.
- (65) Wertheim, M. S., IV Equilibrium polymerization. *J. Stat. Phys.* **1986**, *42*, 477–492.
- (66) Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1057–1079.
- (67) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT: Equation–of–state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *52*, 31–38.
- (68) Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross–associating mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2917–2928.
- (69) Baird, Z. S.; Uusi–Kyyny, P.; Pokki, J. P.; Pedegert, E.; Alopaeus, V. Vapor pressures, densities, and PC–SAFT parameters for 11 bio–compounds. *Int. J. Thermophys.* **2019**, *40*, 1–36.
- (70) Susial Badajoz, P.; Garcia–Vera, D.; Montesdeoca, I.; Santiago, D. E.; Lopez–Beltran, J. Measurements and Modeling of VLE Data for Butyl Acetate with 2–Propanol or 2–Butanol. Binary Systems at 0.15 and 0.6 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 2296–2306.



## PC-SAFT modeling of the high pressure VLE data for 2,2,4-Trimethylpentane with Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol and 1-Butanol. Experimental equipment and binary systems at 1.5 MPa

Pedro Susial Badajoz<sup>\*</sup>, Isabel García-Montesdeoca, Diego García-Vera, Anibal Marrero-Perez, Patricia Herrera-Vega, Luis Calvo-Castillo

*Escuela de Ingenierías Industriales y Cívicas. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain*

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Vapor-liquid equilibrium  
2,2,4-Trimethylpentane  
Alcohol  
Azeotrope

### ABSTRACT

Vapor-liquid equilibrium was measured at 1.5 MPa for binary mixtures of 2,2,4-Trimethylpentane/Ethanol, 2,2,4-Trimethylpentane/1-Propanol, 2,2,4-Trimethylpentane/2-Propanol and 2,2,4-Trimethylpentane/1-Butanol. The experimental data were obtained using a stainless steel ebulliometer with automatic feed control. The data have been verified thermodynamically in order to verify its reliability by employing the  $\phi$ - $\phi$  approximation with the Valderrama et al. procedure. The results in the percentage of the data global error have been less than 20%, which satisfies the criteria of the verification procedure. All these systems present an azeotropic point at 1.5 MPa. The azeotropic points in all mixtures were obtained by interpolating the vapor-liquid equilibrium data. The azeotropic data results were: 0.164 and 438.17 K for TMPE, 0.2236 and 462.79 K for TMP1P, 0.084 and 446.39 K for TMP2P and 0.396 and 485.84 K TMP1B at 1.5 MPa, respectively for alkane mole fraction and temperature. The singular points in both mixtures have been verified by considering the trend of the azeotropic data. It was verified that the singular points move towards lower alkane mole fractions with pressure increase. The Peng-Robinson equation of state with the Stryjek-Vera modification and by using both quadratic and Wong-Sandler mixing rules, as well as the Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory were applied both, to evaluate the reproducibility of data by these models.

### 1. Introduction

Some oxygenated compounds are usually added to gasoline to improve the octane rating as well as to reduce the pollution capability of gasoline. Alcohols are alternative candidates of gasoline additives. However, few investigations of mixtures properties of these gasoline additives have been reported about phase equilibria at high pressures.

In a previous work [1,2], phase equilibrium and mixture properties for gasoline additives were reported. This is the reason why in this paper, we present vapor-liquid equilibrium (VLE) data at 1.5 MPa for the binary systems 2,2,4-Trimethylpentane (1) + Ethanol (2) (TMPE), 2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Propanol (2) (TMP1P), 2,2,4-Trimethylpentane (1) + 2-Propanol (2) (TMP2P) and 2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Butanol (2) (TMP1B), for which the corresponding azeotropes are described in the bibliography [3]. Additionally, as a part of this work we report the excess molar volumes at 298.15 K for these binary systems.

The bibliography [4–11] reports the VLE data for the TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B systems under different isobaric and isothermal conditions. However, high pressure data from these systems are very scarce.

On the other hand, in addition to the foregoing, the TMPE system has been reported isobarically at 101.3 kPa by Wen and Tu [12] as well as by Ferreira and Schwarz [13], and has been described isothermally by Hull et al. [14] as well as by Oh et al. [15]. Also, the TMP1P system has been studied isothermally by Hwang et al. [16] and by Garcés et al. [17]. Furthermore, the TMP2P system has been studied isobarically at 101.3 kPa by Huang and Tu [18], Hsu and Tu [19] as well as by Lin and Tu [20]; while the TMPB system has been studied isobarically at 101.3 kPa by Rubio-Perez et al. [21] and isothermally by Garcés et al. [17], Belabbaci et al. [22] and by Hull et al. [14].

The VLE data of the binary mixtures previously mentioned have been verified by employing the Valderrama consistency test [23,24]. For this purpose, the Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) equation of state

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [pedro.susial@ulpgc.es](mailto:pedro.susial@ulpgc.es) (P. Susial Badajoz).

(EOS) by using quadratic [25,26] or Wong-Sandler (WS) mixing rules [27] were used.

In addition, since the accurate representation of alcohol/alkane mixtures is of great importance for the design and simulation in chemical processes, for this purpose, different EOS has been used frequently by chemical engineers. In this work the experimental data obtained at high pressure have been correlated by applying the EOS of Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) [28,29].

## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals and apparatus

The normal boiling point ( $T_{bp}$ ), density ( $\rho_{li}$ ), and refractive index ( $n_D$ ) of pure substances determined at 298.15 K and 101 kPa are included in Table 1. Substances were employed as received from the manufacturer and further purification treatment was not employed. The normal boiling point at 101 kPa was determined using a stainless steel ebullimeter [1].

Table 1 also includes the published bibliographic data [30–35] as well as data obtained from published correlations [36–39] of all the substances used in this study: Ethanol (Panreac S.A., purity of 99.9% w/w), 1-Propanol (Panreac S.A., purity of 99.8% w/w), 2-Propanol (Panreac S.A., purity of 99.8% w/w), 1-butanol (Panreac S.A., purity of

99.9% w/w) and 2,2,4-Trimethylpentane (Sigma Aldrich, purity of 99.5% w/w). In addition, the experimental  $T_{bp}$  at 1.5 MPa are included with the data obtained using bibliographic correlations.

The differences observed in the  $T_{bp}$  for the different substances are within the uncertainties of the data except for 2,2,4-Trimethylpentane, which may be a consequence of the different purity of the product used and the uncertainties in pressure and temperature, as informed in a previous work [2].

An Atago RX-7000 $\alpha$  digital refractometer, with an accuracy of 0.0001 units, was used to measure the refractive index ( $n_D$ ). The temperature of refractometer was controlled with an uncertainty of 0.01 K. Distilled water was utilized to calibrate the refractometer. A Mettler Toledo model DM-40 digital densimeter, with an accuracy of 0.0001 g/cm<sup>3</sup>, was employed for density ( $\rho$ ) measurements of pure components and mixtures. The distilled water and air were used to calibrate the densimeter.

A Sartorius Lab Instruments GmbH&Co. Entris-224i-1S balance, with a standard uncertainty of 10<sup>-4</sup> g, was employed. Samples of molar fractions ( $x_i$ ) comprised between 0 and 1 were obtained for all the mixtures of this study. The chemical mixtures were prepared by mass using airtight-stoppered glass bottles. For all prepared mixtures, the densities ( $\rho_{ij}$ ) were measured at 298.15 K (see Table 2).

The excess volumes ( $v^E$ ) at 298.15 K for the binary mixtures were calculated to check the quality of density data. After this, a calibration

**Table 1**

Experimental and bibliographic physical properties of pure substances at 101 kPa<sup>a</sup> and boiling point temperature at 1500 kPa<sup>b</sup>.

Chemical name	CAS No.	source	Purity mass fraction	Purification method	Analysis method	$T_{bp}$		$\rho$ (298.15 K) kg m <sup>-3</sup>	$n_D$ (298.15 K)
						K	K		
Ethanol	64-17-5	Panreac Química S. A	0.999	None	GC <sup>c</sup>	351.45 <sup>a</sup>	441.3 <sup>b</sup>	785.2 <sup>a</sup>	1.35933 <sup>a</sup>
						351.443 <sup>d</sup>	440.9 <sup>j</sup>	784.93 <sup>d</sup>	1.35941 <sup>d</sup>
						351.45 <sup>e</sup>	440.2 <sup>k</sup>	785.2 <sup>e</sup>	1.3594 <sup>e</sup>
						351.37 <sup>j</sup>			
						351.35 <sup>k</sup>			
1-Propanol	71-23-8	Panreac Química S. A	0.998	None	GC <sup>c</sup>	370.35 <sup>a</sup>	465.9 <sup>b</sup>	799.6 <sup>a</sup>	1.38315 <sup>a</sup>
						370.301 <sup>d</sup>	466.2 <sup>j</sup>	799.6 <sup>d</sup>	1.38556 <sup>d</sup>
						370.29 <sup>f</sup>	465.7 <sup>k</sup>	799.75 <sup>f</sup>	1.38304 <sup>f</sup>
						370.16 <sup>j</sup>			
						370.55 <sup>k</sup>			
1-Butanol	71-36-3	Panreac Química S. A	0.999	None	GC <sup>c</sup>	390.83 <sup>a</sup>	496.0 <sup>b</sup>	805.9 <sup>a</sup>	1.39732 <sup>a</sup>
						390.88 <sup>d</sup>	495.8 <sup>j</sup>	805.75 <sup>d</sup>	1.39741 <sup>d</sup>
						390.81 <sup>g</sup>	494.1 <sup>k</sup>	806.00 <sup>g</sup>	1.3973 <sup>g</sup>
						390.77 <sup>j</sup>			
						390.83 <sup>k</sup>			
2-Propanol	67-63-0	Panreac Química S. A	0.998	None	GC <sup>c</sup>	355.53 <sup>a</sup>	447.1 <sup>b</sup>	781.3 <sup>a</sup>	1.3751 <sup>a</sup>
						355.41 <sup>d</sup>	446.4 <sup>j</sup>	781.26 <sup>d</sup>	1.3752 <sup>d</sup>
						355.30 <sup>h</sup>	446.4 <sup>k</sup>	781.33 <sup>h</sup>	1.3752 <sup>h</sup>
						355.24 <sup>j</sup>	446.6 <sup>l</sup>		
						355.38 <sup>k</sup>			
355.35 <sup>l</sup>									
2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	Sigma Aldrich	0.995	None	GC <sup>c</sup>	371.91 <sup>a</sup>	504.6 <sup>b</sup>	687.8 <sup>a</sup>	1.38905 <sup>a</sup>
						372.388 <sup>d</sup>	505.6 <sup>j</sup>	687.81 <sup>d</sup>	1.38898 <sup>d</sup>
						372.37 <sup>i</sup>	505.5 <sup>k</sup>	687.73 <sup>i</sup>	1.38887 <sup>i</sup>
						371.8 <sup>j</sup>	505.2 <sup>m</sup>		
						371.81 <sup>k</sup>			
372.27 <sup>m</sup>									

<sup>a</sup> The combined expanded uncertainties  $U(k=2)$  of pressure ( $p$ ), temperature ( $T$ ), liquid density ( $\rho_{li}$ ), refractive index ( $n_D$ ) and boiling point ( $T_{bp}$ ) are:  $U(p) = 1$  kPa,  $U(T_{bp}) = 0.1$  K,  $U(\rho) = 0.2$  kg m<sup>-3</sup>,  $U(n_D) = 0.0002$ ; <sup>b</sup> The combined expanded uncertainties  $U(k=2)$  are:  $U(p) = 3$  kPa  $U(T_{bp}) = 0.6$  K; <sup>c</sup> Gas chromatograph informed by the suppliers; <sup>d</sup> Ref [30]. <sup>e</sup> Ref [31]. <sup>f</sup> Ref [32]. <sup>g</sup> Ref [33]. <sup>h</sup> Ref [34]. <sup>i</sup> Ref [35]. <sup>j</sup> Ref [36]. <sup>k</sup> Ref [37]. <sup>l</sup> Ref [38]. <sup>m</sup> Ref [39].

**Table 2**Densities and excess volumes at 298.15 K and 101 kPa for the binary mixtures by 2,2,4-Trimethylpentane with Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol or 2-Propanol <sup>a</sup>.

$x_1$	$\frac{\rho_{ij}}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3/\text{mol}}$	$x_1$	$\frac{\rho_{ij}}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3/\text{mol}}$	$x_1$	$\frac{\rho_{ij}}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3/\text{mol}}$	$x_1$	$\frac{\rho_{ij}}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3/\text{mol}}$
2,2,4-Trimethylpentane (1) + Ethanol (2)											
0.0000	785.2	0	0.1927	743.7	238	0.5898	704.7	400	0.8592	691.9	268
0.0342	775.9	34	0.2250	739.0	254	0.6707	700.1	392	0.9044	690.4	205
0.0557	770.5	64	0.2641	733.7	287	0.7023	698.5	381	0.9269	689.7	170
0.0754	765.8	99	0.2953	729.9	304	0.7537	696.1	357	0.9504	689.0	131
0.0982	760.8	132	0.3456	724.3	336	0.7583	695.9	354	0.9621	688.7	103
0.1546	750.0	199	0.4427	715.2	384	0.8147	693.5	326	0.9843	688.1	59
0.1613	748.8	210	0.4804	712.2	391	0.8393	692.6	295	1.0000	687.8	0
0.1832	745.2	229									
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Propanol (2)											
0.0000	799.6	0	0.2682	749.5	10	0.6275	710.6	163	0.9278	691.0	139
0.0184	795.3	-14	0.3117	743.5	25	0.6694	707.3	177	0.9321	690.8	132
0.0463	789.0	-23	0.3402	739.8	37	0.7558	701.1	197	0.9669	689.1	96
0.0775	782.4	-32	0.4155	730.8	75	0.7925	698.7	199	0.9836	688.4	57
0.1044	777.0	-33	0.4447	727.6	90	0.8381	695.9	193	0.9891	688.2	37
0.1645	765.9	-23	0.5396	718.2	129	0.8991	692.5	159	1.0000	687.8	0
0.2378	754.0	-3	0.5987	713.0	149						
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Butanol (2)											
0.0000	805.9	0	0.2963	755.1	-32	0.5239	727.0	61	0.8161	700.2	153
0.0359	798.6	-17	0.3085	753.4	-29	0.5566	723.5	83	0.8552	697.3	139
0.0563	794.6	-22	0.3437	748.6	-16	0.5623	722.9	88	0.8888	694.9	126
0.0824	789.7	-35	0.3712	745.0	-6	0.6061	718.5	106	0.9092	693.5	113
0.1279	781.5	-43	0.3855	743.2	-4	0.6235	716.8	115	0.9244	692.5	97
0.1619	775.7	-46	0.3931	742.2	6	0.6415	715.1	119	0.9294	692.2	85
0.1888	771.3	-48	0.4535	734.9	29	0.7097	708.9	145	0.9827	688.8	34
0.2328	764.4	-44	0.4697	733.0	41	0.7728	703.6	156	1.0000	687.8	0
0.2434	762.8	-43	0.4893	730.8	46	0.7778	703.2	156			
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 2-Propanol (2)											
0.0000	781.3	0	0.1747	749.9	255	0.5624	709.4	568	0.8803	691.8	346
0.0268	775.6	46	0.2341	741.7	320	0.6390	704.2	569	0.9185	690.4	251
0.0608	768.9	100	0.2396	740.9	337	0.7199	699.4	540	0.9524	689.1	192
0.0713	766.9	120	0.3358	729.6	425	0.7422	698.2	524	0.9795	688.3	95
0.1057	760.8	169	0.4312	720.1	506	0.7934	695.6	480	1.0000	687.8	0
0.1734	750.1	253	0.5163	712.9	551	0.8684	692.3	364			

<sup>a</sup> The combined expanded uncertainties  $U(k=2)$  of pressure ( $p$ ), temperature ( $T$ ), liquid phase alkane mole fraction ( $x_1$ ), liquid density ( $\rho_{ij}$ ) and excess molar volumes ( $v^E$ ) are:  $U(p) = 1$  kPa,  $U(T) = 0.1$  K,  $U(x_1) = 0.0002$ ,  $U(\rho) = 0.2$  kg m<sup>-3</sup>,  $U(10^9 \cdot v^E) = 14$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

curve mole fraction vs. density was obtained by using the data of Table 2.

## 2.2. Equipment and procedure

An ebulliometer of continuous operation (Fig. 1), in which both the liquid and vapor phases are recirculated, as well as the experimental installation used in this work have been previously presented [1,2]. A Pt100 probes with digital display P655 from Dostmann Electronic GmbH have been mounted in the ebulliometer. The software of Dostmann Electronic for real-time measurements and store data in the computer via the RS232 interface port was used. With this software it is possible to present graphically and visualize the data.

The pressure in the system was obtained using dry nitrogen, which was circulated through a silica gel vessel. The N<sub>2</sub> flow is regulated by a shut-off valve. A Baumer manometer allows to know the pressure in line after N<sub>2</sub> flow passes through a damper vessel.

A pressure transducer Wika A-10 for 0 to 4 MPa (uncertainty  $\pm 0.02$  MPa) with AKO digital display was employed to send a 4–20 mA signal to the Programmable Logic Controller (PLC) of Phywe Comex System. In addition, a digital transducer for the measured pressure GENSPEC GS4200-USB transducer from ESI Tech. Ltd., with an operating range from 0 to 2.5 MPa (uncertainty  $\pm 0.001$  MPa), was employed. The GS4200-USB is able to measure, analyse and record pressure data directly in a computer without the need of I/O interface boards. The transducer is powered by the computers through USB port. The data is

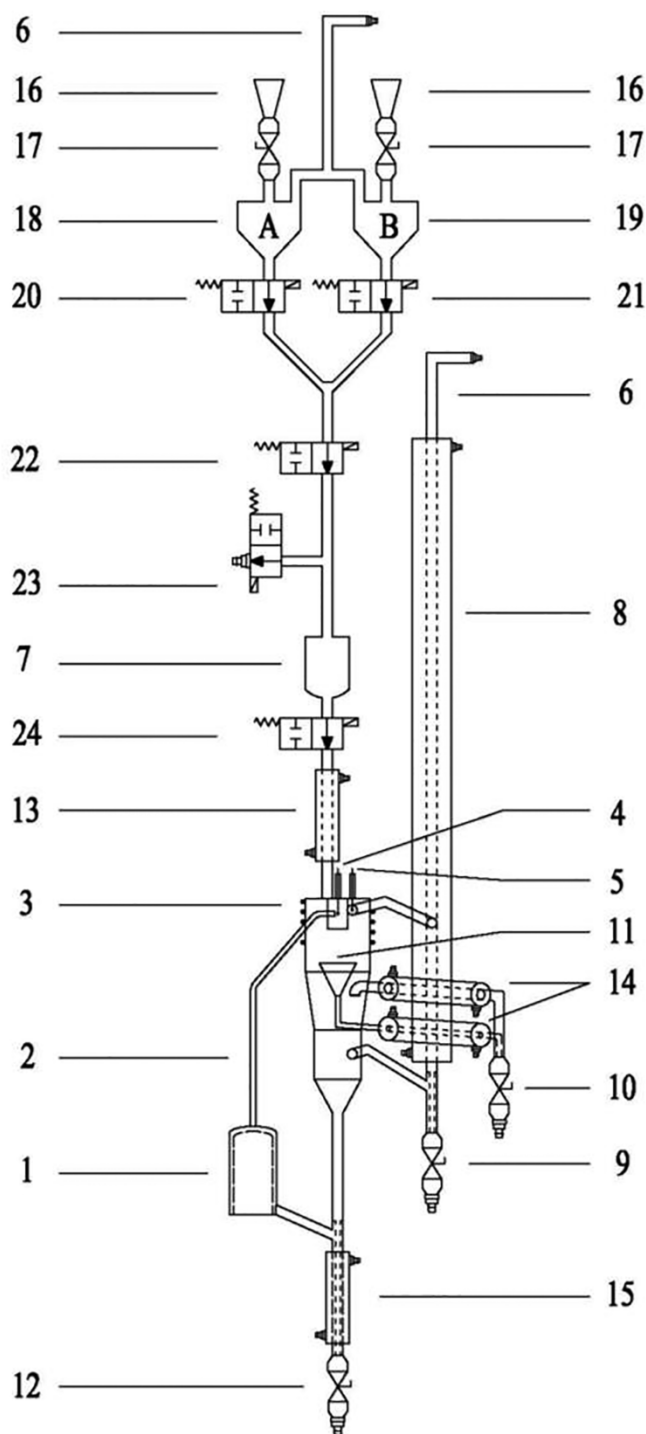
presented on the computer via the ESI-USB configurable software.

For keeping the regulated pressure, a control valve and a solenoid valve were used, as presented in a previous work [2]. The pressure transducer is connected to the computer by using an analogic channel of the Programmable Logic Controller (PLC) of Phywe Comex System and the pressure regulation, as a signal from 0 to 24 V, is transmitted to the control valve via computer from an outside port in PLC. This PLC is connected to the power interface of Phywe.

In previous papers [1,2] it was indicated the need of loading the substance B to generate a disturbance of the mixture (A + B) inside the ebulliometer. Loading is carried out manually by introducing it every 90 min. about 15 mL of substance B. Therefore, to reduce the risk of contamination of the substances with the outside air and as well as to reduce the disturbances inherent to the N<sub>2</sub> inlet/outlet during the loading process of the substance, its automation has been performed (see Fig. 1).

However, we cannot do automatic feed control with the Phywe Comex System PLC as a consequence of the limitations in the number of PLC units available in our laboratory. It is the reason why a control system has been prepared using a USB-202 module from MO Measurement Computing Co. This control and data acquisition system has been connected to a computer in which the sequence described later has been programmed in Visual C/C++ language, compatible with the USB-202 module software. In addition, an electronic circuit has been designed to interpret and send the signal DC to the solenoid valves, since these are necessary to carry out the automatic switching of the supply of





**Fig. 1.** Schematic diagram of equilibrium recirculation still used for VLE measurements with electronic device for introduction of the substances: 1. Boiling flask; 2. Cottrell tube for mass transfer; 3. Electric heater resistance; 4. Pt100 probe of equilibrium; 5. Pt100 probe of vapor heating; 6. Nitrogen supply line; 7. Damping vessel; 8. Cooler with Nitrogen line connection; 9. Vapor sampler; 10. Liquid sampler; 11. Liquid funnel; 12. Outlet valve; 13, 14 and 15. Coolers; 16. Funnels for inlet substances; 17. Inlet valves; 18, 19. Vessels to load the substances; 20, 21, 22, 23, 24. Solenoid valves.

the substances.

Five digital outputs of the USB-202 module are connected to other five electronic circuits (see one of the circuits in Fig. 2) in order to adapt the signals and avoid internal problems due to derivative currents. Those can occur as discharges from the coils of the relays to which the solenoid

valves are connected. Therefore, each of the five outputs used in the USB-202 controller are connected to an EDP circuit of the electronic board (see Fig. 2). Moreover, the EDP input in Fig. 2 refers to the digital input of the external electronic board of the USB-202 module, that is, the point at which one of the five outputs used in the USB-202 module is connected.

Upon receiving the mA signal generated in the USB-202 module at the base on the C547C transistor, current begins to flow through the line and hence through the relay coil (see Fig. 2) as well. Consequently, the relay can make the commutation when working, allowing so the external power supply that is connected between (V-) and (V+). Thus, it provides energy to the excitation circuit of the solenoid valve, which is located between the terminals (SDP+) and (SDP-).

The operating sequence, corresponding to the opening and closing of the valves for the introduction of the substances into the equipment, begins after incorporating the substances (A) and (B) through the funnels (16) connected to the hermetic tanks (19).

After closing the ball valves (17) and before supplying the pressure gas to the equipment through the pipes (6), it is allowed the entry of substance (A) into the equipment by switching the electrovalves normally closed (20), (22) and (24). In this way, an initial volume is ensured, and it will be maintained throughout the research work. After loading, the electrovalves (20) and (24) shut off. Therefore, after the loading process the hydraulic circuit between the solenoid valves (20) and (24) is at atmospheric pressure and without liquid load. Then the solenoid valve (23) is opened and the vacuum pump connected to the solenoid valve (23) through a pressure damping vessel is put into operation for a 5 min. After this the solenoid valves (22) and (23) closes and the vacuum pump stops. Once the equipment is loaded with substance (A), the installation is put into operation as previously indicated [40,41].

After about 4 h for thermal accommodation and pressure stabilization in the equipment 15 mL of the substance (B) are loaded, for which the sequence programmed in the computer is performed. Tanks (18) and (19) are at working pressure at that moment.

The solenoid valve (21) is opened to feed the second substance for a time gap previously determined (despite the process is immediate, about 2 min are established for this pre-charge operation). In this way, the 15 mL circuit between the solenoid valves (20), (21), and (22) will be filled with substance B. Note that the solenoid valves (20) and (22) are closed.

After this, the solenoid valve (21) is closed. Before opening the general supply solenoid valve (22) prior to the conditioning tank (7), a 15 s dead time interval is set. After that, solenoid valve (22) opens and the liquid under pressure descends towards the conditioning and pressure damping vessel (7). Also, this process is fast enough since the liquid is under pressure, while the buffer chamber is at sub-atmospheric pressure. Thereafter the solenoid valve (22) closes and the solenoid valve (24) opens after 15 s. Note that valves (22) and (23) will be closed.

Once the pressure difference between the pressure damping vessel (7) and the ebulliometer is stabilized, the fluid will descend towards the ebulliometer. Therefore, the substance (B) will have been charged, necessary to generate the disturbance of the liquid inside the ebulliometer.

After the programmed time of 5 min to safely carry out the loading operation (actually, the process is much faster and in just 1 min it will be completed), the solenoid valve (24) closes. The ebulliometer continues operating normally, with the mixture boiling inside it, properly insulated and heated by the resistances arranged in (1) and (3).

After about 15 s, the solenoid valves (22) and (23) open to extract the pressure gas retained in the circuit between the solenoid valves (20), (21) and (24) as previously was cited. After 5 min, these areas are considered empty and both valves (22) and (23) are closed and the vacuum pump stops. After 15 s, the supply solenoid valve (21) of the second substance (B) is opened as indicated above, and in this way the volume between said valves is occupied again by the 15 mL of the second substance (B) and ready to be introduced into the ebulliometer and

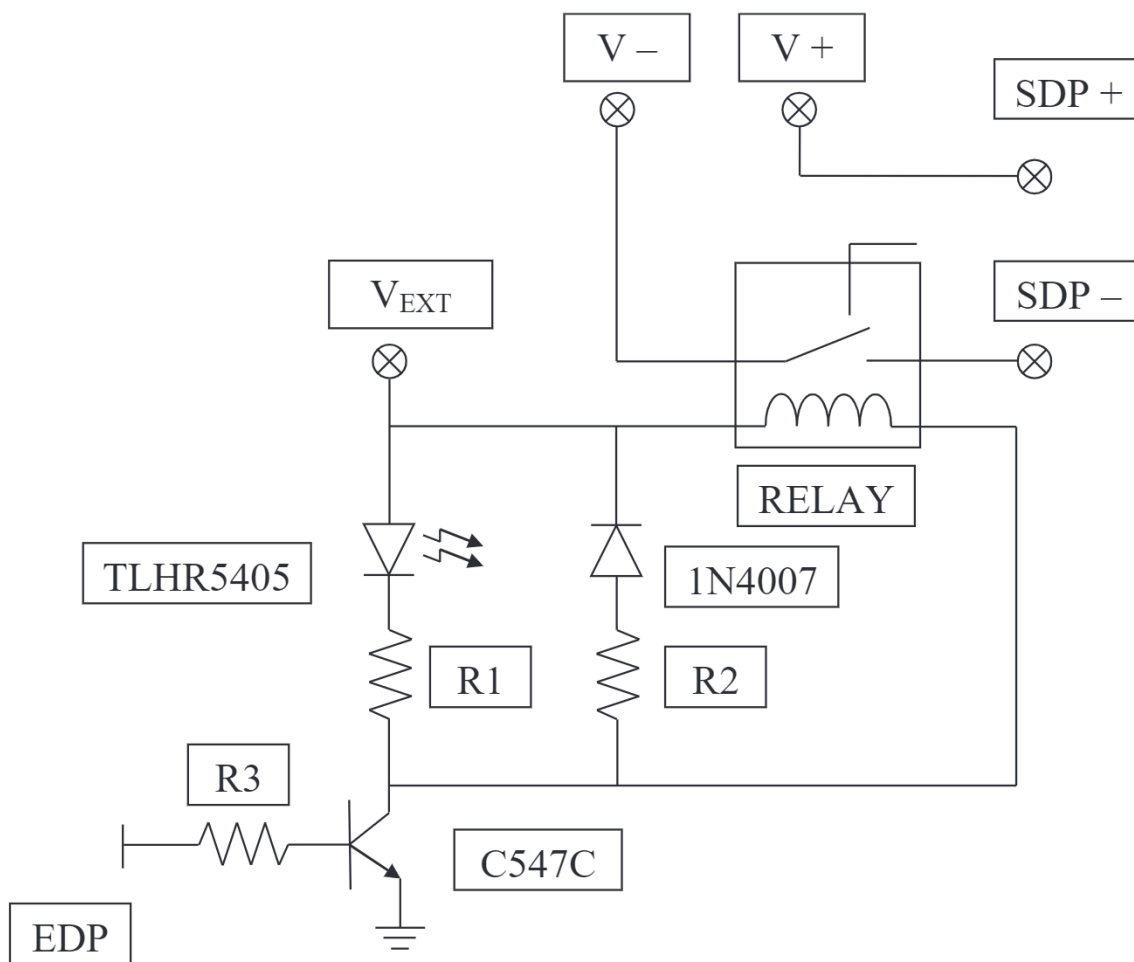


Fig. 2. Electronic switching circuit between the USB-202 and the normally close electrovalves, in order to supply the substances in the ebullimeter.

when the 90 min necessary to reach stable conditions have elapsed [40,41].

The isobaric VLE data determination process begins after adding approximately 15 cm<sup>3</sup> of a pure substance (B) to the ebullimeter, which has been previously filled with about 600 cm<sup>3</sup> of a pure substance (A).

The mixture inside the ebullimeter under boiling conditions generates both liquid and vapor phases. These are recirculated for about 90 min. to ensure the stationary state.

Once the recirculation time has elapsed, each one of phases is sampled. The respective ball valves of each phase (9,10) are opened and approximately 5 cm<sup>3</sup> of the mixture stored is discharged and used to clean the ball valves.

After this, about 2.5 cm<sup>3</sup> of each phase are sampled and tempered by using external sealed glass bottles. Then, the densities of mixtures are measured at 298.15 K.

The calibration curve mole fraction vs. density previously, obtained from the data of Table 2, allowed the calculation of the composition of both phases.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Excess molar volumes calculations

To know the compositions of the liquid and vapor phases, their densities were measured at 298.15 K with the Mettler Toledo model DM-40 digital densimeter. That is why it was previously necessary to prepare the corresponding calibration curves that related the densities and compositions of the mixtures.

The experimental data of ( $\rho_{12}$ ) and ( $x_1$ ) of TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B were measured (see Table 2). The quality of the measured data was evaluated by calculating the excess molar volumes ( $v^E$ ) (see Table 2) and verifying the statistical parameters obtained by correlating the data using the Legendre polynomials (PL). The excess molar volumes ( $v^E$ ) were calculated (see Table 2) by using the following equation;

$$v^E = \frac{x_1 \cdot MW_1 + x_2 \cdot MW_2}{\rho_{12}} - \left( \frac{x_1 \cdot MW_1}{\rho_1} + \frac{x_2 \cdot MW_2}{\rho_2} \right) \quad (1)$$

being  $x_1$  and  $x_2$  the mole fraction of the components 1 and 2,  $MW_1$  and  $MW_2$  are the molecular weight of the components 1 and 2, and  $\rho_{12}$ ,  $\rho_1$  and  $\rho_2$  are the respective densities of the solution and the pure components.

From the literature located [16,21,42–69] for mixtures of TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B, only a limited number of the literature data was used for verification purposes. For this, both the Legendre equations utilized and the results obtained by fitting data are presented in Table 3. The standard deviations (SD) results are also included in Table 3. In addition, the ( $v^E$ ) calculated data and the different bibliographic [16,21,42–50] data, as correlation curves, have been plotted (see Figs. 3 from A to D) against the mole fraction ( $x_1$ ) of 2,2,4-Trimethylpentane.

The differences of experimental data of this work, considering the bibliographic [16,21,42–50] data as a reference, can be observed in Fig. 3. It is possible to indicate the deviations that seen in Figs. 3A, C and D to be a consequence of the different equipment used when carrying out the experimental work, although it is also a function of the differences in the purity of the chemical products, as well as systematic errors.

However, the differences observed in the mixture corresponding to

**Table 3**Fittings coefficients of Legendre polynomials and standard deviations:  $\rho$  and  $v^E$  (Eq. (1)) at 298.15 K and 101 kPa and VLE data at 1.5 MPa.

LP	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>		A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	
	2,2,4-Trimethylpentane (1) + Ethanol (2)						2,2,4-Trimethylpentane (1) + 2-Propanol (2)					
$\rho$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (3)]	-112.7	54.7	-20.0	4.9		SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.06	-85.9	27.8	-9.3	1.8		SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.05
$v^E$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (4)]	1760.7	586.1	386.5	174.4		SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 6.5 10 <sup>-9</sup>	2368.6	1023.3	416.6	91.2		SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 8.4 10 <sup>-9</sup>
$(y_1-x_1)$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (4)]	-1.206	-2.144	-0.587	-0.474		SD( $y_1-x_1$ ) = 0.002	-0.966	-1.268	-0.241	-0.144		SD( $y_1-x_1$ ) = 0.002
$T$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (5)]	-158.3	-85.7	-67.6	8.7	8.1	SD( $T$ )/K = 0.2	-88.1	-22.9	-4.2	12.2		SD( $T$ )/K = 0.2
$T$ versus $y_1$ [Eqs. (2), (5)]	-59.4	69.6	-57.5	-15.2	15.8	SD( $T$ )/K = 0.2	-29.8	53.6	-36.3	-6.6	5.8	SD( $T$ )/K = 0.1
	2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Propanol (2)						2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Butanol (2)					
$\rho$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (3)]	-91.1	27.8	-8.5			SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.03	-70.9	14.6	-3.9			SD( $\rho$ )/(kg/m <sup>3</sup> ) = 0.02
$v^E$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (4)]	499.6	1354.9	140.1	363.6	67.0	SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 5.6 10 <sup>-9</sup>	329.3	1065.3	235.6	30.8		SD( $v^E$ )/(m <sup>3</sup> /mol) = 2.4 10 <sup>-9</sup>
$(y_1-x_1)$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (4)]	-0.581	-1.187	-0.105	-0.132		SD( $y_1-x_1$ ) = 0.002	-0.105	-0.815	0.084	-0.077		SD( $y_1-x_1$ ) = 0.001
$T$ versus $x_1$ [Eqs. (2), (5)]	-85.4	-32.1	-13.3	0.2		SD( $T$ )/K = 0.2	-61.8	6.8	-13.6	2.7		SD( $T$ )/K = 0.1
$T$ versus $y_1$ [Eqs. (2), (5)]	-45.9	24.1	6.8	-20.6		SD( $T$ )/K = 0.3	-47.9	12.3	9.2	-5.9		SD( $T$ )/K = 0.1
PL = $\sum_0^n A_n \cdot L_n(z_1)$ ; $L_0(z_1) = 1$ ; $L_1(z_1) = 2z_1 - 1$ ; $L_k = [(2 \cdot k - 1)(2z_1 - 1)L_{k-1}(z_1) - (k - 1)L_{k-2}(z_1)]/k$											Eq. 2	
$\rho_{12} = \rho_{11} \cdot (z_1) + \rho_{22} \cdot (1 - z_1) + z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot \text{PL}$ being: $z_1 = x_1$											Eq. 3	
$F = z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot \text{PL}$ with $F$ being: $v^E$ or $(y_1 - x_1)$ and $z_1 = x_1$											Eq. 4	
$T_{12} = T_{11} \cdot (z_1) + T_{22} \cdot (1 - z_1) + z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot \text{PL}$ being: $z_1 = x_1$ or $y_1$											Eq. 5	
SD( $F$ ) = $\sqrt{\frac{\sum_1^n (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}})^2}{n - 2}}$ with $F$ being: [ $v^E$ /(m <sup>3</sup> /mol)] or [ $\rho$ /(kg/m <sup>3</sup> )] or $(y_1 - x_1)$ or $(T/K)$ ; $n$ is the number of data.												
Standard deviation (SD), temperature ( $T$ ), liquid phase alkane mole fraction ( $x_1$ ), vapor phase alkane mole fraction ( $y_1$ ), liquid density ( $\rho_l$ ) and excess molar volumes ( $v^E$ )												

the TMP1P system are significant in the range of compositions comprised between 0 and 0.15 mol fraction of 2,2,4-Trimethylpentane. This is the reason why the differences with respect to the data from bibliography [45] are verified. The literature [45] data of ( $v^E$ ) at 303 K are plotted in Fig. 3B. When analyzing the data in Fig. 3B, discrepancies are observed in the aforementioned composition range of mole fraction, that cannot be defined even considering the discontinuous literature data [51–53].

The calculated excess molar volumes ( $v^E$ ) for TMP2P binary mixtures studied in this work are positive in the whole composition range (see Fig. 3C). The positive values obtained for ( $v^E$ ) are due to expansion of solution volume caused by the dispersive interactions between alkanol and alkane molecules.

Nevertheless, for TMPE, TMP1P and TMP1B binary mixtures, it is observed (Figs. 3A, B and D) that the magnitude of ( $v^E$ ) decreases with the increase of chain length of alcohols. The ( $v^E$ ) is positive in the whole composition range of the TMPE, but an inversion of sign of ( $v^E$ ) from positive to negative occurs for the TMP1P and TMP1B mixtures. Those of TMP1P and TMP1B mixtures have positive values at higher 2,2,4-Trimethylpentane mole fractions and negative values at lower mole fractions of such substance.

These behaviors are a consequence of the different effects that may contribute to the values of ( $v^E$ ), such as breaking of liquid order on mixing, unfavorable interaction between groups, differences in molecular volumes as well as differences in free volumes between liquids components [70].

The positive values of ( $v^E$ ) may be explained in terms of the predominant intermolecular hydrogen bond stretching of associated alcohol molecules in the presence of 2,2,4-Trimethylpentane. The negative values of ( $v^E$ ) may be due to the predominant structural effects which arise from interstitial accommodation and changes of free volumes.

The calculated ( $v^E$ ) using the Eq. (1), presented in the Table 2 and plotted in the Fig. 3, as well as the correlation curves presented in Table 3, were all represented graphically in the Fig. 4 in addition with

the bibliographic data [2].

By considering Figs. 3 and 4, it can be seen that the curves for the TMPE, TMP1P, TMP2P, TMP1B and TMP2B binary systems are asymmetric, and this asymmetric behavior observed in the graphical representation increases with the 2,2,4-Trimethylpentane mole fraction increase, as well as increases with the chain length of the alcohol. However, it decreases as the position of the hydroxyl group varies from primary carbon to secondary carbon, as seen in Fig. 4. By analysing the previous behaviors, it can be considered that the breakdown of the aggregates must be also a consequence of the steric effect generated by the position of the alcohol group in the alkyl chain.

On the other hand, it can be seen in Fig. 4 the ( $v^E$ ) increasing with decreasing alkyl chain length of the alcohol. This behavior can be observed to occur independently of the position of the hydroxyl group. In addition, the ( $v^E$ ) of 2,2,4-Trimethylpentane + 1-Propanol or 2,2,4-Trimethylpentane + 1-Butanol mixtures are lower than the ( $v^E$ ) of 2,2,4-Trimethylpentane + 2-Propanol or 2,2,4-Trimethylpentane + 2-Butanol mixtures, and this informs that the breaking of the hydrogen bonds in the aggregates is greater by mixing the dissolvent with the iso-alcohols, which is concordant to the lower strength of the bond in these alcohols and by the steric effect.

### 3.2. VLE data

The experimental results  $T-x_1-y_1$  for the binary systems of TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa are included in Table 4. The Figs. 5 and 6 show the behavior of the isobaric data of this work by the different alcohol + alkane mixtures. The results of the correlation curves of data presented in Figs. 5 and 6 by applying the Legendre polynomials and the simplex method of Nelder and Mead [71] are shown in Table 3.

When the TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B data at 1.5 MPa are compared with the bibliographic data [4–22], an appropriate evolution of the data of this work is observed as a function of pressure. The effect of pressure in these systems has not a similar development, when the chain length of alcohol is considered.

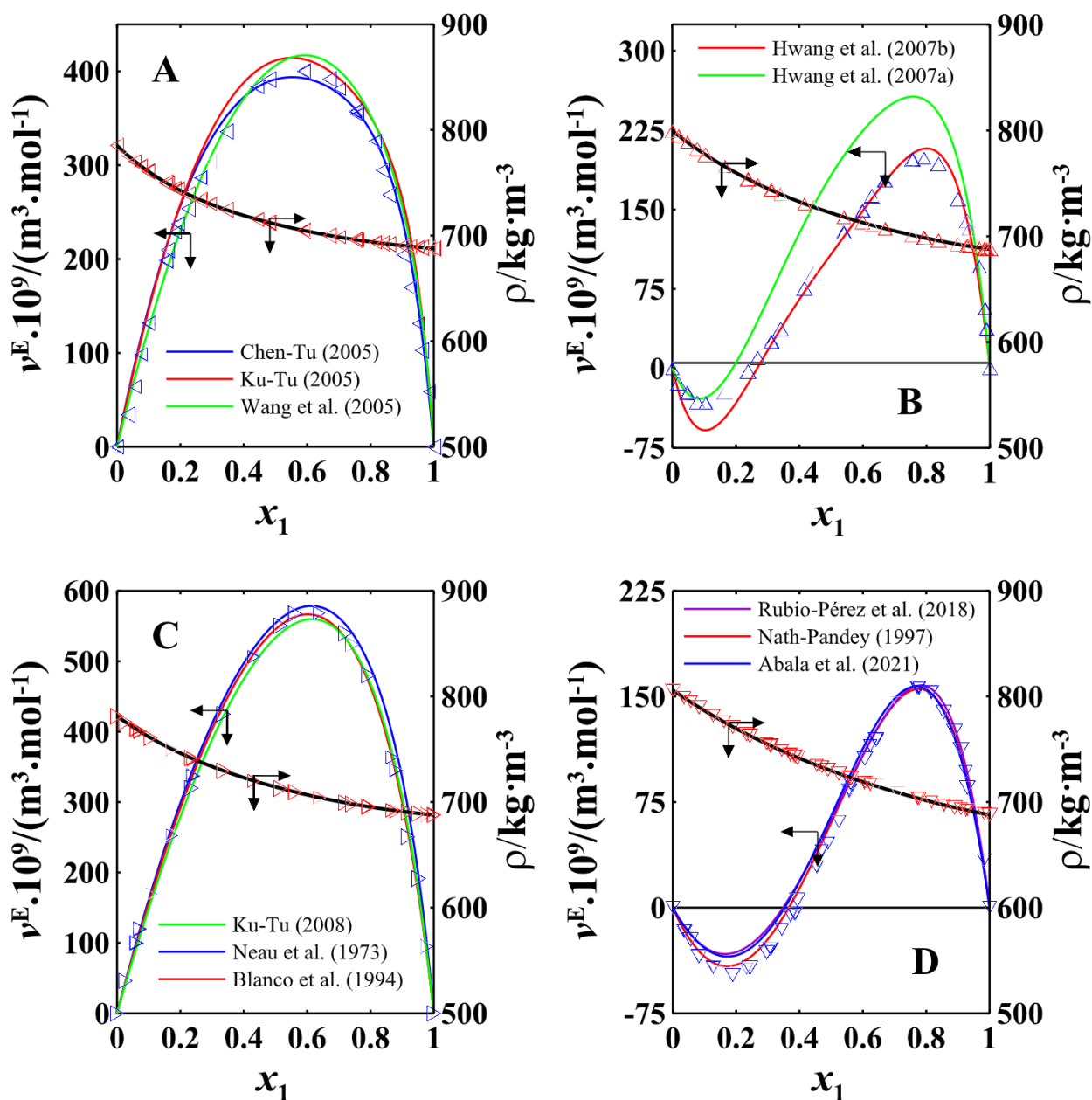


Fig. 3. Representation at 298.15 K of the excess volumes ( $v^E$ ) vs. compositions of 2,2,4-Trimethylpentane ( $x_1$ ) for the binary mixtures: (A) TMPE ( $\blacktriangleleft$ ) with curves of bibliographic data {(— from [42]), (— from [43]) and (— from [44])}; (B) TMP1P ( $\triangle$ ) with curves of bibliographic data {(— from [16]) and (— from [45])}; (C) TMP2P ( $\triangleright$ ) with curves of bibliographic data {(— from [46]), (— from [47]) and (— from [48])} and (D) TMP1B ( $\nabla$ ) with curves of bibliographic data {(— from [49]), (— from [50]) and (— from [21])}. In addition the density ( $\rho_{ij}$ ) vs. 2,2,4-Trimethylpentane mole fraction ( $x_1$ ) are plotted with the fitting curves in each one of graphics: (A) from TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), (B) from TMP1P ( $\triangle$ ), (C) from TMP2P ( $\triangleright$ ) and (D) from TMP1B ( $\nabla$ ).

The compressive effect of the mixtures is verified, higher at higher chain length of alcohol and higher composition of the alkane. On the other hand, the expansive behavior is observed with high alcohol compositions, higher when the alcohol chain is higher.

Azeotropic data are properties that must especially be considered in the separation of liquid mixtures. The azeotropic data have been determined for many binary systems, and in the bibliography [3] the azeotropic data corresponding to the systems of this work are reported for different operating conditions. It can be verified by the data in the bibliography [3] that the azeotropes corresponding to the systems of this work evolve with pressure.

The VLE data presented in this work (see Table 4) and plotted in Figs. 5 and 6, report the existence of singular points at 1.5 MPa. To

determine the azeotropic point for the binary systems of TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa, it was applied a FORTRAN program which formulates and solves a system of linear equations with a tri-diagonal matrix algorithm. the natural cubic Spline method [72], as in previous papers [2,73], have been applied.

Following the procedure indicated above, the azeotropic data of the TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B binary systems of this work, are presented in Table ST1 [see Supplementary Table (ST) in the Supporting Information]. Furthermore, from the data presented in the bibliography, which is reported in Table ST1, we have also calculated the corresponding azeotropic data, as they are not included in the bibliography [3].

After this, all azeotropic data presented in the bibliography [3], as

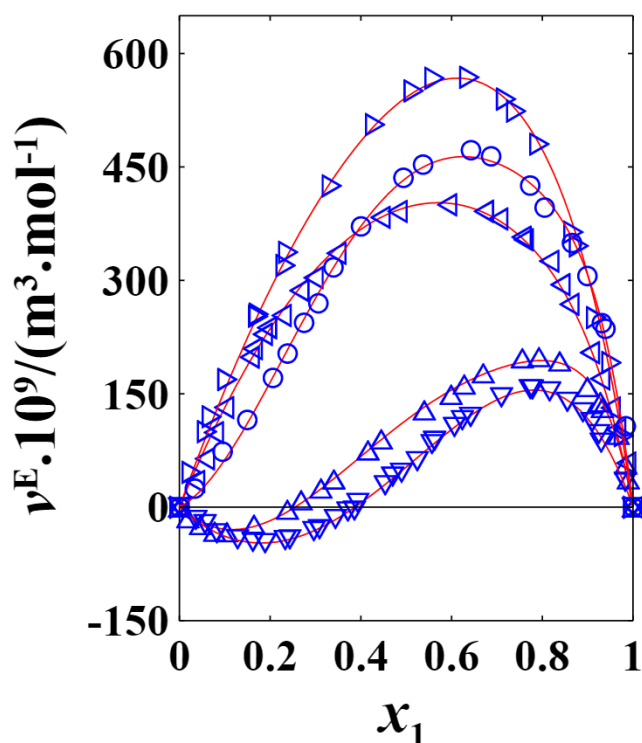


Fig. 4. Representation of fitting curves for  $(v^E, x_1)$  pairs and calculated values from this work: ( $\blacktriangleleft$ ) for TMPE, ( $\blacktriangle$ ) for TMP1P, ( $\blacktriangleright$ ) for TMP2P and ( $\blacktriangledown$ ) for TMP1B. The 2,2,4-Trimethylpentane (1) + 2-Butanol (2) data ( $\circ$ ) were taken from bibliography [2].

well as the singular point data calculated by us for the TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B binary systems, were correlated. A multiple linear regression procedure was applied. The reduced properties of the temperature ( $T_R$ ) and pressure ( $p_R$ ) as previously indicated [2,73] were used. Results of azeotropic data correlations are,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_R} &= 1.024 - 0.294(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1az \text{ exp}} \\ &= -0.658 + 0.680\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.011(\text{Log}_{10}p_R)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_R} &= 1.007 - 0.298(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1az \text{ exp}} \\ &= -0.890 + 0.954\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.012(\text{Log}_{10}p_R)^2 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_R} &= 1.007 - 0.298(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1az \text{ exp}} \\ &= -0.881 + 0.841\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.005(\text{Log}_{10}p_R)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_R} &= 1.030 - 0.309(\text{Log}_{10}p_R) \quad x_{1az \text{ exp}} \\ &= -0.262 + 1.460\left(\frac{1}{T_R}\right) - 0.071(\text{Log}_{10}p_R)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

respectively from TMPE data [Eq. (6)], TM1P data [Eq. (7)], TMP2P data [Eq. (8)] and TMP1B data [Eq. (9)].

Figure 7 shows azeotropic points obtained in this work from the data presented in the Table 4 and the bibliographic data informed in the Table ST1, and by applying the previously cited procedure, as well as the azeotropic points of the bibliography [3].

The good correspondence of the azeotropic data obtained for the TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B binary systems at 1.5 MPa regarding

the bibliographic data validates the quality of the azeotropic data obtained in this work, fundamentally when considering the adequate arrangement of the compositions with respect to pressure and temperature.

Figure 7 shows that with increasing the pressure, the azeotropic points moves towards rich compositions of alcohol, which evidences the possible disappearance of azeotropes in the TMPE, TMP1P and TMP2P systems at pressures greater than 1.5 MPa. Considering the TMP1B system it is reasonable to indicate that the disappearance of the azeotrope would seem more appropriate to achieve by reducing the pressure in the system. Therefore, for the mixtures considered in this work, pressure-swing distillation is a technique that must be evaluated for the elimination of azeotropes.

### 3.3. Application of PR EOS in high pressure thermodynamic test

By considering a generalized cubic equation of state as follow,

$$p = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m}{(v + c_1 \cdot b_m)(v + c_2 \cdot b_m)} \quad (10)$$

the Peng–Robinson (PR) [25] EOS is described considering the Eq. (10) and applying the  $c_1 = 1 + \sqrt{2}$  and  $c_2 = 1 - \sqrt{2}$  parameters. The parameters attractive ( $a_m$ ) and repulsive ( $b_m$ ) are both dependent on the critical properties. The attractive parameter ( $a_m$ ) is also dependent on the  $\alpha(T_R, \omega)$  parameter which is expressed by the following equation:

$$\alpha(T_R, \omega) = [1 + m(T_R, \omega) (1 - T_R^{0.5})]^2 \quad (11)$$

The characteristic parameter of each substance  $m(T_R, \omega)$  in the Eq. (11), is a function of both the reduced temperature and the acentric factor. Stryjek–Vera (SV) [26] modified the parameter  $m(T_R, \omega)$  of the PR EOS adding a new fitting parameter  $\kappa$ , which can be obtained by vapor pressures regression, as follows:

$$\begin{aligned} m(T_R, \omega) &= (0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 \\ &\quad + 0.0196554\omega^3) + \kappa(1 + T_R^{0.5})(0.7 - T_R) \end{aligned} \quad (12)$$

Both attractive and repulsive parameters are functions of compositions, and by applying the quadratic mixing rules, the following parameters ( $k_{1ij} = k_{1ji}$ ,  $k_{2ij} = k_{2ji}$ ;  $i, j = 1, \dots, N$ ) in the combining rules are used:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{1ij}) \quad b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2}\right) (1 - k_{2ij}) \quad (13)$$

When the Wong–Sandler (WS) mixing rules [27] are applied, the following equations are used:

$$\begin{aligned} a_m &= b_m \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right) b_m \\ &= \frac{\frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j [(b_i + b_j) - (a_i + a_j)/RT] (1 - k_{1ij})}{[1 - A_\infty^E/(CRT) - \sum_i x_i a_i / (RTb_i)]} \end{aligned} \quad (14)$$

For this work, the local composition model NRTL (Non Random Two Liquid) by Renon and Prausnitz [74] was used as follows:

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_r x_r \exp(-\alpha_{ri} \tau_{ri})} \quad (15)$$

Therefore, by using the Wong–Sandler mixing rules, there are four adjustable parameters ( $k_{1ij} = k_{1ji}$ ;  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ;  $\tau_{ij}$  and  $\tau_{ji}$ ), in addition to  $b_m$ , which is temperature dependent. Both the PRSV or PRSVWS, by using respectively quadratic or Wong–Sandler mixing rules, can be used to know the data quality.

By using the thermodynamic relationships suggested in the bibliography [23,24,75], the consistency of the experimental VLE data can be verified. For this purpose, the Gibbs–Duhem equation, expressed as a

**Table 4**  
Isobaric VLE data at 1.5 MPa from the systems 2,2,4-Trimethylpentane (1) + Alcohol (2) <sup>a</sup>

x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	T/K
2,2,4-Trimethylpentane (1) + Ethanol (2)																	
0.000	0.000	441.3	0.085	0.113	438.9	0.279	0.208	439.0	0.460	0.261	441.9	0.649	0.322	446.4	0.855	0.510	467.6
0.004	0.007	441.1	0.108	0.132	438.6	0.301	0.216	439.3	0.480	0.266	442.1	0.699	0.344	448.9	0.888	0.578	474.7
0.012	0.023	440.9	0.133	0.147	438.4	0.337	0.227	439.8	0.520	0.276	442.8	0.745	0.368	452.0	0.909	0.639	479.8
0.025	0.043	440.6	0.158	0.161	438.2	0.367	0.234	440.3	0.530	0.282	443.0	0.777	0.396	455.2	0.935	0.720	486.2
0.038	0.062	440.1	0.183	0.173	438.2	0.390	0.241	440.7	0.561	0.290	443.7	0.810	0.433	459.4	0.963	0.823	493.6
0.048	0.076	439.8	0.211	0.185	438.4	0.427	0.253	441.4	0.611	0.306	445.0	0.823	0.455	461.8	1.000	1.000	504.6
0.068	0.097	439.3	0.241	0.195	438.6												
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Propanol (2)																	
0.000	0.000	465.9	0.121	0.152	463.5	0.293	0.268	463.0	0.436	0.336	464.5	0.648	0.454	470.4	0.869	0.702	486.7
0.008	0.012	465.7	0.145	0.172	463.3	0.321	0.282	463.2	0.465	0.351	465.0	0.685	0.484	472.2	0.897	0.750	489.9
0.024	0.037	465.4	0.168	0.189	463.1	0.347	0.296	463.4	0.494	0.362	465.5	0.733	0.526	474.9	0.924	0.808	493.4
0.042	0.061	465.0	0.192	0.207	462.9	0.379	0.312	463.8	0.525	0.382	466.3	0.766	0.560	477.2	0.961	0.889	498.1
0.061	0.086	464.6	0.221	0.223	462.8	0.407	0.325	464.1	0.569	0.406	467.5	0.798	0.597	479.8	0.989	0.966	502.8
0.079	0.109	464.2	0.245	0.239	462.8	0.424	0.333	464.3	0.608	0.427	468.7	0.834	0.648	483.2	1.000	1.000	504.6
0.100	0.132	463.9	0.270	0.254	462.9												
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 2-Propanol (2)																	
0.000	0.000	447.1	0.107	0.102	446.4	0.282	0.195	448.6	0.450	0.267	452.8	0.658	0.380	462.5	0.874	0.659	485.8
0.022	0.024	446.7	0.126	0.115	446.6	0.310	0.207	449.2	0.480	0.281	453.8	0.693	0.409	465.2	0.907	0.726	490.4
0.033	0.036	446.5	0.148	0.128	446.7	0.321	0.211	449.4	0.507	0.294	454.8	0.727	0.440	468.1	0.924	0.770	492.9
0.043	0.047	446.5	0.171	0.141	447.0	0.346	0.223	450.0	0.538	0.311	456.2	0.754	0.469	470.8	0.956	0.858	497.6
0.055	0.059	446.4	0.194	0.154	447.2	0.378	0.235	450.7	0.577	0.329	457.9	0.786	0.511	474.2	0.986	0.949	502.4
0.071	0.074	446.4	0.223	0.167	447.6	0.399	0.244	451.3	0.604	0.346	459.4	0.819	0.557	478.3	1.000	1.000	504.6
0.086	0.086	446.4	0.252	0.181	448.1	0.427	0.256	452.1	0.622	0.358	460.3	0.847	0.607	482.1			
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Butanol (2)																	
0.000	0.000	496.0	0.089	0.139	490.7	0.283	0.323	486.2	0.419	0.410	485.9	0.627	0.553	488.4	0.834	0.749	494.9
0.006	0.009	495.4	0.106	0.161	490.0	0.300	0.335	486.0	0.443	0.425	486.0	0.663	0.581	489.2	0.867	0.790	496.3
0.016	0.029	494.6	0.148	0.207	488.6	0.308	0.341	486.0	0.463	0.440	486.2	0.698	0.610	490.1	0.900	0.833	498.0
0.031	0.053	493.6	0.174	0.234	487.9	0.325	0.351	485.9	0.490	0.457	486.5	0.727	0.637	491.0	0.942	0.900	500.6
0.047	0.080	492.7	0.198	0.256	487.4	0.342	0.363	485.8	0.521	0.478	486.8	0.770	0.678	492.3	0.977	0.959	503.0
0.063	0.102	491.9	0.228	0.283	486.9	0.367	0.378	485.8	0.553	0.500	487.2	0.800	0.709	493.4	1.000	1.000	504.6
0.075	0.121	491.3	0.247	0.298	486.6	0.381	0.387	485.8	0.586	0.522	487.7						

<sup>a</sup> The combined expanded uncertainties U(k = 2) are: U(T) = 0.6 K, U(p) = 3 kPa, U(x<sub>1</sub>) = U(y<sub>1</sub>) = 0.004. T, x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub> represent: temperature, liquid phase alkane mole fraction and vapor phase alkane mole fraction.

function of the properties for a homogeneous mixture, is taken as follows;

$$\sum y_i d\left(\frac{G_i^R}{RT}\right) = \frac{v^R}{RT} dp - \frac{H^R}{RT^2} dT \tag{16}$$

in which the residual properties of substance i in the mixture are expressed considering the Gibbs energy (G), the molar volume (v) and the molar enthalpy (H). For an isobaric mixture of two substances expressed as a function of the fugacity coefficients (φ<sub>i</sub>), the Eq. (16) results:

$$y_1 d(\ln\phi_1) + (1 - y_1) d(\ln\phi_2) = -\frac{H^R}{RT^2} dT \tag{17}$$

On the other hand, the cubic EOS of PRSV [25,26], expressed as a function of the compressibility coefficient (Z) and considering the Eqs. (10)–(12), turns out,

$$Z^3 + \left(\frac{b_m p}{RT} - 1\right) Z^2 + \left[\frac{a_m p}{(RT)^2} + 2\frac{b_m p}{RT} - 3\left(\frac{b_m p}{RT}\right)^2\right] Z - \left[\frac{a_m b_m p^2}{(RT)^3} - \left(\frac{b_m p}{RT}\right)^2 - \left(\frac{b_m p}{RT}\right)^3\right] = 0 \tag{18}$$

so the fugacity coefficient in the binary mixture can be calculated using the expression,

$$\ln\phi_i = \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i}\right) (Z - 1) - \ln\left(Z - \frac{b_m p}{RT}\right) - \frac{a_m}{(c_1 - c_2) b_m RT} \left[\frac{\left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i}\right)}{na_m} - \frac{\left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i}\right)}{b_m}\right] \left[\ln\left(\frac{v + c_1 b_m}{v + c_2 b_m}\right)\right] \tag{19}$$

where in both Eqs. (18) and (19), attractive and repulsive parameters of the mixture are represented by Eq. (13) or Eqs. (14) and (15). The mole fraction of the liquid can be replaced in the Eqs. (13)–(15) by the mole fraction of the vapor to calculate the fugacity coefficient of the vapor phase. Also, in the Eq. (19) the total number of moles and moles of substance i have been represented as n and n<sub>i</sub>, respectively. The residual enthalpy can be expressed by the equation,

$$\frac{H^R}{RT} = (Z - 1) - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] dv \tag{20}$$

and by using the Eq. (18) for the binary mixture, it will result:

$$\frac{H^R}{RT} = (Z - 1) + \frac{1}{(c_1 - c_2) b_m RT} \left[ a_m - T \left( \frac{\partial a_m}{\partial T} + \frac{a_m}{b_m} \frac{\partial b_m}{\partial T} \right) \right] \left[ \ln \left( \frac{v + c_2 b_m}{v + c_1 b_m} \right) \right] - \left[ \frac{T}{v - b_m} - \frac{v a_m}{b_m R (v + c_1 b_m) (v + c_2 b_m)} \right] \frac{\partial b_m}{\partial T} \quad (21)$$

When the Eqs. (19) and (21) are presented to be applied with quadratic mixing rules, and in addition to the Eq. (13), the following equations can be utilized:

$$\frac{\partial a_i}{\partial T} = \frac{a_i [\kappa_i (1 - \sqrt{T_{Ri}}) (0.7 - 2\sqrt{T_{Ri}} - 3T_{Ri}) - m_i(T_R, \omega)]}{\sqrt{\alpha_i(T_R, \omega) T T_{Ci}}} \quad (22)$$

$$\frac{\partial a_m}{\partial T} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( \frac{a_j \frac{\partial a_i}{\partial T} + a_i \frac{\partial a_j}{\partial T}}{2 (a_i a_j)^{0.5}} \right) (1 - k_{1ij}) \frac{\partial b_m}{\partial T} = 0 \quad (23)$$

On the other hand, when the Eqs. (19) and (21) are presented to be applied with WS mixing rules, the following equations are necessary:

$$\frac{\partial a_m}{\partial T} = R \left[ b_m \cdot \left( \frac{A_\infty^E}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) - \frac{b_m}{RT} \sum_i x_i \left( \frac{a_i - T \frac{\partial a_i}{\partial T}}{b_i} \right) + T \left( \frac{A_\infty^E}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) \frac{\partial b_m}{\partial T} \right] \quad (24)$$

$$\frac{\partial b_m}{\partial T} = \frac{\left( 1 - \frac{A_\infty^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) \left[ \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial}{\partial T} \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \right] - \left[ \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \right] \left[ \frac{1}{RT^2} \sum_i x_i \left( \frac{a_i - T \frac{\partial a_i}{\partial T}}{b_i} \right) \right]}{\left( 1 - \frac{A_\infty^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right)^2} \quad (25)$$

in addition to the Eqs. (14), (15) and (22), since  $b_m$  is a temperature function in WS mixing rules. Therefore, by considering previously mentioned, the Eq. (17) can be arranged to be integrated using the Eqs. (19) and (21), with the result as indicated [75]:

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{1}{T y_1} dT = - \int_{\varphi_{2,i}}^{\varphi_{2,i+1}} \left( \frac{RT}{H^R} \right) \left( \frac{1 - y_1}{y_1} \right) \frac{d\varphi_2}{\varphi_2} - \int_{\varphi_{1,i}}^{\varphi_{1,i+1}} \left( \frac{RT}{H^R} \right) \frac{d\varphi_1}{\varphi_1} \quad (26)$$

To verify the data consistency, we have considered, according to the Valderrama and Faúndez [23] method, that a thermodynamic model must be selected and this model have to correlate accurately the experimental data. In this work, the PRSV EOS with both quadratic or WS mixing rules have been selected. The selected model is accepted satisfactory [23] if it complies with a mean proportional deviation (MPD) condition for temperature, that is MPD(T) less than 10%. However, this is a partial condition. The Eq. (26) is a temperature and vapor phase composition function, this is the reason why we consider that the conditions MPD(T) less than 10% and MPD( $y_1$ ) less than 10% must be simultaneously considered.

The first stage will be to obtain the statistical parameters ( $k_{1ij} = k_{1ji}$ ,  $k_{2ij} = k_{2ji}$ ) of PRSV [25,26] EOS using the quadratic mixing rules, as well as to obtain the parameters ( $k_{1ij} = k_{1ji}$ ;  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ;  $\tau_{ij}$  and  $\tau_{ji}$ ) of PRSV [25,26] EOS applying the WS mixing rules [27]. These parameters are

necessary to be able to evaluate the fugacity coefficients and the residual enthalpy when the critical properties from the literature [37] and the vapor pressures informed in bibliography [41,73] are used.

An isobaric bubble point algorithm ( $p-x_1$  procedure) in FORTRAN program was applied as previously informed [2,41]. For the minimization purpose the simplex method of Nelder and Mead [71] was utilized. The following objective function (OF) was applied,

$$OF = \frac{1}{U(T)} \sum_{i=1}^n |T^{\text{exp}} - T^{\text{calc}}|_i + \frac{1}{U(y_1)} \sum_{i=1}^n |y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}|_i \quad (27)$$

being  $U(T)$  and  $U(y_1)$  the uncertainties of temperature and vapor composition, respectively.

Results are presented in Table 5. It can be verified that all systems of this work satisfy the condition of Valderrama and Faúndez [23] by applying the PRSV [25,26] EOS with both mixing rules. However, we observed that the TMP1P, TMP2P and TMP1B systems satisfy our conditions by applying the PRSV [25,26] EOS and quadratic mixing rules, but not the TMPE system. While all the systems of this work meet the conditions previously cited when applying the PRSV EOS and WS mixing rules [25–27]. This is the reason why the thermodynamic evaluation of the high pressure systems TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B has been verified considering the WS [27] mixing rules with the PRSV [25,26] EOS.

Subsequently, the integrals of the left side ( $A_{TJ}$ ) and the right side ( $A_{\varphi J}$ ) of the Eq. (26) have been calculated for each consecutive pair ( $I, I + 1$ ) of calculated data presented in the Table ST2 by using the following equations:

$$A_{TJ} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{y_{2,J} T_J} + \frac{1}{y_{2,J+1} T_{J+1}} \right) (T_{J+1} - T_J) \quad (28)$$

$$A_{\varphi J} = \frac{1}{2} \left( \frac{y_{1,J} RT}{y_{2,J} \varphi_{1,J} H_J^R} + \frac{y_{1,J+1} RT}{y_{2,J+1} \varphi_{1,J+1} H_{J+1}^R} \right) (\varphi_{1,J+1} - \varphi_{1,J}) + \frac{1}{2} \left( \frac{RT}{\varphi_{2,J} H_J^R} + \frac{RT}{\varphi_{2,J+1} H_{J+1}^R} \right) (\varphi_{2,J+1} - \varphi_{2,J}) \quad (29)$$

After this, we proceeded to calculate the proportional deviation ( $\% \Delta A_J$ ) of such pairs of values, as well as the error ( $E_{A,J}$ ) of each pair of data ( $I, I + 1$ ) and the mean error ( $\% E_A$ ), in a similar way and applying the equations of the literature [23,24].

The obtained results inform that the verification procedure suggested [23,24,75] in the current form presents a difficulty of application in systems with an azeotropic point, as well as in systems whose evolutionary curve has a strongly asymptotic tendency, as previously was informed [2]. This is because the proportional deviation calculation of each  $J$  term becomes imprecise and numerically unstable, especially with the current uncertainties of our devices. Such behavior is independent of the equation of state and/or model used. For that reason, the data of the integrals (see Table ST2) globally considered were used to calculate the proportional deviation ( $\% \Delta A$ ) for  $M = n-1$  data, by using

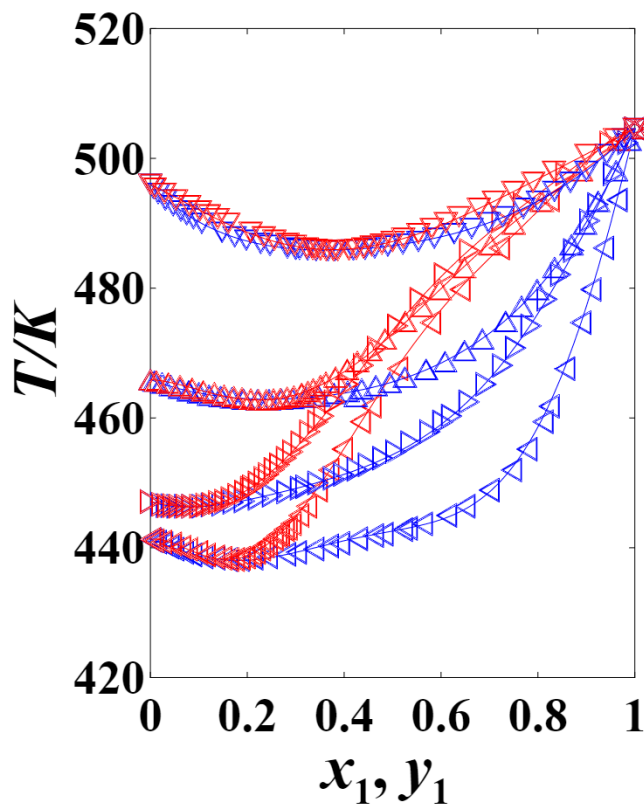


Fig. 5. Representation of experimental data of  $T$  vs.  $x_1$ ,  $y_1$  at 1.5 MPa (blue or red symbols, respectively from liquid and vapor phase of ester mole fraction) and Legendre polynomial fitting curves: ( $\triangleleft, \triangleleft$ ) for TMPE, ( $\triangle, \triangle$ ) for TMP1P, ( $\triangleright, \triangleright$ ) for TMP2P and ( $\nabla, \nabla$ ) for TMP1B. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the Eq. (30),

$$\% \Delta A = 100 \cdot \left| \frac{\sum_{J=1}^M A_{\phi J} - \sum_{J=1}^M A_{TJ}}{\sum_{J=1}^M A_{TJ}} \right| \quad (30)$$

and the obtained results were: 13.7%; 3.9%; 4.4% and 1.6% for the liquid phase, and 25.5%; 2.6%; 4.1% and 2.3% for the vapor phase, respectively for the systems TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa. These results are less than 20%, such as suggested in the literature [24] as the lower limit to declare the thermodynamically consistent data, except for the vapor phase in the TMPE system. That is why we have considered the Eq. (30) for each individual  $J$  group. The percentage of absolute deviation (PAD) of each group of pairs ( $I, I + 1$ ) was calculated (see Table ST2) and it is observed that only 58% of the data in the liquid phase and 75% of the data in the vapor phase satisfy the previous condition in the TMPE system. Therefore, this system should be considered partially consistent.

Considering the above, the absolute deviations between ( $A_{TJ}$ ) and ( $A_{\phi J}$ ) were calculated, since the bibliography [24] informs that a set of data is considered to be consistent when ( $A_T$ ) is equal to ( $A_\phi$ ) within an acceptable deviation. Therefore, the following expression was used,

$$MAD(A_J) = \frac{1}{M} \sum_{J=1}^M |A_{TJ} \cdot U(T) + A_{\phi J} \cdot U(y_1)| \quad (31)$$

and the results obtained for  $MAD(A_J)$ , considering the uncertainties of temperature  $U(T) = 0.4$  K and vapor composition  $U(y_1) = 0.004$  (see Table 4), were: 0.0114, 0.0124, 0.0115 and 0.0039 for the liquid phase and 0.0033, 0.0049, 0.0041 and 0.0025 for the vapor phase, respectively for the systems TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa.

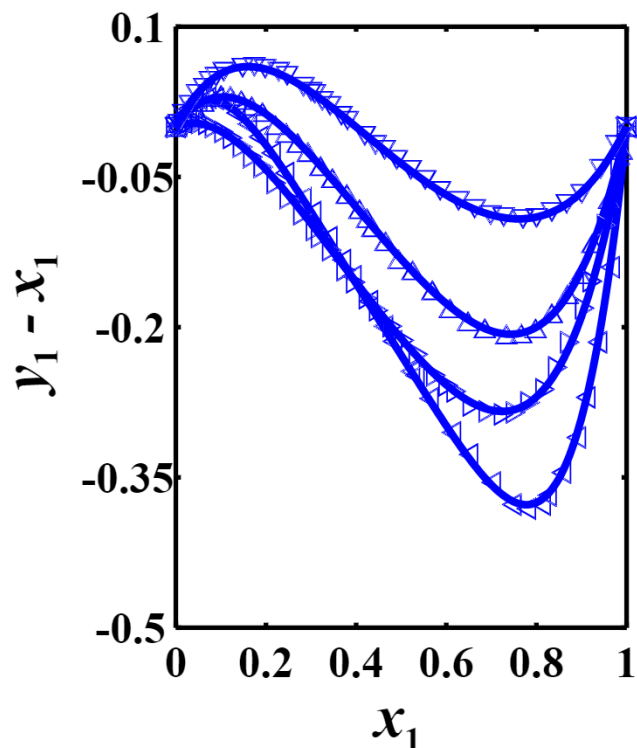


Fig. 6. Plot of  $(y_1 - x_1)$  vs.  $x_1$  from experimental data of isobaric systems at 1.5 MPa and fitting curves: ( $\triangleleft$ ) for TMPE, ( $\triangle$ ) for TMP1P, ( $\triangleright$ ) for TMP2P and ( $\nabla$ ) for TMP1B.

These results again inform the objections cited above regarding the TMPE system.

In order to compare the errors at least globally, we proceeded to neglect the data that generated numerical instability, and then the percentage of error ( $\%E_A$ ) in each system was calculated. Deviations in pairs ( $J, J + 1$ ) were determined by considering, as previously, the uncertainties of temperature  $U(T) = 0.4$  K and vapor composition  $U(y_1) = 0.004$ , and by applying the following equation:

$$|E_{\lambda(J,J+1)}| = |A_{T(J,J+1)} \cdot U(T)| + |A_{\phi(J,J+1)} \cdot U(y_1)| \quad (32)$$

The results of the deviations between the pairs ( $J, J + 1$ ) are shown in Table ST2. This made it possible to determine the percentage of error ( $\%E_A$ ) in each system using the equation:

$$\%E_A = 100 \cdot \frac{\sum_{J=1}^M |E_{\lambda(J,J+1)}|}{\sum_{J=1}^M |A_{\phi J}|} \quad (33)$$

The following results were obtained: 10.3%, 12.1%, 11.9% and 15.6% for the liquid phase and 11.3%, 8.7%, 10.0% and 15.1% for the vapor phase, respectively for the systems TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa. Again, the obtained results from each system have been globally less than 20% as a percentage of error cited in the literature [24].

Therefore, when verifying the previous results together with the point deviations of the data shown in Table ST2, it can be shown that the experimental data of this work, after the thermodynamic analysis performed and considering the objections indicated in the system TMPE, have sufficient quality when considered both individually and globally.

After the study carried out on the systems, the VLE data ( $p-T-x_1-y_1$ ) from this paper were compared with the calculated data from the PRSV [25,26] and PRSVWS [25–27] EOS. Mean absolute deviation (MAD), mean proportional deviation (MPD), and standard deviation (SD) from both the vapor phase mole fraction of 2,2,4-Trimethylpentane and the temperature are presented in Table 5,



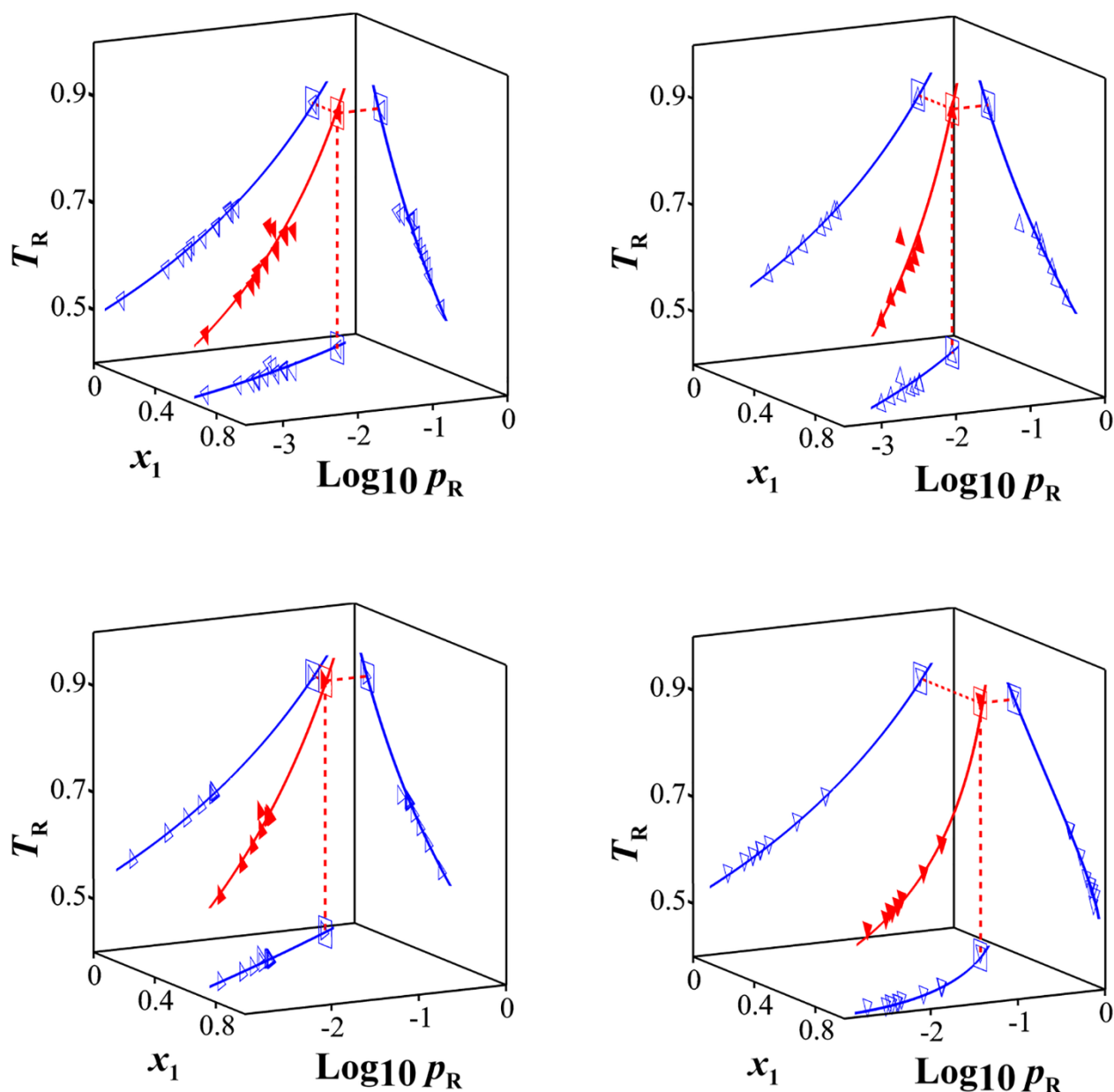


Fig. 7. Experimental points of azeotropes ( $\square$ ) for TMPE, ( $\triangle$ ) for TMP1P, ( $\triangleright$ ) for TMP2P and ( $\triangledown$ ) for TMP1B in reduced coordinates, calculated by using the data of Table 4. Representation of azeotropic data  $T_R$ ,  $p_R$ ,  $x_1$  and fitting curves (Eqs. (6)–(9)) for the mixtures of TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\blacktriangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) and TMP1B ( $\blacktriangledown$ ) using bibliographic data [3] and calculated data presented in Table ST1 (see Supporting Information). The bi-dimensional data of TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\blacktriangle$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) and TMP1B ( $\blacktriangledown$ ) are also plotted.

as well as the calculated parameters of the PRSV EOS for both quadratic or WS mixing rules.

In Figs. 8 and 9 the correlations of predictive models are represented with the experimental data from Table 4. PRSVWS [25–27] EOS shows globally the best results for all the experimental data of this work (see Table 5 and Fig. 9). However, the PRSV [25,26] EOS reproduces well the temperature and the mole fraction vapor phase from the system TMP1B at 1.5 MPa (see Fig. 8).

The azeotropic data of this work from TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa are included in Table 5 to visualize and compare them with the singular points obtained from the predictions made by the EOS applied in this work. To this purpose, the natural cubic Spline method [72] was applied to the corresponding data from the predictions of the systems to calculate the azeotropic points. The results are presented in Table 5.

The PRSVWS [25–27] EOS returns globally better predictions for singular point, with a mean error less than 5.5% and 0.15%, respectively in mole fraction vapor phase and temperature for the TMPE, TMP1P and TMP1B systems at 1.5 MPa. In the TMP2P system the error in mole fraction vapor phase was 9.5%. On the other side, for singular points of the TMPE and TMP1B systems (see Table 5) the PRSV [25,26] EOS return an error less than 2.5% and 0.15%, respectively in mole fraction vapor phase and temperature.

### 3.4. VLE data modeling with PC-SAFT EOS

The perturbed chain–statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation is usually written in terms of residual Helmholtz free energy ( $A^{\text{res}}/Nk_B T$ ). Each term in the equation represents different contributions to the total free energy of the fluid. The equation is written

Table 5

Results of mean absolute deviations, mean proportional deviations and standard deviations using the PC-SAFT, PRSV and PRSVWS EOS <sup>a</sup>.

	MAD		MPD		SD		k <sub>1ij</sub>	k <sub>2ij</sub>	α	τ <sub>ij</sub>	τ <sub>ji</sub>	azeotropic data	
	T/K	y <sub>1</sub>	T/%	y <sub>1</sub> /%	T/K	y <sub>1</sub>						x <sub>1,az</sub>	T <sub>az</sub> /K
2,2,4-Trimethylpentane (1) + Ethanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>a</sup>												0.164	438.17
PC-SAFT <sup>2,28,29,73</sup>	0.83	0.025	0.18	7.64	1.43	0.032	0.0565					0.175	438.41
PC-SAFT <sup>28,29,82</sup>	1.90	0.020	0.43	8.13	2.07	0.026	0.0397					0.132	436.24
PRSV <sup>25,26</sup>	3.47	0.046	0.76	15.03	5.09	0.063	0.3702	0.3390				0.160	437.59
PRSVWS <sup>25-27</sup>	0.96	0.018	0.21	5.04	1.41	0.028	0.5170		0.47	1.7869	0.2596	0.173	438.32
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Propanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>a</sup>												0.226	462.79
PC-SAFT <sup>2,28,29,73</sup>	0.56	0.017	0.12	4.61	0.87	0.021	0.0333					0.222	462.90
PC-SAFT <sup>28,29,82</sup>	1.53	0.016	0.33	5.27	1.59	0.020	0.0414					0.202	461.03
PRSV <sup>25,26</sup>	0.57	0.020	0.12	5.50	0.85	0.025	0.5789	0.6284				0.212	462.76
PRSVWS <sup>25-27</sup>	0.18	0.010	0.04	2.81	0.28	0.013	0.4150		0.47	1.1793	-0.2387	0.218	462.81
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 2-Propanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>a</sup>												0.084	446.39
PC-SAFT <sup>1,2,28,29,73</sup>	0.58	0.030	0.12	9.46	0.74	0.039	0.0658					0.110	446.53
PC-SAFT <sup>28,29,82</sup>	0.63	0.027	0.14	9.28	0.78	0.035	0.0243					N.C.	N.C.
PRSV <sup>25,26</sup>	0.52	0.021	0.11	5.30	0.59	0.032	0.2772	0.2437				0.097	446.56
PRSVWS <sup>25-27</sup>	0.39	0.018	0.08	4.26	0.45	0.027	0.3956		0.47	-0.1954	0.8042	0.076	446.94
2,2,4-Trimethylpentane (1) + 1-Butanol (2) at 1.5 MPa													
TW <sup>a</sup>												0.396	485.84
PC-SAFT <sup>2,28,29,73</sup>	0.67	0.009	0.14	2.79	0.82	0.012	0.0160					0.408	485.69
PC-SAFT <sup>28,29,82</sup>	0.38	0.008	0.08	2.73	0.54	0.009	0.0240					0.379	485.80
PRSV <sup>25,26</sup>	0.36	0.004	0.07	1.84	0.48	0.006	0.2747	0.2747				0.401	485.68
PRSVWS <sup>25-27</sup>	0.35	0.003	0.07	1.51	0.46	0.005	0.4001		0.47	0.7892	-0.4975	0.396	485.81

<sup>a</sup> TW = this work; N.C. not convergence;  $MAD(F) = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n |F_{exp} - F_{cal}|$ ;  $MPD(F) = \frac{100}{n-2} \sum_{i=1}^n \frac{|F_{exp} - F_{cal}|}{F_{exp}}$ ;  $F$  being  $y_1$  or  $T$ .

MAD, MPD and SD represent respectively mean absolute deviation, mean proportional deviation and standard deviation.  $T$  is temperature,  $y_1$  is vapor phase alkane mole fraction.  $x_{1,az}$  and  $T_{az}$  represent respectively liquid phase alkane mole fraction and temperature both of azeotrope.

applying the perturbation theory of Barker and Henderson [76]:

$$\frac{A^{res}}{Nk_B T} = \frac{A^{hs}}{Nk_B T} + \frac{A^{chain}}{Nk_B T} + \frac{A^{disp}}{Nk_B T} + \frac{A^{assoc}}{Nk_B T} \quad (34)$$

This EOS is described in detail by Gross and Sadowski [28,29] by using a new dispersion term and the same chain term and association term as in Wertheim thermodynamic perturbation theory of first order [77], and also by applying and extending it to mixtures the statistical associating fluid theory of Chapman [78,79].

By using the PC-SAFT [28,29] EOS for representing thermodynamic properties, five parameters are necessary. The three parameters for each pure non-associating fluid, the ( $m_i$ ) segment number, the ( $\sigma_i$ ) segment diameter and the ( $\epsilon_i/k_B$ ) segment energy parameter, as well as the two additional pure component parameters needed for the associating interaction description, the association volume ( $\kappa^{AiBi}$ ) and the association energy ( $\epsilon^{AiBi}/k_B$ ).

The dispersive contribution term, as indicated by Gross and Sadowski [28,29], need to describe the segment-segment interactions of some combination rules. To calculate the segment energy parameter ( $\epsilon_{ij}/k_B$ ) and the segment diameter ( $\sigma_{ij}$ ) of the mixture, mixing rules are applied as follows:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}(1 - kl_{ij}) \quad (35)$$

being the  $kl_{ij}$  a specific binary interaction parameter for each the mixture.

The association contribution of Helmholtz free energy ( $A^{assoc}/Nk_B T$ ) used in describing the cross combination interactions between associating substances need the mixing rules. The mixing rules of Wolbach and Sandler [80] were employed:

$$\kappa^{AiBj} = \sqrt{\kappa^{AiBi}\kappa^{AjBj}} \left[ \frac{\sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}}{0.5(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right]^3 \quad \epsilon^{AiBj} = \frac{1}{2}(\epsilon^{AiBi} + \epsilon^{AjBj}) \quad (36)$$

As a consequence of verifying different computer programs and finding several computer programs in the bibliography, in which the association term of the PC-SAFT [28,29] model is not programmed or is incorrectly programmed, we proceeded to develop a FORTRAN program, which will be utilized after its verification, considering the PC-SAFT [28,29] EOS. Our results were compared with those presented in the Figure 9 of the work of Gross and Sadowski [29], and by using the same constants as those used by Gross and Sadowski [29]. In addition, the package [https://github.com/zmeri/PC-SAFT] from Zach Baird [81], that implements the PC-SAFT [28,29] EOS by using the dipole and the ion terms, was also utilized to verify our program.

After this, to obtain the pure fluid parameters of PC-SAFT [28,29] model, the vapor pressures informed in bibliography [41,73] and the critical properties from the literature [37] were employed. To obtain the association parameters  $\kappa^{AiBi}$  and  $\epsilon^{AiBi}/k_B$  of Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol and 1-Butanol, a strategy 2B with 2 number association sites was applied. A multiobjective function was used to minimize the molar densities and the vapor pressure data, as in a previous work [1]. The model parameters for the substances [1,2,73], as well as the standard deviation, the mean absolute deviation and the mean percentual deviations calculated for the results comparison purposes, were obtained.

By using the parameters of pure substances and applying an isobaric bubble point algorithm ( $p-x_1$  procedure) in the FORTRAN program as previously [41], the modeling of PC-SAFT [28,29] EOS of the binary systems of this work was obtained. The simplex method of Nelder and Mead [71] together with the Eq. (27) were utilized for the minimization purpose in the error of the molar densities and the vapor pressure data

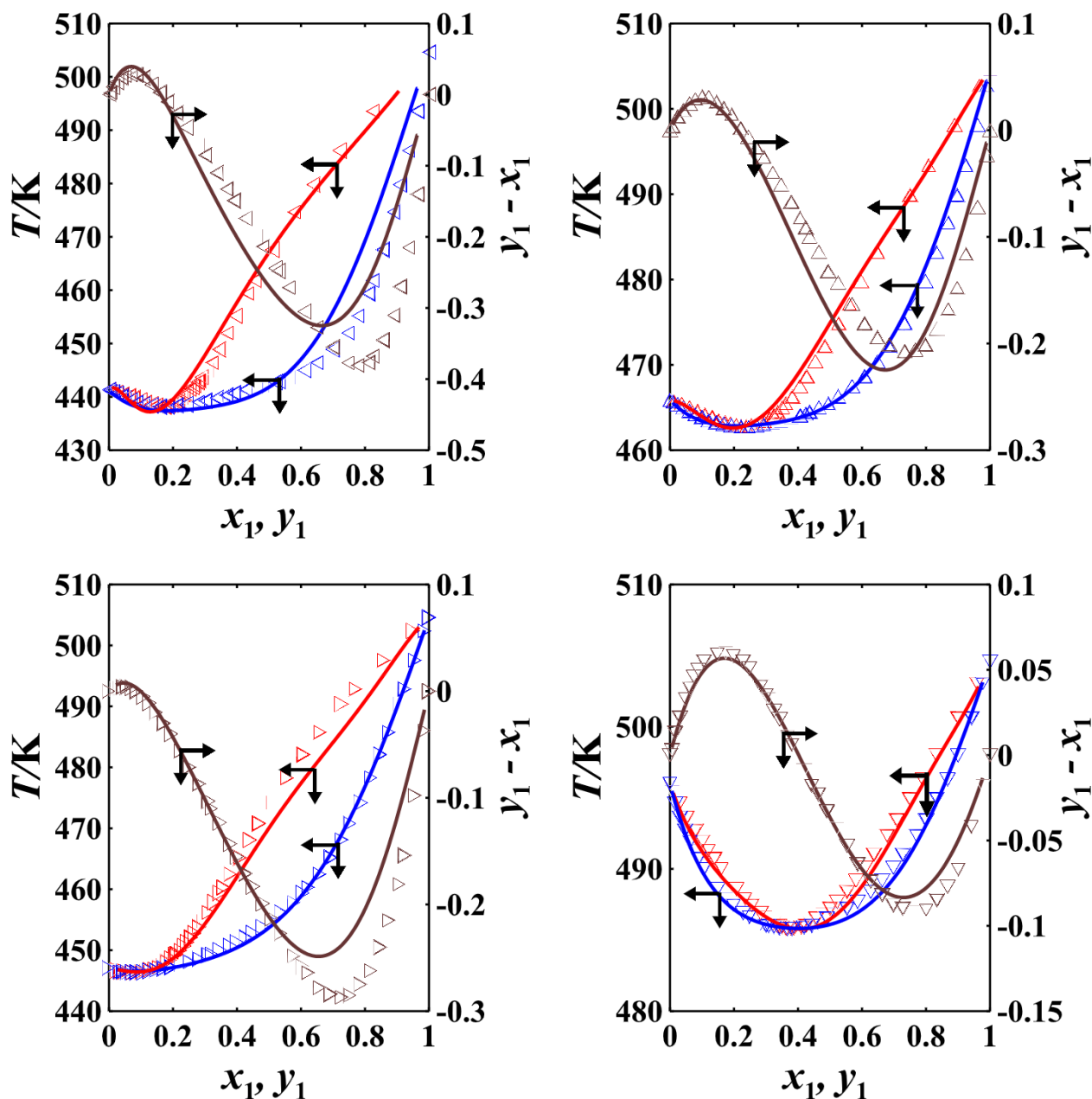


Fig. 8. Plot of the experimental data of  $(y_1 - x_1)$  vs.  $x_1$  of TMPE ( $\blacktriangleleft$ ), TMP1P ( $\triangleleft$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright$ ) and TMP1B ( $\blacktriangledown$ ), as well as the representation of  $T$  vs.  $x_1, y_1$  at 1.5 MPa for TMPE ( $\blacktriangleleft, \triangleleft$ ), TMP1P ( $\triangleleft, \triangleleft$ ), TMP2P ( $\blacktriangleright, \triangleright$ ) and TMP1B ( $\blacktriangledown, \triangledown$ ) experimental data of binary mixtures at 1.5 MPa. Representation of correlation curves from the PRSV [25,26] EOS predictions of  $(y_1 - x_1)$  vs.  $x_1$  (—) and  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (---).

correlation.

The results of  $k_{1ij}$  parameters obtained for the TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B binary systems at 1.5 MPa are presented in Table 5. The MAD, MPD and SD from both, the vapor phase mole fraction of 2,2,4-Trimethylpentane and the temperature, are also included. Diagrams in Fig. 10 represent the composition–composition and temperature–composition correlations from PC-SAFT [28,29] model predictions together with the experimental data obtained in this work (see Table 4) for binary systems TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa.

The same procedure was applied using the parameters of the bibliography [28,29,82] and the results are also presented in Table 5 for comparison purposes. It can be the PC-SAFT [28,29] EOS, applying the parameters of bibliography [1,2,73] obtained using a multiobjective function [1], the model that better reproduces the data from the TMPE,

TMP1P and TMP1B systems at 1.5 MPa than by using the constants from the bibliography [28,29,82]. However, by applying the parameters of bibliography [1,2,73] obtained by us as indicated, the error in  $y_1$  prediction in the TMP2P system at 1.5 MPa is higher than by using the bibliographic parameters [28,29,82]. The opposite happens with respect to temperature.

Therefore, it seems evident that a minimization function, which weights the contributions of the molar densities and the vapor pressures in order to obtain the parameters of the PC-SAFT [28,29] model, gives globally better results in the prediction of the systems (see Table 5). However, the weight factors used when performing the weighting could be an aspect to be analyzed and to be quantified.

When analyzing the reproduction of the data generated by the EOS used in this work on the binary systems TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa, it is observed that PRSVWS EOS in the TMPE, TMP1P

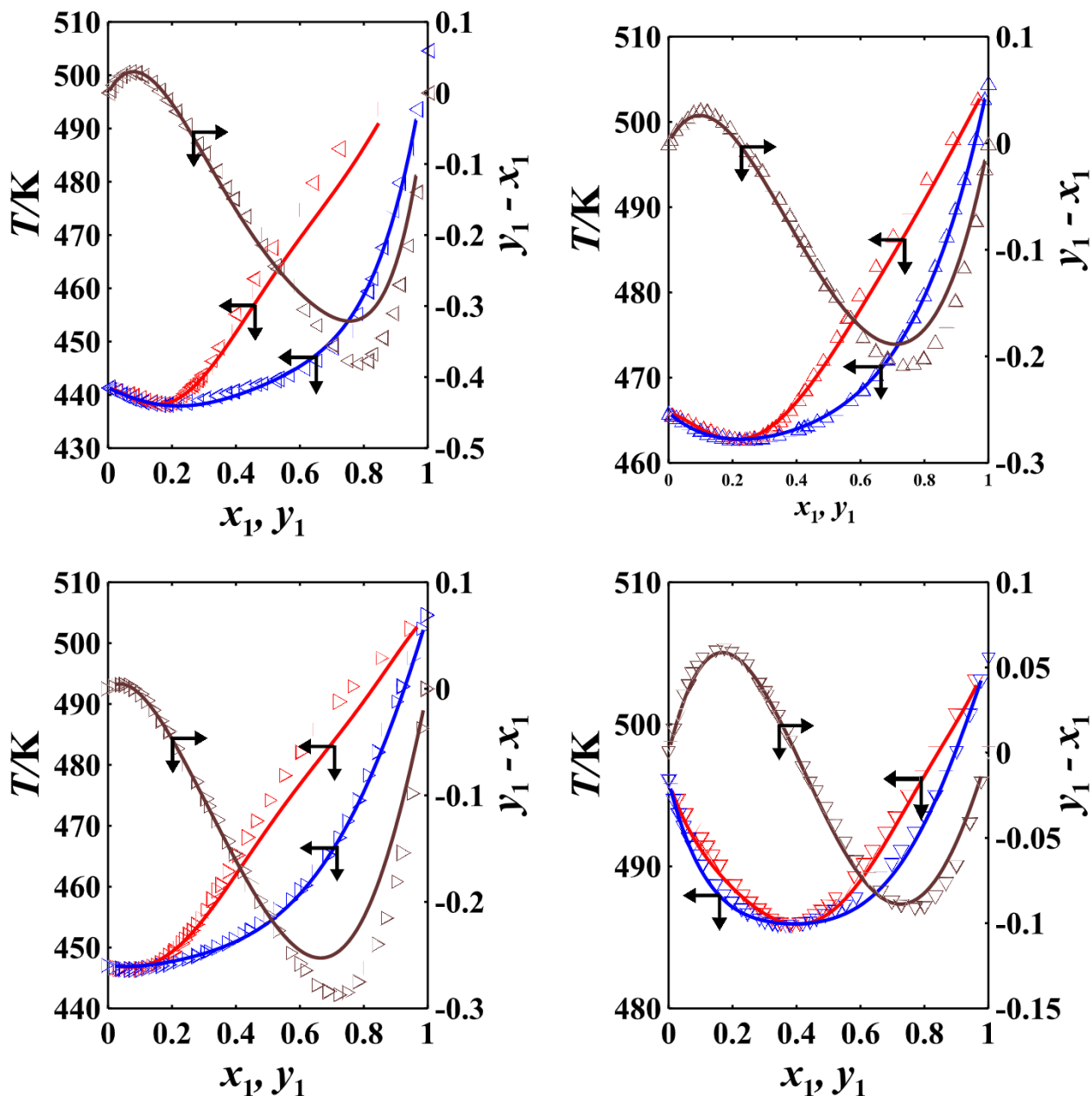


Fig. 9. Representation of the experimental data of  $(y_1 - x_1)$  vs.  $x_1$  of TMPE ( $\triangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ), TMP2P ( $\triangleright$ ) and TMP1B ( $\nabla$ ) as well as the representation of  $T$  vs.  $x_1, y_1$  at 1.5 MPa for TMPE ( $\triangleleft, \triangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle, \triangle$ ), TMP2P ( $\triangleright, \triangleright$ ) and TMP1B ( $\nabla, \nabla$ ) experimental data of binary mixtures at 1.5 MPa. Plot of fitting curves from the PRSVWS [25–27] EOS predictions of  $(y_1 - x_1)$  vs.  $x_1$  (—) and  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (—, —).

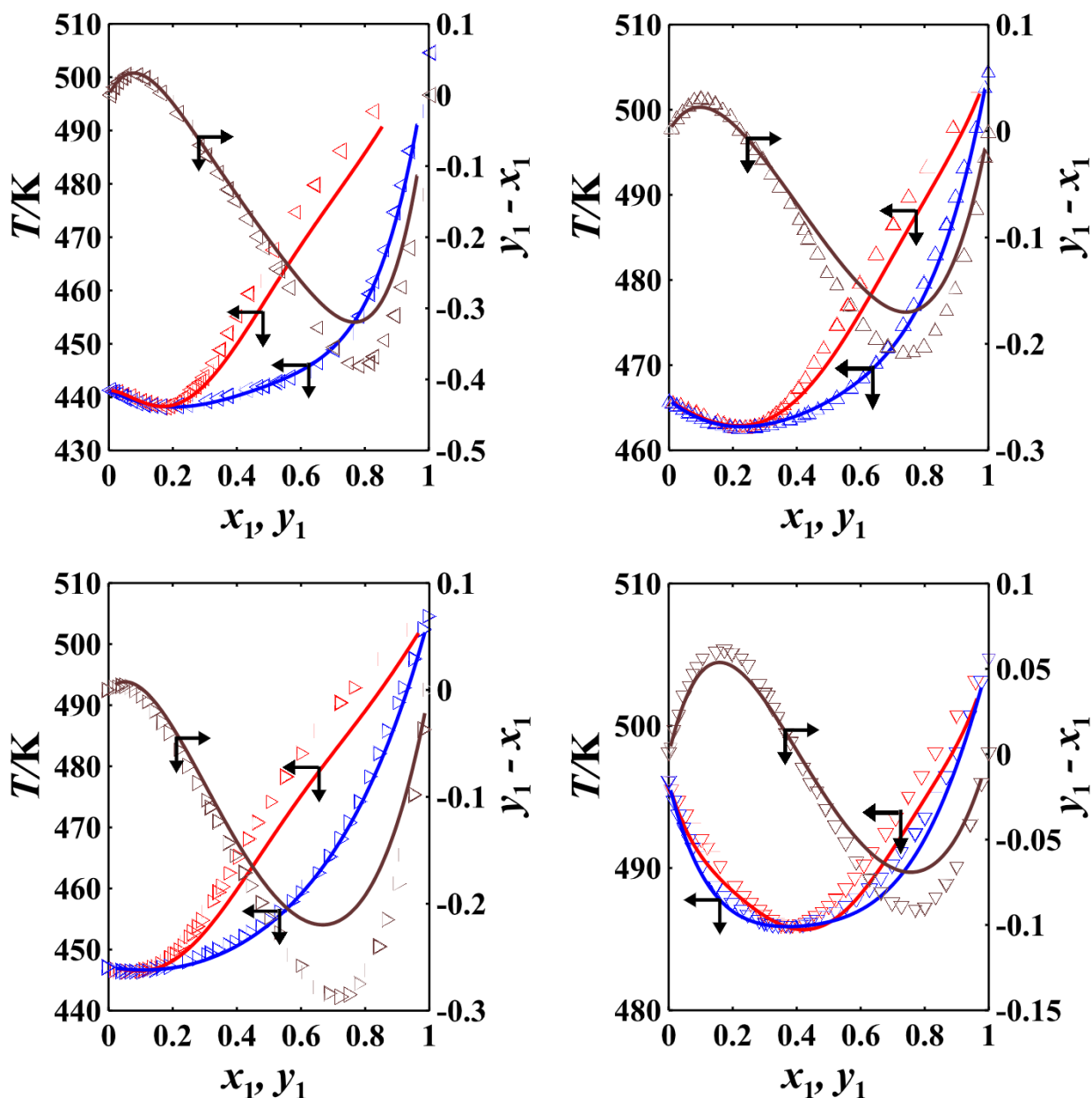


Fig. 10. Plot of the experimental data of  $(y_1 - x_1)$  vs.  $x_1$  of TMPE ( $\blacktriangleleft$ ,  $\triangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ,  $\triangleleft$ ), TMP2P ( $\triangleright$ ,  $\triangleright$ ) and TMP1B ( $\nabla$ ,  $\nabla$ ), as well as the representation of  $T$  vs.  $x_1, y_1$  at 1.5 MPa for TMPE ( $\blacktriangleleft$ ,  $\triangleleft$ ), TMP1P ( $\triangle$ ,  $\triangleleft$ ), TMP2P ( $\triangleright$ ,  $\triangleright$ ) and TMP1B ( $\nabla$ ,  $\nabla$ ) experimental data of binary mixtures at 1.5 MPa. Representation of fitting curves from the PC-SAFT [28,29] model predictions of  $(y_1 - x_1)$  vs.  $x_1$  (—) and  $T$  vs.  $x_1, y_1$  (—, —).

and TMP2P systems is the model that generates the lowest mistakes; however, the PRSV EOS and the PC-SAFT model generates good results in the TMP1B system.

The PC-SAFT [28,29] model correctly reproduces the data from the systems (see Table 5 and Fig. 10) using the constants from the bibliography [1,2,73] calculated by us, in such a way that in the TMPE and TMP1B systems the SD in  $y_1$  and  $T/K$  are similar to those obtained with the PRSVWS [25–27] model. In order to verify aforementioned, Figs. 9 and 10 presents the experimental data (see Table 4) together with the correlation curves of the predictions made by the EOS used in this work.

The azeotropic data prediction by the PC-SAFT [28,29] model in the systems TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B at 1.5 MPa are also included in Table 5. The natural cubic Spline method [52] was applied to obtain these.

It can be seen by considering the data presented in Table 5 that the

temperature of all the azeotropic points is perfectly determined by using PC-SAFT [28,29] EOS with the parameters of bibliography [1,2,73], since the maximum error in the determination is less than 0.3% when taking the azeotropic point calculated using the data in Table 4 as a reference.

Regarding the prediction of the composition  $y_1$  in the azeotrope, referred to 2,2,4-Trimethylpentane, PC-SAFT [28,29] EOS reproduced these compositions in all systems, with similar error than PRSV [25,26] and PRSVWS [25–27] EOS, except in the TMP2P system.

The predictions of PRSVWS [25–27] EOS are considered as a model to compare the other prediction models. However, it is observed that the  $y_1$  mole fraction of 2,2,4-Trimethylpentane in the TMP2P system is obtained with error of 9.5%.

On the other hand, in all systems the reproduction of the azeotropic point using the parameters of the bibliography [1,2,73] calculated by us

as indicated, is better than using the parameters of the bibliography [28,29,82], with the exception of the reproduction of the azeotropic point in the TMP2P system. In this TMP2P system, the bibliographic parameters [28,29,82] do not generate convergence, so they cannot predict the coordinates of the singular point.

#### 4. Conclusions

The isobaric VLE data for the binary mixtures of TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B systems at 1.5 MPa were obtained experimentally by using a stainless steel ebulliometer. The experimental equipment has been implemented with an automatic mechanism regulated by a programmed sequence to perform the feed control of pure substances.

The excess molar volumes from the binary mixtures of this work were obtained and compared with the bibliographic data. The VLE data were verified thermodynamically and the azeotropic points in each one of TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B mixtures were calculated by interpolate in the experimental VLE data, and by applying the natural cubic Spline method.

The behavior of the azeotropic points of the TMPE, TMP1P, TMP2P and TMP1B binary mixtures was verified in a three-dimensional plot, in which the experimental data of this work, the bibliographic data, as well as the fitting curves of all data in each one of the mixtures were included.

The PC-SAFT model and the PRSV equation of state using both quadratic and Wong-Sandler mixing rules have been applied in the binary mixtures of this work to verify the ability of these EOS to reproduce the VLE data.

It was verified that the best prediction for VLE data was made by the PRSVWS model, including the azeotropic data in all mixtures. Nevertheless, the PC-SAFT model reproduces very well the temperature in all systems as well as the composition of the TMPE, TMP1P and TMP1B systems, as well as the azeotropic points when using the parameters obtained by us through a multiobjective function. However, in the TMP2P system the deviations in the composition reproducibility of the mixture are somewhat larger.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106816>.

#### References

- [1] P. Susial Badajoz, D. Garcia-Vera, I. Montesdeoca, D.E. Santiago, J. Lopez-Beltran, Measurements and modeling of VLE data for butyl acetate with 2-propanol or 2-butanol. Binary systems at 0.15 and 0.6 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017) 2296–2306.
- [2] P. Susial Badajoz, D. Garcia-Vera, A.J. Marrero-Pérez, P. Herrera-Vega, C. Rodríguez-Domínguez, Y. Tauste-Sánchez, Experimental setup with automatic control. High pressure VLE data of binary systems 2-Butanol with n-Heptane and 2,2,4-Trimethylpentane at both 1.5 MPa and 2.0 MPa, *J. Chem. Thermodynamics* 142 (2020), 105997.
- [3] J. Gmehling, J. Menke, J. Krafczyk, K. Fischer, *Azeotropic Data*, 2nd ed., part 1, Ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2004.
- [4] J. Gmehling, U. Onken, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2A, pag. 501–504. Dechema, Frankfurt, 1986.
- [5] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. I(Part 2B) 116–117. Dechema, Frankfurt, 1990.
- [6] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. I(Part 2C), 467. Dechema, Frankfurt, 1982.
- [7] J. Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey–Nies, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2E, 499–500. Dechema, Frankfurt, 1988.
- [8] J. Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2F, 91. Dechema, Frankfurt, 1990.
- [9] J. Gmehling, U. Onken, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2H, 501–503. Dechema, Frankfurt, 2006.
- [10] J. Gmehling, U. Onken, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2I, 343–344, 627–630. Dechema, Frankfurt, 2007.
- [11] J. Gmehling, U. Onken, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2J, 421–429. Dechema, Frankfurt, 2008.
- [12] C.C. Wen, C.H. Tu, Vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol, 2–butanone, and 2,2,4–trimethylpentane at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilib.* 258 (2007) 131–139.
- [13] M. Ferreira, C.E. Schwarz, Low-pressure VLE measurements and thermodynamic modeling with PRSR and NRTL, of Binary 1–Alcohol + n–Alkane systems, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 4614–4625.
- [14] A. Hull, B. Kronberg, J. Van Stam, I. Golubkov, J. Kristensson, Vapor–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures. 2. Ethanol+2,2,4–Trimethylpentane, 1–Butanol + 2,2,4–Trimethylpentane, and Ethanol+o–Xylene, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2002–2008.
- [15] J.-H. Oh, I.-C. Hwang, S.-J. Park, Isothermal vapor–liquid equilibrium at 333.15 K and excess molar volumes and refractive indices at 298.15 K for the mixtures of di–methyl carbonate, ethanol and 2,2,4–trimethylpentane, *Fluid Phase Equilib.* 276 (2) (2009) 142–149.
- [16] I.C. Hwang, H.M. Lim, S.J. Park, K.J. Han, I.H. Park, Isothermal vapor–liquid equilibrium at 303.15 K and excess molar volumes at 298.15 K for the ternary system of propyl vinyl ether + 1–propanol + 2,2,4–trimethylpentane and its binary sub–systems, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 146–152.
- [17] S.I. Garcés, A.M. Faneite, D. Soto, C.A. Álvarez, M.R. Urdaneta, Isothermal vapor–liquid equilibrium data of Propan–1–ol + 2,2,4–Trimethylpentane and Butan–1–ol + 2,2,4–Trimethylpentane at 318.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 56 (8) (2011) 3346–3350.
- [18] T.-T. Huang, C.-H. Tu, Vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of 1,3-Dioxolane, 2-Propanol, and 2,2,4-Trimethylpentane at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data* 55 (1) (2010) 513–518.
- [19] C.-C. Hsu, C.-H. Tu, Isobaric vapor–liquid equilibria for mixtures of tetrahydrofuran, 2-propanol, and 2,2,4-trimethylpentane at 101.3kPa, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 39 (3) (2008) 265–273.
- [20] D.Y. Lin, C.H. Tu, (Vapour+ liquid) equilibria for binary and ternary mixtures of 2-propanol, tetrahydropyran, and 2, 2, 4–trimethylpentane at P= 101.3 kPa, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 260–266.
- [21] G. Rubio-Perez, N. Muñoz-Rujas, A. Srhijer, E.A. Montero, F. Aguilar, Isobaric vapor–liquid equilibrium, density and speed of sound of binary mixtures 2,2,4-trimethylpentane+1-butanol or dibutyl ether (DBE) at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilib.* 475 (2018) 10–17.
- [22] A. Belabbaci, R.M. Villamanan, L. Negadi, C.M. Martin, A. Ait-Kaci, M. A. Villamañan, Vapor–liquid equilibria of binary mixtures containing 1–butanol and hydrocarbons at 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 114–119.
- [23] J.O. Valderrama, C.A. Faúndez, Thermodynamic consistency test of high pressure gas–liquid equilibrium data including both phases, *Thermochim. Acta* 499 (2010) 85–90.
- [24] C.A. Faúndez, F.A. Quiero, J.O. Valderrama, Thermodynamic consistency test for binary gas + water equilibrium data at low and high pressures, *Chin. J. Chem. Eng.* 21 (2013) 1172–1181.
- [25] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A new two–constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1) (1976) 59–64.
- [26] R. Stryjek, J.H. Vera, PRSV: an improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures, *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 323–333.
- [27] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J.* 38 (1992) 671–680.
- [28] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-chain, SAFT an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [29] J. Gross, G. Sadowski, Application of the perturbed–chain SAFT equation of state to associating systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5510–5515.
- [30] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic Solvents*, 4th ed., Wiley–Interscience, New York, 1986.
- [31] I. Nagata, T. Ohta, S. Nakagawa, Excess gibbs free energies and heats of mixing for binary alcoholic liquid mixtures, *J. Chem. Eng. Jpn.* 9 (1976) 276–281.
- [32] J.M. Resa, C. Gonzalez, J.M. Goenaga, Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and Vapor–Liquid Equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of Propanol + 2–Methyl–1–butanol and Propanol + 3–Methyl–1–butanol, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 73–78.
- [33] T.R.C. Thermodynamic, Tables Non–Hydrocarbons and Hydrocarbons; Thermodynamic Research Center, Texas A and M University System, College Station, TX, 1996.
- [34] C. González, J. Ortega, P. Hernández, S. Galván, Experimental determination of densities and isobaric vapor–liquid equilibria of binary mixtures formed by a Propyl Alkanoate (Methanoate to Butanoate) + An Alkan–2–ol (C3, C4), *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 772–783.
- [35] H. Tzu-Te, T. Chein-Hsiun, Vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of 1,3–Dioxolane, 2–Propanol, and 2,2,4–Trimethylpentane at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 513–518.
- [36] R.C. Reid, J. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition., McGraw–Hill, New York, 1988.
- [37] T.E. Daubert, R.P. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Hemisphere Publishing Co., New York, 1989.
- [38] J.D. Seader, W.D. Seider, A.C. Pauls, *Flowtran Simulation–An Introduction*, 2<sup>nd</sup> ed. CACHE, 77 Massachusetts Av., Cambridge, MA, 1977.

- [39] J.H. McMicking, W.B. Kay, Vapor pressures and saturated liquid and vapor densities of the isomeric heptanes and isomeric octanes, *Division Refining* 45 (1965) 75–90.
- [40] P. Susial, A. Sosa-Rosario, J.J. Rodríguez-Henriquez, R. Rios-Santana, Vapor pressures and VLE data measurements. Ethyl Acetate+Ethanol at 0.1, 0.5 and 0.7 MPa binary system, *J. Chem. Eng. Jpn.* 44 (2011) 155–163.
- [41] P. Susial Badajoz, D. García-Vera, A. Marrero-Pérez, N. Padrón-Guerra, T. Mujica-González, Measurement of VLE data by using an experimental installation with automatic control. Modeling of binary systems of Methyl Acetate or Ethyl Acetate with n-Heptane or 2,2,4-Trimethylpentane at both 0.1 MPa and 1.5 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 5591–5608.
- [42] H.-W. Chen, C.-H. Tu, Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of acetone, ethanol, and 2,2,4-trimethylpentane, *J. Chem. Eng. Data* 50 (4) (2005) 1262–1269.
- [43] H.-C. Ku, C.-H. Tu, Densities and viscosities of binary and ternary mixtures of Ethanol, 2-Butanone, and 2,2,4-Trimethylpentane at T=(298.15, 308.15, and 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2) (2005) 608–615.
- [44] C.C. Wang, H.W. Chen, C.H. Tu, Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-Methylpropan-2-ol, and 2,2,4-trimethylpentane, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1687–1693.
- [45] I.C. Hwang, M.Y. Jo, H.Y. Kwak, S.J. Park, K.J. Han, Isothermal VLE and  $V^E$  at 303.15 K for the binary and ternary mixtures of di-isopropyl ether (DIPE) + 1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2503–2508.
- [46] S.T. Blanco, J. Muñoz-Embid, S. Otín, Excess volumes of (2,2,4-trimethylpentane+ methanol or ethanol or propan-2-ol or di-1-methylethyl ether or 1,1-dimethylethyl methyl ether) and of (methanol or ethanol or propan-2-ol+ di-1-methylethyl ether or 1,1-dimethylethyl methyl ether) at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics* 26 (1994) 23–28.
- [47] H.-C. Ku, C.-C. Wang, C.-H. Tu, Densities, viscosities, refractive indexes, and surface tensions for binary and ternary mixtures of Tetrahydrofuran, 2-Propanol, and 2,2,4-Trimethylpentane, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2) (2008) 566–573.
- [48] E. Neau, C. Blanc, D. Bares, Les fonctions thermodynamiques d'excès du binaire 2 propanol-isooctane, *Journal de Chimie Physique* 70 (1973) 843–849.
- [49] I. Abala, M. Lifi, F.E. M'hamdi Alaoui, N. Munoz-Rujas, F. Aguilar, E.A. Montero, Thermophysical property measurements and modeling of (Ether + Alkanol + Hydrocarbon) mixtures: binary and ternary mixtures (Diethyl Ether + 1-Butanol + 1-Hexane or + Iso-octane) at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 66 (2021) 3417–3431.
- [50] J. Nath, J.G. Pandey, Binary mixtures of Butanol + Pentane, + Hexane, + Heptane, + Octane, + 2,2,4-Trimethylpentane, and + Carbon Tetrachloride. 1. excess molar volumes at 288.15 K and 298.15 K and refractive indexes at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 128–131.
- [51] C. Berro, E. Neau, M. Rogalski, Vapour-liquid equilibrium of the systems 1-Propanol-2,2,4-Trimethylpentane and 2-Propanol-n-Hexane, *Fluid Phase Equilib.* 7 (1) (1981) 41–54.
- [52] A.M. Faneite, S.I. Garces, J.A. Aular, M.R. Urdaneta, D. Soto, Excess molar volumes, excess molar enthalpies and refractive index deviations for binary mixtures of propan-1-ol, butan-1-ol and pentan-1-ol with 2,2,4-trimethylpentane at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 334 (2012) 117–127.
- [53] X. Wang, X. Wang, B. Song, Densities and Viscosities of Binary Mixtures of 2,2,4-Trimethylpentane + 1-Propanol, + 1-Pentanol, + 1-Hexanol, and + 1-Heptanol from (298.15 to 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 1664–1673.
- [54] H.-W. Chen, C.-H. Tu, Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, ethanol, and 2,2,4-Trimethylpentane, *J. Chem. Eng. Data* 51 (1) (2006) 261–267.
- [55] R. Gonzalez-Olmos, M. Iglesias, S. Mattedi, Influence of temperature on thermodynamics of ethanol + hydrocarbon gasoline additives, *Phys. Chem. Liq.* 48 (2010) 337–384.
- [56] S.-J. In, S.-J. Park, Excess molar volumes and refractive indices at 298.15 K for the binary and ternary mixtures of diisopropyl ether+ethanol+ 2,2,4-trimethylpentane, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (3) (2008) 377–381.
- [57] Y.-C. Kao, C.-H. Tu, Densities, viscosities, refractive indices, and surface tensions for binary and ternary mixtures of 2-propanol, tetrahydrofuran, and 2,2,4-trimethylpentane, *J. Chem. Thermodynamics* 43 (2) (2011) 216–226.
- [58] H.-D. Kim, I.-C. Hwang, S.-J. Park, Isothermal vapor-liquid equilibrium at 333.15 K and excess molar volumes, refractive indices, and excess molar enthalpies at 303.15 K for the binary and ternary mixtures of di-isopropyl ether, ethanol, and 2,2,4-trimethylpentane, *J. Chem. Eng. Data* 54 (11) (2009) 3051–3058.
- [59] C.B. Kretschmer, J. Nowakowska, R. Wiebe, Densities and liquid-vapor equilibria of the system ethanol+isooctane (2,2, 4-trimethylpentane) between 0 and 50degC, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1785–1790.
- [60] W. Mier, R.N. Lichtenthaler, A.H. Roux, J.P.E. Grolier, Excess molar heat capacities  $C_p$ ,  $mE$  and excess molar volumes  $V_mE$  of  $\{x_1CH_3(CH_2)5CH_3 + x_2CH_3C(CH_3)2CH_2CH(CH_3)CH_3 + x_3CH_3C(CH_3)2OC_2H_5 + (1-x_1-x_2-x_3)C_2H_5OH\}$ (1) I. Binary and quaternary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 26 (1994) 1323–1334.
- [61] W. Mier, R.N. Lichtenthaler, A.H. Roux, J.P.E. Grolier, Excess molar heat capacities  $C_p$ ,  $mE$  and excess molar volumes  $V_mE$  of  $\{x_1CH_3(CH_2)5CH_3 + x_2CH_3C(CH_3)2CH_2CH(CH_3)CH_3 + x_3CH_3C(CH_3)2OC_2H_5 + (1-x_1-x_2-x_3)C_2H_5OH\}$ (1) II. Ternary mixtures and prediction, *J. Chem. Thermodyn.* 26 (1994) 1335–1348.
- [62] L. Moravkova, J. Troncoso, K. Machanova, Z. Sedlakova, Volumetric behaviour of the (2,2,4-trimethylpentane + methylbenzene + butan-1-ol) ternary system and its binary sub-systems within the temperature range (298.15-328.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* 64 (2013) 137–150.
- [63] L. Morávková, Z. Wagner, Z. Sedláková, J. Linek, Volumetric behaviour of binary and ternary liquid systems composed of ethanol, isooctane, and toluene at temperatures from (298.15 to 328.15)K. Experimental data and correlation, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (12) (2011) 1906–1916.
- [64] J.J. Otero, J.F. Comesana, J.M. Correa, A. Correa, Liquid-liquid equilibria of the system water + 2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane at 25 deg C, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 898–901.
- [65] S.L. Outcalt, A. Laescke, Compressed-liquid densities of two highly polar+ non-polar binary systems, *J. Mol. Liq.* 173 (2012) 91–102.
- [66] J.A. Salas, G.C. Pedrosa, I.L. Acevedo, E.L. Arancibia, Excess molar volumes and excess viscosities of the 2,2,4-trimethylpentane (1) + 3-methyl-1-butanol (2) and propan-2-ol (3) ternary system at 298.15 K, *J. Mol. Liq.* 124 (2006) 37–44.
- [67] G.A. Torín-Ollarves, J.J. Segovia, M.C. Martín, M.A. Villamañán, Thermodynamic characterization of the mixture (1-butanol+iso-octane): densities, viscosities, and isobaric heat capacities at high pressures, *J. Chem. Thermodynamics* 44 (2012) 75–83.
- [68] I. Wichterle, Isothermal vapor-liquid equilibria in the ternary system propan-2-ol + diisopropyl ether+ 2,2,4-trimethylpentane and the three binary subsystems at 330 K and 340 K, *ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data* 5 (1999) 179–189.
- [69] O.P. Yadav, S.P. Khatkar, R.C. Saini, Thermodynamics of non-electrolyte solutions. I. Excess volumes of binary mixtures of 2,2,4-Trimethylpentane with some Alcohols at 40°, *J. Indian Chem. Soc.* 62 (1985) 553–554.
- [70] M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, H.I. Fuentes, A. Horta, Viscosities and excess volume of binary mixtures formed by the liquids acetonitrile, pentyl acetate, 1-chlorobutane, and carbon tetrachloride at 25 degree C, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2163–2167.
- [71] J.A. Nelder, R.A. Mead, A simplex method for function minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313.
- [72] P.A. Raviart, J.M. Thomas, Primal hybrid finite element methods for 2nd order elliptic equations, *Math. Comp.* 31 (1977) 391–413.
- [73] P. Susial Badajoz, D. Garcia-Vera, J.D. González-Domínguez, P. Herrera-Vega, Measurement and Modelization of VLE for Butyl Acetate with Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and 1-Butanol. Experimental data at 0.15 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 2228–2242.
- [74] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [75] J. Kondori, J. Javanmardi, A. Eslamimanesh, A.H. Mohammadi, Thermodynamic consistency test for isobaric experimental data of water content of methane, *Fluid Phase Equilib.* 347 (2013) 54–61.
- [76] J.A. Baker, D. Henderson, Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2856–2861; II. A successful theory of liquids, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4714–4720.
- [77] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 19–34; II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 35–47; III. Multiple attraction sites, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 459–476; IV. Equilibrium polymerization, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 477–492.
- [78] W.G. Chapman, G. Jackson, K.E. Gubbins, Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1057–1079.
- [79] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.* 52 (1989) 31–38.
- [80] J.P. Wolbach, S.I. Sandler, Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2917–2928.
- [81] Z.S. Baird, P. Uusi-Kyyny, J.P. Pokki, E. Pedegert, V. Alopaeus, Vapor pressures, densities, and PC-SAFT parameters for 11 bio-compounds, *Int. J. Thermophys.* 40 (2019) 1–36.
- [82] A. Tihic, G.M. Kontogeorgis, N. Von Solms, M.L. Michelsen, Applications of the simplified perturbed-chain SAFT equation of state using an extended parameter table, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 29–43.

8 de junio de 2022

Dr. Pedro Susial Badajoz  
Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles  
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria  
35017 Las Palmas de Gran Canaria  
Canary Islands, Spain

Estimado Pedro,

Por la presente, nos es grato comunicarle que su **Artículo n. 4582** con fecha de recepción **03/09/21** y cuyo título se cita, **ha sido aceptado** para su publicación en la Revista AFINIDAD.

**TÍTULO:** Experimental VLE Data of Binary Systems of Ester + Alcohol at 0.6 MPa. Verification using new Association Parameters for the Point-to-Point Test

**AUTORES:** Pedro Susial Badajoz, Diego García-Vera; Isabel Montesdeoca; Dunia E. Santiago; Anibal Marrero-Pérez; Patricia Herrera-Vega; Gwendolyn Pérez-Riverol

En cuanto obren en nuestro poder las pruebas de imprenta, se las remitiremos para que pueda proceder a su oportuna corrección.

**Está previsto que su artículo se publique en el vol 79, num 597, diciembre 2022**

Por favor, ayúdenos a hacerlo posible.

Asimismo, le adjuntamos el correspondiente informe del examinador, para su conveniente archivo.

Quedando a su disposición, le saluda atentamente.



Dr. Jordi Díaz Ferrero  
Director



## INFORME DE LOS EXAMINADORES

**ART. N:** 4582

**Recibido:** 03/09/2021

**Revisado:** 01/06/2022

**TÍTULO:** Experimental VLE Data of Binary Systems of Ester + Alcohol at 0.6 MPa. Verification using new Association Parameters for the Point-to-Point Test

**AUTORES:** Pedro Susial Badajoz, Diego García-Vera; Isabel Montesdeoca; Dunia E. Santiago; Anibal Marrero-Pérez; Patricia Herrera-Vega; Gwendolyn Pérez-Riverol

**A. Recomendación** (señalar con un trazo  $\surd$  la calificación adecuada)

1. Para publicar esencialmente tal como está.
2. Para publicar con tal que los autores introduzcan las modificaciones que se indican más adelante.
3. No se recomienda la publicación en AFINIDAD.

**B. Razones por las que no se recomienda su publicación** (señalar con un trazo  $\surd$  la(s) calificación(es) adecuada(s))

1. Presenta un interés reducido, para los lectores de la revista AFINIDAD.
2. No es de suficiente actualidad.
3. El trabajo no ha alcanzado, todavía, un motivo que justifique su publicación. Se precisan más resultados.
4. Se sugiere su publicación en una revista más especializada.
5. Razones por las que no se recomienda su publicación. Punto E.

**C. Modificaciones que debe hacer el Editor.**

**D. Modificaciones que debe hacer el Autor y otras indicaciones.**

- Son necesarias

**E. Razones por las que no se recomienda su publicación**

**Fecha:** 1 de junio de 2022

# Experimental VLE Data of Binary Systems of Ester + Alcohol at 0.6 MPa. Verification using new Association Parameters for the Point-to-Point Test

**Pedro Susial Badajoz\***; **Diego García-Vera**; **Isabel Montesdeoca**; **Dunia E. Santiago**; **Anibal Marrero-Pérez**; **Patricia Herrera-Vega**; **Gwendolyn Pérez-Riverol**

Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain.

*Datos experimentales de VLE de sistemas binarios de éster + alcohol a 0,6 MPa. Verificación usando nuevos parámetros de asociación para la prueba punto a punto*

*Dades experimentals de VLE de sistemes binaris d'èster + alcohol a 0,6 MPa. Verificació mitjançant nous paràmetres d'associació per a la prova punt a punt*

RECEIVED: 3 SEPTEMBER 2021; REVISED: 19 MAY 2022; ACCEPTED: 8 JUNE 2022

## SUMMARY

Experimental data of vapor-liquid equilibria (VLE) are reported for the following binary systems: butyl acetate+ethanol, butyl acetate+1-propanol and butyl acetate+1-butanol at 0.6 MPa. No azeotrope was found in the butyl acetate+1-butanol system at 0.6 MPa. The thermodynamic consistency of the obtained data was analyzed using some equations of state (EOS) in the point-to-point test. The phase behavior was satisfactorily modelled using the Peng-Robinson EOS. The new association parameter of the Hayden-O'Connell method was determined from 144 pure substances and the influence of the second virial coefficient calculations in the point-to-point test was evaluated.

**Keywords:** VLE isobaric data, Butyl acetate, Alcohol, Association parameter

## RESUMEN

Se informan datos experimentales de equilibrio vapor-líquido (VLE) para los siguientes sistemas binarios: acetato de butilo+etanol, acetato de butilo+1-propanol y acetato de butilo+1-butanol a 0,6 MPa. No se encontró azeótropo en el sistema acetato de butilo + 1-butanol a 0,6 MPa. La consistencia termodinámica de los datos obtenidos se analizó utilizando algunas ecuaciones de estado (EOS) en la prueba punto a punto. El comportamiento de la fase se modeló satisfactoriamente utilizando el EOS de Peng-Robinson. Se determinó el

nuevo parámetro de asociación del método Hayden-O'Connell a partir de 144 sustancias puras y se evaluó la influencia de los cálculos del segundo coeficiente virial en la prueba punto a punto

**Palabras clave:** Datos isobáricos de VLE, acetato de butilo, alcohol, parámetro de asociación

## RESUM:

S'informen dades experimentals d'equilibris vapor-líquid (VLE) per als sistemes binaris següents: acetat de butil+etanol, acetat de butil+1-propanol i acetat de butil+1-butanol a 0,6 MPa. No es va trobar cap azeòtrop al sistema d'acetat de butil + 1-butanol a 0,6 MPa. La consistència termodinàmica de les dades obtingudes es va analitzar mitjançant algunes equacions d'estat (EOS) en la prova punt a punt. El comportament de la fase es va modelar satisfactòriament mitjançant l'EOS Peng-Robinson. El nou paràmetre d'associació del mètode Hayden-O'Connell es va determinar a partir de 144 substàncies pures i es va avaluar la influència dels càlculs del segon coeficient virial en la prova punt a punt.

**Paraules clau:** Dades isobàriques VLE, acetat de butil, alcohol, paràmetre d'associació

\*Corresponding author: [pedro.susial@ulpgc.es](mailto:pedro.susial@ulpgc.es)

## INTRODUCTION

Alcohols, such ethanol, 1-propanol or 1-butanol and esters such butyl acetate, are solvents used in several industries. Alcohols are frequently used as oxygenated additives to improve the octane number in reformulated gasolines<sup>1,2</sup>. Esters are commonly employed as biofuel additives<sup>3,4</sup>. Therefore, as a consequence of the industrial importance of these substances, the VLE of some ester/alcohol binary systems have been studied in this paper.

On the other side, almost 50 years have passed since the original association parameters from the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> procedure was first published, reason why it seems appropriate to redetermine these parameters to be applied in the point-to-point consistency test and to analyze the second virial coefficients effect in verifying VLE data.

The T-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub> VLE data were obtained by using a dynamic recirculating ebulliometer at 0.6 MPa for the binary mixtures of butyl acetate + ethanol, or 1-propanol, or 1-butanol. These systems have been studied isothermally and isobarically by different authors<sup>6-14</sup>.

The butyl acetate + ethanol (BAE) system has been studied isothermally<sup>6-8</sup> and isobarically at 101.3 kPa by Beregovykh et al.<sup>7</sup>, Shono et al.<sup>7</sup>, Gonzalez and Ortega<sup>8</sup> and Polyakova et al.<sup>8</sup> The butyl acetate + 1-propanol (BAP) system has been reported isobarically at 101.3 kPa by Beregovykh et al.<sup>7</sup>, Gonzalez and Ortega<sup>9</sup> and also by Ortega et al.<sup>9</sup> The butyl acetate + 1-butanol (BAB) system has been informed isothermally<sup>10</sup> and isobarically at 6.67, 19.99, 39.99, 79.99 and 101.3 kPa by Figurski and Von Weber<sup>10</sup>, isobarically at 6.67, 22.06 and 101.3 kPa by Sheinker and Peresleni<sup>11</sup>, isobarically at 13.33, 26.66, 39.99, 53.33, 66.66, 79.99, 93.33 and 101.3 kPa by Shim et al.<sup>10</sup>, also isobarically at 101.3 kPa by Belousov et al.<sup>10</sup>, Brunjes and Furnas<sup>11</sup>, Beregovykh et al.<sup>12</sup>, Gonzalez and Ortega<sup>10</sup>, Lladosa et al.<sup>10</sup>, Mato and Cepeda<sup>13</sup> and Ortega et al.<sup>10</sup> In addition, these systems (BAE, BAP and BAB) have been recently studied at 0.15 MPa by Susial et al.<sup>14</sup>

VLE data of BAE, BAP and BAB at 0.6 MPa have been verified considering the g-f approach. The point-to-point test of Van Ness<sup>15</sup> was applied using the Fredenslund et al.<sup>16</sup> routines. The Fredenslund et al.<sup>16</sup> subroutine SVIR was modified and the Tsonopoulos<sup>17</sup> procedure was also used for the second virial coefficient calculations. The molar volume of the pure liquid compound was calculated by the Yen-Woods<sup>18</sup> equation. The global results of mean deviation of y<sub>1</sub> was the criterion applied in the Fredenslund et al.<sup>16</sup> subroutine by using both procedures at the point-to-point test. Next, the experimental data were correlated by employing the f-f approximation. The equation of state (EOS) of Peng-Robinson-Stryjek-Vera<sup>19,20</sup> (PRSV) with quadratic mixing rules was applied. In addition, the PRSV<sup>19,20</sup> EOS was also used in the Fredenslund et al.<sup>16</sup> point-to-point test to check the thermodynamic consistency of the analyzed data.

## MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

The pure substances were used in this work as received from the manufacturer. The properties of the chemicals employed in this paper did not differ from those previously published by us<sup>14</sup>. The normal boiling point (T<sub>bp</sub>), density (ρ<sub>li</sub>) and refractive index (n<sub>D</sub>) were determined at 298.15 K and atmospheric pressure for pure substances.

For boiling point, density and refractive index determinations of pure components and mixtures, a stainless steel ebulliometer, a Mettler Toledo DM40 vibrating tube density meter and an Atago 7000 Alpha digital refractometer were used.

In the experimental determination of VLE data, an ebulliometer included in an experimental installation, described in previous studies<sup>21,22</sup>, was employed. The ebulliometer is made of stainless steel, and allows to work with dynamic recirculation of both liquid and vapor phases by means of the Cottrell-pump effect. This equipment operates with fluids circulating in co-current flow. The VLE data are obtained after a mass transfer process is developed by the contact between the phases.

## RESULTS AND DISCUSSION

The experimental data of the VLE obtained in this work at 0.6 MPa are presented in Table 1. Figure 1 shows the disposition of the isobaric data from this work when compared with data obtained by us at 0.15 MPa<sup>14</sup>. In all cases, the correlation curves presented in Fig. 1, were obtained as previously indicated<sup>21,23</sup> by using the fitting functions together with the results of data correlations.

The adequate development of data was verified by considering, on the one hand, the increase in the alcohol chain and, on the other, different pressures. Thus, the azeotropic point in the BAB system, observed previously<sup>14</sup>, disappears at 0.6 MPa.

The activity coefficients of the liquid phase (g) were calculated for each system using the following equation:

$$\gamma_i = \frac{y_i \phi_i p}{x_i \phi_i^\circ p_i^\circ} \exp \left[ \frac{(p_i^\circ - p) v_i^L}{RT} \right] \quad (1)$$

The virial equation of state truncated at the second term was employed in Eq. 1 for fugacity coefficient (f<sub>i</sub>) calculations according to Eq.2:

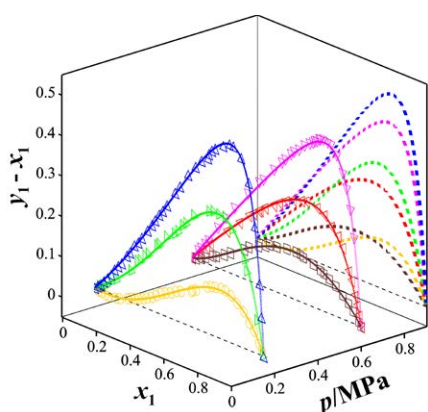
$$\phi_i = \phi_i^\circ \exp \left[ \frac{p}{RT} \left( 2 \sum_j v_j B_{ij} - \sum_j \sum_j v_i v_j B_{ij} \right) - \frac{p_i^\circ B_{ii}}{RT} \right] \quad (2)$$

The Hayden and O'Connell<sup>5</sup> procedure and Yen-Woods<sup>17</sup> equation were employed, respectively, for the determination of second virial coefficients (B<sub>ii</sub>, B<sub>ij</sub>) and liquid molar volumes of pure compounds (v<sub>i</sub><sup>L</sup>). Results, including the excess Gibbs energy function (G<sup>E</sup>/RT) are presented in Table 1.

**Table 1.** Experimental VLE data at 0.6 MPa and calculated values<sup>a</sup>

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E/RT$	T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E/RT$	T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E/RT$
Butyl Acetate (1) + Ethanol (2)						Butyl Acetate (1) + 1-Propanol (2)						Butyl Acetate (1) + 1-Butanol (2)					
405.3	0.000	0.000		1.00		427.0	0.000	0.000		1.00		452.2	0.000	0.000		1.00	
406.3	0.037	0.016	2.20	1.00	0.033	428.9	0.049	0.029	1.61	0.98	0.004	452.3	0.024	0.022	1.44	0.99	0.001
406.9	0.053	0.023	2.17	1.00	0.038	429.6	0.084	0.045	1.43	0.98	0.014	452.7	0.053	0.045	1.32	0.99	0.004
407.7	0.078	0.034	2.13	0.99	0.050	430.4	0.106	0.054	1.34	0.98	0.010	453.0	0.078	0.064	1.27	0.99	0.008
408.5	0.098	0.042	2.05	0.98	0.054	433.6	0.203	0.102	1.22	0.96	0.007	453.6	0.122	0.098	1.23	0.99	0.012
409.3	0.153	0.056	1.70	1.01	0.089	435.7	0.278	0.143	1.18	0.96	0.017	453.9	0.143	0.115	1.22	0.98	0.015
410.8	0.201	0.071	1.57	1.01	0.100	437.4	0.334	0.172	1.14	0.96	0.018	454.5	0.190	0.151	1.19	0.98	0.020
412.7	0.252	0.089	1.49	1.01	0.106	438.1	0.361	0.190	1.14	0.97	0.026	455.0	0.227	0.177	1.15	0.99	0.024
415.5	0.331	0.119	1.40	1.01	0.120	439.1	0.393	0.210	1.13	0.97	0.029	456.2	0.309	0.237	1.10	1.00	0.029
418.1	0.397	0.146	1.33	1.02	0.125	439.5	0.402	0.216	1.13	0.97	0.028	456.6	0.336	0.253	1.08	1.01	0.029
419.0	0.423	0.161	1.35	1.02	0.138	440.3	0.429	0.232	1.11	0.97	0.030	457.6	0.393	0.298	1.06	1.01	0.030
421.8	0.485	0.188	1.27	1.03	0.133	442.0	0.480	0.268	1.10	0.98	0.036	458.3	0.435	0.332	1.05	1.02	0.032
423.9	0.532	0.209	1.22	1.05	0.128	443.3	0.515	0.291	1.08	0.99	0.034	458.6	0.458	0.348	1.04	1.03	0.033
424.5	0.552	0.218	1.21	1.07	0.133	444.9	0.556	0.320	1.06	0.99	0.031	459.6	0.502	0.390	1.04	1.02	0.032
425.8	0.585	0.232	1.17	1.10	0.131	446.4	0.597	0.352	1.05	1.01	0.034	460.8	0.561	0.444	1.03	1.03	0.032
426.7	0.603	0.241	1.15	1.11	0.127	448.2	0.645	0.393	1.04	1.03	0.038	462.0	0.615	0.497	1.03	1.04	0.031
428.3	0.633	0.261	1.14	1.12	0.126	449.7	0.673	0.418	1.03	1.04	0.031	462.6	0.641	0.524	1.03	1.04	0.031
429.7	0.665	0.277	1.11	1.16	0.122	452.9	0.737	0.487	1.02	1.06	0.029	463.1	0.658	0.545	1.03	1.03	0.030
431.4	0.697	0.299	1.10	1.20	0.120	455.8	0.780	0.541	1.01	1.06	0.018	464.6	0.718	0.613	1.03	1.03	0.030
432.5	0.716	0.312	1.08	1.22	0.115	458.5	0.823	0.605	1.01	1.07	0.018	465.7	0.760	0.663	1.03	1.03	0.029
433.1	0.727	0.318	1.07	1.24	0.111	460.7	0.861	0.660	1.00	1.12	0.018	466.4	0.780	0.687	1.03	1.02	0.025
433.8	0.738	0.327	1.07	1.26	0.109	462.8	0.889	0.712	1.00	1.14	0.017	467.1	0.812	0.727	1.03	1.03	0.028
434.8	0.753	0.335	1.05	1.29	0.097	466.4	0.925	0.800	1.01	1.09	0.013	468.2	0.851	0.777	1.03	1.04	0.027
435.4	0.759	0.340	1.04	1.29	0.090	468.0	0.942	0.838	1.00	1.10	0.009	469.5	0.892	0.834	1.02	1.04	0.025
436.5	0.777	0.355	1.03	1.33	0.088	470.1	0.961	0.891	1.00	1.06	0.006	470.7	0.926	0.882	1.02	1.05	0.021
438.4	0.803	0.383	1.03	1.38	0.086	471.4	0.975	0.927	1.00	1.08	0.005	471.8	0.954	0.925	1.02	1.05	0.017
440.2	0.822	0.404	1.01	1.42	0.074	472.6	0.986	0.961	1.01	1.00	0.005	473.8	0.988	0.980	1.00	1.03	0.000
443.9	0.856	0.459	1.02	1.47	0.068	474.6	1.000	1.000	1.00			474.6	1.000	1.000	1.00		
448.5	0.892	0.534	1.02	1.52	0.063												
452.6	0.915	0.591	1.00	1.56	0.042												
456.9	0.938	0.663	1.00	1.61	0.032												
462.0	0.959	0.750	1.00	1.64	0.017												
474.6	1.000	1.000	1.00														

<sup>a</sup> Expanded uncertainties U(k=2) are: U(T)=0.4 K, U(p)=0.003 MPa, U( $x_i$ )=U( $y_i$ )=0.004. T,  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $\gamma_i$  and  $\gamma_2$  represent: temperature, liquid phase ester mole fraction, vapor phase ester mole fraction, liquid phase activity coefficient of ester and liquid phase activity coefficient of alcohol.



**Fig. 1** Plot of ( $y_1 - x_1$ ) vs  $x_1$  of experimental data of isobaric systems and fitting curves. The data are represented by symbols, from this work at 0.6 MPa ( $\nabla$ ) for BAE; at 0.6 MPa ( $\triangleleft$ ) for BAP and at 0.6 MPa ( $\square$ ) for BAB and from bibliography<sup>14</sup> at 0.15 MPa ( $\triangle$ ) for BAE; at 0.15 MPa ( $\triangleright$ ) for BAP and at 0.15 MPa ( $\circ$ ) for BAB. The projections of the correlation curves (dashed lines) have been plotted in two-dimensional representation.

## Verification of experimental VLE data

Several of the different and frequently used consistency tests have been applied to verify the obtained data. In this work, VLE data at 0.6 MPa showed positive thermodynamic consistency, when verified with the point to point test of Van Ness et al.<sup>15</sup>, and considering the global criteria of Fredenslund et al.<sup>16</sup> The Hayden and O'Connell<sup>5</sup> procedure and Yen-Woods<sup>18</sup> equation were employed in the FORTRAN program of Fredenslund et al.<sup>16</sup> The association parameter (ETA) indicated by Fredenslund et al.<sup>16</sup>, the critical properties<sup>24</sup> and the vapor pressures<sup>21,23,25,26</sup> from the bibliography (range from 4 to 1650 kPa) were used in this Fredenslund-Hayden<sup>5,16,18</sup> (FH) test (see Table 2).

In addition, the acentric factors ( $w_i$ ) calculated using these properties<sup>21,23,25,26</sup> were: 0.410, 0.636, 0.620 and 0.600, for butyl acetate, ethanol, 1-propanol and 1-butanol, respectively. The errors were 0.03%, 0.16%, 1.26% and 0.92%, respectively. The  $w_i$  of bibliography<sup>24</sup> was taken as reference. Lastly, the Tsionopoulos<sup>17</sup> procedure

**Table 2.** Results of point-to-point consistency test for the binary systems at 0.6 MPa <sup>a</sup>

Parameter\method	FH test old ETA <sup>b</sup>			FHN test new ETA <sup>c</sup>			FT test ( $K_{ij}=0.05$ ) <sup>d</sup>			FMD test <sup>e</sup>			FD test <sup>f</sup>			FPRSV test <sup>g</sup>		
	BAE	BAP	BAB	BAE	BAP	BAB	BAE	BAP	BAB	BAE	BAP	BAB	BAE	BAP	BAB	BAE	BAP	BAB
10 <sup>3</sup> BIAS( $y_1$ )	8.6	8.1	7.9	8.3	7.8	7.6	9.0	9.5	8.7	8.6	9.2	8.7	5.8	7.1	7.5	-4.3	7.1	8.6
10 <sup>3</sup> MAD( $y_1$ )	8.8	8.6	7.9	8.7	8.3	7.6	9.2	9.8	8.7	8.8	9.5	8.7	7.3	7.7	7.5	6.7	7.7	8.6
MPD( $y_1$ )	9.68	7.00	4.80	9.72	6.90	4.73	9.91	7.52	5.06	9.71	7.39	5.03	8.79	6.64	4.69	8.36	6.62	5.01
BIAS(p/kPa)	0.0	-0.2	-0.1	0.0	-0.2	-0.1	0.0	-0.2	-0.1	0.0	-0.2	-0.1	0.0	-0.2	-0.1	-0.0	-0.2	-0.1
MAD(p/kPa)	1.8	1.9	0.7	1.8	1.9	0.7	1.8	1.9	0.7	1.8	1.9	0.7	1.8	1.9	0.7	1.8	1.9	0.7
MPD(p)	0.30	0.31	0.11	0.30	0.31	0.11	0.30	0.31	0.11	0.30	0.31	0.11	0.30	0.31	0.11	0.29	0.31	0.11
Van Ness et al. test <sup>h</sup>	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes	passes

<sup>a</sup> average of residuals (BIAS); mean absolute deviation (MAD); mean proportional deviation (MPD) calculated as follow:

$$\text{BIAS}(F) = \frac{1}{n-2} \sum_1^n (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}}); \text{MAD}(F) = \frac{1}{n-2} \sum_1^n |F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}}|; \text{MPD}(F) = \frac{100}{n-2} \sum_1^n \frac{|F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}}|}{F_{\text{exp}}}$$

with F being ( $y_1$ ) or (p/kPa); n is the number

of data. <sup>b</sup> Ref [5,16,18]. <sup>c</sup> Ref [5,16,18]. <sup>d</sup> Ref [16–18]. <sup>e</sup> Ref [16,18,27]. <sup>f</sup> Ref [16,18,33,54]. <sup>g</sup> Ref [16–20].

( $K_{ij}=0.05$  as mixing parameter) was applied in the SVIR subroutine of Fredenslund et al.<sup>16</sup> FORTRAN program.

The results obtained with the Fredenslund-Tsonopoulos<sup>16-18</sup> (FT) test using the Tsonopoulos<sup>17</sup> procedure for second virial coefficient calculations, the Yen-Woods<sup>18</sup> equation, the critical properties<sup>24</sup> and the vapor pressures<sup>21,23,25,26</sup> from bibliography, are presented in Table 2. Next, the same procedure was used and the virial coefficients were calculated by the Meng-Duan<sup>27</sup> equations. For this, the SVIR subroutine of Fredenslund et al.<sup>16</sup> was replaced, but the same original FORTRAN program was employed. Results obtained with the Fredenslund-Meng-Duan<sup>16,18,27</sup> (FMD) test are presented in Table 2. The same properties from bibliography<sup>21,23-26</sup> and identical degrees in the Legendre polynomials than those used in the previous tests in this paper were used in each system.

After analyzing the residuals and plotting the results of the previous tests (FH, FT and FMD), we observe that the data globally satisfies the criteria of Fredenslund et al.<sup>16</sup> No preferential trend is observed and the distribution of the residuals is random throughout the composition range.

### PRSV modeling

The Peng-Robinson<sup>19</sup> (PR) equation of state (EOS) is a two-constant equation which is able to describe accurately fluid properties and the behavior of the equilibrium vapor phase for non-polar mixtures by using the following equation:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3)$$

The Mathias-Copeman<sup>28</sup> modification of the attraction parameter was revised, modified and expanded by Strijek-Vera<sup>20</sup> by including one generalized parameter and one adjustable parameter. After this, the PRSV<sup>19,20</sup> equation can be applied to polar compounds or associating substances as well as heavy hydrocarbons.

However, when extending the PRSV<sup>19,20</sup> EOS to polar mixtures or strongly non-ideal mixtures, the one-parameter in the mixing rules of van der Waals is not enough. It is hence necessary to use the two-parameters in quadratic mixing rules.

The attraction and repulsion parameters in Eq. 3 are both expressed as a function of the composition of the substances in the mixture. In this sense, the following equations were used:

$$a_m = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j [a_i(T) a_j(T)]^{0.5} (1 - k_{12}); \quad b_m = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k_{21}) \quad (4)$$

Therefore, in this work the quadratic van der Waals mixing rules with two parameters ( $k_{12}$ ) and ( $k_{21}$ ) were applied. These parameters can be obtained from the fitting of experimental data.

To check the modeling of the binary systems using PRSV<sup>19,20</sup> EOS, the critical properties were taken from literature<sup>24</sup> and  $w_1$  was calculated as indicated in the previous section. The specific parameters ( $k_1$ ) of Stryjek-Vera<sup>20</sup> were calculated by using the vapor pressures<sup>21,23,25,26</sup> and the critical properties from bibliography<sup>24</sup>; and the results were: 0.0184, -0.0558, 0.2837 and 0.4938 for butyl acetate, ethanol, 1-propanol and 1-butanol, respectively.

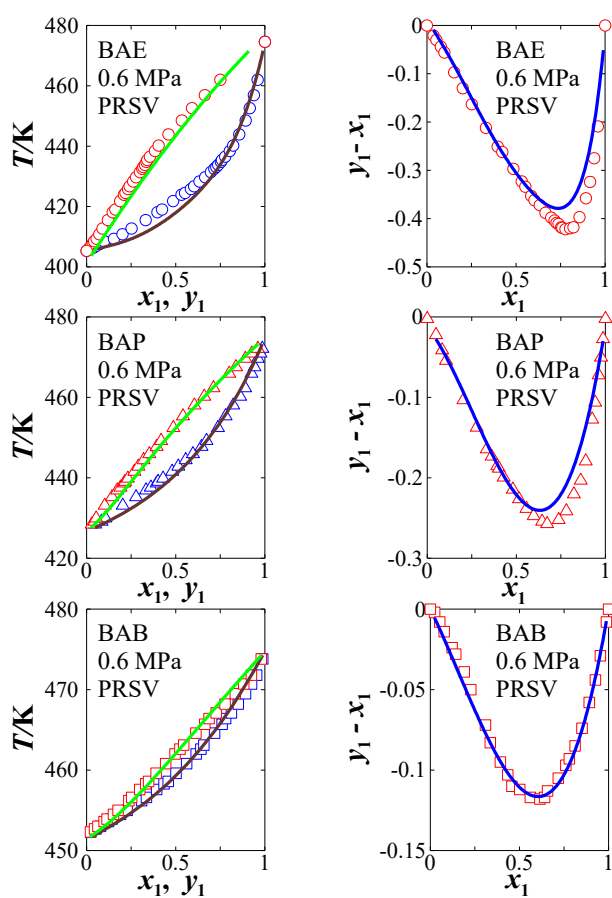
An isobaric bubble point algorithm (p- $x_1$  scheme) was applied to check the data predictions for BAE, BAP and BAB systems at 0.6 MPa. The simplex method of Nelder-Mead<sup>29</sup> was applied. The uncertainties informed in Table 1 were applied to carry out the minimization procedure for all the binary systems of this work. The estimation of parameters was performed at each temperature by minimizing the following objective function (OF):

$$\text{OF} = \frac{1}{U(T)} \sum_1^n |T^{\text{exp}} - T^{\text{calc}}| + \frac{1}{U(y_1)} \sum_1^n |y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}| \quad (5)$$

Table 3 includes the results of the modeling of BAE, BAP and BAB systems at 0.6 MPa by applying the PRSV<sup>19,20</sup> EOS and using the two-parameters classical mixing rules (see Eq. 4), with the binary parameters  $k_{12}$  and  $k_{21}$ , which are determined by the VLE data fitting.

The prediction results are presented in Fig. 2 as correlations of  $T$  vs  $x_1$  and  $T$  vs  $y_1$  as well as  $x_1$  vs  $y_1 - x_1$  from PRSV<sup>19,20</sup> EOS in the binary systems BAE, BAP and BAB at 0.6 MPa. It can be observed that the  $y_1$  are properly reproduced by PRSV<sup>19,20</sup> EOS.

On the other side, significant differences are observable when reproducing the  $T$  in the BAE and BAP systems at 0.6 MPa (see Table 3 and Fig. 2). Such differences are not appreciable in the graphical representation of  $T$  for the BAB system at 0.6 MPa, which are globally similar to the uncertainty of the experimental data.



**Fig. 2** Comparison of the VLE data with the EOS predictions for the binary system butyl acetate (1) + ethanol (2) (○,○) at 0.6 MPa (BAE), butyl acetate (1) + 1-propanol (2) (△,△) at 0.6 MPa (BAP) and butyl acetate (1) + 1-butanol (2) (□,□) at 0.6 MPa (BAB). The predictions from the PRSV<sup>19,20</sup> EOS are plotted by the curves of data correlations.

## Point-to-point test analysis

### Considered consistency tests. Observed differences

In this work, some differences previously indicated<sup>25</sup> are observed in the results after applying the FH, FT and FMD tests. The differences are associated to the procedure for calculating the second virial coefficients ( $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$ ).

Note that all the point-to-point tests were applied (see FH, FT and FMD in Table 2) by using the method suggested by Van Ness et al.<sup>15</sup> in the Fredenslund et al.<sup>16</sup> FORTRAN program. Consequently, the different results obtained are only a function of the procedures and equations used to calculate  $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$ . That is, they are a function of the quality of the selected experimental data of  $B_{ii}$ , which were used to deduce the procedures and correlations, as well as the different mixing and combining rules.

## Procedures for calculating the $B_{ii}$ coefficients

In recent years the available experimental information related to the second virial coefficients has increased. However, it can be said that the bibliography<sup>24,30–36</sup> is mostly a compilation, and therefore, based on this, the same shortcomings and procedures are not always adequate for the experimental determination of the virial coefficients<sup>37,38</sup>, are used.

Regarding the calculation procedures of  $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$ , which will be used later in the virial equation of state, the same could be said. That is, in practice, one of the following two procedures is used: the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method, with a strong base in both chemical theory; or some of the correlations fundamentally based on the serial development of the potential of Lennard Jones (the Vetere<sup>39</sup> or Meng-Duan<sup>27</sup> equations, or the most widely used Tsonopoulos<sup>17</sup> equations).

Therefore, it is paradoxical that much attention is paid to procedures for verifying VLE data using the virial EOS, while on the contrary, the proper attention does not seem to be given to obtain the experimental data about the  $B_{ii}$  and  $B_{mix}$ <sup>37,40</sup>. These data are necessary to apply and verify the different correlations, the mixing rules and the combining rules, which will be subsequently used also to verify the experimental data of the VLE and to check the quality of such VLE data. Consequently, it seems reasonable to analyze which procedure may be more suitable to calculate the  $B_{ii}$ , due to the limitations in the experimental data and the scarcity of experimental data of the  $B_{mix}$ <sup>33,38</sup>.

Frequently, it has been considered that the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method generally showed better reproductions of  $B_{ii}$ <sup>41,42</sup> for the different types of substances when it is compared with the Tsonopoulos<sup>16</sup> procedure. In addition, it has been observed that the Tsonopoulos<sup>17</sup> correlations has some drawbacks<sup>40,43,44</sup>, which may have been solved with the modifications made in subsequent years<sup>45,46</sup>. This has enabled to obtain equivalent and even better predictions of  $B_{ii}$  than those obtained with the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method, except perhaps for some polar and/or strongly associated substances, as well as for long-chain substances.

Therefore, it can be said that much attention has been paid to the different procedures, as well as to their different extensions and/or modifications<sup>40,45–47</sup>, and more frequently to the Tsonopoulos<sup>44–46</sup> procedure. However, fewer revisions, modifications or updates have been reported for the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method. These are the reasons why, in this work, we decided to update the association parameters (ETA) used in the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> procedure, taking as reference the bibliography<sup>17,24,27,34,44,45,48</sup>.

**Table 3.** Results of VLE predictions using PRSV<sup>19, 20</sup> EOS

Butyl Acetate (1) + Ethanol (2)								
EOS/Parameters	k <sub>12</sub>	k <sub>21</sub>	MAD(y <sub>i</sub> )	MPD(y <sub>i</sub> )	SD(y <sub>i</sub> )	MAD(T/K)	MPD(T)	SD(T/K)
PRSV <sup>19,20</sup>	-0.132	-0.229	0.029	14.37	0.037	2.52	0.59	2.79
Butyl Acetate (1) + 1-Propanol (2)								
EOS/Parameters	k <sub>12</sub>	k <sub>21</sub>	MAD(y <sub>i</sub> )	MPD(y <sub>i</sub> )	SD(y <sub>i</sub> )	MAD(T/K)	MPD(T)	SD(T/K)
PRSV <sup>19,20</sup>	-0.027	-0.048	0.011	2.65	0.016	1.49	0.34	1.66
Butyl Acetate (1) + 1-Butanol (2)								
EOS/Parameters	k <sub>12</sub>	k <sub>21</sub>	MAD(y <sub>i</sub> )	MPD(y <sub>i</sub> )	SD(y <sub>i</sub> )	MAD(T/K)	MPD(T)	SD(T/K)
PRSV <sup>19,20</sup>	0.121	0.143	0.003	2.61	0.004	0.58	0.13	0.65

$$SD(F) = \sqrt{\frac{\sum_1^n (F_{exp} - F_{cal})^2}{n-2}}$$

with F being (y<sub>i</sub>) or (T/K); n is the number of data.

### Update of the ETA of the Hayden-O'Connell method

In order to achieve the association parameters (ETA), in addition to the thermodynamic properties<sup>26,54-56</sup>, the data of the virial coefficients from the bibliography<sup>17,24,27,34,44,45,48</sup> were used as reference. The number of data and the selected range of temperature are both indicated in Tables 4 for each of the substances (see columns 4-5 and 9-10).

The Hayden-O'Connell<sup>5</sup> routine extracted from the bibliography<sup>16</sup> was applied to obtain the ETA parameters. The obtained ETA parameters (see columns 3 and 8 in Table 4) are the result of considering the SD that minimizes the differences between the data from the bibliography<sup>17,24,27,34,44,45,48</sup> and those obtained using the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> procedure.

### PRM1 parameter

When taking the properties from the bibliography<sup>24</sup> as reference, some deficiencies were observed in the Radius of Gyration (RD), which motivated us to search for a relationship between the properties that would allow us to reproduce them. As a result, the parameter (PRM1),

$$PRM1 = (MM)^{0.15149} \cdot (\omega \cdot Z_c)^{0.03985} \cdot \left(\frac{P_c}{T_c}\right)^{-0.21518} \quad (6)$$

was obtained by correlating the thermodynamic properties of the 144 substances presented in Table 4. The thermodynamic properties used in the Eq. 6 were taken from literature<sup>24,49-51</sup>.

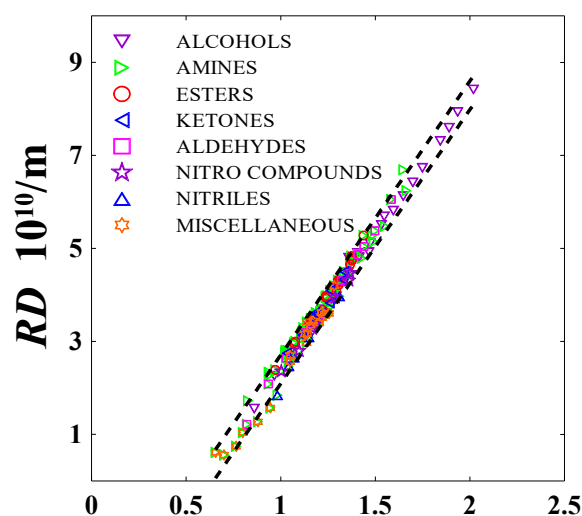
The PRM1 data of the aforementioned substances were fitted using a RD vs PRM1 polynomial equation. The minimization statistical parameters were obtained from the following equation:

$$RD_{PRED} = A0 \cdot PRM1^3 + A1 \cdot PRM1^2 + A2 \cdot PRM1 + A3 \quad (7)$$

The overall results obtained for the 144 substances were: A0=-0.041, A1=0.162, A2=5.687, A3=-3.416, MAD<sub>TOTAL</sub>=0.126 and SD<sub>TOTAL</sub>=0.157. The errors for the prediction of RD/Angstroms were less than 1.8%. Furthermore, only a single substance (line 39 column 2 in Table 4) of those studied showed an error greater than 5%, which indicates that acceptable results were

obtained for the different individual correlations of each groups of substances.

Eq. 7 should not be considered as a predictive relationship of the RD. Consequently, the results obtained using Eq. 7 enable to provide a qualitative orientation of the property within the set of thermodynamic properties. For this reason, all 144 pairs of data of RD vs PRM1 were plotted, and the error curves were calculated by considering a 95% confidence level. The obtained results showed that only 3% of the data were outside the error correlation curves (see Fig. 3).



**Fig. 3** Representation of Radius of Gyration (RD) vs Molecular Weight (MM), Acentric Factor ( $\omega$ ) and Critical Properties [Compressibility Coefficient ( $Z_c$ ), Pressure ( $P_c$ ) and Temperature ( $T_c$ )] all included in the PRM1 parameter.

### PRM2 parameter

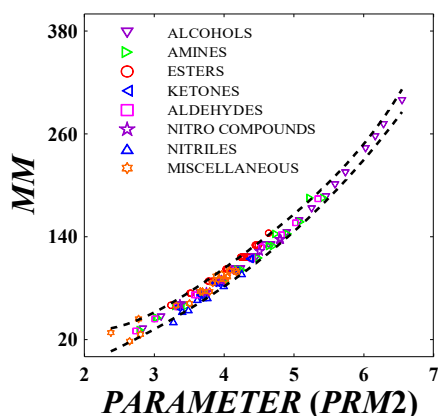
The aforementioned procedure motivated the search of a parameter (PRM2) that related the new association parameters (ETA), for each of the 144 substances in Table 4, by applying the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> routine extracted from the bibliography<sup>16</sup>. For this, the thermodynamic properties from the bibliography<sup>24,49-51</sup> were used. The following expression for the 142 substances, in which the ETA parameter was not null, was obtained:

$$PRM2 = (\omega \cdot ETA)^{-0.00076} \cdot \left( \frac{MM \cdot T_c \cdot Z_c}{RD} \right)^{0.23036} \cdot \left( \frac{T_c}{P_c} \right)^{0.27107} \quad (8)$$

After the above, the parameter PRM2 shown in Eq. 8 was correlated with the Molecular Weight (MM) for all the 142 pairs of data using the following polynomial equation:

$$MM_{\text{PRED}} = A0 \cdot PRM2^3 + A1 \cdot PRM2^2 + A2 \cdot PRM2 + A3 \quad (9)$$

The overall results obtained from the 142 substances accounting for the MAD and SD statistical parameters, were: A0=0.810, A1=-2.506, A2=37.457, A3=-69.342, MAD<sub>TOTAL</sub>=4.187 and SD<sub>TOTAL</sub>=5.293. The relationship between MM and the parameter PRM2 were plotted for all substances. The correlation results by using the error curves were plotted (see Fig. 4). A confidence level of a 95% was estimated. As can be seen in Fig. 4, only 2% of the data are outside the range established by the error correlation curves.



**Fig. 4** Representation of Radius of Gyration (RD) vs Molecular Weight (MM), Acentric Factor ( $w$ ) and Critical Properties [Compressibility Coefficient ( $Z_c$ ), Pressure ( $P_c$ ) and Temperature ( $T_c$ )] all included in the PRM1 parameter.

### PRM3 parameter

In order to verify the quality and the reproducibility of the new ETA parameter of the substances in the different groups and subgroups, a similar relationship to the previous ones was studied. It was possible to deduce an explicit global relationship for the 142 substances in which ETA was different from zero, using the PRM3 parameter:

$$PRM3 = \left( \frac{ETA}{\omega} \right)^{A2} \cdot \left( \frac{MM \cdot RD \cdot Z_c}{P_c} \right)^{A3} \cdot \left( \frac{P_c}{T_c} \right)^{A4} \quad (10)$$

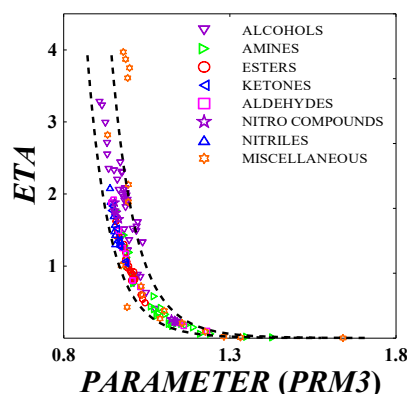
Using Eq. 10 the association parameter was correlated for all the different subgroups of substances with the following relationship:

$$Ln(ETA_{\text{PRED}}) = A0 + A1 \cdot Ln(PR M3) \quad (11)$$

The overall results obtained from the 142 data were: A0=0.096, A1=-13.072, A2=-0.083, A3=0.002, A4=0.044, MAD<sub>TOTAL</sub>=0.330 and SD<sub>TOTAL</sub>=0.553. The

results of the correlation using Eq. 11 as well as the error curves with a confidence level of 95% (see Fig. 5), show that only 10 data are outside the range established by the error curves.

The errors shown in the ETA parameter prediction regarding the previously cited substances are the result of correlating substances that do not belong to a specific group or subgroup. Considering this, it is observed that about 90% of the data the association parameter is adequately reproduced.



**Fig. 5** Representation of Association Parameter (ETA) of Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method vs. Molecular Weight (MM), Acentric Factor ( $w$ ), Radius of Gyration (RD) and Critical Properties [Compressibility Coefficient ( $Z_c$ ), Pressure ( $P_c$ ) and Temperature ( $T_c$ )] all included in the PRM3 parameter, with fitting of error curves.

### Application of the FH test with the new ETA (FHN test)

After this update and verification of ETA, the routine of Fredenslund et al.<sup>16</sup> was employed using the new parameters. Results for ethanol, 1-propanol, 1-butanol and butyl acetate are shown in Table 4. The Hayden-O'Connell<sup>5</sup> procedure and Yen-Woods<sup>18</sup> equation were employed in the FORTRAN program of Fredenslund et al.<sup>16</sup> The critical properties<sup>24</sup>, the vapor pressures from literature<sup>21,23,25,26</sup> and the new ETA parameters were used in this FHN test (see Table 2).

Considering the results presented in Table 2, it is clear that when  $B_{ii}$  is calculated using the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> routine with the recalculated ETA, the differences between these calculated  $B_{ii}$  and those obtained from literature<sup>17,24,27,34,44,45,48</sup> decrease. Therefore, it is reasonable to analyze all the calculated  $B_{ii}$  for the substances in this work, since after applying the verification tests (see Table 2) the differences observed in the results are still significant.

### Comparison of the procedures to obtain $B_{ii}$

The  $B_{ii}$  used in the different tests (FT and FMD), obtained through the procedures described in bibliography<sup>17,27,45,47</sup>, and the  $B_{ii}$  obtained by applying the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method using both the association parameter of the bibliography<sup>16</sup> and the new ETA parameter determined in this work, were compared with



**Table 4.** Association parameters calculated from Hayden and O'Connell<sup>5</sup> method

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	SUBSTANCES	ETA	ΔT	N° Data	CAS N°	SUBSTANCES	ETA	ΔT	N° Data	CAS N°
3	ALCOHOLS					ESTERS				
4	METHANOL	1.32	320-500	10	67-56-1	METHYL FORMATE	0.54	290-470	10	107-31-3
5	ETHANOL	1.6	320-500	10	64-17-5	METHYL ACETATE	0.89	280-500	12	79-20-9
6	PROPANOL	1.48	300-520	12	71-23-8	ETHYL FORMATE	0.49	280-490	12	109-94-4
7	BUTANOL	2.05	320-560	13	71-36-3	METHYL PROPIONATE	0.94	280-520	13	554-12-1
8	1-PENTANOL	1.98	280-580	16	71-41-0	ETHYL ACETATE	0.91	280-520	13	141-78-6
9	1-HEXANOL	2.05	290-610	17	111-27-3	PROPYL FORMATE	0.8	280-520	13	110-74-7
10	1-HEPTANOL	2.32	290-630	18	111-70-6	BUTYL FORMATE	1.09	280-540	14	592-84-7
11	1-OCTANOL	0.84	520-650	14	111-87-5	PROPYL ACETATE	1.06	280-540	14	109-60-4
12	1-NONANOL	0.87	540-670	13	143-08-8	ETHYL PROPIONATE	1	280-540	14	105-37-3
13	1-DECANOL	1.21	390-680	16	112-30-1	METHYL n-BUTYRATE	0.8	280-540	14	623-42-7
14	1-UNDECANOL	0.85	540-700	17	112-42-5	ISOPROPYL ACETATE	0.6	280-540	14	108-21-4
15	1-DODECANOL	0.62	540-710	18	112-53-8	BUTYL ACETATE	1.51	290-570	15	123-86-4
16	1-TRIDECANOL	1.23	360-720	19	112-70-9	PROPYL PROPIONATE	1.42	290-570	15	106-36-5
17	1-TETRADECANOL	1.65	300-740	23	112-72-1	sec-BUTYL ACETATE	1.4	290-550	14	105-46-4
18	1-HEXADECANOL	2.34	300-760	24	36653-82-4	ETHYL n-BUTYRATE	1.1	290-570	15	105-54-4
19	1-HEPTADECANOL	2.54	300-760	24	1454-85-9	ISOBUTYL ACETATE	0.92	290-550	14	110-19-0
20	1-OCTADECANOL	2.7	300-760	24	112-92-5	ETHYL ISOBUTYRATE	0.82	280-540	14	97-62-1
21	1-EICOSANOL	2.98	300-780	24	629-96-9	PENTYL ACETATE	1.3	300-580	15	628-63-7
23	2-PROPANOL	1.54	280-500	12	67-63-0	PROPYL n-BUTYRATE	1.27	310-590	15	105-66-8
24	sec-BUTYL ALCOHOL	1.81	290-530	13	78-92-2	BUTYL PROPIONATE	1.19	300-580	15	590-01-2
25	2-PENTANOL	1.97	280-540	14	6032-29-7	ISOPENTYL ACETATE	0.98	300-580	15	123-92-2
26	3-PENTANOL	1.91	280-540	14	584-02-1	BUTYL n-BUTYRATE	1.62	310-610	16	109-21-7
27	2-HEPTANOL	2.43	300-580	15	543-49-7	ALDEHYDES				
28	2-OCTANOL	3.27	320-620	16	123-96-6	METHANAL	0.17	280-410	8	50-00-0
29	2-METHYL 1-PROPANOL	1.95	310-530	12	78-83-1	ACETALDEHYDE	0.71	280-450	10	75-07-0
31	2-METHYL 1-BUTANOL	2.07	290-550	14	137-32-6	PROPIONALDEHYDE	0.8	280-490	12	123-38-6
32	3-METHYL 1-BUTANOL	2	290-570	15	123-51-3	BUTYRALDEHYDE	1.05	280-510	13	123-72-8
33	2,2-DIMETHYL 1-PROPANOL	1.9	280-540	14	75-84-3	ISOBUTYRALDEHYDE	1.17	280-500	12	78-84-2
34	3-METHYL 2-BUTANOL	1.35	280-540	14	598-75-4	VALERALDEHYDE	1.25	280-550	15	110-62-3
35	2-METHYL 1-PENTANOL	2.29	300-580	15	105-30-6	HEXANAL	1.49	290-570	15	66-25-1
36	2-ETHYL 1-BUTANOL	2.29	310-570	14	97-95-0	HEPTANAL	1.88	310-610	16	111-71-7
37	4-METHYL 2-PENTANOL	2.19	290-570	15	108-11-2	2-ETHYL HEXANAL	1.92	310-590	15	123-05-7
38	3-METHYL 1-PENTANOL	1.88	300-580	15	589-35-5	NONANAL	0.22	330-650	17	124-19-6
39	2-METHYL 1-HEXANOL	2.3	300-590	16	624-22-6	DECANAL	0.21	350-670	17	112-31-2
40	2-ETHYL 1-HEXANOL	3.22	320-620	16	104-76-7	DODECANAL	0.1	350-690	18	112-54-9
41	tert-BUTYL ALCOHOL	1.51	350-500	9	75-65-0	KETONES				
43	2-METHYL 2-BUTANOL	1.5	280-540	14	75-85-4	ACETONE	1.04	280-490	12	67-64-1
44	3-METHYL 3-PENTANOL	1.4	290-570	15	77-74-7	2-BUTANONE	1.06	280-530	14	78-93-3
45	AMINES					2-PENTANONE	1.27	280-550	15	107-87-9
45	METHYLAMINE	0.22	280-430	9	74-89-5	DIETHYL KETONE	1.28	280-550	15	96-22-0
47	ETHYLAMINE	0.4	280-450	10	75-04-7	METHYL ISOPROPYL KETONE	1.36	280-550	15	563-80-4
48	PROPYLAMINE	0.76	280-490	12	107-10-8	2-HEXANONE	1.52	290-570	15	591-78-6
49	BUTYLAMINE	1.01	290-530	13	109-73-9	ISOBUTYL METHYL KETONE	1.36	280-570	16	108-10-1
50	ISOBUTYLAMINE	0.89	280-510	13	78-81-9	2-HEPTANONE	1.77	310-610	16	110-43-0
51	PENTYLAMINE	1.12	280-530	14	110-58-7	5-METHYL 2-HEXANONE	1.83	310-590	15	110-12-3
52	HEXYLAMINE	1.28	290-570	15	111-26-2	NITRO COMPOUNDS				
53	1-AMINO HEPTANE	1.77	310-590	15	111-68-2	NITROMETHANE	1.65	310-550	13	75-52-5
54	1-OCTYLAMINE	0.33	330-610	15	111-86-4	NITROETHANE	1.74	310-590	15	79-24-3
55	1-NONYLAMINE	0.2	350-630	15	112-20-9	1-NITROPROPANE	1.88	310-590	15	108-03-2
56	1-DECYLAMINE	0.18	350-650	16	2016-57-1	2-NITROPROPANE	1.77	310-590	15	79-46-9
57	DODECYLAMINE	0.15	370-690	17	124-22-1	m-NITROTOLUENE	0.22	370-730	19	99-08-1
58	DIMETHYLAMINE	0.25	280-430	9	124-40-3	o-NITROTOLUENE	0.23	370-710	18	88-72-2
59	ETHYL METHYL AMINE	0.34	280-470	11	624-78-2	p-NITROTOLUENE	0.24	370-730	19	99-99-0
60	DIETHYLAMINE	0.31	280-490	12	109-89-7	NITROBENZENE	0.26	370-710	18	98-95-3
61	DIPROPYLAMINE	1.19	280-550	15	142-84-7	MISCELLANEOUS CHEMICALS				
62	DIISOPROPYLAMINE	0.44	280-510	13	108-18-9	CARBON OXIDE SULFIDE	0.02	190-640	16	463-58-1
63	DIBUTYLAMINE	0.42	310-590	15	111-92-2	CARBON MONOXIDE	0.01	60-330	19	630-08-0
64	ISOPROPYLAMINE	0.06	280-470	11	75-31-0	CARBON DIOXIDE	0.09	160-610	16	124-38-9
65	tert-BUTYLAMINE	0.01	280-470	11	75-64-9	CARBON DISULFIDE	0.43	280-550	16	75-15-0
66	sec-BUTYLAMINE	0.02	280-510	13	13952-84-6	ETHYLEN GLYCOL	3.75	330-630	16	107-21-1
67	1,1-DIMETHYL PROPYL AMINE	0.2	280-510	13	594-39-8	1,2-PROPYLENE GLYCOL	3.61	330-610	15	57-55-6
68	TRIMETHYLAMINE	0.06	290-430	8	75-50-3	1,3-PROPYLENE GLYCOL	3.87	330-650	17	504-63-2
69	TRIEHYLAMINE	0.17	300-530	13	121-44-8	1,4-BUTANEDIOL	3.97	350-650	16	110-63-4
70	BUTYL DIMETHYL AMINE	0.2	280-530	14	927-62-8	2-ETHOXYETHANOL	2.13	290-550	14	110-80-5
71	TRIPROPYLAMINE	0.58	350-570	12	102-69-2	PHENOL	0.21	330-670	18	108-95-2
72	TRIBUTYLAMINE	1.43	330-630	16	102-82-9	CYCLOHEXANOL	2.82	320-620	16	108-93-0
73	NITRILES					FURFURAL	0.38	330-650	17	98-01-1
74	ACETONITRILE	1.7	280-530	14	75-05-8	ETHYNE	0.27	160-580	15	74-86-2
75	PROPENENITRILE	1.35	280-530	14	107-13-1	ANILINE	0.72	280-690	22	62-53-3
76	PROPIONITRILE	1.44	280-550	15	107-12-0	CYCLOHEXANONE	1.01	330-650	17	108-94-1
77	METHACRYLONITRILE	1.31	280-550	15	126-98-7	VINYL ACETATE	0.6	270-510	13	108-05-4
78	BUTYRONITRILE	1.58	290-570	15	109-74-0	WATER	1.89	330-630	16	7732-18-5
79	ISOBUTYRONITRILE	1.49	290-550	14	78-82-0	METHYL METHACRYLATE	0.002	290-550	14	80-62-6
80	VALERONITRILE	1.9	310-590	15	110-59-8	ETHYL METHACRYLATE	0.000	290-570	15	97-63-2
81	HEXANENITRILE	2.09	310-610	16	628-73-9	TETRAHYDROFURAN	0.000	305-530	13	109-99-9

the experimental data of  $B_{ii}$  found in literature<sup>34,44</sup>, as well as with calculated values obtained from the correlations of experimental data<sup>24,45,48</sup>.

We observed that as a consequence of the update of ETA, the differences with respect to these references have been notably reduced in the prediction of  $B_{ii}$ . On the other hand, the temperatures of the BAE, BAP and BAB systems are in the range 405-475 K. Therefore, this range of temperatures is interesting for the analysis of the  $B_{ii}$  for the substances in this work, with respect to the results of the tests presented in Table 2.

Within the temperature range indicated above, for ethanol, 1-propanol, 1-butanol and butyl acetate, the global differences in the  $B_{ii}$ /(mL/mol), calculated by the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method and using the new association parameter were: 28.4, 5.3, 23.1 and 159.8, respectively. Considering the Tsonopoulos<sup>17,45</sup> procedure the mean values of the differences in the  $B_{ii}$ /(mL/mol) were: 10.9, 8.6, 29.3 and 79.9, and using the Meng-Duan<sup>27,47</sup> procedure the mean values of the differences in the  $B_{ii}$ /(mL/mol) were: 6.5, 24.8, 157.8 and 113.0, respectively. The bibliography<sup>24,34,44,45,48</sup> was taken as a reference for calculations in all cases.

It can hence be seen that the average differences between the different  $B_{ii}$  prediction procedures are not excessive, except for 1-butanol. Thus, the magnitude of these differences does not seem to explain the different results obtained by applying the point-to-point tests of FHN, FT and FMD (see Table 2). Basically, such differences in the mean values of the  $B_{ii}$ , which were calculated by the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> procedure using the new ETA parameter are within the range of variability of the experimental data used as a reference (less than 30 mL/mol for all alcohols), except for the  $B_{ii}$  of butyl acetate.

### Other influences on $B_{ii}$ predictions

The question of the differences in the results regarding the point-to-point tests of FHN, FT and FMD (see Table 2) may not be only limited to the estimations made when using the different procedures for determining  $B_{ii}$ . Thus, it could be assumed that, for the substances used in this work, the second virial coefficients were predicted adequately, with any of the procedures employed in this study. However, the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> procedure returned best results for  $B_{ii}$  after the update of the ETA parameter.

Therefore, the results shown in Table 2 are the result of the different procedures that have been used to obtain  $B_{ii}$  as well as the use of the different combination rules that lead to obtaining  $B_{mix}$ <sup>52,53</sup>. That could be due to the poor updating and lack of experimental data of both  $B_{ii}$  and  $B_{mix}$ . To verify the above, we proceeded to evaluate the  $B_{ii}$  and  $B_{ij}$  used during the tests to verify the data of the VLE by using the different types of tests indicated in Table 2.

The statistical results show that, as the temperature increases, the differences between the  $B_{ii}$  values calculated using the procedures cited in Table 2 are random, increasing in some cases and decreasing in others, and hence, the trend is not uniform. However, the differences in the resulting  $B_{ii}$  values for ethanol

when the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> vs Tsonopoulos<sup>17</sup> (HT) procedures are compared, and when the Tsonopoulos<sup>17</sup> vs Meng-Duan<sup>27</sup> (TMD) procedures are compared, are within the range of variability of the  $B_{ii}$  experimental data. Identically, the differences in  $B_{ii}$  for 1-propanol when HT procedures and when Hayden-O'Connell<sup>5</sup> vs Meng-Duan<sup>27</sup> (HMD) procedures are compared, are within the range of variability of the  $B_{ii}$  experimental data. This can also be affirmed regarding the differences between the TMD procedures with respect to the  $B_{ii}$  of butyl acetate.

However, considering HT and HMD, the differences in the  $B_{ii}$  values of butyl acetate present errors greater than 8% and 6%, respectively. In addition, between the HMD procedures the errors in  $B_{ii}$  for ethanol is greater than 7%. For 1-propanol and TMD procedures the error in the differences of  $B_{ii}$  is greater than 8%. Remarkable differences are also seen for the calculation of  $B_{ii}$  for 1-butanol with the three mentioned procedures: the HT procedures show an error greater than 8%, and with both the HMD and TMD procedures, important errors are observed, close to 26% and 16% respectively.

On the other hand, regarding the second cross virial coefficients ( $B_{ij}$ ), when checking the predictions with the procedures indicated above, some discrepancies were observed, such as: errors close to 4.9% considering HMD and 8% considering HT for the  $B_{ij}$  between butyl acetate and 1-propanol as well as errors of 6% considering HT and TMD for the  $B_{ij}$  between butyl acetate and 1-butanol.

However, when the TMD procedures were applied, for the  $B_{ij}$  between butyl acetate and ethanol and between butyl acetate and 1-propanol, the errors obtained are close to 2% and 3%, respectively.

### Others suggested procedures

From the aforementioned, it seems reasonable to indicate that the problem, caused by applying the different procedures in the point-to-point test, is not only related to the  $B_{ii}$  prediction. That is, the differences observed after applying the point-to-point test could be a consequence of the random uncertainty in the point deviations, and the different ways of predicting the second crossed virial coefficients.

These are the reasons why, instead of using general or generalized procedures to find out about the  $B_{ii}$  of the different substances in the FORTRAN<sup>16</sup> program, individual procedures should be used for each of the substances. However, the general procedures are attractive and even preferable from the point of view of using a single function that can be applied to all substances.

If the virial EOS were to be used in the point-to-point test, then individual, simple and easy to manipulate and integrate relationships, such as the one suggested by Dymond et al.<sup>33</sup> could solve the problem. That is the reason why the  $B_{ii}$  data of butyl acetate, obtained using the bibliography<sup>48</sup>, were correlated to the equation reported by Dymond et al.<sup>33</sup>,

$$B_{ii} / \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1} = \sum_{k=0}^{i-N} A_k \cdot \left( \frac{29815}{T/K} - 1 \right)^k \quad (12)$$

resulting:  $A_0 = -5152.9$ ,  $A_1 = -22307.6$ ,  $A_2 = -42061.6$ ,  $A_3 = -32143.3$ ; while the equations for alcohols were taken from the bibliography<sup>45</sup>. The classical Lorentz expression (the Lorentz cube-root rule) was used to calculate the cross virial coefficients<sup>54</sup>:

$$B_{ij} = \frac{[(B_{ii})^{1/3} + (B_{jj})^{1/3}]^3}{8} \quad (13)$$

Eqs. 12 and 13 together with the ratio of the mixing virial coefficients ( $B_{\text{mix}}$ ),

$$B_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i}^N y_i y_j B_{ij} \quad (14)$$

were applied in the subroutine SVIR of the FORTRAN program from Fredenslund et al.<sup>16</sup> Therefore, that was the only modification of the FORTRAN program to verify again the results of the point-to-point test of Van Ness et al.<sup>15</sup> with respect to the other procedures.

The results obtained for the deviations in the  $\gamma_1$  by applying the Fredenslund et al.<sup>16</sup> routine, the equations of Dymond et al.<sup>33</sup> and the Lorentz cube-root rule<sup>54</sup> for  $B_{ij}$ , present at the FD test are included in Table 2. Therefore, even though there are differences with respect to the results obtained with the FHN test, in which the new ETA were used, the trend of the results is to present smaller deviations in the mole fraction of the vapor phase than those obtained when applying the other procedures (see Table 2).

While these types of equations are developed for all substances and their mixtures, a different EOS can be used in the procedure<sup>16</sup>, preferably validated by both engineering applications and in the reproduction of VLE data.

### Using a different EOS in the point-to-point test

In this work, the PRSV<sup>19,20</sup> EOS used to correlate VLE data was applied in the FORTRAN program by Fredenslund et al.<sup>16</sup>, specifically in the PHIB subroutine. The constants for the binary systems are shown in Table 3. Therefore, a different EOS (PRSV<sup>19,20</sup> EOS) was used in the Van Ness et al.<sup>15</sup> thermodynamic consistency test.

Consequently, the reference fugacity coefficients and the fugacity coefficients were calculated by using the PRSV<sup>19,20</sup> EOS and substituted in Eq. 1, to obtain the activity coefficients in order to apply the point-to-point test of Van Ness.<sup>15</sup> The mixing rules expressed by Eq. 4 were applied. The results obtained when applying the Fredenslund et al.<sup>16</sup> routine and the PRSV<sup>19,20</sup> EOS (FPRSV test) are shown in Table 2 for the systems in this work.

Taking into account the listed objections regarding the mixtures and mixing rules<sup>52,53</sup>, it is observed that in two of the studied systems, the FPRSV test procedure produces differences in the  $\gamma_1$  equal (BAE system) or smaller (BAP system) than when applying the FHN test with new ETA. In the BAB system, deviations similar to those obtained by the application of the FT test are generated. The same applies to the FMD

test with the Meng-Duan<sup>27</sup> procedure, for which the differences in  $B_{ii}$ , as previously indicated, were of a similar order of magnitude to those generated with the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method.

In any case, the data corresponding to the systems presented in this work seem to be of sufficient quality. Furthermore, after updating the association parameter, it may be evident that the Hayden-O'Connell<sup>5</sup> method can still be used to determine the second virial coefficients with the same reliability than with other procedures, and therefore this method is adequate for the evaluation of VLE data in the test of Van Ness et al.<sup>15</sup> and the point-to-point version of Fredenslund et al.<sup>16</sup>

Finally, as a consequence of insufficient information on  $B_{ii}$ , of which only a very small part has been recommended<sup>33-38,44,45</sup>, as well as the significant lack of experimental data on  $B_{ij}$ , the use of other different EOS could be adequate for the determination of  $f_i$ , which are subsequently applied in the approximation g-f, and in order to evaluate the VLE data in the point-to-point test version of Fredenslund et al.<sup>15</sup>

## CONCLUSIONS

The experimental VLE data corresponding to the binary systems of butyl acetate with ethanol, 1-propanol or 1-butanol at 0.6 MPa have been determined and checked by using the different thermodynamic consistency tests. The point-to-point test of Van Ness et al. applied in the Fredenslund et al. FORTRAN routine was modified in the PHIB and SVIR subroutines. In general, after considering the differences observed by applying the different point-to-point consistency tests, the VLE data can be accepted as good quality data.

After this, the Peng-Robinson-Stryjek-Vera EOS with quadratic mixing rules was employed for data prediction. The predictions generated by this model in  $\gamma_1$  are not very different from the experimental data, but when considering the reproduction of temperature the differences are more significant.

In order to evaluate the differences observed in the results when applying distinct point-to-point tests, the obtained data were analyzed by using several prediction procedures for the  $B_{ii}$  coefficients. In addition, new association parameters were determined to be used in the Hayden-O'Connell method. For these purposes, the data and correlations recommended in the bibliography have been used.

While it is considered desirable to use a general procedure to predict the  $B_{ii}$  coefficients for any substance, the limitations of the different correlations become evident, since they are a consequence of the quantity and the high-quality of experimental data, and such data are insufficient. In contrast, the Hayden-O'Connell procedure can be considered an accurate and fully generalized method for predicting  $B_{ii}$  by using only critical properties and molecular parameters. This procedure only needed updating the association parameter to properly reproduce the  $B_{ii}$  coefficients that were taken from the bibliography and used as reference.

## NOMENCLATURE

BAE	Butyl Acetate+Ethanol system	MPD	Mean proportional deviation
BAP	Butyl Acetate+1-Propanol system	OF	Objective function
BAB	Butyl Acetate+1-Butanol system	$P_c$	Critical pressure/kPa
ETA	Association parameter (see $\eta$ in ref. 22)	PRM1	Parameter PRM1 in Eq. 6
FD test	Fredenslund+Dymond test	PRM2	Parameter PRM2 in Eq. 8
FH test	Fredenslund+Hayden-O'Connell test with ETA in ref. 15	PRM3	Parameter PRM3 in Eq. 10
FHN test	Fredenslund+Hayden-O'Connell test with new ETA	PRSV	Peng-Robinson+Stryjek-Vera equation
FMD test	Fredenslund+Meng-Duan test	RD	Radius of gyration/Angstroms
FPRSV test	Fredenslund+Peng-Robinson-Stryjek-Vera test	RMS	The root-mean-square
FT test	Fredenslund+Tsonopoulos test	SD	Standard deviation
HMD	Hayden-O'Connell+Meng-Duan	$T_c$	Critical temperature/K
HT	Hayden-O'Connell+Tsonopoulos	TMD	Tsonopoulos+Meng-Duan
MAD	Mean absolute deviation	w	Acentric factor
MM	Molecular weight/(g/mol)	$Z_c$	Critical compressibility coefficient

## REFERENCES

- Rezanova, E.N.; Kammerer, K.; Lichtenthaler, R.N. Excess Properties of Binary Alkanol+Diisopropyl Ether (DIPE) or +Dibutyl Ether (DBE) Mixtures and the Application of the Extended Real Associated Solution Model. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 1235-1239.
- Reddy, P.; Benecke, T.P.; Ramjugernath, D. Isothermal (vapour+liquid) equilibria for binary mixtures of diisopropyl ether with (methanol, or ethanol, or 1-butanol): Experimental data, correlations, and predictions. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *58*, 330-339.
- Laavi, H.; Pokki, J.P.; Uusi-Kyyny, P.; Massimi, A.; Kim, Y.; Sapei, E. Alopaeus, V. Vapor-Liquid Equilibrium at 350 K, Excess Molar Enthalpies at 298 K, and Excess Molar Volumes at 298 K of binary Mixtures Containing Ethyl Acetate, Butyl Acetate, and 2-Butanol. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 1011-1019.
- Ali, S.H.; Al-Rashed, O.; Azeez, F.A.; Merchant, S.Q. Potential biofuel additive from renewable sources. Kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 10094-10103.
- Hayden, J.G.; O'Connell, J.P. A generalized method for predicting second Virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **1975**, *14*, 209-216.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2c, page 213-216, 424-426, Dechema: Frankfurt, Germany, 1982.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Rarey-Nies, J.R. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2e, page 163, 344, 346, 484, Dechema: Frankfurt, Germany, 1988.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Rarey, J.R. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2h, page 367-371, Dechema: Frankfurt, Germany, 2006.
- Gmehling, J.; Onken, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2i, page 253-254, Dechema: Frankfurt, Germany, 2007.
- Gmehling, J.; Onken, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2j, page 241, 244-255, 257-264, Dechema: Frankfurt, Germany, 2008.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2b, page 194-197, Dechema: Frankfurt, Germany, 1990.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Weidlich, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2d, page 197, Dechema: Frankfurt, Germany, 1982.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Rarey, J.R. U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. 1, part 2f, page 182, Dechema: Frankfurt, Germany, 1990.
- Susial, P.; García-Vera, D.; González-Domínguez, J.D.; Herrera-Vega, P. Measurement and Modelization of VLE for Butyl Acetate with Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and 1-Butanol. Experimental Data at 0.15 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 2228-2242.
- Van Ness, H.C.; Byer, S.M.; Gibbs, R.E. Vapor-Liquid Equilibrium: I. An Appraisal of Data Reduction Methods. *AIChE J.* **1973**, *19*, 238-244.
- Fredenslund, Aa.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC, A Group Contribution Model; Elsevier: Amsterdam, 1977.
- Tsonopoulos, C. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J.* **1974**, *20*, 263-272.
- Yen, L.C.; Woods, S.S. A Generalized Equation for Computer Calculation of Liquid Densities. *AIChE J.* **1966**, *12*, 95-99.
- Peng, D.Y., Robinson, D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, *15*, 59-64.
- Stryjek, R.; Vera, J.H. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* **1986**, *64*, 323-333.

21. Susial, P.; Rodríguez-Henríquez, J.J.; Castillo, V.D.; Estupiñan, E.J.; Apolinario, J.C.; Susial, R. Isobaric [vapor+liquid] equilibrium for n-propyl acetate with 1-butanol or 2-butanol. Binary mixtures at 0.15 and 0.6 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *385*, 196-204.
22. Susial, R.; Susial, P. High pressure vapor-liquid equilibria of methylacetate or ethyl acetate with 2-propanol at 1.5 MPa. Experimental data and predictions. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *102*, 337-344.
23. Susial, P.; Sosa-Rosario, A.; Rodríguez-Henríquez, J.J.; Rios-Santana, R. Vapor Pressures and VLE Data Measurements. Ethyl Acetate+Ethanol at 0.1, 0.5 and 0.7 MPa Binary System. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2011**, *44*, 155-163.
24. Daubert, T.E.; Danner, R.P. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*; Hemisphere, New York, 1989.
25. Susial Badajoz, P.; García-Vera, D.; Montesdeoca, I.; Santiago, D.E.; Lopez-Beltran, J. Measurements and Modeling of VLE Data for Butyl Acetate with 2-propanol or 2-Butanol. Binary Systems at 0.15 and 0.6 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 2296-2306.
26. Susial, P.; Apolinario, J.C.; Rodríguez-Henríquez, J.J.; Castillo, V.D.; Estupinan, E.J. Isobaric VLE at 0.6 MPa for binary systems Isobutyl Acetate + Ethanol, + 1-Propanol or + 2-Propanol. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *33*, 12-17.
27. Meng, L.; Duan, Y.Y. Prediction of the second cross virial coefficients of nonpolar binary mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *238*, 229-238.
28. Mathias, P.M.; Copeman, T.W. Extension of the Peng–Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilib.* **1983**, *13*, 91–108.
29. Nelder, J.; Mead, R. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* **1965**, *7*, 308–313.
30. Friend, D.G.; McCarty, R.D.; Arp, V. National Institute of Standards and Technology [NIST], Standard Reference Database 12, Thermophysical Properties of Pure Fluids Database [MIPROPS]: Version 3.1 Gaithersburg, MD, 1992.
31. Haar, L.; Gallagher, J.S. NIST Standard Reference Database 10-NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, New York, 1985.
32. Powles, J.G. The Boyle line. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1983**, *16*, 503-514.
33. Dymond, J.H.; Cholinski, J.A.; Szafranski, A.; Wyrzykowska-Stankiewicz, D. Second virial coefficients for n-alkanes; recommendations and predictions. *Fluid Phase Equilib.* **1986**, *27*, 1-13.
34. Dymond, J.H.; Marsh, K.N.; Wilhoit, R.C.; Wong, K.C. *Second Virial Coefficients of Pure Gases*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002.
35. Dymond, J.H.; Smith, E.B. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures: A Critical Compilation*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1980.
36. Smith, B.D.; Srivastava, R. *Thermodynamic Data for Pure Compounds, Part A: Hydrocarbons and Ketones, Part B: Halogenated Hydrocarbons and Alcohols*. Elsevier, Amsterdam, 1986.
37. Malhotra, R. *Thermodynamic Properties of Vapours*. A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Process Engineering. University of Canterbury, Christchurch, New Zealand, 1983.
38. Dymond, J.H. Second virial coefficients and liquid transport properties at saturated vapour pressure of haloalkanes. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *174*, 13-32.
39. Vetere, A. An improved method to predict the second virial coefficients of pure compounds. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *164*, 49–59.
40. Vetere, A. A Simple Modification of the Pitzer Method to Predict Second Virial Coefficients. *The Canadian J. Chem. Eng.* **2007**, *85*, 118-121.
41. Bosse, M.A.; Reich, R. Correlation for the third virial coefficient using  $T_c$ ,  $P_c$ , dipolar polarizability and mean radius of gyration as parameters. *Chem. Eng. Comm.* **1988**, *66*, 83-99.
42. Stein, F.P.; Miller, E.J. Extension of the Hayden&O'Connell correlation to the second virial coefficients of some hydrogen-bonding mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **1980**, *19*, 123-128.
43. Tsonopoulos, C. Second Virial Coefficients of Polar Haloalkanes. *AIChE J.* **1975**, *21*, 827-829.
44. Tsonopoulos, C.; Dymond, J.H.; Szafranski, A.M. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols and their binaries. *Pure & Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1387-1394.
45. Tsonopoulos, C.; Dymond, J.H. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols [and water], alkyl ethers, and their mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *133*, 11-34.
46. Tsonopoulos, C. Second virial coefficients of polar haloalkanes-2002. *Fluid Phase Equilib.* **2003**, *211*, 35-49.
47. Meng, L.; Duan, Y.Y. An extended correlation for second virial coefficients of associated and quantum fluids. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *258*, 29-33.
48. TRC. *Thermodynamic Tables Non-Hydrocarbons and Hydrocarbons*; Thermodynamic Research Center, Texas A and M University System: College Station, TX, 1996.
49. Groves, L.G.; Sugden, S. The dipole moments of vapours. Part II. *J. Chem. Soc.* **1935**, *0*, 971-974.
50. Yaws, C.L. *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*. Elsevier, New York, 2015.
51. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. *The properties of gases and liquids*. 4<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill, New York, 1987.
52. Hall, K.R.; Iglesias-Silva, G.A.; Mansoori, G.A. Quadratic mixing rules for equations of state. Origins and relationships to the virial expansion. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *91*, 67-76.
53. Luongo-Ortiz, J.F.; Starling, K.E. A new combining rule for mixture equations of state: higher order composition dependencies reduce to quadratic composition dependence. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *132*, 159-167.
54. Malijevsky, A.; Novak, J.P. New semi-empirical rules for estimating cross second virial coefficients. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 1155-1158.