

$P^*$	$\rho_l^*$	$\rho_v^*$	$x$	$y$
0.03	0.61(1)	0.060(8)	0.727(9)	0.47(5)
0.04	0.58(2)	0.086(6)	0.30(2)	0.55(3)
0.05	0.52(2)	0.12(2)	0.37(2)	0.19(3)
0.06	0.40(4)	0.18(2)	0.16(7)	0.11(2)

Tabla 5.6: Resultados de simulación en el colectivo de Gibbs de una mezcla de dímeros Lennard-Jones no asociantes a  $T^* = 1.4$ , con el mismo tamaño de segmento y energía de dispersión  $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} = 1.33$ .

persión están relacionadas de la forma  $\epsilon_{11} = 1.33\epsilon_{22}$ . La figura 5.7(a) muestra el diagrama presión/densidad del sistema a  $T^* = 1.4$ . La curva corresponde a las predicciones de la *Soft-SAFT* y los círculos son los resultados de las simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs (tabla 5.6). La temperatura de la mezcla se ha elegido de modo que se encuentre entre las temperaturas críticas de los componentes puros. Como se puede apreciar, la *Soft-SAFT* es capaz de predecir de forma excelente el comportamiento obtenido mediante simulación en todo el rango de presiones de vapor estudiadas, excepto en las proximidades del punto crítico. Este defecto, propio de todas las ecuaciones de estado analíticas, se debe a que no se han considerado adecuadamente las fluctuaciones del sistema cuando éste se aproxima al punto crítico. La *Soft-SAFT* es también capaz de predecir con precisión el diagrama presión/composición. La figura 5.7(b) muestra el diagrama  $Px$  de la mezcla a la temperatura considerada. La composición se ha expresado mediante la fracción molar de cadenas del primer componente. La curva representa la predicción teórica y los círculos son los resultados obtenidos mediante simulación. Debido a que  $T^* = 1.4$  se encuentra entre las temperaturas críticas de los componentes puros, el diagrama  $Px$  presenta un punto crítico<sup>1</sup> (igual que el diagrama presión/densidad), de modo que el sistema no exhibe mezclas ricas en el componente 2 más allá de la composición crítica de la mezcla ( $T_{C,2}^* < T^* < T_{C,1}^*$ ). Como se puede observar en la figura 5.7 (b) el acuerdo entre teoría y simulación es excelente en todo el rango de composiciones.

Uno de los usos más importantes de cualquier ecuación de estado es la descripción del equilibrio líquido-vapor del sistema. Para comprobar la validez de las predicciones del equilibrio de fases mediante la *Soft-SAFT*, se ha llevado a cabo un estudio de la dependencia del mismo con la longitud de la cadena. Para ello se han utilizado simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs de cadenas Lennard-Jones de diferentes longitudes.

Quizás el punto más *débil* de la *Soft-SAFT* es que no tiene en cuenta adecuadamente las interacciones intramoleculares de las cadenas, con lo que se produce una predicción incorrecta del comportamiento de algunas propiedades, como la energía interna en el límite  $\rho^* \rightarrow 0$  [44, 46–48]. Esto, en realidad, no es un defecto de la misma teoría, sino un resultado de las aproximaciones efectuadas al considerar únicamente el primer orden de la teoría de

<sup>1</sup>La mezcla estudiada exhibe un comportamiento tipo I de acuerdo con la clasificación de Scott y Konynenburg [72–74], propio de sistemas cuyas moléculas son de tamaño similar y con energías de interacción del mismo orden.

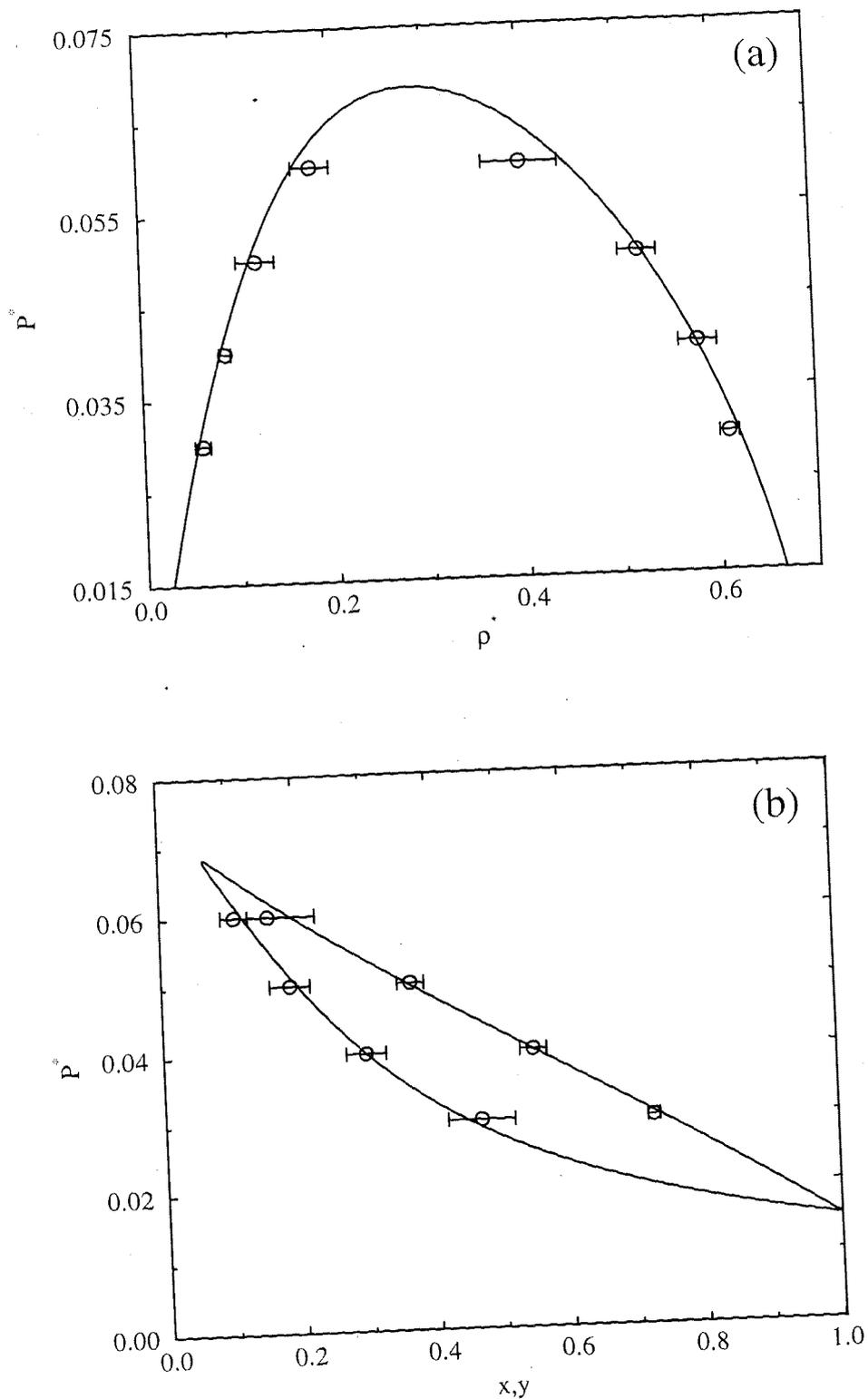


Figura 5.7: Diagramas presión/densidad (a) y presión/composición (b) para una mezcla de dímeros homonucleares con dos segmentos iguales ( $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$ ) a condiciones subcríticas  $T^* = 1.4$ . La energía de dispersión entre segmentos de diferentes especies es  $\epsilon_{11} = 1.33\epsilon_{22}$ . Los símbolos son los resultados de simulación en el colectivo de Gibbs y las curvas representan las predicciones de la *Soft-SAFT*.

$T^*$	$\rho_l^*$	$\rho_v^*$
1.6	0.65(2)	0.04(2)
1.7	0.59(2)	0.036(6)
1.8	0.65(2)	0.057(6)
1.85	0.55(5)	0.066(3)

Tabla 5.7: Datos de simulación en el colectivo de Gibbs para un sistema puro de trímeros Lennard-Jones.

perturbaciones termodinámica de Wertheim [22–25]. En este nivel de aproximación, la estructura de la cadena de segmentos Lennard-Jones viene determinada por la función de distribución de pares de esferas del fluido de referencia,  $g_{LJ}(r)$ . Esta función de distribución junto con el primer orden de perturbaciones de la teoría únicamente tienen en cuenta la conectividad de los segmentos uno a uno (2 cuerpos) y no que en realidad los segmentos no consecutivos de la misma están unidos a través de otros. Dicho de otro modo, a bajas densidades los segmentos que forman las cadenas están correlacionados debido a que están conectados mediante enlaces flexibles. En primer orden de perturbaciones, la SAFT describe la estructura de la cadena mediante la función  $g_{LJ}(r)$ . En el límite asintótico  $\rho^* \rightarrow 0$ , esta función se comporta de la forma  $g_{LJ}(r) \rightarrow e^{-\beta\phi_{LJ}(r)}$ . Las propiedades termodinámicas de las cadenas están relacionadas con la función de distribución radial evaluada en  $r = \sigma$ .  $g_{LJ}(\sigma) = 1$  indica que en el límite de bajas densidades la energía de formación de la cadena es nula y por lo tanto no se tienen en cuenta adecuadamente las interacciones intramoleculares. Cuando se aumenta la densidad del sistema a valores intermedios y altos, existen importantes interpenetraciones cadena-cadena, de modo que un segmento individual se encuentra rodeado de otros segmentos. Cuando la densidad aumenta se hace cada vez más difícil para el segmento *distinguir* si los vecinos con los que interacciona a su alrededor pertenecen a otra cadena o a la suya misma. Por lo tanto y como primera aproximación, la termodinámica de la cadena se puede describir mediante la estructura de un fluido esférico de referencia Lennard-Jones. Estos argumentos físicos aquí explicados son obviamente los mismos que sustentan las teorías de polímeros de Flory y Flory-Huggins [180].

Para comprobar el rango de validez de lo anteriormente expuesto y su influencia sobre el equilibrio de fases de cadenas, se ha utilizado el método de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs para obtener el equilibrio líquido-vapor de un sistema de trímeros ( $m = 3$ ) Lennard-Jones. Los resultados obtenidos mediante simulación (tabla 5.7) y las predicciones teóricas del modelo se muestran en la figura 5.8(a). Además de este sistema, se ha utilizado la *Soft-SAFT* para obtener las propiedades de coexistencia de cadenas Lennard-Jones de diferentes longitudes de segmento en un amplio rango: dos, tres, cuatro, ocho, dieciséis, veinte, treinta y dos, cincuenta y cien segmentos. Para más claridad se muestran los diagramas de fases en dos figuras: hasta  $m = 16$  en la figura 5.8(a) y desde  $m = 20$  hasta  $m = 100$  en la 5.8 (b). Las diferentes curvas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* para distintas longitudes (ver leyenda de la figura) y los símbolos son los resultados de las simulaciones

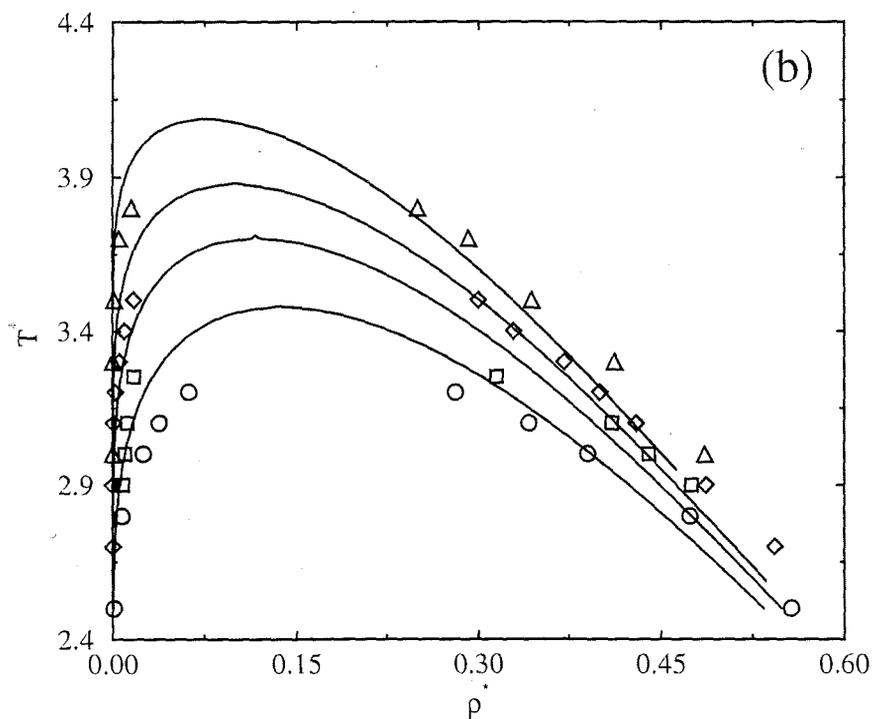
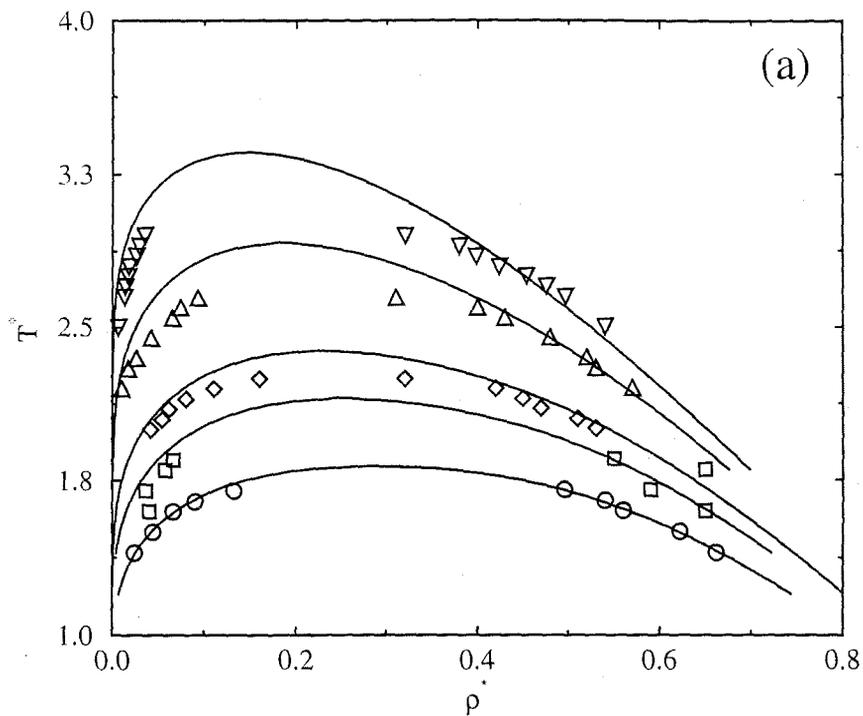


Figura 5.8: Equilibrio líquido-vapor de cadenas puras Lennard-Jones. En sentido creciente de la temperatura, las curvas son las predicciones de la teoría y los símbolos corresponden a resultados de simulación en el colectivo de Gibbs para longitudes de cadena: (a)  $m = 2, 3, 4, 8$  y  $16$ ; (b)  $m = 20, 32, 50$  y  $100$ .

en el colectivo de Gibbs para los sistemas estudiados. Los datos se han tomado de diversas fuentes:  $m = 2$  de Dubey *et al.* [181],  $m = 3$  de Blas y Vega [48],  $m = 4, 8, 16$  y  $32$  de Escobedo y de Pablo [182] y  $m = 20, 50$  y  $100$  de Sheng *et al.* [183].

En las figuras 5.8(a) y 5.8(b) se distinguen claramente tres rangos de longitudes de cadena en los que el acuerdo entre teoría y simulación es diferente. A bajas longitudes,  $m = 2, 3$  y  $4$ , la comparación entre ambas es excelente. Conforme aumenta la longitud de la cadena (longitudes intermedias), para  $m = 8, 16$  y  $20$ , las diferencias entre teoría y simulación aumentan claramente. Por último para longitudes altas,  $m = 32, 50$  y  $100$ , se puede apreciar como se produce una mejora en el acuerdo entre los resultados de la *Soft-SAFT* y los datos de simulación.

Tal y como se ha comentado anteriormente, al aumentar la longitud de cadena se produce un incremento de las interacciones intramoleculares, dominando sobre las intermoleculares (en especial en la fase vapor) que la ecuación no describe adecuadamente debido al uso del primer orden de perturbaciones. Este fenómeno produce un cálculo erróneo a lo largo de la curva de coexistencia para longitudes intermedias de cadena. Al seguir aumentando la longitud la densidad local del sistema se va haciendo más homogénea, produciéndose interpenetraciones cadena-cadena importantes. En este régimen la estructura del fluido de cadenas es muy similar al de un fluido formado por sus segmentos a la misma densidad, por lo que el acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados de simulación aumenta ligeramente.

Por último mencionar que los resultados de simulación de las cadenas de longitud  $m = 20, 50$  y  $100$  corresponden a un modelo molecular diferente al utilizado en este trabajo (ver capítulo 2 para más detalles): se trata de un modelo armónico entre segmentos Lennard-Jones adyacentes (*bead-spring polymeric model*) [183]. Estas simulaciones se han incluido para comprobar si la teoría es sensible a los detalles del modelo molecular. Como se observa en la figura 5.8(b), el acuerdo entre teoría y simulación es mayor en la rama líquida de la curva de coexistencia, como es de esperar por lo anteriormente comentado. Sin embargo, aunque la descripción de la fase líquida sea correcta, la igualdad de la presión y el potencial químico en ambas fases produce desviaciones tanto en la región de vapor como en la del líquido.

### Aplicación de la *Soft-SAFT-D* al equilibrio de fases

La ecuación de estado *Soft-SAFT*, basada en el primer orden de la teoría de perturbaciones propuesta por Wertheim [22–25], aunque describe correctamente el comportamiento termodinámico de cadenas Lennard-Jones en un amplio rango de temperaturas, presiones y composiciones, no tiene en cuenta de forma correcta el límite de bajas densidades.

Una de las posibles alternativas para resolver el problema consiste en utilizar órdenes superiores de la teoría. El segundo y el tercer orden de perturbaciones tienen en cuenta la correlación, y por lo tanto, la estructura de grupos de tres y cuatro segmentos consecutivos respectivamente. Sin embargo se desconocen casi por completo las funciones de distribución

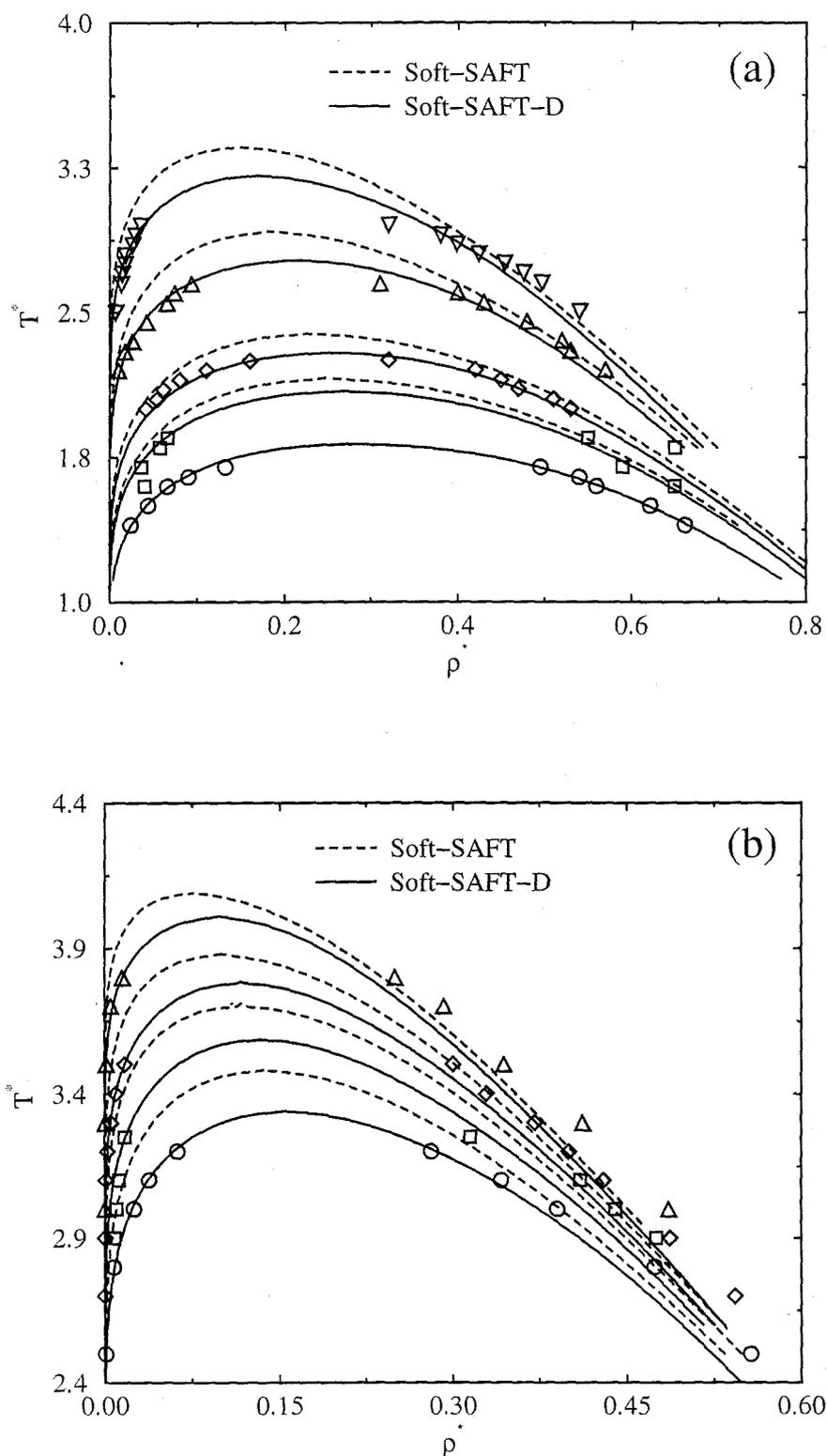


Figura 5.9: Equilibrio líquido-vapor de los sistemas estudiados en la figura 5.8 (ver leyenda anterior). Las curvas son las predicciones teóricas de las dos versiones utilizadas.

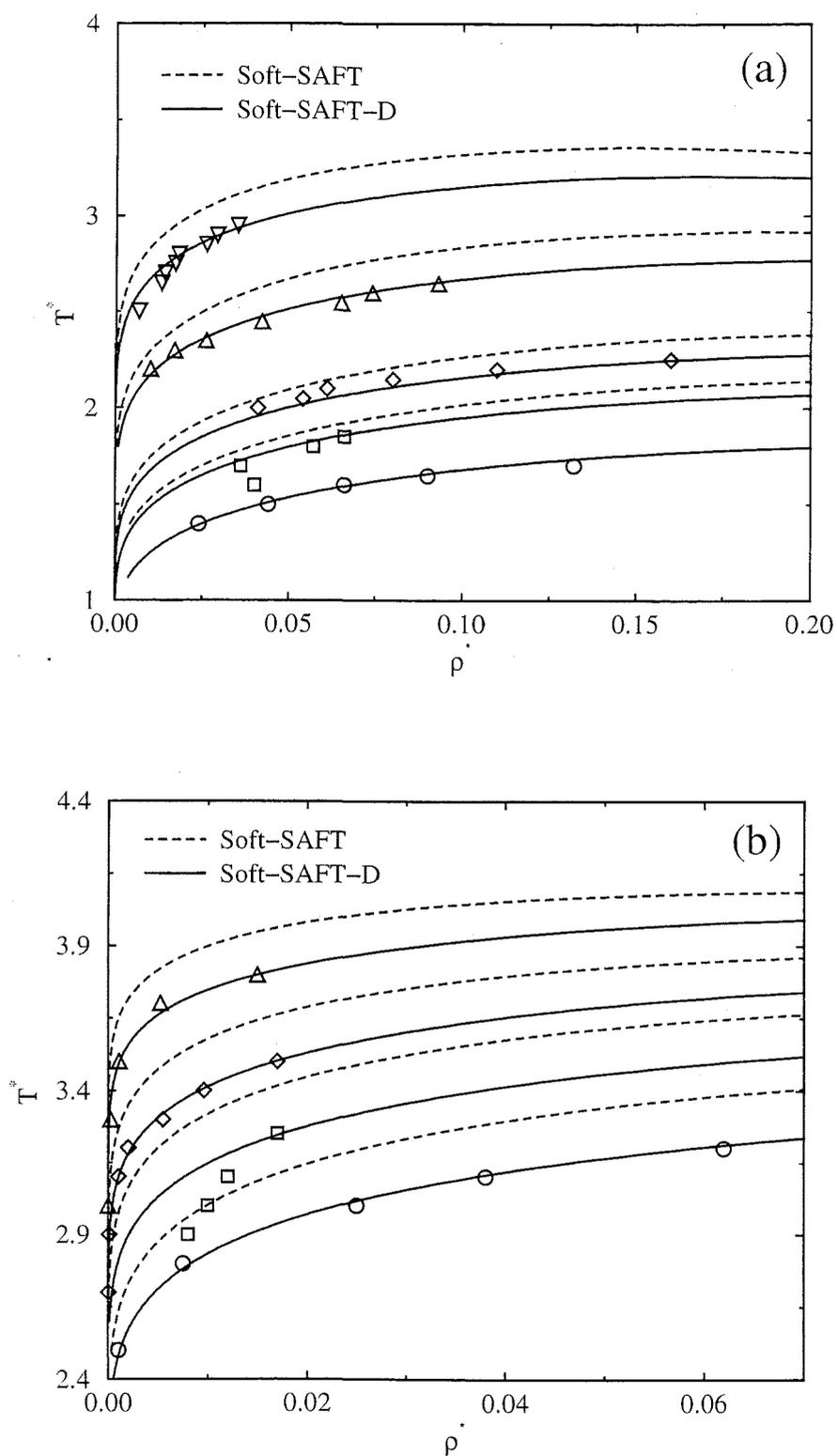


Figura 5.10: Ampliación de los diagramas de fases de los sistemas estudiados en la figura anterior correspondiente a la fase vapor.

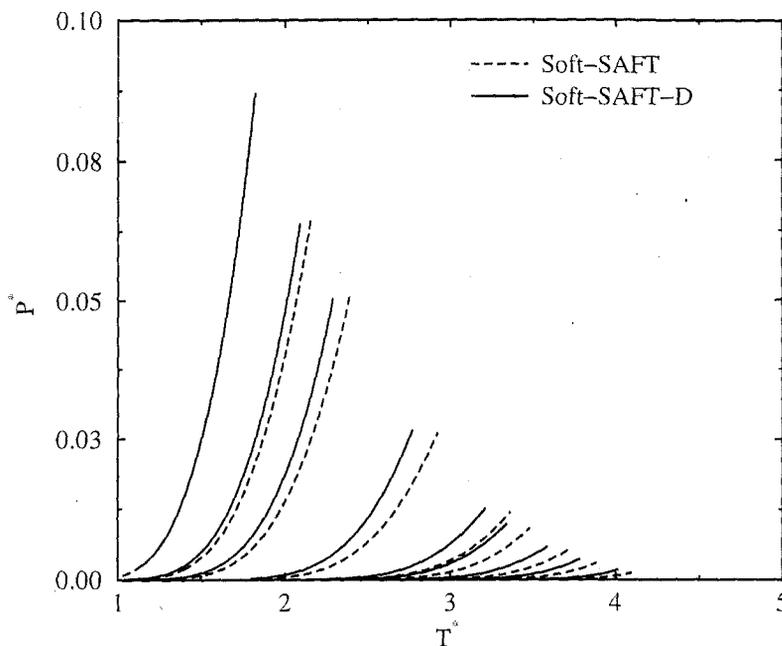


Figura 5.11: (a) Comparación de las presiones de vapor de cadenas puras Lennard-Jones predichas por las dos versiones de la SAFT. La longitud de las cadenas aumenta en sentido creciente de la temperatura, como en las figuras anteriores.

de tres y cuatro segmentos Lennard-Jones como funciones de la densidad y temperatura reducidas en un amplio rango de condiciones [37, 38]. Otra posibilidad, más fácilmente aplicable y sencilla de implementar, consiste en utilizar como fluido de referencia un sistema de dímeros, en lugar de uno de segmentos. De este modo se obtiene una ecuación de estado cerrada que contiene mayor información estructural de los segmentos que se conectan para formar la cadena. Esto produce una mejora sustancial en las predicciones de las propiedades termodinámicas, especialmente a bajas y altas densidades, y para longitudes de cadena altas. Tal y como se ha comentado en el capítulo 2.

En el presente trabajo se ha utilizado la ecuación (2.39) para obtener el equilibrio líquido-vapor de cadenas Lennard-Jones con diferentes longitudes. La figura 5.9(a) muestra las curvas de coexistencia temperatura/densidad para cadenas con  $m = 2, 3, 4, 8$  y  $16$  segmentos. Las curvas representan las predicciones de ambas versiones de la teoría (ecuaciones (2.15) y (2.39)). Los símbolos son los resultados de simulación presentados en la figura 5.8. Se puede observar como el efecto general de la SAFT de dímeros es disminuir la región encerrada bajo la curva de coexistencia, produciendo un descenso de las temperaturas y densidades críticas.

También se han estudiado las cadenas de longitud  $m = 20, 32, 50$  y  $100$  segmentos mediante la SAFT-D. Los resultados obtenidos se han comparado con los datos de simulación y con las predicciones teóricas de la antigua versión, tal y como se muestra en la figura 5.9(b). Las curvas son los resultados teóricos (líneas continuas *Soft-SAFT-D* y líneas discontinuas versión de monómeros) y los símbolos los resultados de simulación anteriormente presentados.

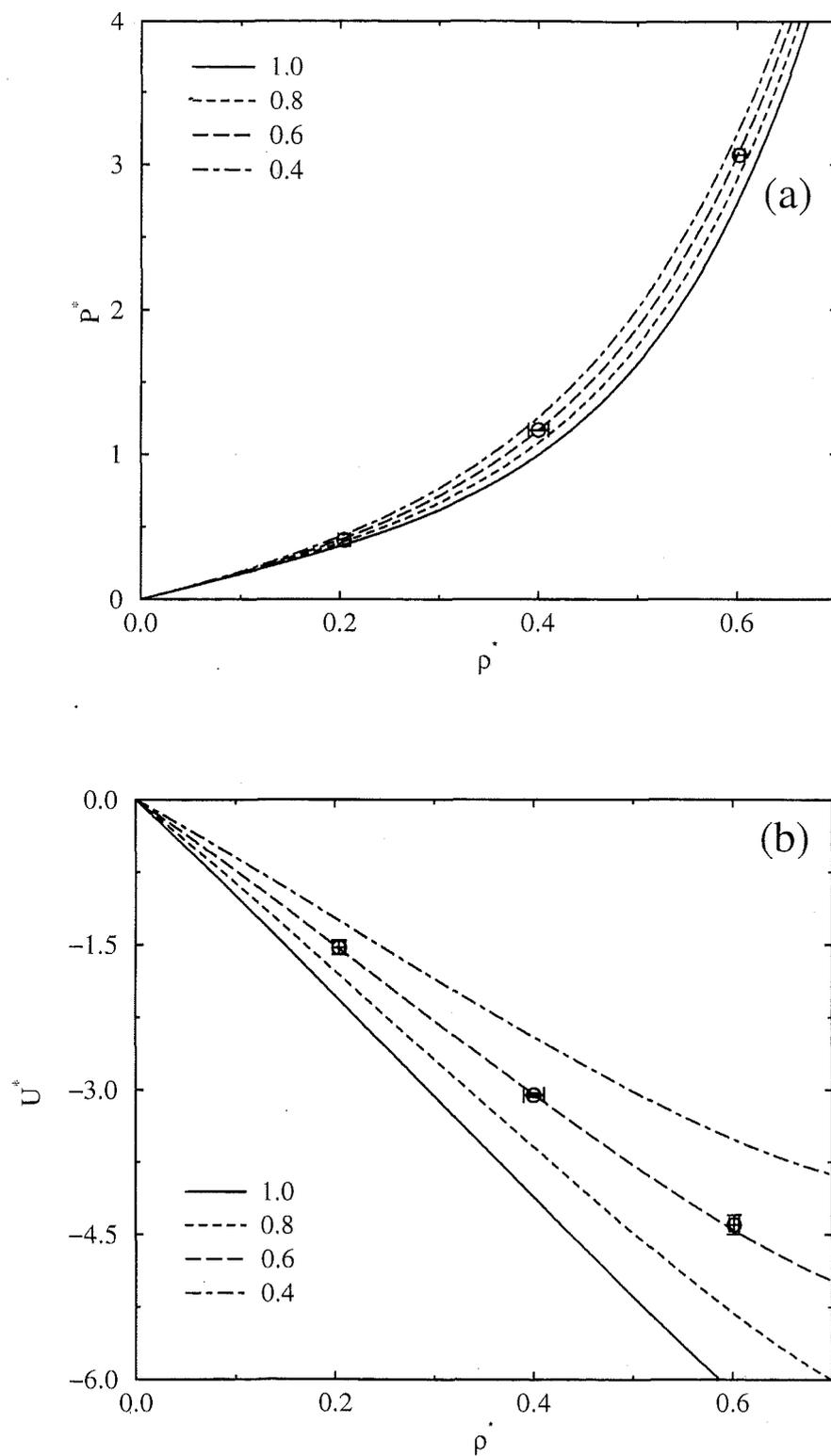


Figura 5.12: Presión (a) y energía interna (b) de un sistema de dímeros puros heteronucleares ( $m = 2$ ), con el mismo tamaño de segmento ( $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$ ) y  $T^* = 3.5$ . Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* para diferentes valores de las energías de dispersión  $\epsilon_1/\epsilon_2$  y los círculos representan los resultados de simulación en el colectivo NPT para el caso  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0.6$ .

La característica más sobresaliente de las predicciones de la versión de dímeros es la elevada precisión con la que es capaz de describir la densidad del vapor, incluso para longitudes de cadena más largas. Para visualizar con más detalle la región próxima a  $\rho^* \approx 0$  se ha mostrado una ampliación de la región del vapor para longitudes cortas (figura 5.10(a)) y largas (figura 5.10(b)). Estos resultados demuestran claramente que la introducción de información estructural en la ecuación de estado a través del fluido de referencia (utilizando un fluido de dímeros en lugar de uno de monómeros) mejora considerablemente las predicciones de los diagramas de coexistencia de cadenas moleculares.

Para concluir el estudio del equilibrio líquido-vapor de cadenas puras Lennard-Jones se muestran las presiones de vapor de los sistemas considerados. En la figura 5.11 aparecen los resultados obtenidos para todas las longitudes junto con las predicciones de la versión de monómeros. Se observa, como se ha mencionado anteriormente, que los mayores efectos en el diagrama presión/temperatura son disminuir tanto la presión como la temperatura críticas.

### 5.1.2 Termodinámica de cadenas heteronucleares: aplicación al caso de dímeros

La ecuación de estado *Soft-SAFT* presentada en esta memoria es válida para describir mezclas de cadenas homonucleares y heteronucleares [48]. La ecuación SAFT para cadenas de esferas duras ha sido extendida por Jackson y colaboradores [31–33] al caso de cadenas con diferentes tamaños de segmentos. La expresión para la energía libre de Helmholtz obtenida en este trabajo tiene en cuenta, no sólo los diferentes tamaños de los segmentos que forman las cadenas, sino también que éstos poseen diferentes energías de dispersión [48].

#### Propiedades termodinámicas bajo condiciones supercríticas

Se ha aplicado la ecuación *Soft-SAFT* al caso más sencillo de cadena heteronuclear, un sistema de dímeros. Para comprobar la validez de las predicciones teóricas obtenidas mediante la ecuación se han realizado simulaciones Monte Carlo en el colectivo isotérmico-isobárico (NPT). Se ha estudiado un sistema de dímeros Lennard-Jones heteronucleares ( $m = 2$ ) con segmentos del mismo tamaño ( $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$ ) y diferentes valores de la razón entre las energías de dispersión ( $\epsilon_1/\epsilon_2$ ) a condiciones supercríticas  $T^* = 3.5$ . Las figuras

$P^*$	$\rho^*$	$-U^*$
0.409	0.204(6)	1.53(7)
1.163	0.40(1)	3.06(2)
3.067	0.602(5)	4.4(1)

Tabla 5.8: Resultados de simulación en el colectivo NPT de un sistema puro de dímeros heteronucleares Lennard-Jones a  $T^* = 3.5$ . Los tamaños de segmento son iguales y la razón entre las energías de dispersión de los segmentos es  $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 0.6$ .

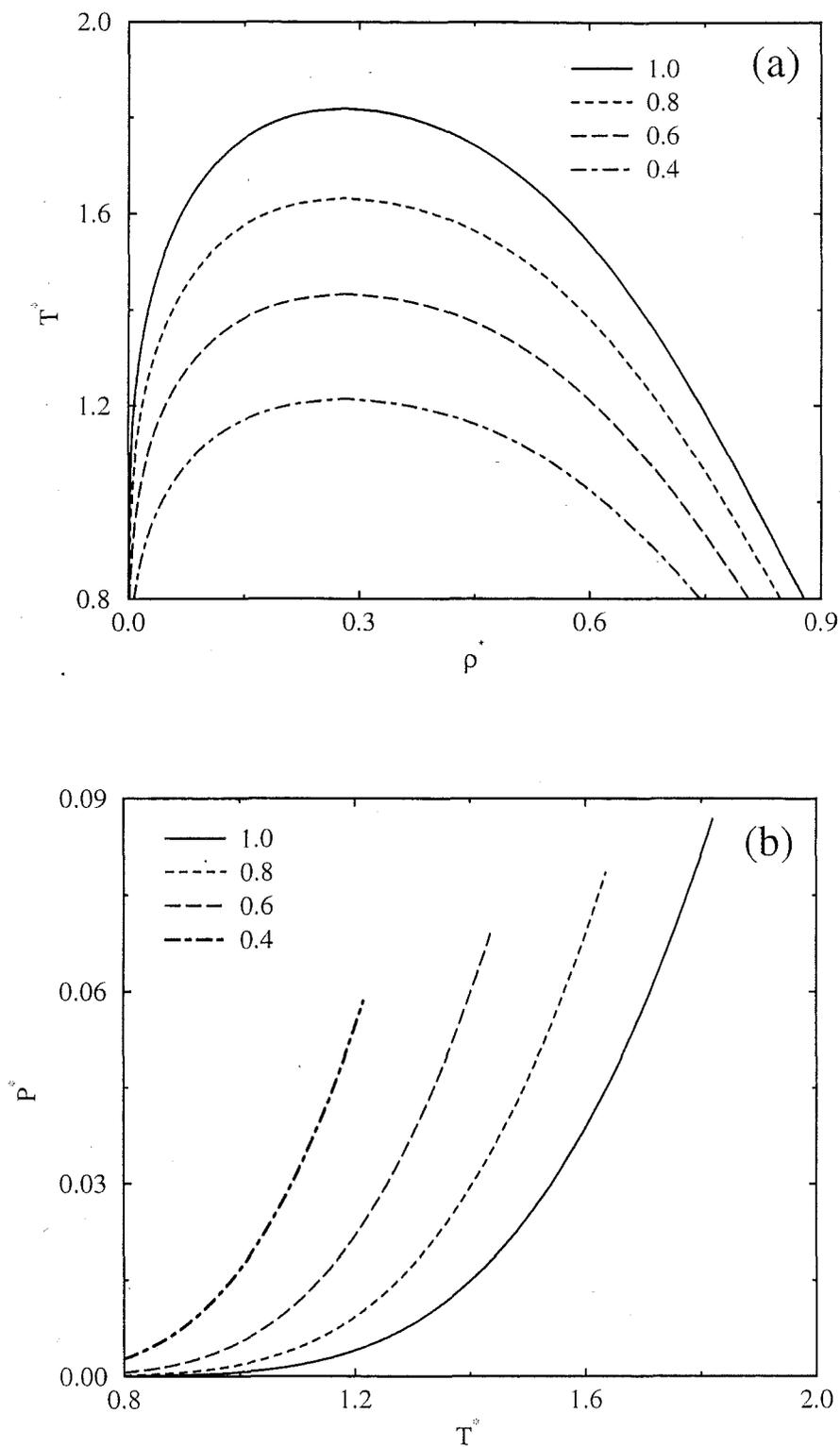


Figura 5.13; Predicciones de la *Soft-SAFT* de las curvas de coexistencia (a) y presiones de vapor (b) de los sistemas presentados en la figura 5.12. Las diferentes curvas corresponden a distintos valores de  $\epsilon_1/\epsilon_2$  estudiados.

5.12(a) y 5.12(b) muestran la presión y la energía configuracional, como funciones de la densidad, para los sistemas estudiados. Las diferentes curvas son las predicciones de la ecuación para los distintos valores de  $\epsilon_1/\epsilon_2$  y los círculos corresponden a los resultados de simulación obtenidos para el caso  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0.6$  (tabla 5.8). Como se puede apreciar, el acuerdo entre teoría y simulación es excelente en las dos propiedades de las figuras 5.12(a) y 5.12(b). El efecto al disminuir la razón  $\epsilon_1/\epsilon_2$  es el esperado, ya que se produce un aumento de la presión y de la energía interna debido a la disminución de la energía potencial del sistema. Este comportamiento es muy similar al observado para el caso de cadenas heteronucleares de esferas duras [31-33].

### Estudio del equilibrio líquido-vapor

En la sección anterior se muestra como la extensión propuesta en este trabajo para cadenas heteronucleares proporciona resultados precisos de las propiedades termodinámicas. Es interesante obtener la dependencia del equilibrio líquido-vapor con la razón  $\epsilon_1/\epsilon_2$  para este tipo de sistemas. Puesto que se ha comprobado que la versión proporciona resultados comparables a los de simulación, se presentan a continuación únicamente predicciones teóricas.

Se han obtenido los diagramas de coexistencia de los sistemas estudiados en la sección anterior. La figura 5.13 muestra las curvas de coexistencia (a) y las presiones de vapor (b) para distintos valores de  $\epsilon_1/\epsilon_2$ . El efecto fundamental al reducir la razón entre las energías es disminuir tanto la presión como la temperatura críticas del sistema, como es de esperar.

## 5.2 Predicción del equilibrio de fases de mezclas binarias y ternarias de hidrocarburos mediante la *Soft-SAFT*

Las moléculas estudiadas en este trabajo se han descrito mediante el modelo de átomos unidos: cada segmento o esfera Lennard-Jones representa un átomo o grupo de átomos específicos de la molécula. Las interacciones segmento-segmento se pueden considerar el análogo microscópico de los modelos de contribución de grupos. A diferencia de estos métodos macroscópicos, la estructura molecular se encuentra perfectamente definida a nivel microscópico. Los modelos de átomos unidos constituyen un procedimiento alternativo a la descripción detallada de cada átomo que forma la molécula, permitiendo así llevar a cabo los cálculos necesarios y al mismo tiempo incorporar la complejidad molecular necesaria para predecir cuantitativamente el comportamiento del sistema.

Las moléculas consideradas, *n*-alcanos, 1-alquenos y 1-alcanoles, se han descrito como cadenas homonucleares Lennard-Jones. Esto supone una aproximación ya que estos hidrocarburos están formados por diferentes átomos y/o grupos químicos, como CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, etc. Esta aproximación, utilizada previamente en la literatura [34, 66, 67, 77, 84], proporciona excelentes resultados, especialmente para cadenas largas, en las que el número de grupos CH<sub>3</sub> y CH disminuye considerablemente en relación al de CH<sub>2</sub>.

El modelo de cadena homonuclear utilizado para describir sustancias reales es el mismo que se ha presentado con detalle en el capítulo 2 de esta memoria. Este modelo incorpora tres de las más importantes características de la arquitectura de una cadena molecular: la conectividad de los segmentos, que representan las ligaduras topológicas y la flexibilidad interna, los efectos de volumen excluido y las interacciones atractivas entre los diferentes segmentos. Aunque se trata de un modelo muy simplificado si se compara con otros más realistas, conserva las características relevantes de los sistemas reales. Es de esperar por tanto que proporcione una buena descripción de las propiedades termodinámicas de interés, en especial el equilibrio de fases.

Para obtener cualquier propiedad real mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT* es preciso conocer los valores de los parámetros moleculares de los componentes puros. El número necesario para caracterizar una determinada sustancia depende de su estructura molecular. Los 1-alcanoles pueden formar puentes de hidrógeno entre sí debido a la presencia de electrones libres en los átomos de oxígeno de los grupos alcohol, por lo que se han modelado como cadenas asociantes. Las moléculas no asociantes (*n*-alcanos y 1-alquenos) se describen mediante tres parámetros moleculares que tienen en cuenta de forma explícita las interacciones de dispersión (atractivas y repulsivas) y la forma de las moléculas: el tamaño de segmento,  $\sigma$ , la energía de dispersión de los mismos,  $\epsilon/k_B$  y la longitud de cadena o número de segmentos,  $m$ . Los tres parámetros, incluido  $m$ , se tratan como parámetros ajustables cuyos valores óptimos permiten describir con precisión las propiedades de interés. En el caso de sustancias asociantes (1-alcanoles), además de los parámetros moleculares anteriores, es preciso caracterizar las interacciones de asociación responsables de la formación de puentes de hidrógeno. Para modelar los grupos alcohol se han colocado

dos puntos activos (potencial de pozo cuadrado), tal y como se ha explicado en el capítulo 2. Este modelo, ya utilizado con anterioridad en la literatura [49, 50, 83, 84, 184], precisa dos parámetros adicionales para describir completamente la molécula: la energía de formación de los puentes de hidrógeno,  $\epsilon^{HB}/k_B$  y el volumen ocupado durante la formación del enlace,  $k^{HB}/\sigma^3$ . Estos parámetros, al igual que los restantes, se han tratado como ajustables para obtener sus valores óptimos.

Por último mencionar que aunque los valores obtenidos en el presente trabajo proporcionan una buena descripción del equilibrio de fases de los sistemas estudiados, hay que tener cuidado al utilizarlos en otras aplicaciones. Aunque los parámetros moleculares poseen significado físico (diámetro de segmento, energía de dispersión, longitud de cadena, energía de formación de puente de hidrógeno y volumen de asociación), son parámetros *efectivos*. Esto se debe a que se utiliza el potencial de interacción Lennard-Jones en lugar de otros modelos más fundamentales, como los potenciales *ab-initio*.

### 5.2.1 Equilibrio líquido-vapor de fluidos puros

Para calcular los valores de los parámetros de las sustancias puras, éstos se han ajustado a la densidad del líquido saturado experimental. La mayor parte de los trabajos que se encuentran en la literatura también ajustan la presión de vapor a lo largo de la curva de coexistencia. Aquí se ha decidido imponer la igualdad del potencial químico en las fases líquida y vapor en el rango de coexistencia. Este procedimiento, previamente utilizado en otros trabajos [49, 50, 83, 84], ajusta correctamente el equilibrio líquido-vapor y proporciona un diagrama de fases termodinámicamente consistente.

Para llevar a cabo el ajuste se ha minimizado, mediante el algoritmo de Marquart-Levenberg [185], la siguiente función no lineal dependiente de los parámetros moleculares:

$$F = \sum_{i=1}^n \left\{ \left[ \rho_{i,l}^{exp} - \rho_{i,l}^{calc} \right]^2 + \left[ \mu_{i,l}^{calc} - \mu_{i,v}^{calc} \right]^2 \right\} \quad (5.1)$$

donde  $n$  es el número de datos experimentales disponibles e  $i$  es el índice para cada experimento.  $T_i^{exp}$ ,  $P_i^{exp}$  y  $\rho_{i,l}^{exp}$  son la temperatura, presión de vapor y densidad del líquido saturado del experimento  $i$ .  $\rho_{i,l}^{calc}$  y  $\rho_{i,v}^{calc}$  representan las densidades saturadas del líquido y del vapor respectivamente, calculadas mediante la SAFT a la temperatura  $T_i^{exp}$  y presión de vapor  $P_i^{exp}$ .  $\mu_{i,l}^{calc}$  y  $\mu_{i,v}^{calc}$  son los potenciales químicos de la fase líquida y vapor calculados con la ecuación de estado. La función  $F$  representa las diferencias entre la densidad del líquido saturado experimental y teórico, y el potencial químico en ambas fases. Minimizando  $F$  se obtienen los valores óptimos de los parámetros moleculares de cada sustancia que describen de la mejor forma posible el equilibrio líquido-vapor.

#### n-alcanos

Para comprobar si la ecuación de estado *Soft-SAFT* describe correctamente el comportamiento de sistemas reales, se ha estudiado en primer lugar una de las familias químicas de

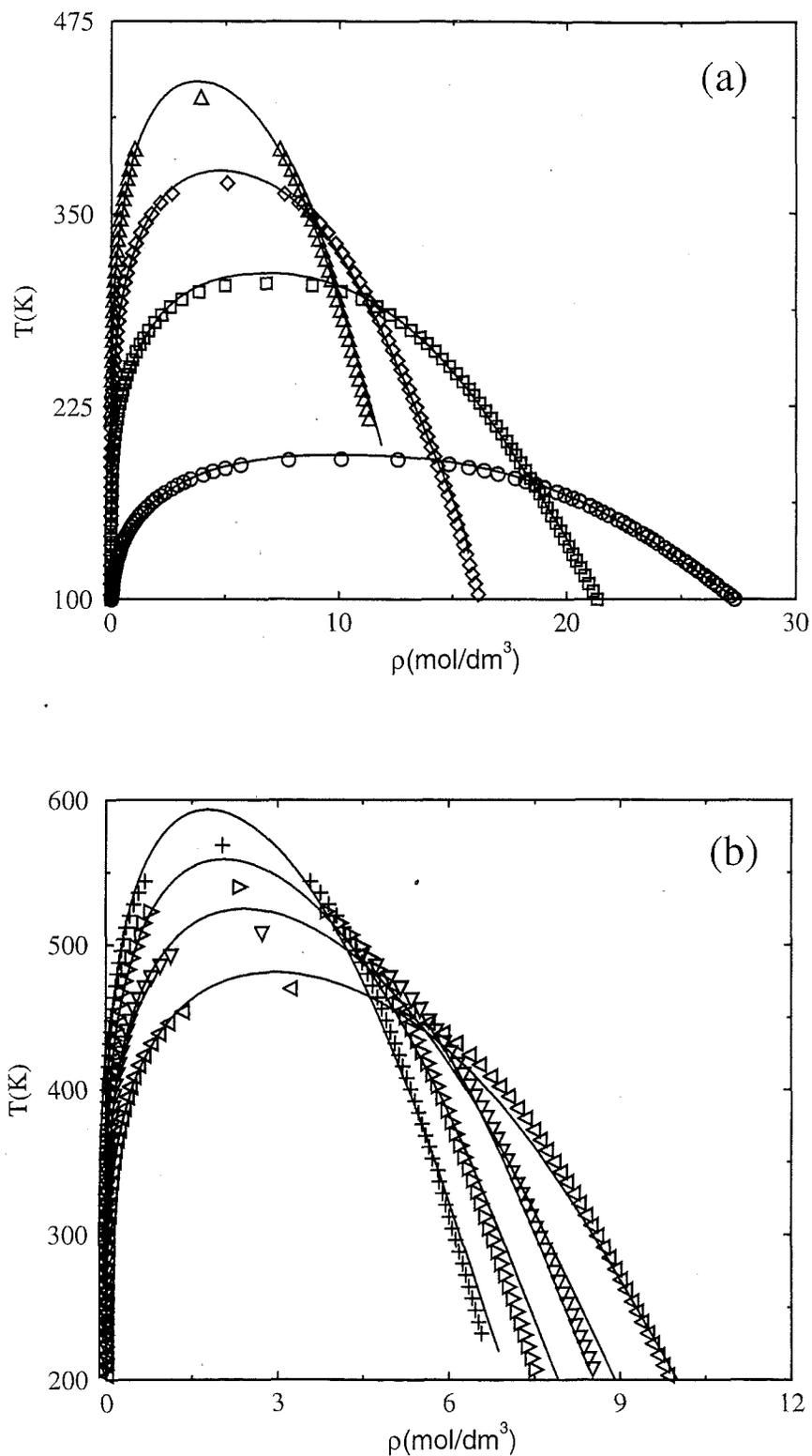


Figura 5.14: Curvas de coexistencia de los ocho primeros n-alcenos. Las líneas representan las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos los resultados experimentales: (a) metano (círculos), etano (cuadrados), propano (rombos) y n-butano (triángulos arriba); (b) n-pentano (triángulos izquierda), n-hexano (triángulos abajo), n-heptano (triángulos derecha) y n-octano (cruces).

Compuesto	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(K)$	$m$
metano	3.722	147.302	1.000
etano	3.585	190.375	1.594
propano	3.657	207.968	1.997
n-butano	3.801	229.709	2.196
n-pentano	3.778	232.973	2.699
n-hexano	3.662	233.659	3.367
n-heptano	3.697	240.125	3.726
n-octano	3.787	249.811	3.948

Tabla 5.9: Valores óptimos de los parámetros moleculares de los ocho primeros n-alcános estudiados.

hidrocarburos más simples, pero también más importantes: la serie de los n-alcános. De acuerdo con el modelo utilizado para describir este tipo de sistemas, los n-alcános están caracterizados por los tres parámetros moleculares  $\sigma, \epsilon/k_B$  y  $m$ . Se han calculado sus valores óptimos siguiendo el esquema de ajuste mencionado anteriormente. Los resultados obtenidos para los ocho primeros miembros de la serie se muestran en la tabla 5.9. En todos los casos se han ajustado  $\sigma, \epsilon/k_B$  y  $m$ , excepto para el metano, en el que se ha fijado  $m = 1$  y se han obtenido los valores de los otros dos parámetros.

Una vez conseguidos los valores óptimos de los parámetros, se puede calcular el equilibrio líquido-vapor (tabla 5.9). La figura 5.14(a) muestra los diagramas de coexistencia del metano, etano, propano y n-butano puros. La densidad se da en  $\text{mol/dm}^3$  y la temperatura en  $K$ . Las diferentes líneas representan las curvas de coexistencia predichas por la *Soft-SAFT* para los distintos compuestos y los símbolos corresponden a los resultados experimentales disponibles en la literatura [186]. En realidad, las densidades de la rama líquida se han ajustado y las de la fase vapor son predichas por la ecuación de estado. Como se observa en la figura, la SAFT proporciona excelentes resultados en todo el rango de temperaturas estudiadas, salvo en las proximidades del punto crítico. Esta predicción incorrecta se debe a que no se han descrito adecuadamente las fluctuaciones del sistema cuando éste se aproxima al punto crítico (por ello la ecuación es analítica en dicho punto).

El resto de la serie, hasta el n-octano, se ha presentado en la figura 5.14(b). De nuevo las líneas corresponden a los diferentes diagramas temperatura/densidad predichos por la teoría y los símbolos son las densidades de coexistencia experimentales [186]. Incluso para cadenas largas, como el n-heptano y el n-octano, la SAFT es capaz de describir correctamente el equilibrio líquido-vapor.

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo no se ha ajustado la presión de vapor a lo largo de la curva de coexistencia. Esto permite comprobar si la *Soft-SAFT* es capaz de predecir el comportamiento de propiedades termodinámicas que no se han ajustado directamente. La figura 5.15(a) muestra la presión de vapor en función de la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia para todos los miembros de la serie de los n-alcános considerados en el estudio (las líneas son los resultados de la teoría y los símbolos representan los datos experimentales [186]). Se observa que el acuerdo entre las

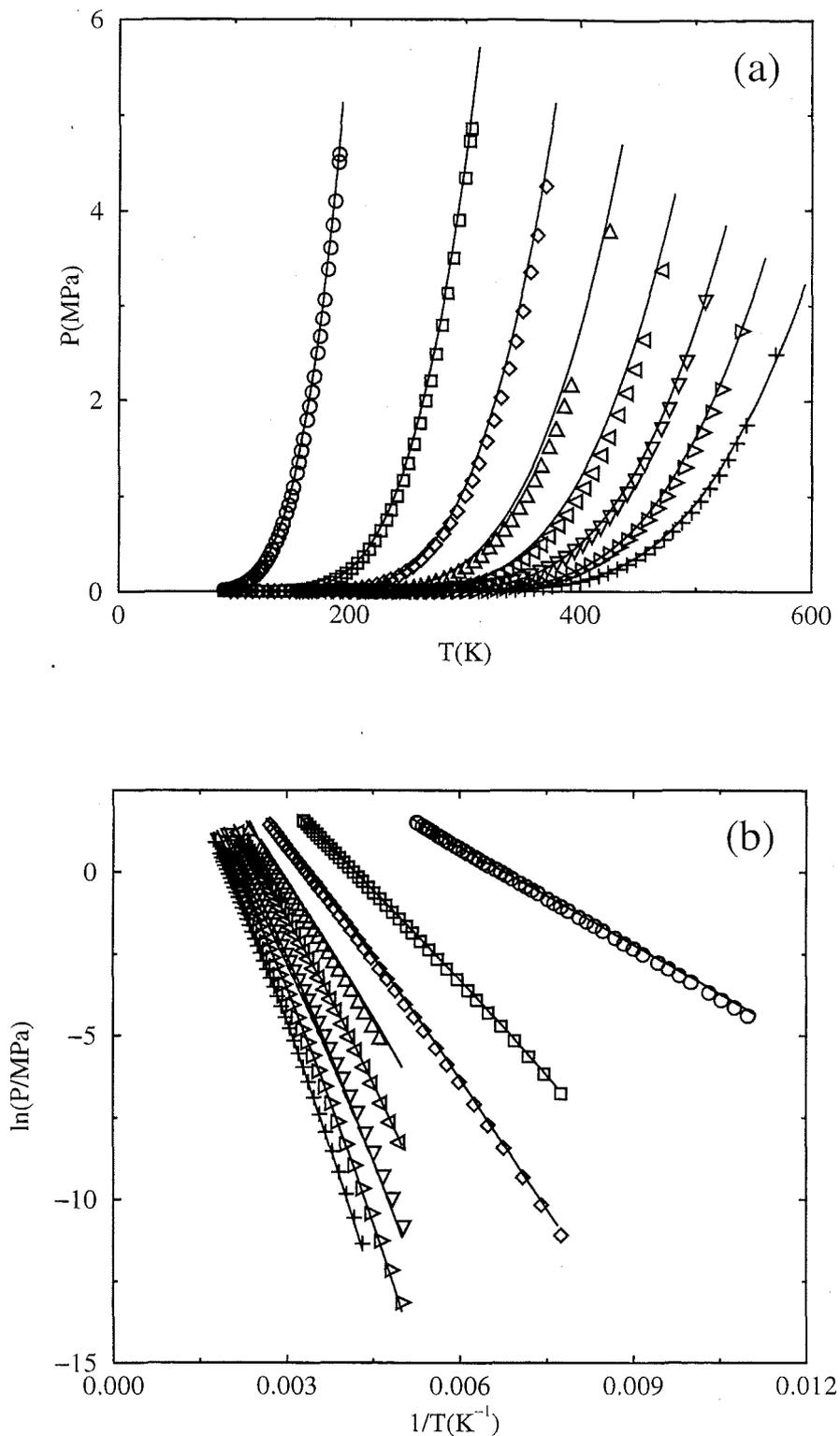


Figura 5.15: Curvas de presión de vapor (a) y diagramas Clausius-Clapeyron (b) de los ocho primeros n-alcenos. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos los resultados experimentales (igual que la figura 5.14).

predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados experimentales es excelente en todo el rango de temperaturas y para todas las sustancias estudiadas.

Es bien sabido, como demuestran los resultados experimentales [186], que la presión crítica de los n-alcános se comporta como una función decreciente con el número de átomos de carbono presentes en la cadena, excepto en el caso del metano: la presión crítica aumenta al pasar del metano al etano. Por ello se suele decir que el metano se comporta anómalamente frente al resto de los n-alcános. Esta anomalía, propia del metano, se muestra también en otro tipo de propiedades y afecta a otros miembros de la serie, como el etano y el propano (este fenómeno depende de la propiedad considerada). Tal y como se puede observar en la figura 5.15(b), la *Soft-SAFT* es capaz de predecir el comportamiento anómalo de la presión crítica del metano. El acuerdo entre resultados experimentales y teóricos es únicamente cualitativo debido a que la ecuación de estado no describe correctamente el comportamiento crítico, como cualquier ecuación analítica.

Para observar con más detalle el comportamiento a presiones intermedias y bajas se han representado las curvas de presión de vapor mediante un diagrama del tipo Clausius-Clapeyron (logaritmo de la presión frente al inverso de la temperatura). En la figura 5.15(b) se pueden observar las curvas de la presión en función de la temperatura para los n-alcános estudiados. Como se aprecia claramente, la *Soft-SAFT* es capaz de predecir no sólo las regiones de altas presiones próximas al punto crítico, sino también a bajas temperaturas.

Los parámetros obtenidos para los ocho primeros miembros de la serie de los n-alcános (tabla 5.9) proporcionan una excelente descripción del equilibrio líquido-vapor en todo el rango estudiado. Este procedimiento es útil para predecir el comportamiento de sustancias de las que se dispone de información experimental (en concreto, la densidad del líquido saturado). Sin embargo presenta dos problemas esenciales: en primer lugar, no se puede utilizar para predecir el comportamiento de otros miembros de la serie si no se dispone de información experimental. En segundo lugar, y quizás más importante, es que este procedimiento es muy similar al utilizado por cualquier otra ecuación tradicional y no permite hacer uso del poder predictivo de la SAFT.

La ecuación de estado se basa en una visión microscópica del sistema, de modo que los parámetros moleculares poseen un claro significado físico. Esto permite relacionar de manera sencilla los parámetros de diferentes miembros de la serie y usarlos de modo transferible para describir las propiedades termodinámicas de familias químicas.

Se han representado los parámetros moleculares de la tabla 5.9, tamaño de segmento,  $\sigma$ , energía de dispersión por segmento,  $\epsilon/k_B$  y longitud de cadena,  $m$ , frente a la masa molecular del compuesto correspondiente, tal y como se indica en la figura 5.16(símbolos). Se ha utilizado un análisis de ajuste por mínimos cuadrados para encontrar la dependencia de los parámetros con la masa molecular del componente:

$$m = 0.030534M_W + 0.581061 \quad (5.2)$$

$$m\epsilon/k_B = 8.560402M_W + 26.921230 \text{ (K)} \quad (5.3)$$

$$m\sigma^3 = 1.651400M_W + 24.759050 \text{ (\AA}^3\text{)} \quad (5.4)$$

El resultado del análisis se ha mostrado en la figura 5.16 (líneas). Aunque los parámetros estimados a partir de las ecuaciones (5.2)-(5.4) no son idénticos a los mostrados en la tabla 5.9 para cada compuesto, tanto las curvas de coexistencia como las presiones de vapor son indistinguibles al utilizar cualquiera de los métodos.

Las ecuaciones (5.2)-(5.4) permiten utilizar los parámetros moleculares de forma transferible para el resto de los n-alcenos. De este modo es posible *predecir* el comportamiento termodinámico de componentes de los que no se dispone de información experimental. Las figuras 5.17 y 6.18 muestran el diagrama de fases del n-nonano. Se han comparado las predicciones del equilibrio líquido-vapor teóricas con los resultados experimentales disponibles en la literatura [186]. La curva es la *predicción* de la *Soft-SAFT* y los círculos representan los datos experimentales. Como puede observarse el acuerdo es excelente en todo el rango de coexistencia pese a que no se ha realizado ajuste de ningún tipo. En las figuras 5.18 se muestra la presión de vapor del n-nonano como función de la temperatura. Los símbolos son los datos experimentales [186] y las curvas son las predicciones de la ecuación de estado. Se han representado la presión frente a la temperatura (figura 5.18(a)) y el diagrama Clausius-Clapeyron (figura 5.18(b)). Como se observa, las predicciones de la *Soft-SAFT* describen de forma excelente el comportamiento experimental en todo el rango de temperaturas, incluida la región de bajas temperaturas.

Las ecuaciones (5.2)-(5.4) predicen un comportamiento lineal de  $m\sigma^3$  y  $m\epsilon/k_B$  con la masa molecular del alcano. Obviamente,  $\epsilon/k_B$  no se comporta de este modo frente a  $M_W$ . Se puede comprobar fácilmente que la energía de dispersión por segmento aumenta rápidamente para los n-alcenos más ligeros de la serie y conforme la cadena aumenta de longitud  $\epsilon/k_B$  adquiere un valor asintótico. Este comportamiento es lógico ya que al crecer el alcano la adición de un nuevo grupo metil en la cadena no modifica esencialmente su estructura, por lo que es de esperar que la energía de dispersión por segmento de la nueva molécula sea prácticamente igual a la del alcano anterior. La ecuación (5.4), como la (5.3), también muestra ese comportamiento asintótico al aumentar el número de átomos de carbono.

Para concluir mencionar que la utilización de parámetros transferibles en familias químicas, como los n-alcenos, es una consecuencia directa de la descripción microscópica del sistema, y por tanto del significado físico que contienen los parámetros moleculares. Este es un ejemplo del poder predictivo de las ecuaciones basadas en una visión microscópica del sistema y del que las ecuaciones macroscópicas tradicionales carecen.

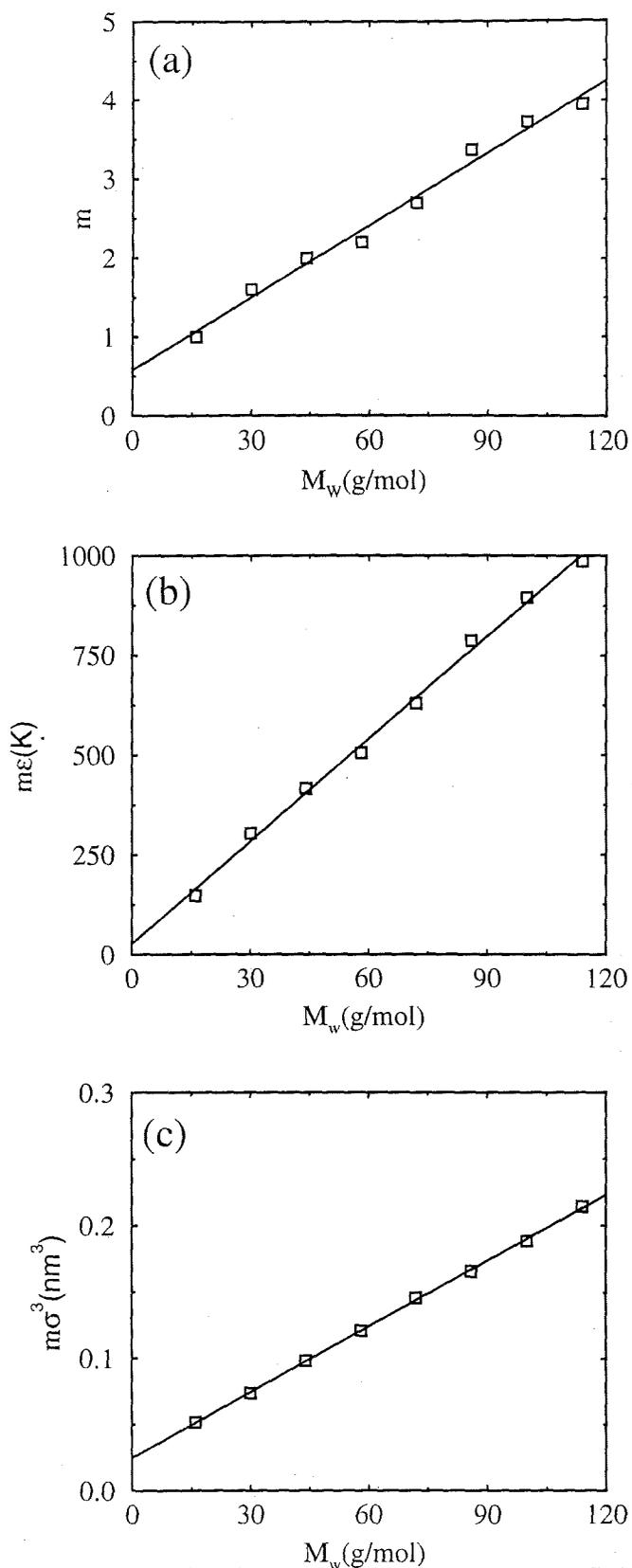


Figura 5.16: Parámetros transferibles de la ecuación de estado *Soft-SAFT* para la serie de los n-alcenos en función de la masa molecular: (a) longitud de cadena, (b) energía de dispersión total y (c) volumen molecular total. Los símbolos representan los parámetros óptimos para cada compuesto y las líneas son los ajustes por mínimos cuadrados.

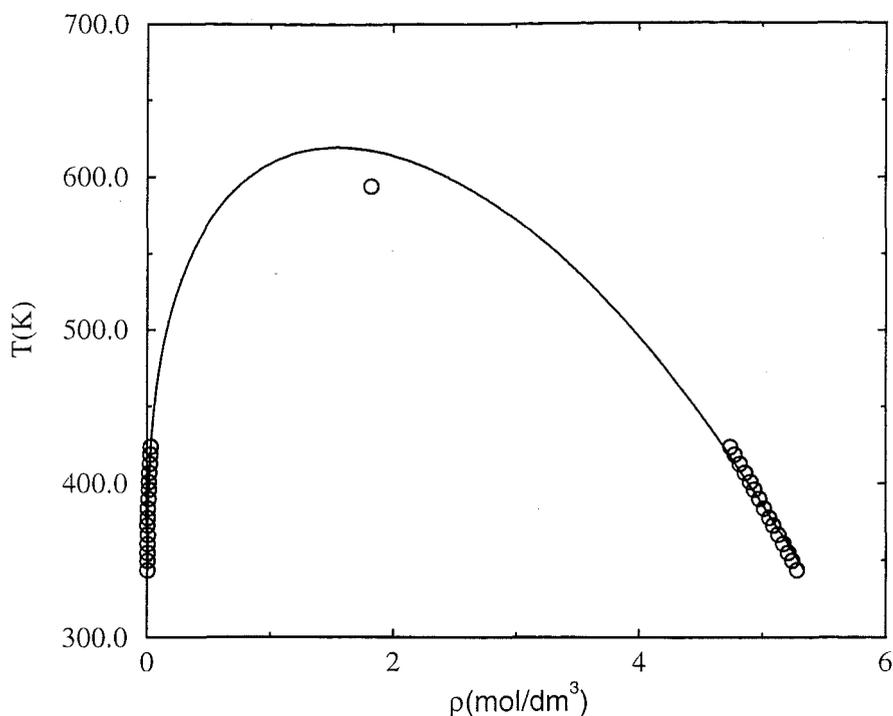


Figura 5.17: Diagrama de coexistencia del n-nonano. Los círculos representan los resultados experimentales y la curva es la predicción de la *Soft-SAFT* usando los parámetros transferibles de las ecuaciones (5.2)-(5.4).

## 1-alquenos

Se ha utilizado la misma ecuación de estado para describir el comportamiento de los primeros miembros de otra serie de hidrocarburos: los 1-alquenos. Estos compuestos son cadenas lineales, análogas a las de los n-alcanos, que tienen un enlace doble entre el primer y el segundo átomo de carbono.

Las moléculas de 1-alquenos se han modelado como cadenas homonucleares Lennard-Jones. Para determinar el equilibrio líquido-vapor se ha procedido de forma análoga al caso anterior. Los parámetros moleculares de cada sustancia se han determinado ajustando la densidad del líquido saturado experimental [186] y exigiendo que el potencial químico en ambas fases sea el mismo a lo largo de toda la curva de coexistencia. Obviamente, aunque el modelo molecular utilizado es el mismo que para los n-alcanos, los parámetros efectivos obtenidos tienen valores numéricos distintos. Los resultados del ajuste para los cuatro

Compuesto	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$	$m$
eteno	3.372	170.092	1.703
propeno	3.566	206.561	1.968
1-buteno	3.762	228.796	2.147
1-penteno	3.737	233.582	2.612

Tabla 5.10: Parámetros moleculares optimizados de los cuatro primeros 1-alquenos estudiados.

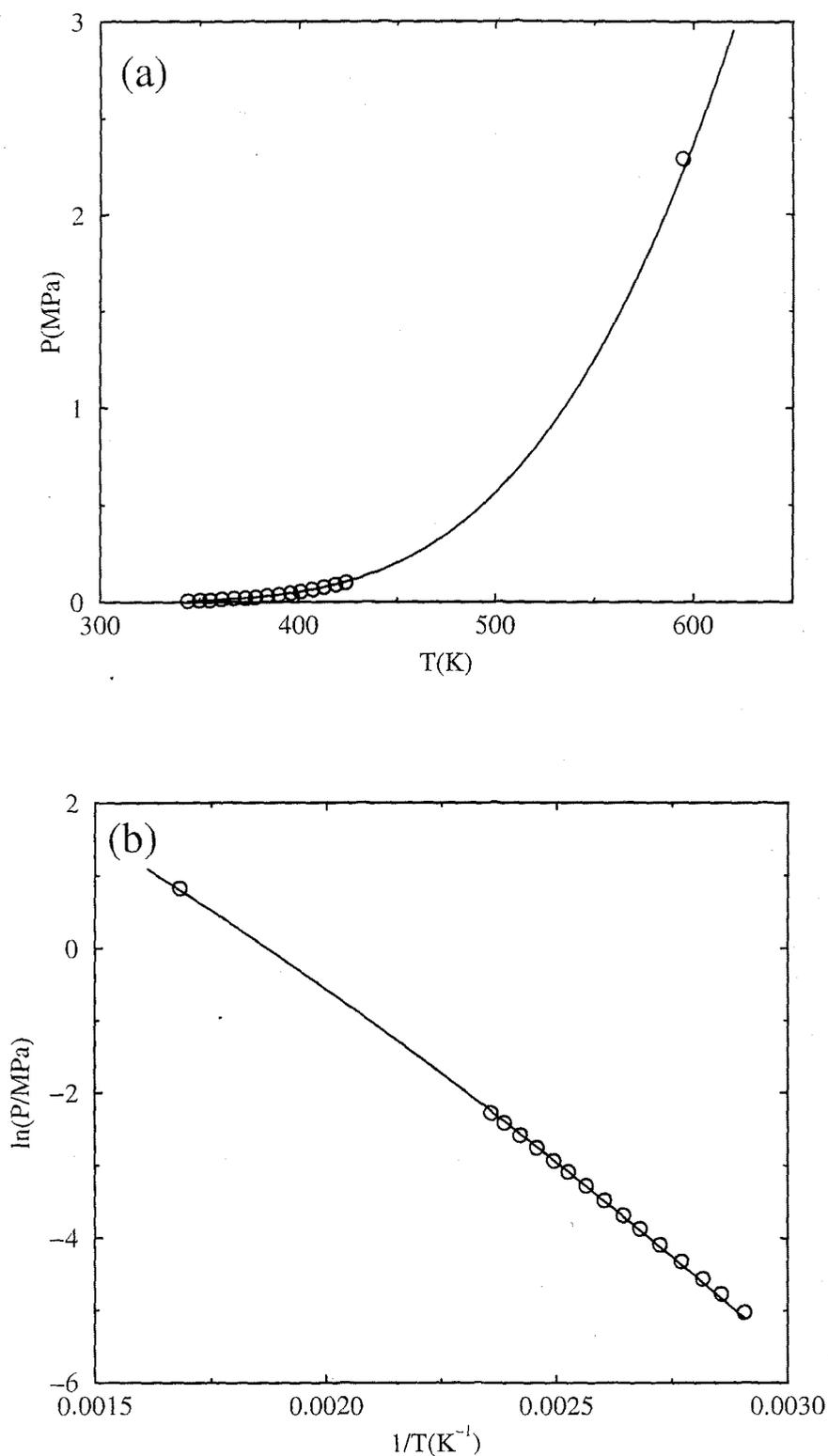


Figura 5.18: Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del n-nonano. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando las ecuaciones (5.2)-(5.4) y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.

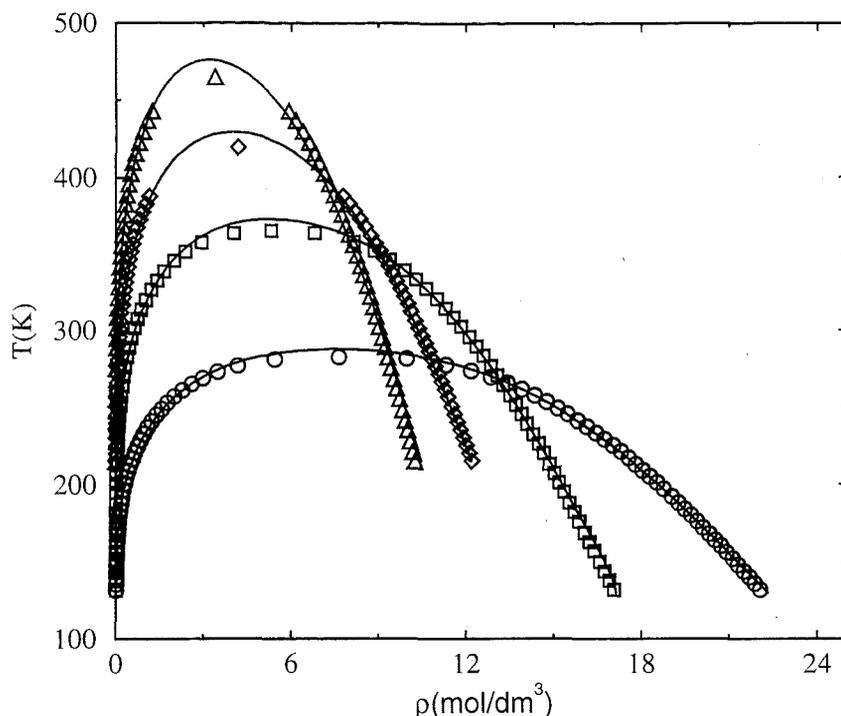


Figura 5.19: Coexistencia líquido-vapor de los cuatro primeros 1-alcenos. Las curvas son los resultados de la *Soft-SAFT* y los círculos (eteno), cuadrados (1-propeno), rombos (1-buteno) y triángulos (1-penteno) representan los resultados experimentales.

primeros miembros de la serie se encuentran resumidos en la tabla 5.10.

Se han comparado las predicciones de la *Soft-SAFT* (utilizando los valores numéricos obtenidos) con los datos experimentales disponibles en la literatura. La figura 5.19(a) muestra los diagramas de coexistencia de los cuatro primeros 1-alcenos. Las curvas representan los resultados de la ecuación y los diferentes símbolos corresponden a los distintos datos experimentales [186]. Como se puede apreciar en la figura, las predicciones teóricas están en excelente acuerdo con los resultados experimentales y proporcionan una buena descripción del diagrama en todo el rango de temperaturas estudiadas, salvo en las proximidades del punto crítico.

También se ha estudiado la presión de vapor como función de la temperatura en todo el rango de coexistencia. En la figura 5.20(a) se comparan las predicciones de la ecuación de estado y los resultados experimentales [186]. Como se observa, el acuerdo entre ambos es excelente en todo el rango de condiciones termodinámicas. Para comprobar si las predicciones son igualmente buenas en el rango de presiones más bajas, se ha utilizado nuevamente un diagrama Clausius-Clapeyron (figura 5.20(b)). El acuerdo es excelente para los cuatro 1-alcenos estudiados.

### 1-alcanoles

Existen sistemas de gran interés en la industria química, las sustancias asociantes, cuyas propiedades termodinámicas son difíciles de predecir por los métodos tradicionales. Las

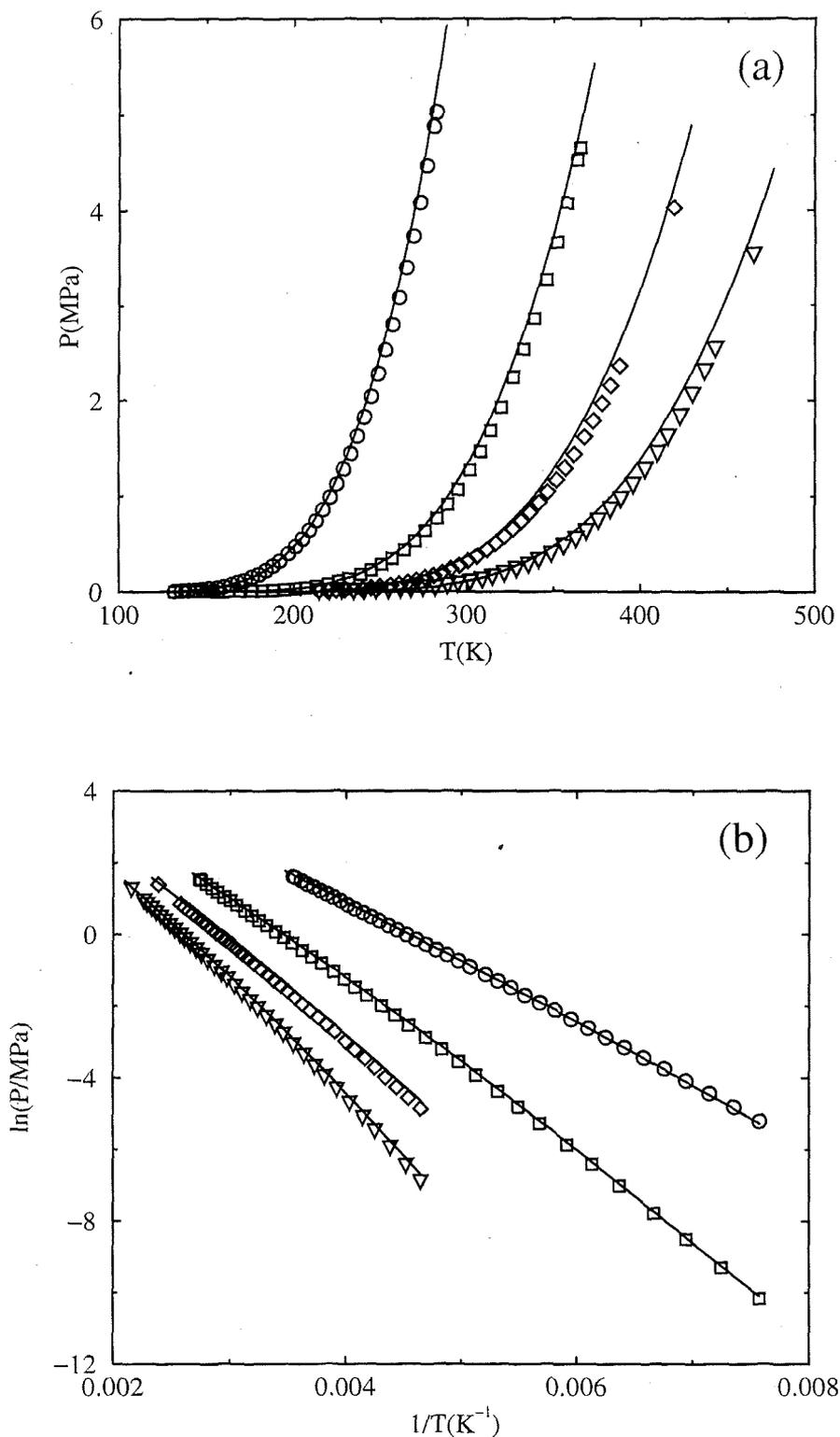


Figura 5.20: Presiones de vapor (a) y diagramas Clausius-Clapeyron (b) de los 1-alquenos estudiados. Las diferentes curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos, como en la figura 5.19, los resultados experimentales.

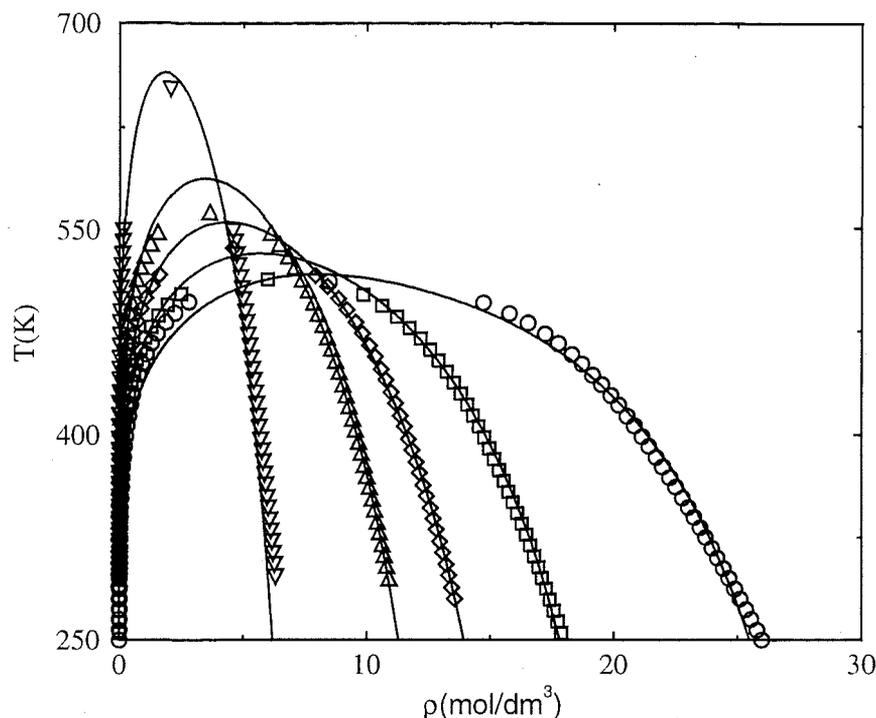


Figura 5.21: Diagramas de coexistencia líquido-vapor de algunos miembros de la serie de los 1-alcoholes. Los círculos (metanol), cuadrados (etanol), rombos (1-propanol), triángulos arriba (1-butanol) y triángulos abajo (1-octanol) son los datos experimentales y las curvas corresponden a los resultados obtenidos al utilizar la *Soft-SAFT*.

ecuaciones macroscópicas fallan estrepitosamente al tratar de describir el equilibrio de fases, entre otras propiedades, de estos compuestos debido a que no se tienen en cuenta las características peculiares de este tipo de interacción. Es en estos sistemas donde la ecuación SAFT muestra su clara superioridad frente a las ecuaciones tradicionales.

Para comprobar la validez de la *Soft-SAFT* en la descripción de sistemas asociantes se ha estudiado en detalle la serie de los 1-alcoholes. Esta familia química de hidrocarburos se caracteriza por la presencia de un grupo alcohol ( $\text{OH}^-$ ) que sustituye a un átomo de hidrógeno en uno de los carbonos terminales de la cadena.

Se ha utilizado la *misma* ecuación, sin añadir ningún término adicional y mediante el mismo procedimiento, para encontrar los valores de los parámetros moleculares de algunos miembros de la serie de los 1-alcoholes. Puesto que son sustancias asociantes, además de

Compuesto	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(K)$	$m$	$\epsilon^{HB}/k_B(K)$	$k^{HB}/\sigma^3$
metanol	4.021	214.992	0.911	3671.516	52.01
etanol	3.887	233.227	1.434	3600.672	52.28
1-propanol	3.786	259.158	2.006	3375.891	32.78
1-butanol	3.959	279.897	2.195	3519.281	22.08
1-octanol	3.843	316.101	2.333	4333.446	12.40

Tabla 5.11: Parámetros moleculares optimizados de algunos 1-alcoholes estudiados.

los parámetros que caracterizan el comportamiento de la cadena molecular,  $\sigma$ ,  $\epsilon/k_B$  y  $m$ , se han ajustado también los que describen la energía de enlace de hidrógeno,  $\epsilon^{KH}/k_B$ , y el volumen de asociación,  $k^{HB}/\sigma^3$ . Los valores de todos los parámetros se muestran en la tabla 5.11.

La figura 5.21 muestra el equilibrio líquido-vapor del metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-octanol. Las diferentes curvas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos son los resultados experimentales tomados de la literatura [187]. Como se observa en la figura, el acuerdo entre teoría y experimentos es excelente para todos los compuestos estudiados y en todo el rango de temperaturas considerado. En el caso del metanol, y también del etanol, la descripción de las densidades de coexistencia es sensiblemente peor que para el caso de longitudes mayores de cadena. Esto es así porque el efecto del momento dipolar eléctrico de estas moléculas, no tenido en cuenta específicamente en la teoría, es muy importante. Conforme la longitud de la cadena aumenta, las contribuciones debidas a la energía de dispersión y a la forma de la molécula son cada vez más importantes y dominan el comportamiento del sistema frente al efecto del momento dipolar. Es a partir de entonces cuando las predicciones del equilibrio líquido-vapor mejoran ligeramente, proporcionando una excelente descripción del diagrama completo, incluso en el caso del 1-octanol.

Además de los diagramas de coexistencia, también se ha estudiado la presión de vapor. La figura 5.22(a) muestra las presiones de vapor de todos los compuestos estudiados. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos son los resultados experimentales tomados de la literatura [187]. Como se puede apreciar, el acuerdo entre predicciones teóricas y experimentos es excelente en todos los casos, incluso para el metanol y el etanol. Esto es consecuencia de considerar explícitamente las interacciones entre los grupos alcohol de las moléculas. También se ha investigado si las predicciones a bajas presiones son igual de precisas que en el resto de condiciones termodinámicas. Se ha utilizado un diagrama Clausius-Clapeyron (figura 5.22(b)) donde se puede apreciar que las predicciones y los datos experimentales están en excelente acuerdo.

Por último, y antes de pasar a la obtención de los diagramas de fases de mezclas, se ha estudiado en detalle el comportamiento microscópico de uno de los 1-alcoholes considerados en este trabajo, el 1-propanol. Como es bien sabido, las fuerzas de asociación son las responsables de la formación de puentes de hidrógeno entre los 1-alcoholes presentes en el sistema. Esto implica la formación de complejos o multímeros que se encuentran en equilibrio dinámico: en cualquier momento hay moléculas libres y asociadas, de modo que continuamente se están rompiendo y formando enlaces en el sistema. El tamaño de estos complejos o agregados (monómeros, trímeros, tetrámeros, etc.) depende del número y la geometría de los grupos químicos donde se concentran las densidades electrónicas que permiten la formación de puentes de hidrógeno. En el caso concreto de los 1-alcoholes y el modelo utilizado en esta memoria, cada grupo químico activo tiene dos posibilidades de enlace: a través del átomo de hidrógeno y mediante los electrones libres del grupo  $\text{OH}^-$ . Esto permite la formación de agregados de gran longitud, tal y como se observa

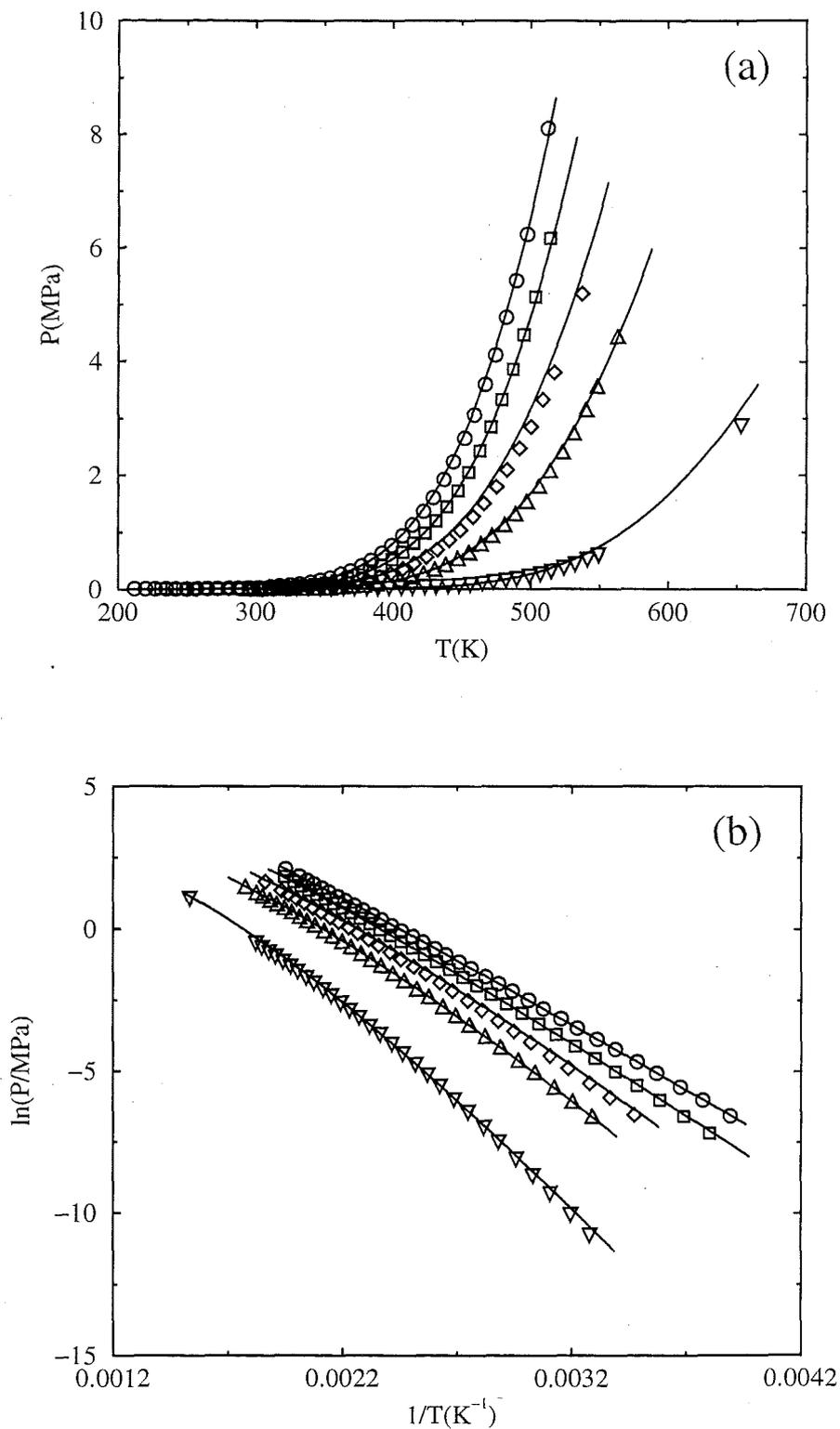


Figura 5.22: Presiones de vapor (a) y representación de Clausius-Clapeyron (b) para los 1-alcánolos estudiados. Las curvas son los resultados de la *Soft-SAFT* y los símbolos representan los resultados experimentales de la figura 5.21.

experimentalmente.

La *Soft-SAFT* es capaz de describir esta fenomenología con relativa sencillez. La energía libre del sistema, definida en el capítulo 2 de esta tesis, se expresa en función de la fracción de moléculas asociadas presentes en el sistema. Esto presenta una enorme ventaja sobre otro tipo de teorías ya que una vez se ha propuesto el modelo de asociación no es necesario imponer de forma arbitraria que especies existen a determinadas condiciones termodinámicas. En el primer orden de teoría de perturbaciones, la actividad de cada punto asociante es independiente del estado de enlace de otros puntos en la misma molécula. Esto permite escribir de forma general la fracción de agregados con  $n$  moléculas presentes en el sistema:

$$X_n = nX^2(1 - X)^{n-1} \quad (5.5)$$

donde  $X$  es la fracción de moléculas 1-propanol no asociadas por uno de sus puntos asociantes. Aunque la distribución de agregados no se obtiene directamente a partir de la ecuación de estado, es posible calcular  $X_n$  a partir de un análisis estadístico relativamente sencillo.

Se ha estudiado la fracción de agregados existentes a lo largo de la curva de coexistencia del 1-propanol en función de la temperatura del sistema. La figura 5.23(a) muestra la fracción de monómeros (1-propanol sin enlazar) y dímeros en las dos fases en equilibrio como función de la temperatura. Es importante mencionar que se han normalizado las funciones respecto a todos los agregados presentes en cada una de las fases, es decir, la suma de las fracciones de todas las especies (monómeros, dímeros, trímeros, etc.) en una de las fases es igual a la unidad. La parte superior de la curva correspondiente a monómeros representa la fase vapor y la inferior la líquida. Este resultado es el esperado, ya que en la fase gaseosa la distancia intermolecular es lo bastante grande como para que los encuentros de grupos  $\text{OH}^-$  en el espacio sean escasos, y por lo tanto no se produzcan apenas puentes de hidrógeno. Al aumentar la temperatura las dos fases presentan estructuras más similares ya que aumenta la densidad del vapor y disminuye la del líquido. Esto, junto con el efecto de agitación térmica, produce una disminución de monómeros en la fase gaseosa y un aumento en la líquida (consecuencia de la destrucción de agregados que a temperaturas superiores se vuelven inestables). En la curva correspondiente a dímeros, la parte inferior representa la fracción en la fase vapor y la superior la líquida. Al aumentar la temperatura, en la fase vapor se forman más dímeros ya que disminuye la distancia intermolecular media del sistema. En el líquido también aumentan los dímeros, pero por una razón diferente: al aumentar la temperatura se destruyen agregados con mayor número de moléculas (trímeros, tetrámeros, etc.) que forman dímeros. En la figura 5.23(b) se observa el comportamiento para agregados de mayor tamaño: trímeros, tetrámeros y pentámeros. El comportamiento obtenido es similar al de dímeros. Se observa claramente la existencia de un máximo en la fracción de los agregados en la fase líquida. A temperaturas inferiores el número de agregados aumenta, debido a la destrucción de complejos con mayor número de moléculas

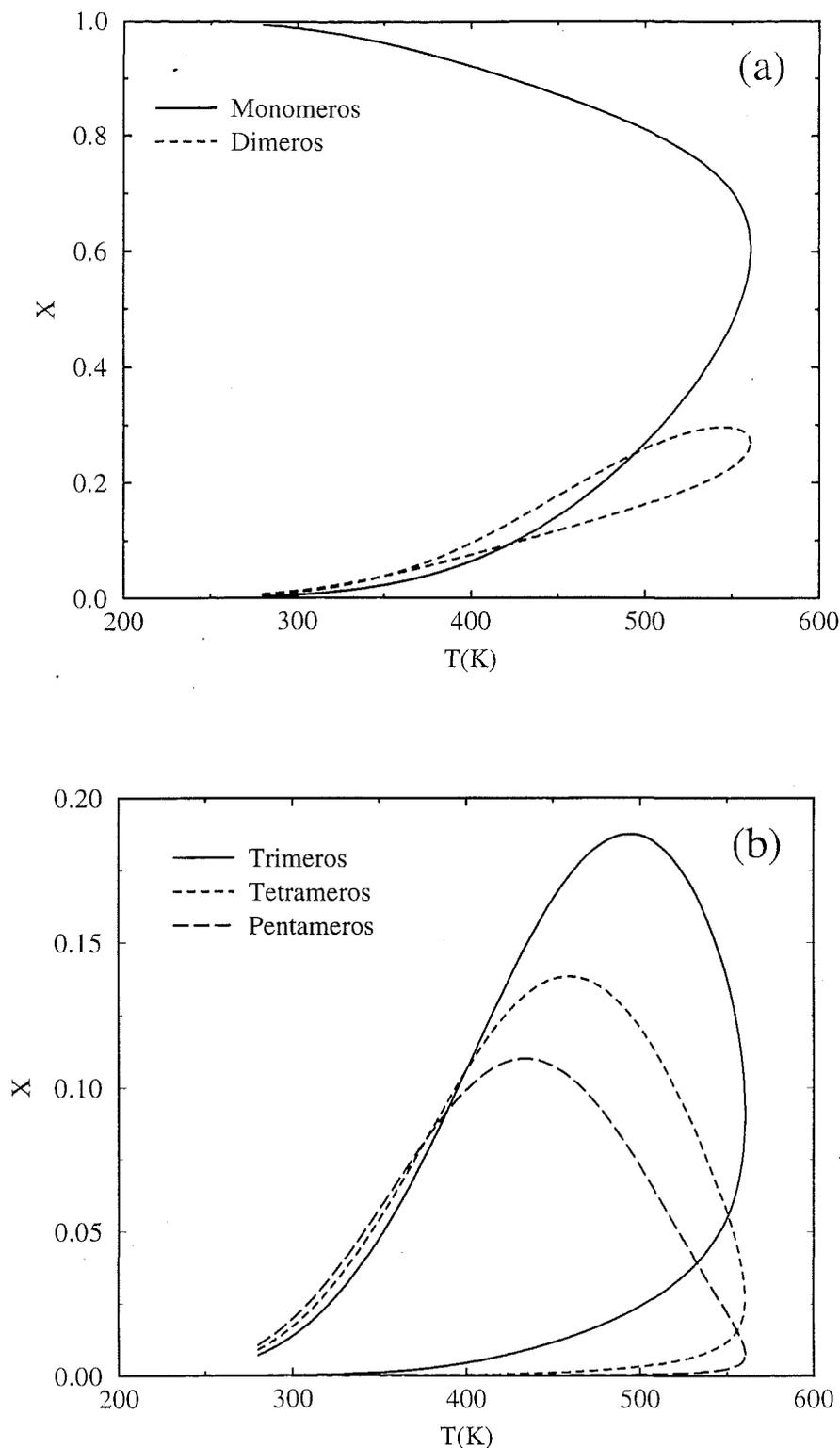


Figura 5.23: Predicciones de la *Soft-SAFT* para la fracción de algunos agregados de 1-propanol, (a) monómeros y dímeros, y (b) trímeros, tetrámeros y pentámeros, en función de la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor.

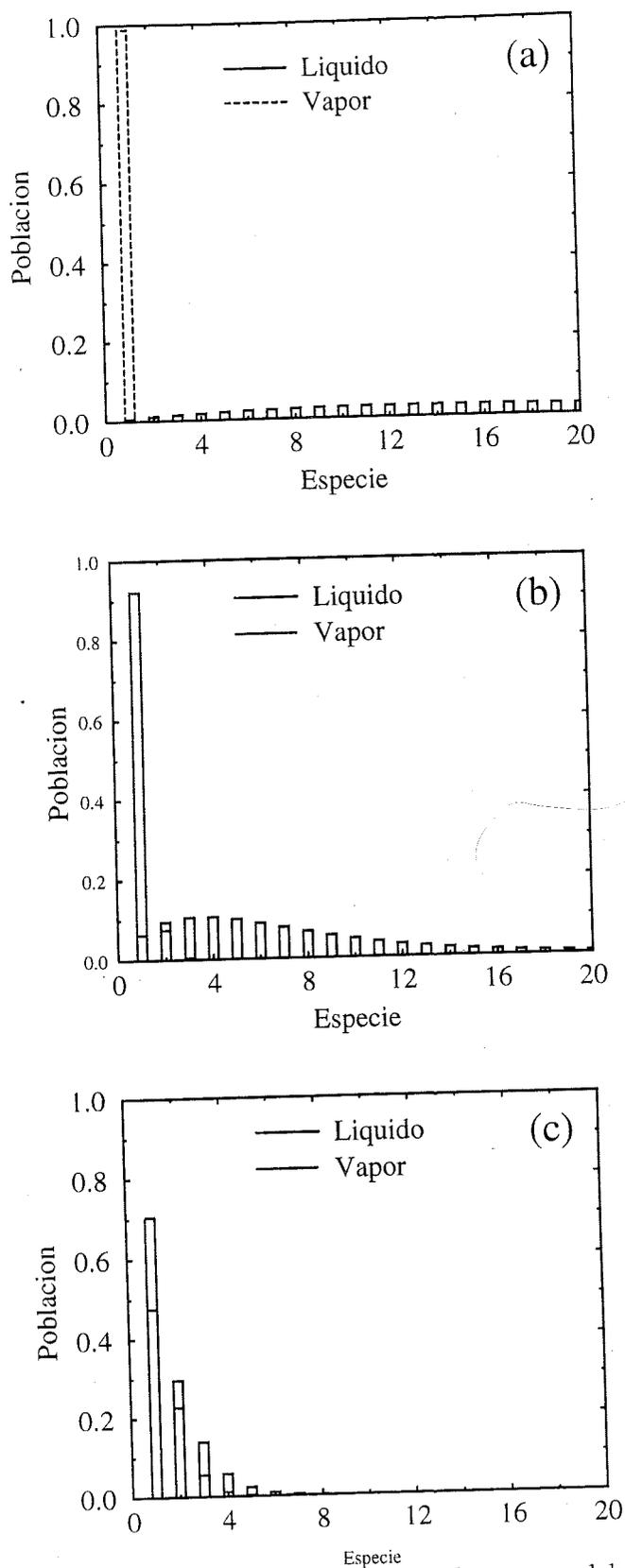


Figura 5.24: Población de agregados en las fases líquida y vapor del 1-propanol puro a tres temperaturas diferentes: (a)  $T=300\text{K}$ , (b)  $T=400\text{K}$  y (c)  $T=550\text{K}$ .

1-propanol. Por encima de la temperatura que presenta el máximo, la fracción de complejos disminuye debido esencialmente al efecto de la agitación térmica.

Para corroborar este comportamiento se ha obtenido también la distribución de especies presentes en cada fase a diferentes condiciones a lo largo de la curva de coexistencia. La figura 5.24 muestra el histograma de población de agregados a tres temperaturas:  $T=300\text{K}$  en 5.24(a),  $400\text{K}$  en 5.24(b) y  $550\text{K}$  en 5.24(c). En la fase vapor las especies mayoritarias a todas las temperaturas son los monómeros. El comportamiento de la fase líquida es más complejo. A bajas temperaturas existe una distribución ancha de especies en la que aparecen agregados con un gran número de moléculas, y que está centrada alrededor de 10-15 (figura 5.24(a)). Al aumentar la temperatura, el máximo de la distribución se desplaza hacia la izquierda (las especies más estables son los trímeros) tal y como se aprecia en la figura 5.24(b). En las proximidades del punto crítico,  $T=550\text{K}$  (figura 5.24(c)), la distribución se vuelve monótona decreciente con el número de agregados, mostrando su máximo valor en 1, que indica que la especie más abundante es el monómero. A estas condiciones termodinámicas, la distribución de población en ambas fases es cualitativamente idéntica: un 70% de los agregados son monómeros en la fase vapor frente a un 50% en el caso del líquido. Esto es lógico, ya que a  $T=550\text{K}$  ambas fases tienen densidades similares y el punto crítico predicho por la teoría está muy próximo.

## 5.2.2 Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias y ternarias de n-alcános

La *Soft-SAFT* ha demostrado que es capaz de predecir el equilibrio líquido-vapor de sustancias como n-alcános, 1-alquenos y 1-alcánolos. Aunque esto es sumamente importante, la mayoría de los procesos industriales reales de interés involucran mezclas binarias, ternarias y de más componentes. Por ello es necesario que la ecuación de estado describa también correctamente el equilibrio de fases de mezclas. La SAFT es una ecuación que está formulada para describir sistemas multicomponentes, por lo que no es necesario introducir términos adicionales (ver capítulo 2 para más detalles).

### Mezclas binarias

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al aplicar la *Soft-SAFT* a mezclas binarias de n-alcános. Se han estudiado mezclas de cadenas con longitudes pequeñas y moderadas: metano + etano, metano + propano, etano + propano, y etano + n-butano, etano + n-heptano y n-butano + n-heptano. Las mezclas elegidas presentan una asimetría moderada, aunque prácticamente todas ellas tienen un comportamiento no ideal. El estudio de estas mezclas binarias sirve de punto de partida para el de sistemas ternarios.

Se ha estudiado la mezcla binaria metano(1) + etano(2) a través de la ecuación SAFT. La longitud de cadena de ambos componentes es pequeña y similar. Se han utilizado los parámetros moleculares de las dos sustancias, obtenidos en la sección anterior (tabla 5.9), junto con las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot ( $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ ) y se ha predicho el equilibrio líquido-vapor.

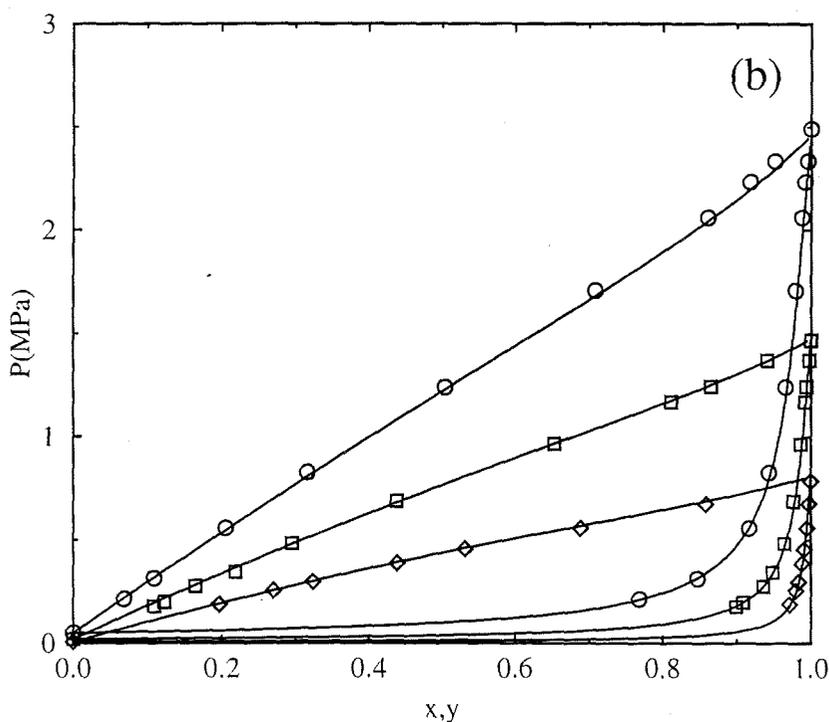
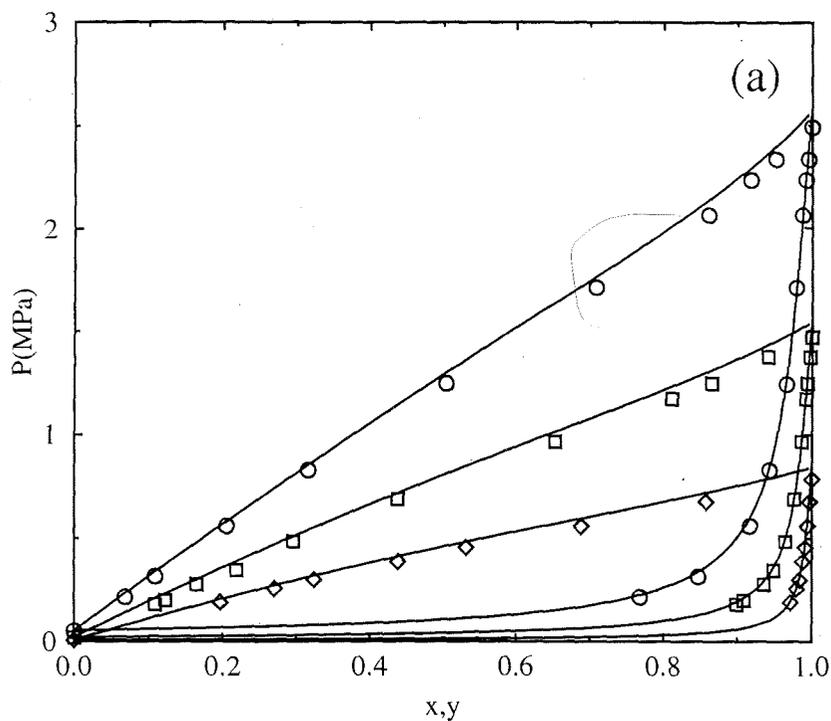


Figura 5.25: Diagramas presión/composición de la mezcla binaria metano(1) + etano(2) a diferentes temperaturas, predichos (a) y ajustando la mezcla a la temperatura superior (b), mediante la *Soft-SAFT*. Los círculos ( $T=172.04\text{K}$ ), los cuadrados ( $T=144.26\text{K}$ ) y los rombos ( $T=158.15\text{K}$ ) representan los resultados experimentales.

La figura 5.25(a) muestra el diagrama presión/composición del sistema a diferentes temperaturas. Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y los símbolos corresponden a los datos experimentales tomados de la literatura [188]. Las tres temperaturas estudiadas se encuentran por debajo de las temperaturas críticas de los componentes puros, por lo que no aparece ningún punto crítico en el diagrama P-x. El acuerdo entre resultados teóricos y experimentales es muy bueno en todo el rango de composiciones y temperaturas estudiadas, si se tiene en cuenta que no se ha realizado ningún tipo de ajuste.

Para mejorar el acuerdo entre resultados teóricos y experimentales se han ajustado los parámetros de interacción binarios de la mezcla,  $\xi_{12}$  y  $\eta_{12}$ , a la fracción molar del líquido y del vapor experimentales a una determinada temperatura ( $T=172.04\text{K}$ ) [188]. Los valores óptimos encontrados son  $\xi_{12} = 0.9838$  y  $\eta_{12} = 1.0090$  y proporcionan las predicciones mostradas en la figura 5.25(b). La curva superior ( $T=172.04\text{K}$ ) representa el resultado de la *Soft-SAFT* al ajustar los datos experimentales. El resto de las curvas se han obtenido utilizando los valores de los parámetros binarios (sin ningún ajuste adicional) y prediciendo el comportamiento del sistema a temperaturas inferiores. Los símbolos son los resultados experimentales mostrados en la figura 5.25(a). Como se aprecia en 5.25(b), la comparación entre resultados teóricos y datos experimentales es excelente en todo el rango de composiciones, incluso a las temperaturas no ajustadas directamente.

La siguiente mezcla estudiada es el sistema metano(1) + propano(2). Se han utilizado de nuevo los parámetros moleculares de los n-alcanos (tabla 5.9) para predecir el comportamiento del sistema a diferentes temperaturas ( $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ ). Paralelamente, se han ajustado los parámetros de interacción binarios a la fracción molar del líquido y del vapor experimentales a la temperatura  $T=172.04\text{K}$ . La figura 5.26 muestra los resultados obtenidos en los dos casos. Las líneas son los resultados de la *Soft-SAFT* (las líneas discontinuas son las predicciones de la ecuación y las continuas son las calculadas al ajustar los parámetros a la temperatura  $T=172.04\text{K}$ ). Los diferentes símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura [189]. Como se puede observar, las predicciones de la ecuación de estado están en excelente acuerdo con los resultados experimentales. Obviamente, si se desea obtener con mayor precisión el comportamiento termodinámico es preciso utilizar la ecuación con los valores óptimos de  $\xi_{12}$  y  $\eta_{12}$  (ver tabla 5.12).

Se ha obtenido por último el diagrama presión/composición de la mezcla etano(1) + propano(2) a dos temperaturas diferentes, tal y como se muestra en la figura 5.27. Las líneas discontinuas son los resultados predichos por la *Soft-SAFT* (sin ningún tipo de ajuste) y los símbolos representan los resultados experimentales tomados de Matsche

Mezcla	$\xi_{12}$	$\eta_{12}$
metano + etano	0.9988	1.0219
metano + propano	0.9888	1.0246
etano + propano	1.0031	1.0146

Tabla 5.12: Valores óptimos de los parámetros de interacción binarios de las mezclas de n-alcanos ligeros.

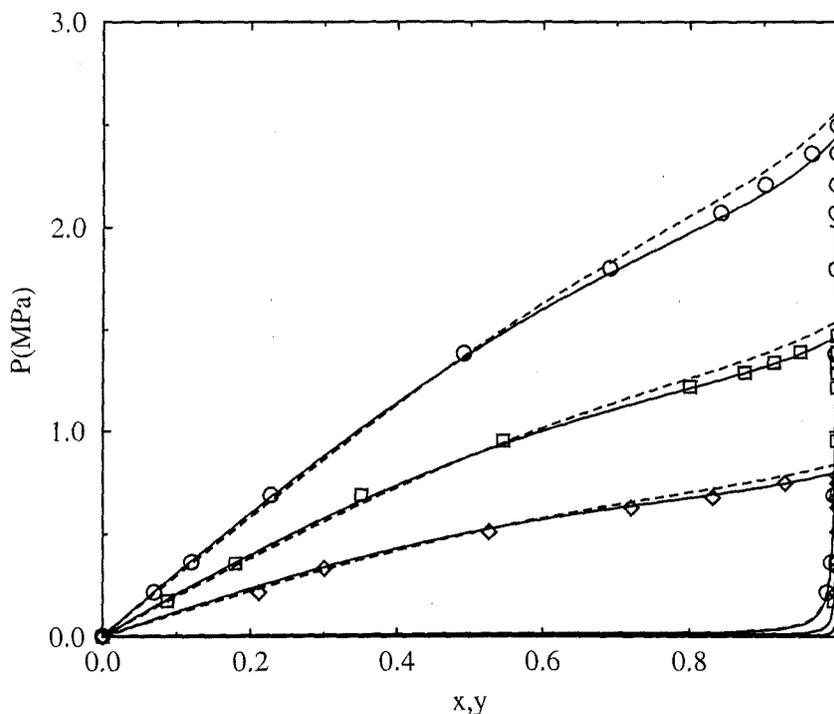


Figura 5.26: Proyección presión/composición del diagrama de fases del sistema metano(1) + propano(2). Las curvas discontinuas son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las continuas se obtienen al ajustar la mezcla a la temperatura más alta. Los símbolos son los resultados experimentales a las mismas temperaturas de la figura anterior.

y Thodos [190]. El acuerdo entre ambos resultados es muy bueno en todos los casos. Como en las mezclas anteriores, se han obtenido los parámetros de interacción binarios de la forma usual, ajustando a  $T=283\text{K}$ . Los resultados obtenidos, representados mediante líneas continuas, están en excelente acuerdo con los datos experimentales.

Se han estudiado mezclas binarias más asimétricas que contienen moléculas con mayor número de átomos de carbono. La primera mezcla de esta serie ha sido etano(1) + n-heptano(2). La figura 5.28 muestra las predicciones teóricas (líneas discontinuas) obtenidas para este sistema utilizando únicamente los parámetros moleculares de los compuestos puros (tabla 5.9) y las reglas de Lorentz-Berthelot ( $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ ), y los resultados experimentales tomados de la literatura [191], que se han representado mediante símbolos para las dos presiones estudiadas. El acuerdo entre predicciones de la *Soft-SAFT* y experimentos se mejora al ajustar  $\xi_{12}$  y  $\eta_{12}$  a la fracción molar del líquido y vapor experimentales a  $P=1.379\text{MPa}$ . Con los resultados obtenidos, mostrados en la tabla 5.13, las predicciones de la SAFT (líneas continuas) se encuentran en excelente acuerdo con los datos experimentales, incluso a otras condiciones termodinámicas ( $P=0.689\text{MPa}$ ).

La última mezcla estudiada corresponde al sistema n-butano(1) + n-heptano(2). En la figura 5.29 se ha representado el diagrama temperatura/composición de la mezcla a dos presiones,  $p=0.689$  y  $1.379\text{MPa}$ . Los datos experimentales [192] son los símbolos y las predicciones de la *Soft-SAFT*, obtenidas sin ajuste alguno, se han representado mediante

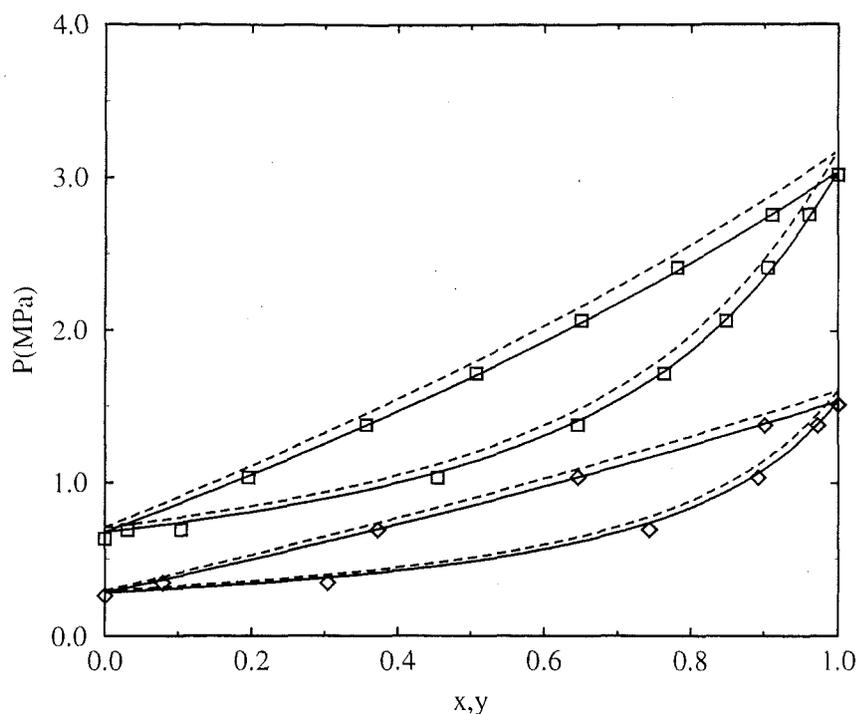


Figura 5.27: Diagrama Px de la mezcla etano(1) + propano(2). Las curvas son las predicciones (discontinuas) y ajuste a la temperatura más alta (continuas) mediante la SAFT. Los cuadrados ( $T=283.15\text{K}$ ) y los rombos ( $T=255.33\text{K}$ ) son los datos experimentales.

curvas discontinuas. El acuerdo entre ambos es bueno en todo el rango estudiado.

En este caso también se ha decidido mejorar el acuerdo existente entre teoría y experimentos ajustando la mezcla de la forma usual a la presión más alta estudiada. Los valores obtenidos (tabla 5.13) se han utilizado para comprobar si las predicciones de la teoría a otras presiones están en buen acuerdo con los resultados experimentales. Las líneas continuas representan los resultados de esta comprobación (ver figura 5.29). El equilibrio líquido-vapor es reproducido prácticamente de manera exacta para todas las condiciones termodinámicas estudiadas.

La mezcla etano(1) + n-butano(2) también se ha predicho de forma análoga al resto de sistemas binarios. Los parámetros de interacción óptimos para esta mezcla se encuentran en la tabla 5.13, aunque no se presenta ninguna gráfica ya que los resultados obtenidos son similares a los ya presentados.

Mezcla	$\xi_{12}$	$\eta_{12}$
etano + n-butano	0.9838	1.0090
etano + n-heptano	0.9837	1.0238
n-butano + n-heptano	1.0032	1.0241

Tabla 5.13: Valores óptimos de los parámetros de interacción binarios de las mezclas de n-alcános con peso molecular moderado.

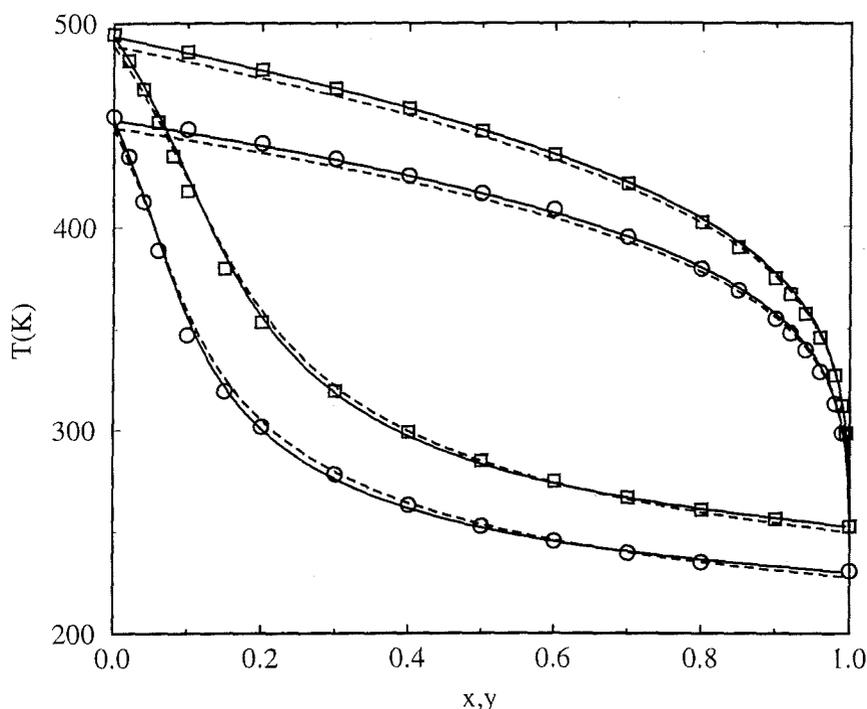


Figura 5.28: Proyección Tx de la mezcla etano(1) + n-heptano(2). Las curvas discontinuas son las predicciones de la teoría y las continuas los resultados al ajustar la mezcla a la presión más elevada. Los círculos ( $P=0.689\text{MPa}$ ) y los cuadrados ( $P=1.379\text{MPa}$ ) son los datos experimentales.

### Equilibrio de fases de mezclas ternarias de n-alcános

Para comprobar la precisión con que la *Soft-SAFT* es capaz de predecir los diagramas de fases de mezclas ternarias, se han estudiado dos mezclas de n-alcános a condiciones termodinámicas diferentes. Los parámetros moleculares utilizados poseen un claro significado físico y describen con gran precisión el equilibrio líquido-vapor de los compuestos puros. El comportamiento de mezclas, predicho ( $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ ) y optimizando los parámetros binarios de interacción, se ajusta de forma excelente a los resultados experimentales. La ecuación de estado SAFT, a diferencia de la mayoría de modelos tradicionales, posee un alto poder predictivo. Esta condición es esencial si se pretende describir el comportamiento de este tipo de sistemas, ya que no es posible realizar ajustes adicionales para mejorar las predicciones de la ecuación.

Se han estudiado dos mezclas ternarias de n-alcános: una primera, metano + etano + propano, cuyos componentes son bastante similares en tamaño y energía de dispersión, y una segunda, etano + n-butano + n-heptano, en el que las propiedades moleculares difieren moderadamente. A continuación se presentan de forma separada los resultados obtenidos para estos dos sistemas. Además de discutir el acuerdo entre las predicciones de la teoría y los resultados experimentales de la forma de las curvas de coexistencia, se ha estudiado con detalle si la *Soft-SAFT* es capaz de describir correctamente el comportamiento de las

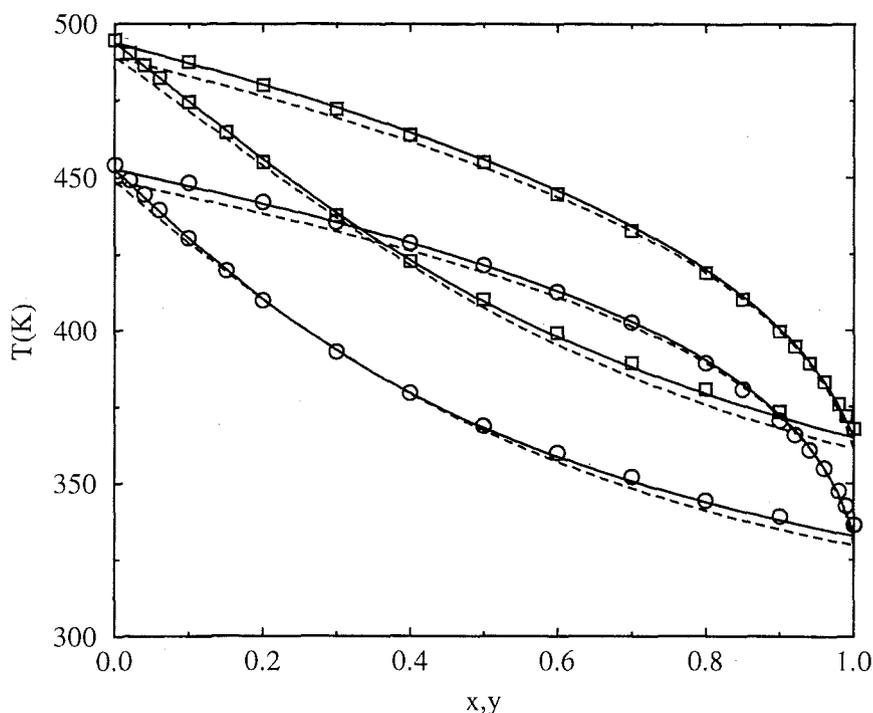


Figura 5.29: Diagrama temperatura/composición del sistema binario n-butano(1) + n-heptano (2). Las curvas son las predicciones (discontinuas) y ajustes a la presión más elevada (continuas) al usar la SAFT, y los símbolos son los resultados experimentales a las condiciones de la figura 5.28.

*tie lines*<sup>2</sup>.

Se han utilizado los valores optimizados de los parámetros de interacción binarios,  $\xi_{12}$  y  $\eta_{12}$ , de las mezclas estudiadas (metano + etano, metano + propano y etano + propano), junto con los parámetros moleculares de los compuestos puros (tabla 5.9) para predecir, sin ningún tipo de ajuste, el equilibrio líquido-vapor de la mezcla ternaria metano(1) + etano(2) + propano(3).

Los diagramas ternarios de esta mezcla, a diferentes presiones y temperatura constante  $T=199.83\text{K}$ , se muestran en las figuras 6.17 (a) y 6.17 (b). Los resultados experimentales, tomados de Wichterle y Kobayashi [193], se han representado mediante diferentes símbolos. Las curvas continuas corresponden a las predicciones de la *Soft-SAFT* a las condiciones termodinámicas anteriores, que van desde los  $0.276\text{MPa}$  (figura 6.17 (a)) hasta los casi  $5\text{MPa}$  (figura 6.17 (b)). Los resultados experimentales se encuentran distribuidos en el diagrama ternario a lo largo de todo el rango de composiciones. Como se puede observar en ambas figuras, el acuerdo general entre predicciones teóricas y resultados experimentales es excelente, especialmente en la región correspondiente a presiones bajas e intermedias. Para presiones más altas ( $P=4.999\text{MPa}$ ) se presentan ligeras diferencias entre ambos resultados, posiblemente debido a la proximidad del punto crítico del metano. De cualquier modo,

<sup>2</sup>Se ha utilizado el término directamente del inglés debido a que no se ha encontrado una traducción adecuada del concepto.

las desviaciones entre teoría y experimentos se encuentran por debajo del 5% en todos los casos.

La mezcla se ha estudiado también a una temperatura inferior,  $T=172.04\text{K}$ , y a diferentes presiones, desde  $P=0.221\text{MPa}$  hasta  $2.068\text{MPa}$ , tal y como se muestra en la figura 6.18 (a). Las líneas continuas representan los resultados predichos por la ecuación de estado y los diferentes símbolos corresponden a los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor en las condiciones mencionadas (ver leyenda de la figura). El acuerdo entre los dos resultados es también excelente.

Las figuras anteriores muestran como la *Soft-SAFT* es capaz de predecir correctamente las curvas de equilibrio. Sin embargo en los diagramas ternarios, a diferencia de lo que ocurre con los de los compuestos puros y mezclas binarias, las *tie lines*, o líneas que unen los puntos de equilibrio entre las dos fases, no se pueden obtener *a priori*<sup>3</sup>. Esto es importante, ya que una incorrecta predicción de las *tie lines* produce valores de equilibrio erróneos. Algunas ecuaciones tradicionales, aunque predicen correctamente la forma de la curva, proporcionan valores de equilibrio equivocados. Se ha estudiado el comportamiento de estas líneas teóricamente para verificar si la SAFT las describe consistentemente. En la figura 6.18 (b) se puede observar el diagrama de coexistencia de la mezcla metano(1) + etano(2) + propano(3) a  $T=172.04\text{K}$  y  $P=0.221\text{MPa}$ . Las curvas son las predicciones de la ecuación y los símbolos los resultados experimentales. También se han obtenido las *tie lines* (líneas continuas) mediante la SAFT y se han comparado con los datos experimentales (líneas discontinuas). Como se puede apreciar la teoría no sólo es capaz de predecir la forma de las curvas de coexistencia sino también las *tie lines* experimentales con gran precisión.

El sistema estudiado en la sección anterior se caracteriza por estar compuesto por moléculas que tienen tamaño y energías de dispersión similares. En esta parte se presentan los resultados de la ecuación *Soft-SAFT* para el sistema ternario etano(1) + n-butano(2) + n-heptano(3). La ecuación se ha aplicado del mismo modo que en el caso anterior: los parámetros moleculares se han tomado de la tabla 5.9 y  $\xi_{ij}$  y  $\eta_{ij}$ , para cada una de las interacciones cruzadas, vienen dadas por los valores de la tabla 5.13. Las predicciones de la ecuación de estado se han comparado con resultados experimentales en las figuras 6.19 (a) ( $T=338.71\text{K}$ ), 6.19 (b) ( $T=366.48\text{K}$ ) y 6.20 (a) ( $T=394.26\text{K}$ ). En todas ellas se ha estudiado el equilibrio líquido-vapor de la mezcla a diferentes presiones (desde  $P=3.103\text{MPa}$  hasta  $P=6.895\text{MPa}$ ). Las curvas son las predicciones teóricas obtenidas y los distintos símbolos corresponden a los resultados experimentales tomados de la literatura. Como se aprecia en las tres figuras, el acuerdo entre ambos es excelente en todo el rango de temperaturas y presiones estudiadas, si se tiene en cuenta que no se ha realizado ningún ajuste adicional.

Se han escogido unas condiciones termodinámicas particulares para comparar con más detalle las predicciones teóricas y los resultados experimentales. La figura 6.20 (b) muestra

<sup>3</sup>En los diagramas de sustancias puras y binarios, las *tie lines* son paralelas al eje de temperatura o presión, ya que unen puntos de equilibrio ( $T_I = T_{II}$  y/o  $P_I = P_{II}$ ). En el caso de mezclas ternarias todos los puntos del diagrama se encuentran a la misma presión y temperatura.

el equilibrio líquido-vapor de la mezcla a  $T=394.26\text{K}$  y  $P=4.826\text{MPa}$ . Las líneas discontinuas son las *tie lines* experimentales y las continuas representan las predicciones de la *Soft-SAFT*. De nuevo el acuerdo entre ambos resultados es excelente. Aunque no se ha mostrado aquí, se ha comprobado que la ecuación predice correctamente el comportamiento de las *tie lines* para todas las condiciones termodinámicas estudiadas.

Una vez que la *Soft-SAFT* ha probado que es capaz de describir el comportamiento experimental de este tipo de sistemas, se puede utilizar para predecir el equilibrio líquido-vapor a condiciones termodinámicas diferentes. La figura 6.21 muestra el diagrama de fases de la mezcla ternaria a  $T=477.59\text{K}$  y tres presiones distintas, junto a sus correspondientes *tie lines*.

## 5.3 Termodinámica y equilibrio de fases de cadenas ramificadas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones de la SAFT-B, derivadas en el capítulo 2, al caso de cadenas ramificadas. Se ha estudiado el efecto de la longitud de cadena y de la ramificación sobre la presión y el potencial químico a condiciones supercríticas. Esto permite conocer si las aproximaciones efectuadas al derivar la nueva versión de la SAFT describen cualitativamente los principales efectos de la ramificación. Se han aplicado las mismas ecuaciones para obtener el equilibrio líquido-vapor de cadenas de esfera dura ramificadas de diferente longitud y grado de ramificación. También se ha utilizado la ecuación de estado propuesta para predecir las temperaturas críticas de algunos alcanos ramificados cortos. Esta comparación es importante porque permite validar los resultados obtenidos previamente.

### 5.3.1 Estudio de propiedades supercríticas de cadenas ramificadas

Se ha aplicado la ecuación de estado SAFT-B, desarrollada en esta tesis, para obtener el comportamiento de propiedades termodinámicas a condiciones supercríticas de cadenas ramificadas formadas por segmentos de esfera dura. Los resultados obtenidos se han comparado con las predicciones de la SAFT para cadenas lineales. Se han estudiado el factor de compresibilidad y el potencial químico de exceso de cadenas de esfera dura lineales y ramificadas. La descripción adecuada de este tipo de propiedades es esencial para la obtención del equilibrio de fases de este tipo de sistemas.

En esta sección se han obtenido las propiedades de cadenas formadas por segmentos de esfera dura, es decir, el potencial de interacción entre las moléculas es puramente repulsivo y no se ha utilizado la energía libre de Helmholtz de campo medio ( $\epsilon_{mf} = 0$ ).

La figura 5.30 muestra esquemáticamente algunos de los isómeros considerados por la SAFT-B en función del número de segmentos y de puntos de articulación presentes en la cadena. Únicamente se han mostrado los isómeros que la SAFT-B puede diferenciar. Así por ejemplo, para el caso de  $m = 6$  y  $n_{art} = 1$ , existe otro isómero ramificado con tres brazos en el que el punto de articulación se encuentra en el tercer segmento de la cadena principal, en lugar del segundo como indica la figura 5.30. La ecuación de estado predice las mismas propiedades termodinámicas para ambos isómeros. Todo ello es un defecto de la aproximación utilizada para derivar las ecuaciones de la versión SAFT-B y no del modelo propuesto.

En los resultados que se presentan a continuación se no se muestran datos de simulación por las siguientes razones. Para el caso de cadenas lineales se ha demostrado en trabajos previos de la SAFT [28, 29] que el primer orden de perturbaciones describe correctamente la compresibilidad en función de la fracción de empaquetamiento para cadenas de hasta ocho segmentos. Para cadenas ramificadas prácticamente no existen datos de simulación del modelo desarrollado en este trabajo. Las simulaciones moleculares de cadenas ramificadas

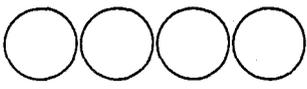
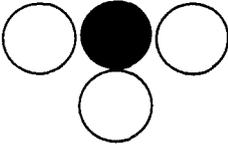
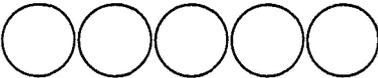
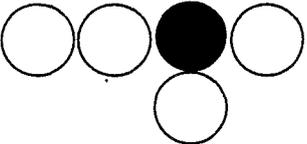
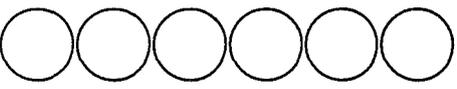
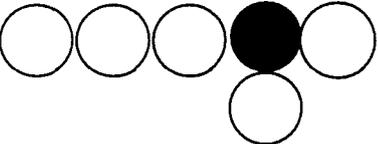
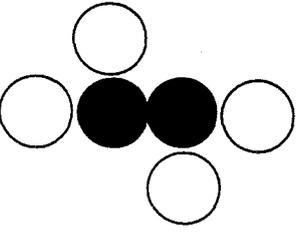
	4	0
	4	1
	5	0
	5	1
	6	0
	6	1
	6	2
<b>Modelo de cadena</b>	<b>Segmentos</b>	<b>Articulaciones</b>

Figura 5.30: Representación esquemática de algunos de los isómeros considerados por la ecuación de estado SAFT-B formados por cuatro, cinco y seis segmentos de esfera dura.

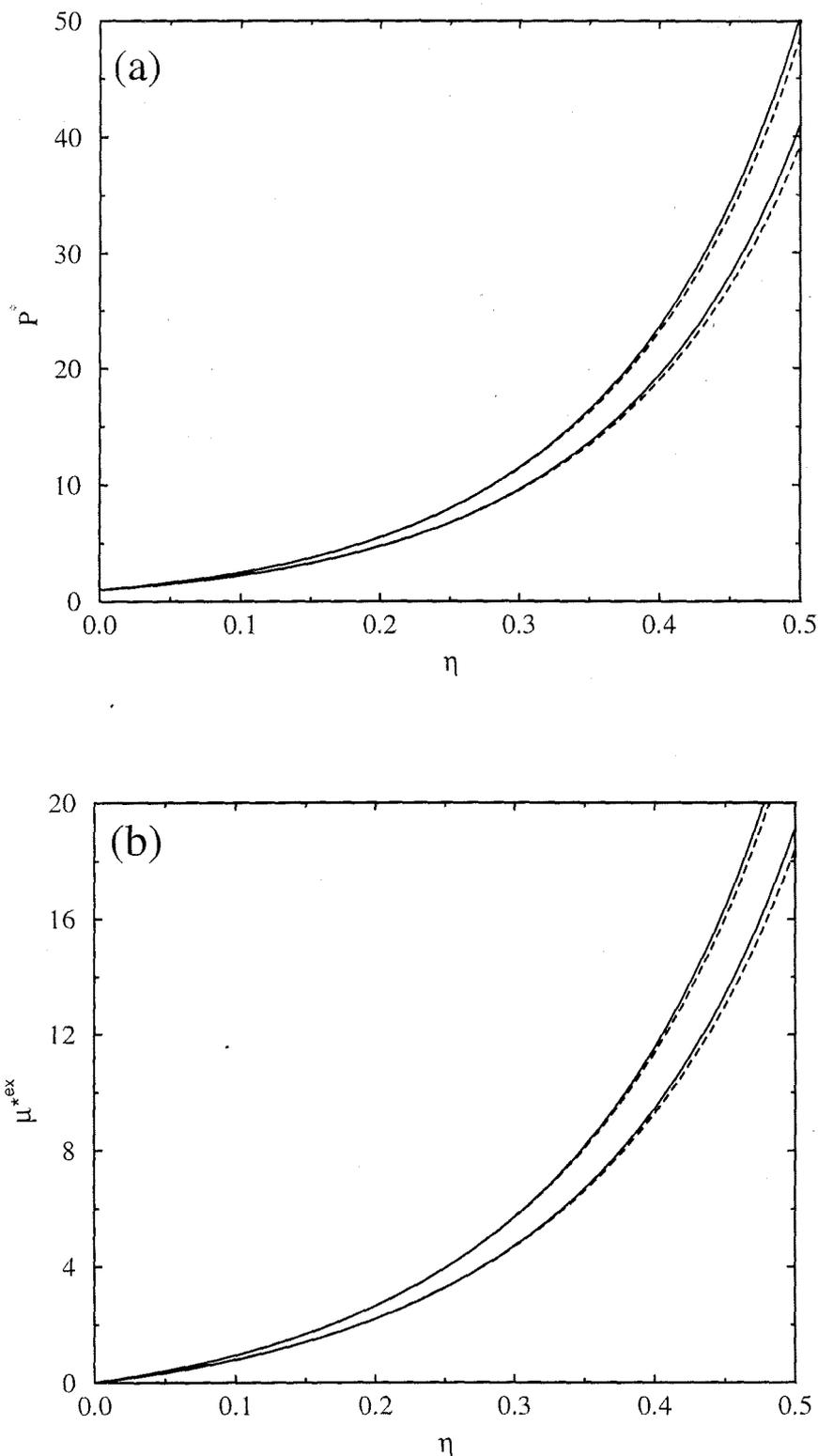


Figura 5.31: Compresibilidad (a) y potencial químico de exceso (b), en función de la fracción de empaquetamiento, de cadenas de esfera dura. Las líneas continuas representan las predicciones de la SAFT (cadenas lineales) y las discontinuas las de la SAFT-B (cadenas ramificadas con un punto de articulación) para moléculas formadas por cuatro (curvas inferiores) y cinco (curvas superiores) segmentos.

son muy costosas desde el punto de vista computacional debido a la complejidad de la arquitectura molecular. Puesto que la ecuación de estado SAFT ha demostrado su poder predictivo en diferentes versiones se ha decidido comparar directamente las predicciones del modelo en el caso de sustancias reales. Para más detalles ver la sección 5.3.2 de este capítulo. De todos modos se han considerado las conclusiones de los estudios llevados a cabo en la literatura para estos sistemas y se han aplicado a los sistemas estudiados en la presente memoria.

En la figura 5.31(a) se presentan los resultados obtenidos para el factor de compresibilidad de cadenas de esfera dura en función de la fracción de empaquetamiento  $\eta$  para cuatro cadenas diferentes. Las curvas inferiores representan las compresibilidades de isómeros con cuatro segmentos ( $m = 4$ ) y las superiores con cinco segmentos ( $m = 5$ ). En ambos casos las líneas continuas representan los resultados para cadenas lineales utilizando la ecuación SAFT y las curvas discontinuas son las predicciones de la SAFT-B para cadenas ramificadas con un punto de articulación.

La compresibilidad del sistema aumenta al incrementar la longitud de la cadena y/o al aumentar la fracción de empaquetamiento del sistema. Como se puede observar para las dos longitudes de cadena estudiadas, la compresibilidad del sistema es muy poco sensible a los detalles de la estructura y geometría molecular. Las predicciones de las ecuaciones SAFT y SAFT-B son muy similares para  $\eta$  y  $m$  constantes, aunque los resultados de la SAFT-B indican que la compresibilidad de los isómeros ramificados es inferior a la de los lineales. Estos cálculos están de acuerdo con los datos obtenidos mediante simulación molecular por Yethiraj y Hall [194] para modelos de cadenas ramificadas similares. También se observa que las diferencias entre las presiones de un sistema cadenas lineales y uno ramificado, para una misma fracción de empaquetamiento, disminuye conforme la longitud de la cadena aumenta. Este resultado es el esperado debido a que la compresibilidad de una cadena es una función fuertemente dependiente del número de segmentos y no de los detalles moleculares [37, 38, 194]. Conforme  $m$  aumenta el número relativo de segmentos involucrados en la ramificación (segmentos próximos al punto de articulación) disminuye. Esto hace que las diferencias entre propiedades volumétricas de cadenas atérmicas lineales y ramificadas disminuyan conforme éstas contienen mayor número de segmentos. Esto es precisamente lo que reproduce la SAFT-B: el término que contribuye en la descripción de la ramificación es esencialmente independiente de  $m$ , mientras que la contribución debido a los brazos aumenta con la longitud de la cadena.

También se ha estudiado la dependencia con la fracción de empaquetamiento, longitud de cadena y grado de ramificación del potencial químico de exceso de cadenas duras. La figura 5.31(b) muestra los resultados obtenidos para los sistemas estudiados anteriormente. Los símbolos representan lo mismo que en la figura anterior. Los potenciales químicos de exceso mayores corresponden a los isómeros de longitud  $m = 5$  y los de menor valor a  $m = 4$ . Como se observa en la figura 5.31(a) el potencial químico de exceso es una función creciente de la fracción de empaquetamiento. Es interesante destacar que el potencial químico es poco dependiente de la geometría molecular de las cadenas aunque su valor,

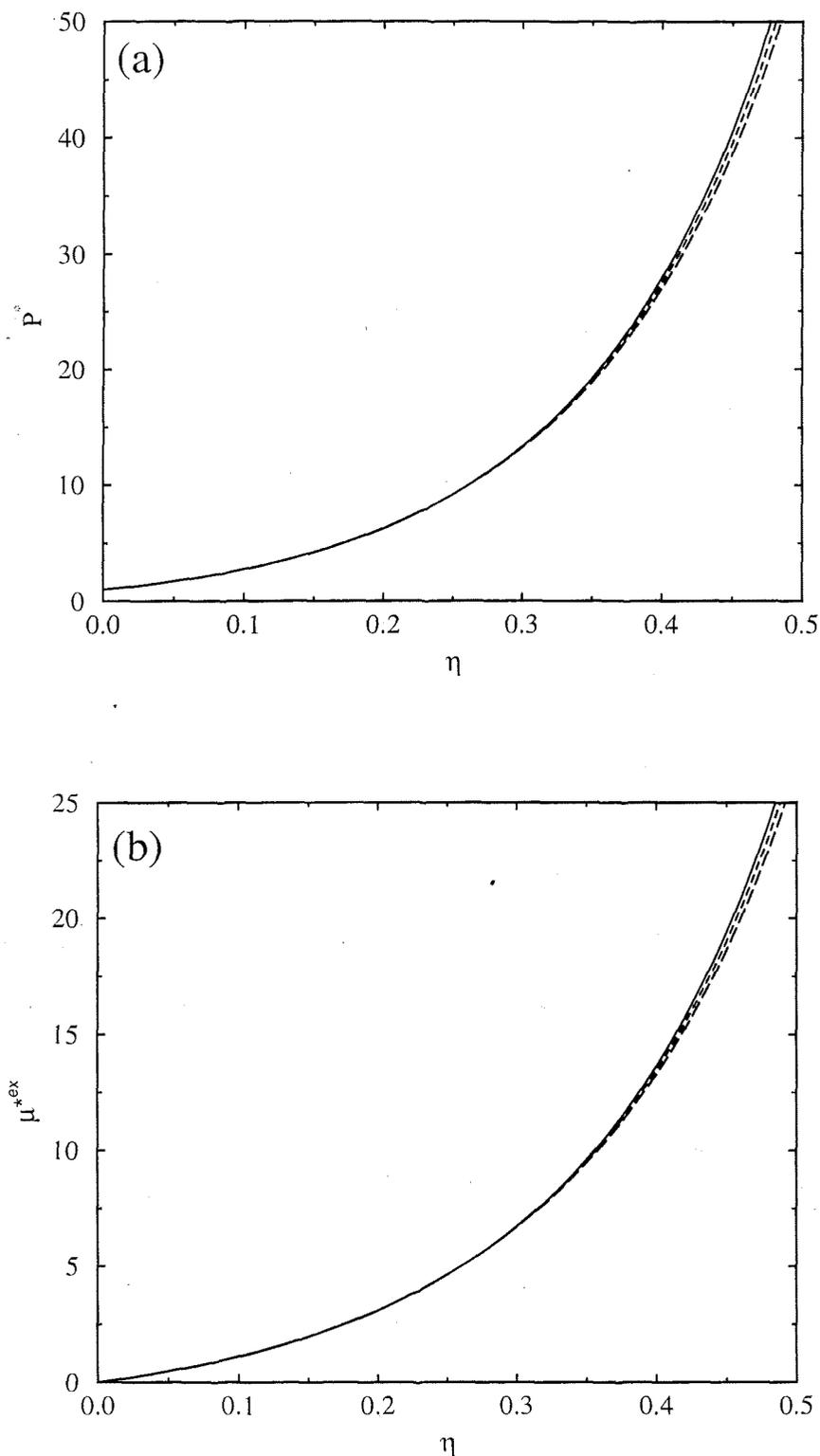


Figura 5.32: Compresibilidad (a) y potencial químico de exceso (b), en función de la fracción de empaquetamiento, de cadenas de esfera dura. Las líneas continuas (lineales), discontinuas (una ramificación) y discontinuas a grandes trazos (dos puntos de ramificación) representan las predicciones de la SAFT y la SAFT-B para cadenas formadas por seis segmentos.

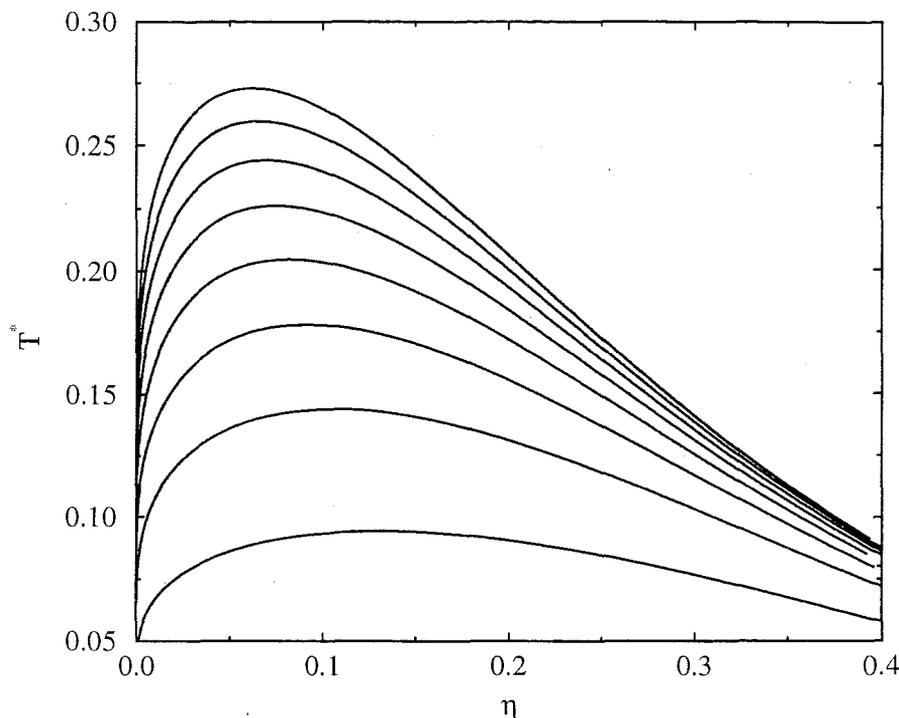


Figura 5.33: Fracciones de empaquetamiento (densidades) líquido y vapor, en función de la temperatura reducida, para cadenas lineales de esfera dura con longitudes desde uno hasta ocho (en sentido ascendente de la temperatura) con una energía libre de campo medio para las interacciones atractivas.

a una misma fracción de empaquetamiento, es menor para cadenas ramificadas que para lineales.

Se ha analizado el comportamiento de la compresibilidad y el potencial químico de exceso de tres isómeros de cadenas formadas por seis segmentos ( $m = 6$ ). En la figura 5.30 aparecen esquemáticamente las arquitecturas de estas tres moléculas. La figura 5.32(a) muestra el factor de compresibilidad, como función de la fracción de empaquetamiento, de los tres isómeros con  $m = 6$ . Las diferentes curvas representan las compresibilidades de los sistemas formados por cadenas lineales (línea continua), cadenas ramificadas con un punto articulado (línea discontinua) y cadenas ramificadas con dos segmentos de articulación (línea discontinua a grandes trazos). Las diferentes curvas se han obtenido utilizando las ecuaciones de la SAFT (cadenas lineales) y de la SAFT-B (cadenas ramificadas). Como en los sistemas estudiados anteriormente el principal efecto de la ramificación es la disminución progresiva de la presión del sistema. Esto hace que la compresibilidad de un sistema formado por cadenas con dos puntos articulados sea inferior, a la misma fracción de empaquetamiento, que el de un sistema de cadenas con una sola articulación.

Al igual que en los sistemas anteriores se ha representado el potencial químico de exceso de los tres sistemas anteriores en función de la fracción empaquetamiento. La figura 5.32(b) muestra las diferencias existentes en esta propiedad dependiendo del grado de ramificación del sistema.

### 5.3.2 Equilibrio líquido-vapor de cadenas isoméricas

Una vez que se ha comprobado, al menos de forma cualitativa, que la SAFT-B es capaz de predecir las características más relevantes de las propiedades termodinámicas de cadenas ramificadas se pueden aplicar las ecuaciones derivadas en este trabajo al cálculo de la coexistencia líquido-vapor de fluidos moleculares puros.

Antes de utilizar las ecuaciones de equilibrio de fases determinadas por la energía libre de la SAFT-B, se ha obtenido el equilibrio líquido-vapor de cadenas lineales de esfera dura de hasta ocho segmentos. Este cálculo, llevado a cabo hace algunos años por Chapman *et al.* [29], se ha repetido en la presente memoria por dos razones. En primer lugar, permite comprobar si el código de ordenador desarrollado es correcto al comparar con los resultados obtenidos por Chapman *et al.* (figuras 3, 4 y 5 de [29]). En segundo lugar, el equilibrio líquido-vapor de cadenas lineales, y en concreto, sus propiedades críticas, es necesario para comprobar la validez de la SAFT-B en la descripción de sistema reales.

Para obtener la coexistencia líquido-vapor de cadenas de esfera dura es preciso considerar explícitamente la contribución de la energía libre de Helmholtz de campo medio (ver capítulo 2). Para el cálculo del equilibrio de fases es conveniente reducir las propiedades termodinámicas de interés respecto al volumen de esfera dura,  $b = (\pi/6)\sigma^3$ , y a la energía de campo medio,  $\epsilon_{mf}$ :  $T^* = k_B T / \epsilon_{mf}$ ,  $P^* = Pb / \epsilon_{mf}$  y  $\mu^* = \mu / \epsilon_{mf}$ .

Se han obtenido las fracciones de empaquetamiento de las fases líquido y vapor como funciones de la temperatura reducida, tal y como se muestra en la figura 5.33. Las curvas de coexistencia de las cadenas lineales con varios segmentos de esfera dura, desde un segmento hasta ocho, describen cualitativamente el comportamiento de este tipo de sistemas (como la serie homóloga de los n-alcenos): desplazamiento de la temperatura crítica hacia temperaturas más altas y de la densidad crítica hacia valores inferiores conforme aumenta la longitud de cadena. Este comportamiento conjunto da como resultado un desplazamiento de las curvas de coexistencia hacia temperaturas superiores y densidades inferiores.

También se han obtenido las curvas de presión de vapor en función de la temperatura para los mismos sistemas considerados anteriormente. La figura 5.34(a) muestra la dependencia de la presión de vapor como función de la temperatura y la 5.34(b) el diagrama de Clausius-Clapeyron correspondiente, es decir, el logaritmo de la presión de vapor frente al inverso de la temperatura para las ocho primeras cadenas de esfera dura. El comportamiento observado en ambas figuras es el esperado: la presión de vapor de las cadenas con mayor longitud es menor que la correspondiente presión de vapor para cadenas más cortas a la misma presión. Como se puede observar con mayor claridad en la figura 5.34(b) la pendiente de la presión de vapor es más negativa conforme aumenta la longitud de cadena  $m$ .

Una vez que se ha comprobado que el código de ordenador desarrollado proporciona resultados fiables para el caso de cadenas de esfera dura lineales se puede aplicar la SAFT-B para predecir el equilibrio líquido-vapor de cadenas ramificadas. La figura 5.35 muestra los diagramas de coexistencia de cuatro cadenas de esfera dura, dos lineales (curvas continuas)

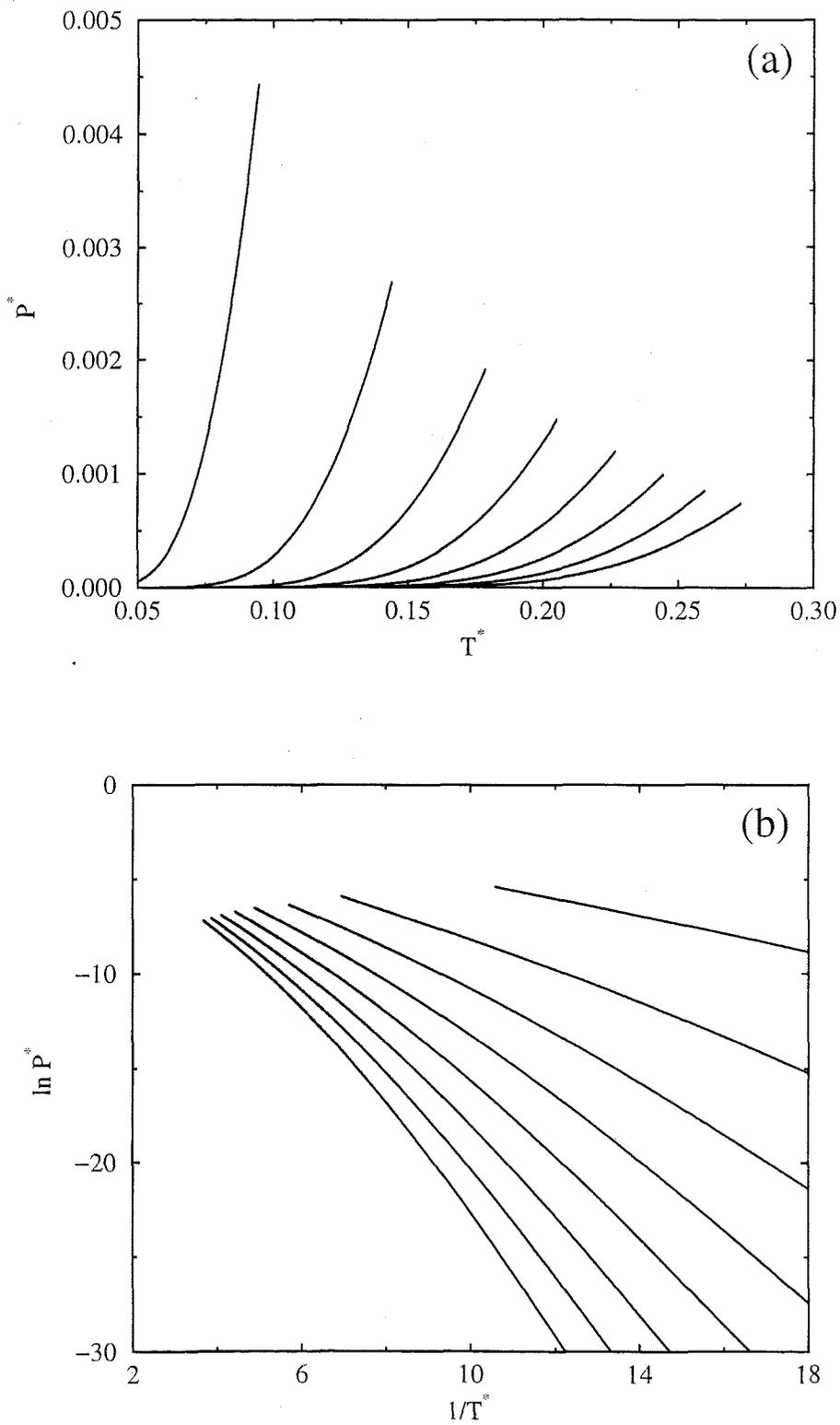


Figura 5.34: Presión de vapor en función de la temperatura (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) para las cadenas lineales de esfera dura estudiadas en la figura anterior. La longitud de cadena aumenta en dirección creciente de la temperatura.

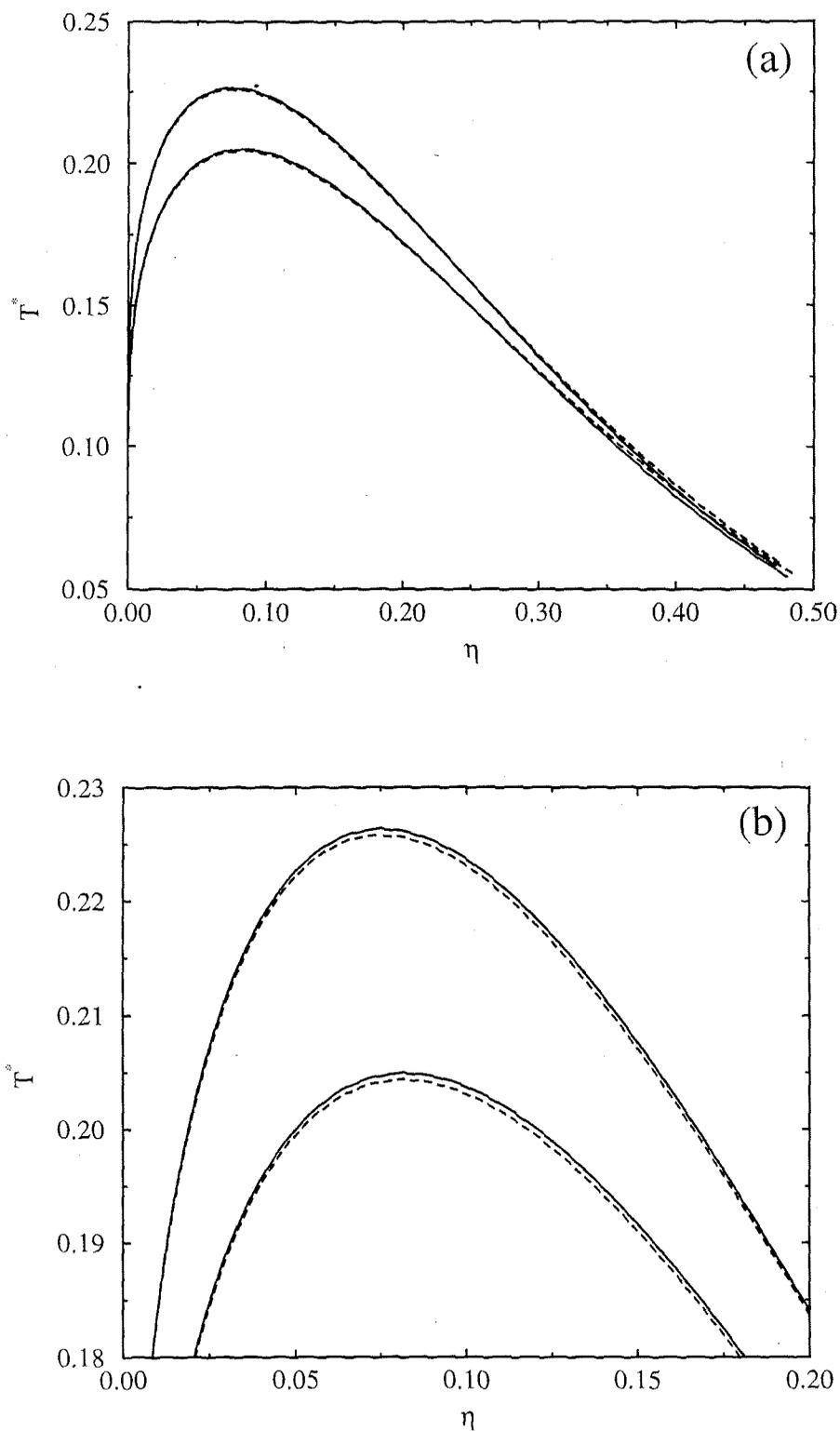


Figura 5.35: Diagramas de coexistencia de cadenas de esfera dura (a) y ampliación de la región crítica (b). Las líneas representan las predicciones de la SAFT (cadenas lineales) y de la SAFT-B (cadenas ramificadas con un punto de articulación) para cadenas formadas por cuatro (curvas inferiores) y cinco (curvas superiores) segmentos.

y dos ramificadas con un punto de articulación (curvas discontinuas). Las arquitecturas moleculares de estas cadenas se muestran en la figura 5.30. Las curvas de coexistencia a las temperaturas más bajas corresponden a cadenas isoméricas formadas por cuatro segmentos y las situadas a temperaturas más elevadas a isómeros con cinco segmentos. En 5.35(a) aparecen los diagramas completos. Se ha mostrado en 5.35(b) una ampliación de la curva de coexistencia en las proximidades de las regiones críticas de estos sistemas. Como se puede apreciar en ambas figuras la ecuación SAFT-B predice un efecto de la ramificación sobre los diagramas de fases muy pequeño. Esencialmente se observan dos efectos: primero, disminuye la temperatura crítica del fluido, y segundo, desplaza la posición del punto crítico del sistema hacia fracciones de empaquetamiento (densidades) más pequeñas. Este comportamiento predicho por la SAFT-B, prácticamente inapreciable en la figura 5.35(a), se observa experimentalmente en los alcanos más ligeros aunque de una manera mucho más pronunciada. Esto significa que la SAFT-B únicamente describe este comportamiento de forma cualitativa. El resultado combinado es tal que las curvas de coexistencia de las cadenas ramificadas se desplazan hacia temperaturas y densidades más bajas respecto a las curvas de los isómeros lineales. A temperaturas inferiores, lejos de la región crítica, la curva de coexistencia de los isómeros ramificados predice fracciones de empaquetamiento de la fase líquida más altas que las correspondientes de cadenas lineales.

También se ha calculado, aunque los resultados no se han presentado, el efecto de la ramificación sobre la presión de vapor de los sistemas estudiados. Se han encontrado dos regiones en todo el rango de temperaturas de coexistencia, a bajas y altas temperaturas. En la primera región la presión de vapor de las cadenas ramificadas es mayor que la de los isómeros lineales a la misma temperatura, y en la segunda región el comportamiento se invierte.

Por último se ha investigado el efecto de la presencia de más de un punto de ramificación en cadenas formadas por esfera dura sobre el diagrama de coexistencia y la presión de vapor. En la figura 5.36 se han representado las curvas de equilibrio líquido-vapor completas (5.36(a)) y una ampliación de las regiones próximas a los puntos críticos (5.36(b)) de los tres isómeros de cadenas de esfera dura formadas por seis segmentos (ver figura 5.30). La línea continua representa el equilibrio líquido-vapor de cadenas lineales, la discontinua el de cadenas con un punto de articulación y la discontinua a grandes trazos corresponde al de cadenas con dos segmentos de articulación. Al igual que en los casos de la figura 5.35, el efecto de las ramificaciones es desplazar las curvas de coexistencia hacia temperaturas y densidades inferiores. Este desplazamiento es mayor si el número de ramificaciones aumenta. A bajas temperaturas también se observa un aumento de la densidad de la fase líquida, a las mismas condiciones termodinámicas, si se incrementa el número de ramificaciones de las cadenas. Al igual que en los sistemas estudiados anteriormente el efecto que predice la SAFT-B de la ramificación sobre la presión de vapor del sistema es muy pequeño y prácticamente inapreciable si se representan las curvas en una misma figura. El comportamiento obtenido es similar al de los isómeros formados por cuatro y cinco segmentos.

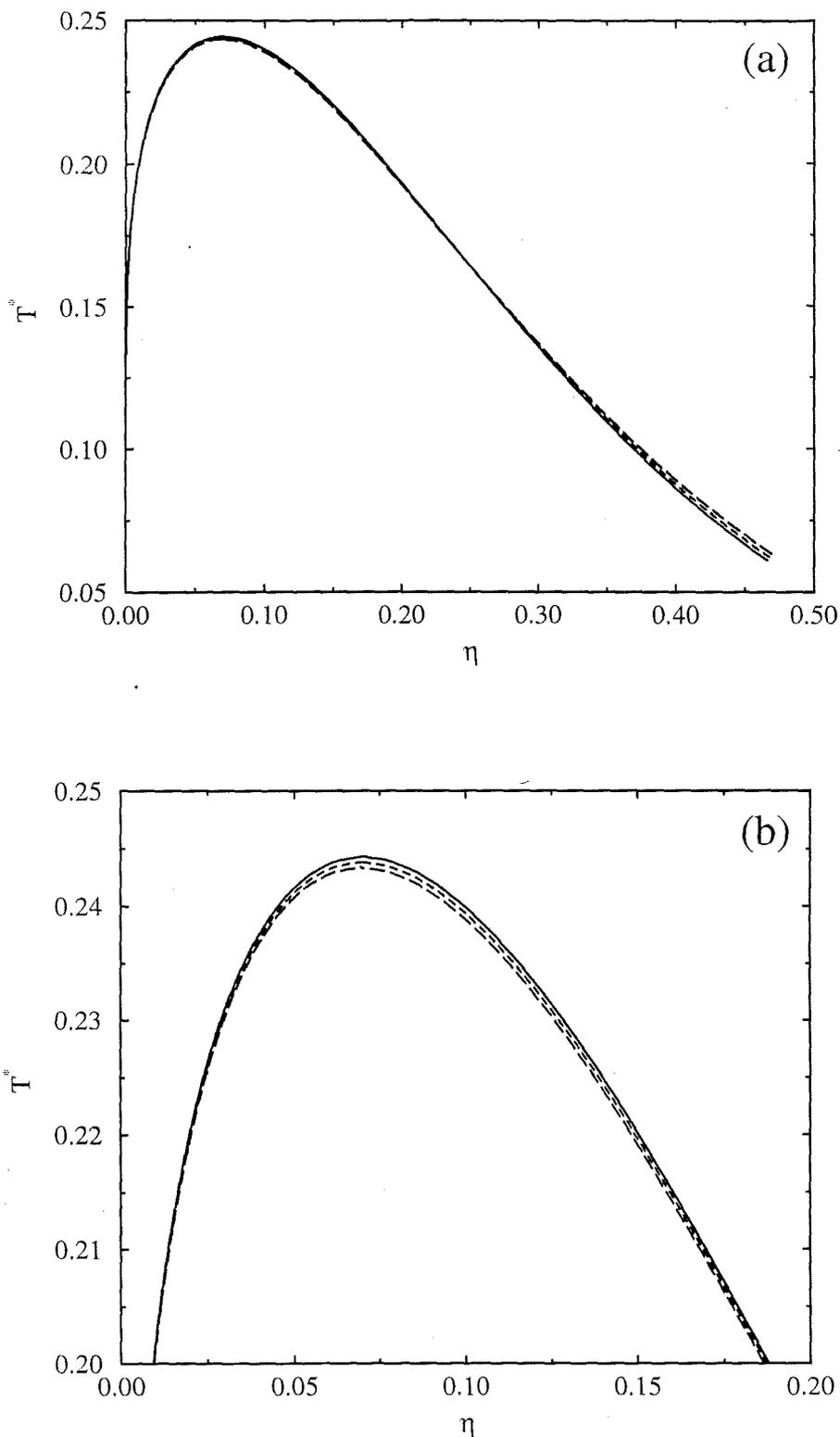


Figura 5.36: Diagramas de coexistencia de cadenas de esfera dura (a) y ampliación de la región crítica (b). Las líneas continuas (lineales), discontinuas (una ramificación) y discontinuas a grandes trazos (dos puntos de ramificación) representan las predicciones de la SAFT y la SAFT-B para cadenas formadas por seis segmentos.

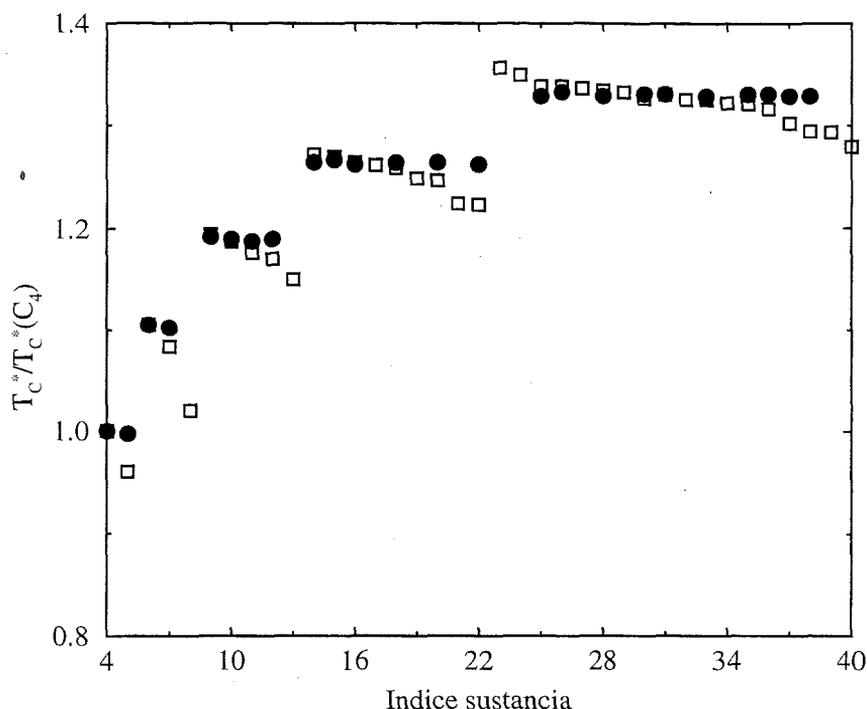


Figura 5.37: Temperaturas críticas de los primeros alcanos (lineales y ramificados) que contienen hasta ocho átomos de carbono. Los cuadrados son los resultados experimentales tomados de la literatura y los círculos oscuros representan las predicciones de la SAFT-B. Cada alcano se representa mediante un número entero a lo largo del eje de abscisas (ver tabla III de [195]).

Se han utilizado los resultados obtenidos en esta sección para describir la temperatura crítica de alcanos ramificados. Para aplicar la SAFT-B a un caso real es preciso relacionar la longitud de cadena de la ecuación de estado con el número de átomos de carbono presentes en el alcano. Jackson y Gubbins [30] han propuesto una relación sencilla entre ambas magnitudes que permite conectar el modelo de cadenas de esfera dura con campo medio y la estructura molecular de un n-alcano real:  $m = 1 + C/3$ , donde  $m$  es la longitud de cadena de la SAFT y  $C$  es el número de átomos de carbono de la sustancia real. El diámetro de segmento,  $\sigma$ , y la energía de campo medio,  $\epsilon_{mf}$ , son calculados ajustando la presión y temperatura críticas predichas por la teoría al punto crítico del n-butano con  $m = 2.333$ . Este procedimiento predice con precisión la temperatura crítica de los primeros n-alcanos.

En este trabajo se ha utilizado este procedimiento para el caso de cadenas lineales y ramificadas, lo que permite describir el comportamiento de la temperatura crítica de los primeros alcanos. La figura 5.37 muestra las temperaturas críticas experimentales tomadas de la literatura [186] (cuadrados) de los alcanos lineales y ramificados que contienen hasta ocho átomos de carbono. En realidad el eje de ordenadas representa la temperatura crítica reducida respecto a la del n-butano. Esta molécula se puede considerar el primer n-alcano que se comporta regularmente respecto al resto de la serie, de ahí su uso como medida de

unidad. Para cada grupo de isómeros se ha representado la temperatura crítica de un alcano determinado en sentido decreciente de la temperatura. Este procedimiento ha sido utilizado previamente por MacDowell y Vega [195]. También se han representado las predicciones de la SAFT-B para los mismos valores del eje de abscisas. Para identificar el alcano que corresponde a cada número del eje x, MacDowell y Vega han presentado una tabla (tabla III de [195]) que relaciona cada alcano con el índice de sustancia. Como se puede apreciar en la figura 5.37 el acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones de la teoría es sólo cualitativo para los alcanos ramificados. Esto es así porque el modelo propuesto es demasiado simplificado para describir en detalle las diferencias entre isómeros de alcanos: únicamente tiene en cuenta que los segmentos próximos al punto de articulación poseen un enlace rígido mientras que los que forman el resto de la cadena son completamente flexibles.

Los resultados obtenidos se pueden mejorar introduciendo modificaciones en el modelo y en la ecuación de estado. Es posible considerar un modelo más realista en el que las cadenas ramificadas estén representadas por moléculas heteronucleares, es decir, que los segmentos que representan los diferentes grupos químicos del alcano sean distintos. Esta modificación en el modelo, que introduce volúmenes moleculares diferentes en la descripción de un alcano lineal y uno ramificado, ha demostrado ser importante en estudios previos de alcanos ramificados [195]. Es posible también que el uso de un fluido de referencia como el de Lennard-Jones, que incorpora interacciones atractivas y repulsivas, junto con las consideraciones anteriores pueda predecir de forma más exacta las diferencias entre los isómeros de alcanos. El problema de este planteamiento es que no se dispone en la actualidad de la función de distribución de tres cuerpos (como función de la temperatura y la densidad) que interaccionan mediante el potencial de Lennard-Jones aunque es posible que en los próximos años existan expresiones que proporcionen este tipo de información. La implementación de una versión de la SAFT para cadenas ramificadas utilizando un fluido de referencia Lennard-Jones es inmediata a partir de las ecuaciones presentadas en el capítulo 2 de esta tesis.

## 5.4 Estudio de líneas críticas en mezclas binarias de n-alcános

El conocimiento de las propiedades críticas de los n-alcános puros y sus mezclas es esencial para el diseño de todo tipo de procesos utilizados a gran escala en la industria química. La posición del punto crítico en un fluido puro permite conocer *a priori* si el sistema presenta separación de fases o si por el contrario es homogéneo, a unas determinadas condiciones termodinámicas. En el caso de componentes puros es extremadamente difícil determinar las propiedades críticas de n-alcános más allá del n-decano, debido esencialmente a que si la temperatura está por encima de los 650K los hidrocarburos se descomponen térmicamente. En el caso de mezclas la situación es aun más complicada por el aumento de la fenomenología que exhiben este tipo de sistemas. Si se aplica la regla de las fases de Gibbs, no sólo existe equilibrio líquido-vapor, sino también equilibrio líquido-líquido y gas-gas, y regiones de coexistencia de tres fases (en mezclas de n-alcáno se encuentran únicamente regiones líquido-líquido-gas). Otro fenómeno interesante que ocurre en sistemas binarios, no existente en fluidos puros, es que los puntos críticos y los estados en los que coexisten tres fases no son puntos fijos del diagrama de fases. Debido a la presencia del segundo componente aparece un grado de libertad termodinámico adicional que hace posible encontrar estos estados a lo largo de curvas en el espacio tridimensional (presión/temperatura/composición). En sistemas con más componentes la variedad del comportamiento de fases se vuelve aun más rico.

Scott y Konynenburg [72-74], en los años setenta, introdujeron un esquema riguroso para clasificar todas las mezclas binarias existentes en la naturaleza. Esta clasificación se explica en función de las proyecciones sobre el plano presión/temperatura de las presiones de vapor de los componentes puros, las líneas críticas y las líneas de coexistencia de tres fases, y como todas ellas se unen entre sí. Estos autores [73, 74], utilizando la ecuación de van der Waals en el caso de mezclas (reglas de mezcla de fluido único), introdujeron seis tipos principales de comportamientos de fases. En realidad, únicamente predijeron los cinco primeros tipos con esta ecuación de estado, aunque postularon la existencia de un sexto tipo de comportamiento que se vio confirmado experimentalmente más tarde. También introdujeron el concepto de diagrama de fases global: un diagrama en el espacio de las razones entre los parámetros de los componentes en el que cada tipo de comportamiento de fases ocupa una determinada región. A partir de estos diagramas es posible demostrar que existen transiciones continuas entre los diferentes tipos de comportamientos cuando los parámetros de los componentes se modifican suavemente.

La figura 5.30 muestra la clasificación de Scott y Konynenburg de mezclas binarias. El tipo I muestra una línea crítica líquido-gas continua que conecta los puntos críticos de los componentes puros. El tipo II, además de la línea líquido-gas continua del tipo I, tiene una línea de coexistencia de tres fases líquido-líquido-gas a bajas temperaturas. Esta línea se extiende a bajas presiones hasta que interacciona con las fases sólidas, mientras que a temperaturas superiores termina en un punto crítico final superior (UECP, del inglés *upper critical end point*), donde comienza una línea crítica con carácter líquido-líquido que

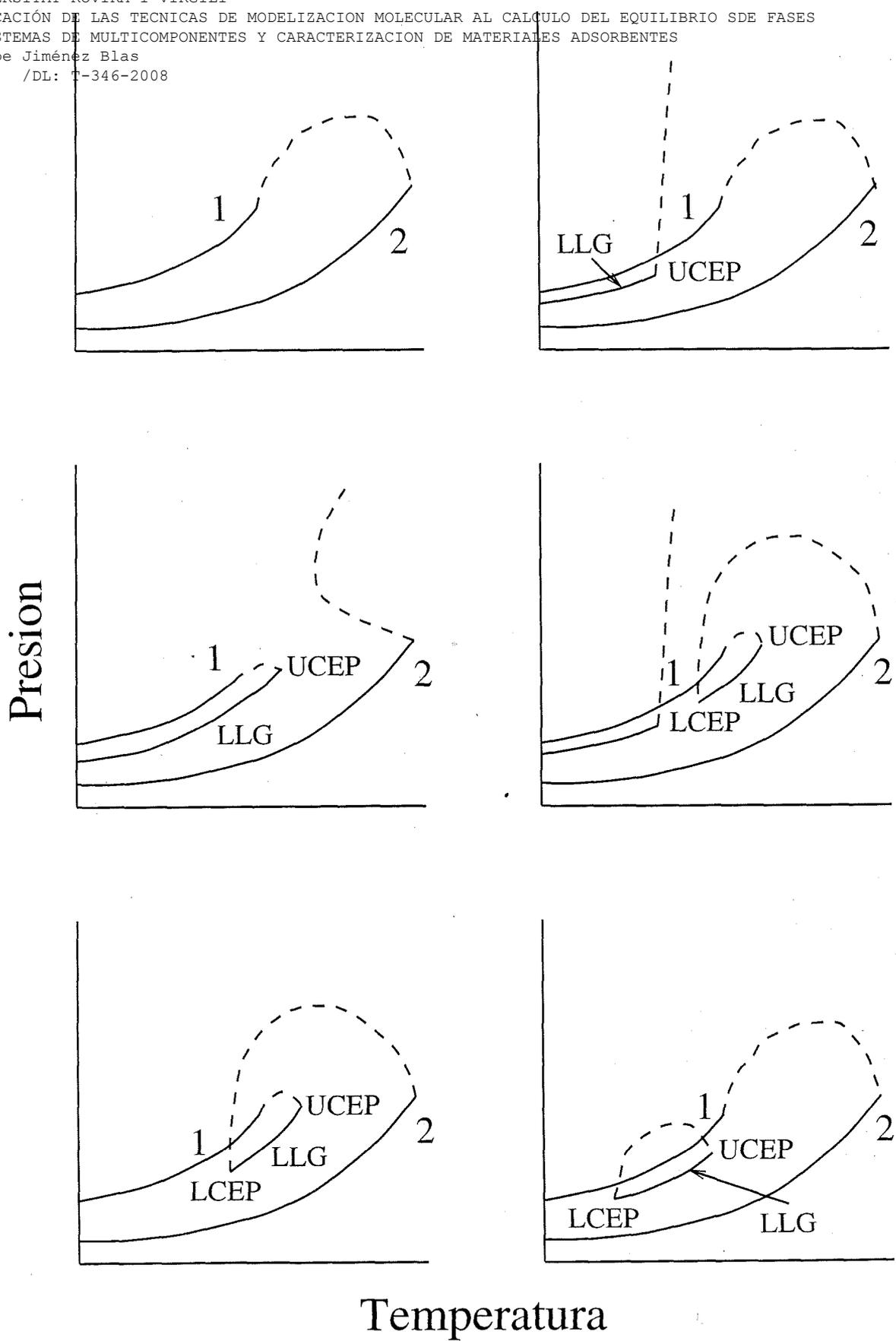


Figura 5.38: Diagramas presión/temperatura de los seis comportamientos de fases diferentes según la clasificación de Scott y Konynenburg.

se extiende indefinidamente hacia regiones de altas presiones. El comportamiento tipo II aparece como consecuencia de la inmiscibilidad creciente entre los componentes que forman la mezcla binaria. Si se aumenta esta inmiscibilidad, la línea crítica líquido-líquido del comportamiento II se desplaza hacia temperaturas superiores llegando a interaccionar con la línea líquido-gas que une los puntos críticos de los componentes puros apareciendo el comportamiento tipo III. En estos sistemas la línea crítica líquido-gas deja de ser continua, partiéndose en dos ramas. La primera va desde el punto crítico del componente más volátil hasta un punto crítico final superior (UCEP), donde finaliza la línea de tres fases (líquido-líquido-gas). La segunda rama, de carácter líquido-líquido, se extiende desde el otro punto crítico del componente puro hacia presiones altas. Las mezclas binarias que presentan comportamiento IV tienen dos líneas críticas líquido-gas, que finalizan en un UCEP y en un LCEP respectivamente, y una tercera línea crítica líquido-líquido que parte de otro UCEP, a temperaturas inferiores, similar al que se da en el comportamiento tipo II. En los diagramas tipo IV la región líquido-líquido-gas se encuentra dividida en dos ramas separadas. El comportamiento tipo V es muy similar al tipo IV, excepto que la línea líquido-líquido-gas a bajas temperaturas no existe, al igual que la línea crítica líquido-líquido asociada a ella. Por último, el comportamiento tipo VI es muy similar al tipo II, en el que existe una línea crítica líquido-gas continua que une los puntos críticos de los componentes puros. A bajas temperaturas aparece una línea de temperaturas críticas superiores de mezcla (UCST, del inglés *upper critical solution temperature*) que describe el límite de altas temperaturas de la región de inmiscibilidad líquido-líquido y que está conectada a la línea líquido-líquido-gas mediante un UCEP. A más bajas temperaturas existe una curva de temperaturas críticas inferiores de mezcla (LCST, del inglés *lower critical solution temperature*) que termina en un LCEP, donde comienza la línea líquido-líquido-gas. Las dos ramas de la línea crítica líquido-líquido se unen en la región de altas presiones (punto hiper crítico de mezcla) formando un dominio cerrado (*closed loop*) de inmiscibilidad líquido-líquido. Este comportamiento peculiar observado a bajas temperaturas es consecuencia de las fuertes interacciones específicas entre los dos componentes (enlaces de hidrógeno).

Las mezclas metano + n-alcano pueden exhibir miscibilidad parcial en las proximidades del punto crítico del metano puro. Esta solubilidad parcial de hidrocarburos ligeros con otros de mayor masa molecular proporciona una valiosa información, tanto desde el punto de vista práctico (diseño de procesos de separación) como teórico (conocimiento de las causas moleculares de la segregación). Es bien conocido que la solubilidad mutua entre dos componentes en una mezcla aumenta con la temperatura debido a la disponibilidad de energía térmica para superar las fuerzas de interacción que tienden a separar las sustancias (término energético o entálpico). Si la temperatura supera la temperatura crítica superior de mezcla (UCST), el sistema presenta una única fase homogénea. Existen en cambio otros sistemas en los que la mezcla se vuelve completamente miscible si disminuye la temperatura por debajo de la temperatura crítica inferior de la mezcla (LCST). La existencia de este comportamiento, presente en mezclas binarias que involucran sustancias asociantes (puentes de hidrógeno), se debe al efecto entrópico dominante sobre las

contribuciones energéticas a bajas temperaturas. Hasta mediados de los años sesenta se creyó que únicamente los sistemas con uno o dos componentes polares producían este efecto. Rowlinson y colaboradores [196–198] demostraron que la inmiscibilidad líquido-líquido (por encima de la LCST) se puede presentar en mezclas de moléculas no polares de la misma familia química si el tamaño y las energías de dispersión de las moléculas de los dos componentes son lo suficientemente diferentes. En concreto, se han encontrado temperaturas críticas inferiores de mezclas en sustancias que pertenecen a una serie homóloga cuando la diferencia de tamaños moleculares excede cierto valor. La serie de mezclas metano + n-alcano ha sido estudiada extensivamente para determinar cual es el primer n-alcano que produce la inmiscibilidad en las cercanías del punto crítico del metano. La mezcla metano + n-hexano ha sido estudiada en detalle desde el punto de vista experimental por ser la candidata idónea en varias ocasiones [199–204]. Pero no fue hasta 1963 cuando Rowlinson y Davenport [197] demostraron rigurosamente que el n-hexano es el primer miembro de la serie de los n-alcanos que presenta este comportamiento. Ya en los años setenta, Kobayashi y colaboradores [205, 206] realizaron el estudio completo del diagrama de fases del sistema metano + n-hexano.

Utilizando los resultados obtenidos en secciones anteriores, se ha estudiado el comportamiento crítico de mezclas de n-alcanos. Las predicciones de la SAFT se comparan con los resultados experimentales obtenidos de la literatura. Esto ha permitido también obtener detalladamente el comportamiento de fases de mezclas de n-alcanos que exhiben miscibilidad parcial líquida.

#### 5.4.1 Líneas críticas de n-alcanos mediante la *Soft*-SAFT

Se ha aplicado la ecuación de estado *Soft*-SAFT para calcular las líneas críticas de dos series de mezclas binarias de n-alcanos: n-butano + n-alcano y metano + n-alcano. Para comprobar la habilidad de la ecuación en la predicción del comportamiento crítico de estos sistemas se han comparado los resultados teóricos con datos experimentales tomados de la literatura.

Al igual que en el cálculo de diagramas de coexistencia, para obtener el comportamiento crítico de mezclas es preciso conocer los parámetros moleculares de los componentes puros del sistema. En este caso sólo se necesitan tres parámetros: el tamaño de segmento,  $\sigma$ , la energía de dispersión,  $\epsilon/k_B$  y la longitud de cadena,  $m$ . Se han utilizado dos conjuntos de parámetros diferentes. El primero, utilizado en la sección 5.2, corresponde los parámetros optimizados obtenidos al ajustar la densidad del líquido saturado experimental y exigir la igualdad del potencial químico en las fases líquido y vapor [84]. Los valores, que se muestran en la tabla 5.9, son capaces de proporcionar una buena descripción de las curvas de presión de vapor, así como de la coexistencia de fases sobre un amplio rango de temperaturas. Puesto que el interés de este estudio se centra en la *predicción* del comportamiento crítico, se ha utilizado un procedimiento diferente que ha demostrado ser más adecuado [85]. El segundo juego de parámetros se ha calculado a partir del primero escalando  $\sigma$  y

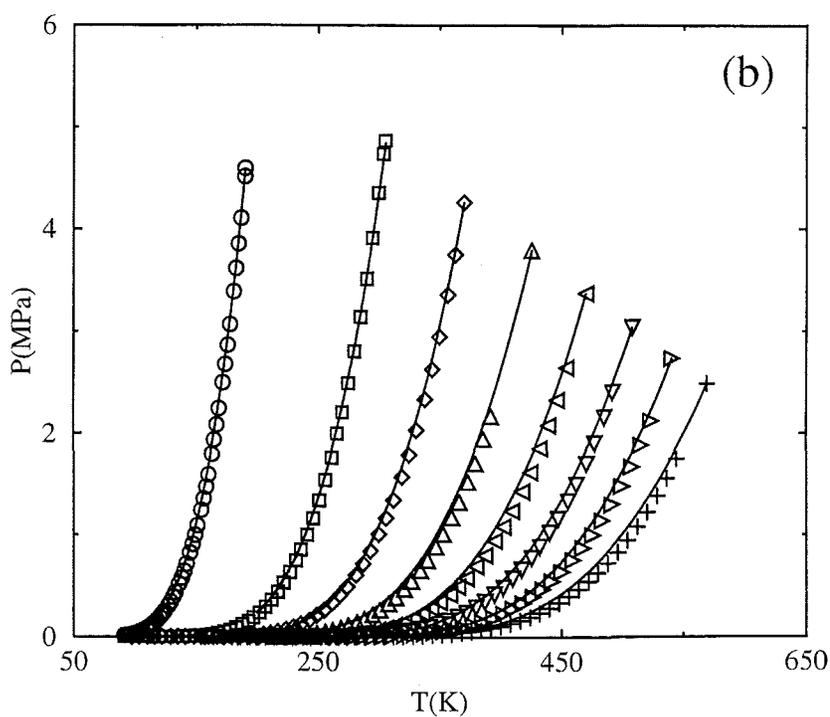
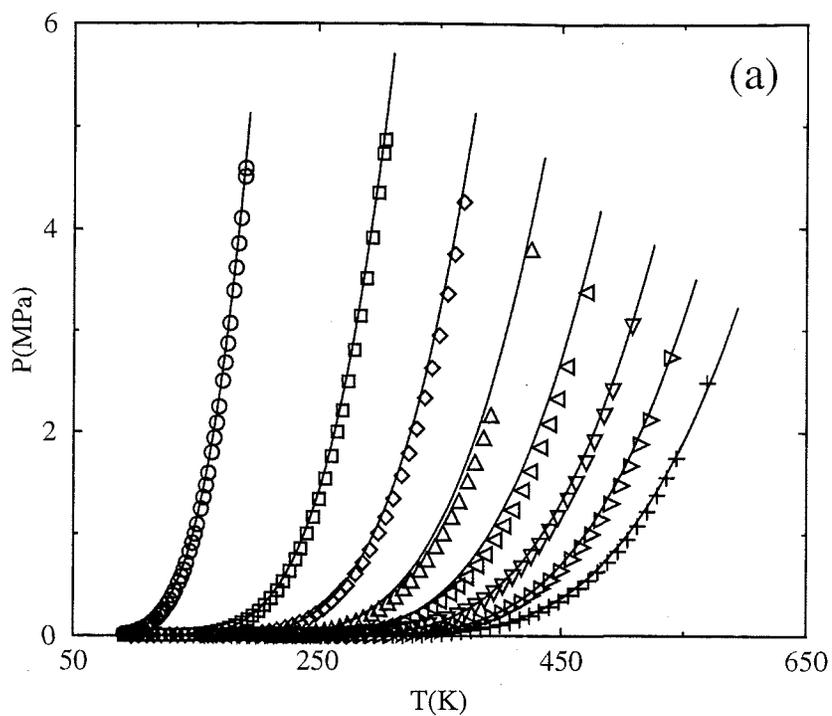


Figura 5.39: Curvas de presión de vapor de los ocho primeros miembros de la familia de  $n$ -alcanos. Las líneas son las predicciones de la *Soft-SAFT* al utilizar los parámetros óptimos (a) y los escalados (b), y los símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura (del metano al  $n$ -octano de bajas a altas temperaturas).

Compuesto	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(K)$	$m$
metano	3.843	144.940	1.000
-etano	3.760	186.628	1.594
propano	3.853	203.470	1.997
n-butano	4.048	224.215	2.196
n-pentano	4.016	227.459	2.699
n-hexano	3.908	225.865	3.367
n-heptano	4.070	231.689	3.726
n-octano	3.885	239.230	3.948

Tabla 5.14: Valores escalados a las temperatura y presión críticas de los parámetros moleculares de los ocho primeros n-alcános estudiados.

$\epsilon/k_B$  a la temperatura y presión críticas de cada n-alcáno puro (ver tabla 5.14). Estos nuevos parámetros proporcionan una mejor descripción de las curvas de presión de vapor en las proximidades de cada punto crítico. Es importante matizar que aunque este procedimiento describe mejor el diagrama de fases en esta región, no reproduce las características reales del sistema. Al aproximarse a un punto crítico, las fluctuaciones del sistema crecen aparentemente de manera indefinida. Este fenómeno no se puede describir con ecuaciones analíticas. Para tener en cuenta este incremento en las fluctuaciones del sistema se deben incorporar en la teoría las inhomogeneidades que existen bajo estas condiciones.

Antes de presentar los resultados obtenidos para las mezclas se han comparado las presiones de vapor experimentales y las predichas por la *Soft-SAFT* utilizando los dos conjuntos de parámetros moleculares. La figura 5.31 muestra esta comparación para los ocho primeros miembros de la serie, desde el metano hasta el n-octano. En la figura 5.31(a), las líneas son las predicciones de la teoría al utilizar los parámetros optimizados y los símbolos representan los datos experimentales [186]. El acuerdo es excelente en todo el rango de presión como se ha comprobado en la sección 5.2. Es de esperar que al utilizar los parámetros escalados se obtenga una mejor representación de la región crítica (figura 5.31(b)). Es interesante destacar que estos valores no sólo proporcionan resultados muy exactos cerca de la región crítica, sino también en el rango completo de las temperaturas consideradas. Sin embargo, aunque la descripción de la proyección presión/temperatura es buena, no es posible predecir la densidad del líquido saturado de forma tan precisa como lo hacen los parámetros optimizados. Este es el precio que hay que pagar por exigir que la ecuación de estado prediga la temperatura y presión críticas. No es posible predecir simultáneamente la región crítica y el diagrama de coexistencia en un amplio rango de temperaturas con el mismo conjunto de parámetros moleculares y una ecuación analítica como la *Soft-SAFT*.

### Serie n-butano + n-alcáno

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la serie n-butano + n-alcáno, desde el metano hasta el n-octano. Se acepta generalmente en la literatura que el n-butano

es el primer miembro de la serie que se comporta regularmente respecto al resto de los n-alcanos. El metano y el etano, y dependiendo de la propiedad termodinámica bajo estudio, el propano también, presentan un comportamiento anómalo con respecto al de n-alcanos con mayor número de átomos de carbono. Un ejemplo clásico de esta fenomenología es la bien conocida dependencia de la presión crítica de los n-alcanos con el número de átomos de carbono, descrita en la sección 5.2 del presente trabajo. Por esta razón se ha elegido comenzar el estudio de mezclas con este compuesto. Es importante matizar que una vez que se han obtenido los parámetros moleculares de los componentes puros se puede predecir el comportamiento de las mezclas sin más que utilizar las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot ( $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ ), sin necesidad de *ningún ajuste adicional*.

La figura 5.32(a) muestra la proyección presión/temperatura de los primeros miembros de la serie n-butano + n-alcano, desde la mezcla n-butano + metano hasta n-butano + propano utilizando los parámetros moleculares optimizados (no escalados a las propiedades críticas). Las líneas continuas representan las presiones de vapor de los componentes puros. El final de cada curva es el punto crítico del n-alcano. Las líneas discontinuas son las predicciones de los puntos críticos de la mezcla mediante la *Soft-SAFT* y los símbolos representan los puntos experimentales tomados de la literatura [207]. Como se puede observar todas las líneas críticas son continuas y tienen carácter líquido-gas (comportamiento tipo I de acuerdo a la clasificación de Scott y Konynenburg [73, 74]). Aunque la ecuación es capaz de reproducir la forma de las líneas críticas, el uso de los parámetros optimizados únicamente describe de forma cualitativa el comportamiento de las mezclas. Este resultado es el esperado ya que la ecuación de estado es analítica y las reglas de mezcla utilizadas son de campo medio (aproximación de fluido único de van der Waals [7]).

Las predicciones de la *Soft-SAFT* obtenidas al utilizar los parámetros moleculares escalados a la temperatura y presión críticas (tabla 5.14) se muestran en la figura 5.32(b). Las líneas continuas son las presiones de vapor predichas por la SAFT, las discontinuas las predicciones de los puntos críticos de las tres mezclas y los símbolos representan los resultados experimentales. Al utilizar la misma ecuación con el nuevo conjunto de parámetros se obtiene un acuerdo cuantitativo con los resultados experimentales. En el caso de la mezcla n-butano + metano las predicciones de la SAFT subestiman los resultados experimentales en todo el rango de temperaturas. Este compuesto, como se ha mencionado con anterioridad, presenta un comportamiento anómalo. Las pequeñas discrepancias entre las predicciones y los resultados experimentales de la línea crítica de este sistema pueden ser debidas a tales efectos.

Se ha estudiado también el resto de la serie de mezclas y los resultados se presentan en la figura 5.33. Se han obtenido las curvas de presión de vapor de los componentes (desde el n-butano al n-octano) utilizando los parámetros optimizados (líneas continuas) y las líneas críticas de todas las mezclas, representadas en la figura 5.33(a). Los símbolos son los resultados experimentales disponibles en la literatura [207]. Puesto que el interés se centra en la región crítica de las mezclas, sólo se ha representado la parte del diagrama correspondiente a las altas presiones (próximas a las regiones críticas) de las curvas de presión de vapor

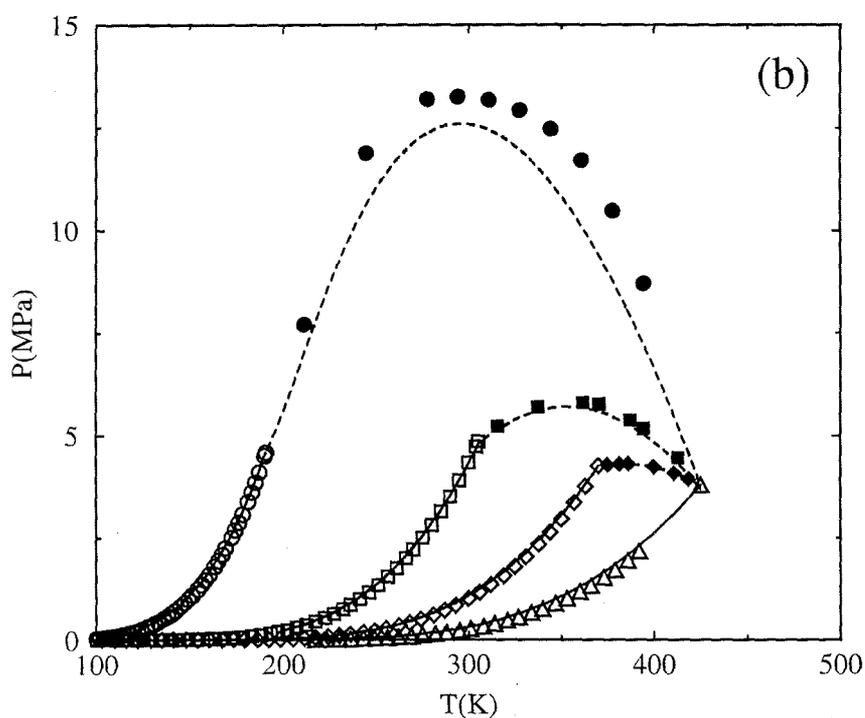
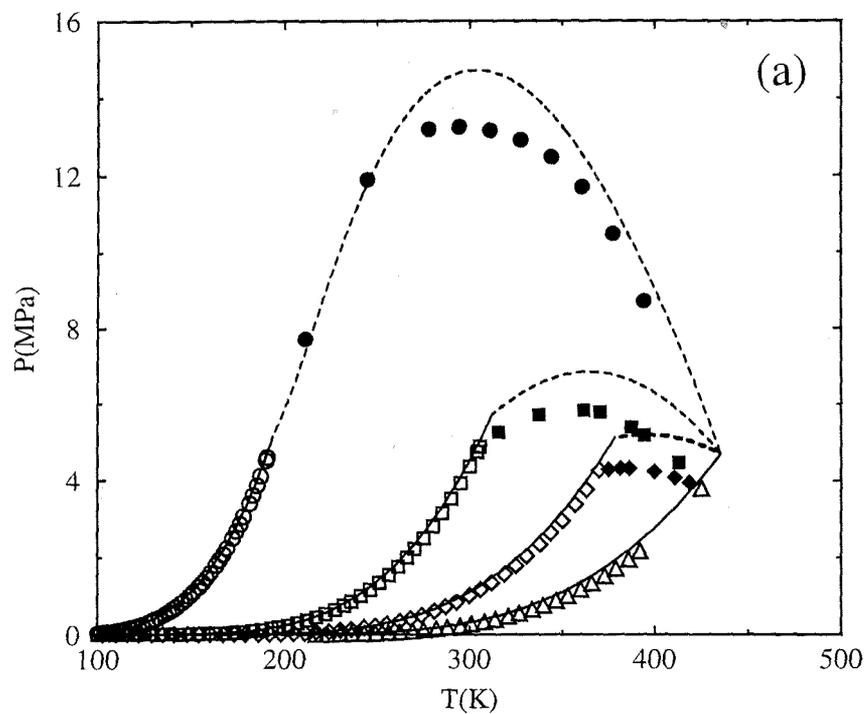


Figura 5.40: Diagramas presión/temperatura de mezclas binarias de la serie n-butano + n-alcano. Las curvas continuas son las presiones de vapor de los compuestos puros y las discontinuas las líneas críticas predichas por la *Soft-SAFT* con parámetros optimizados (a) y escalados (b). Los símbolos claros representan los datos experimentales de las presiones de vapor (ver figura 5.31) y los oscuros las líneas críticas.

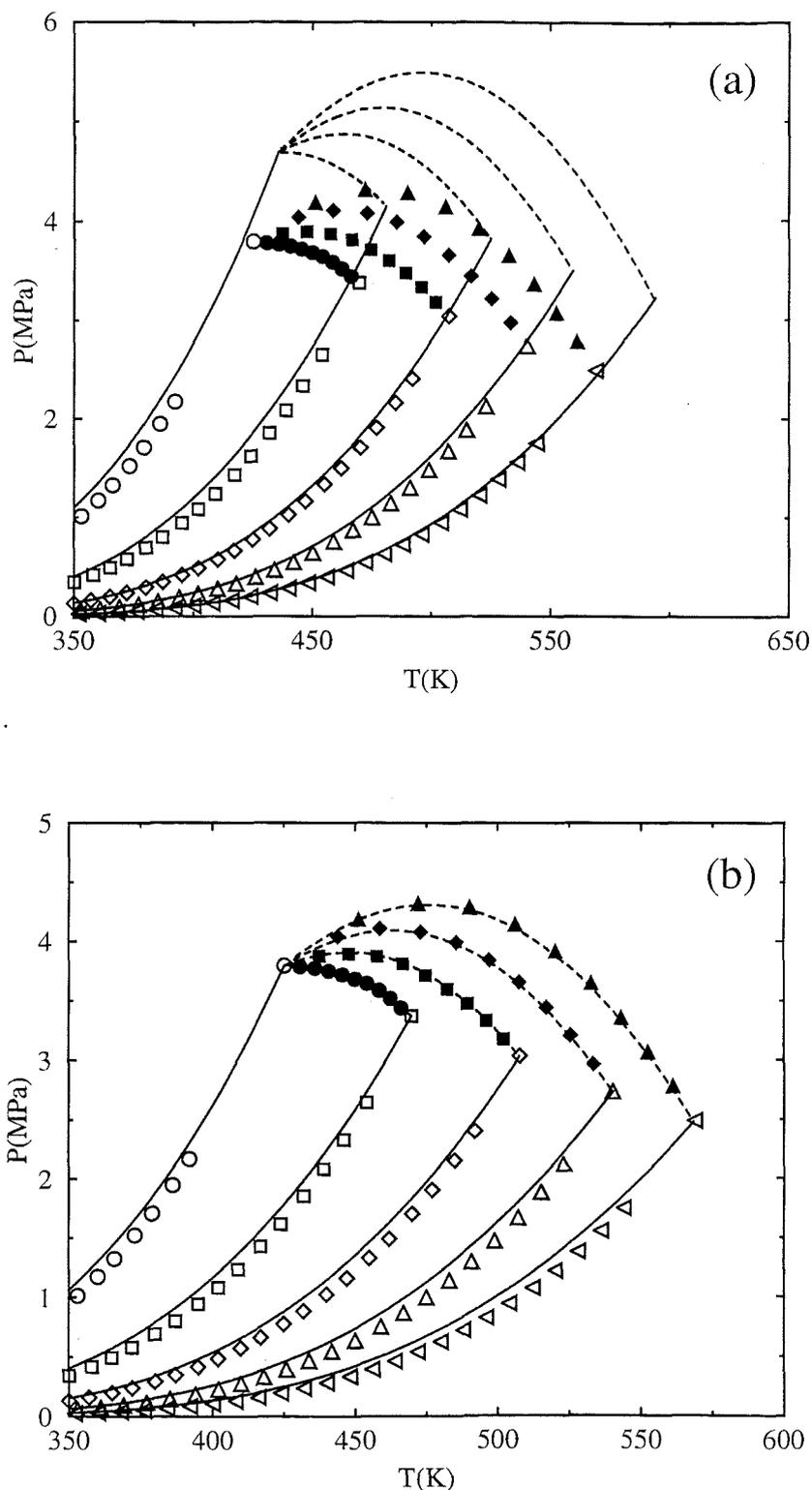


Figura 5.41: Detalle de la región crítica de los diagramas presión/temperatura del resto de mezclas binarias de la serie  $n$ -butano +  $n$ -alcano. Las curvas continuas son las presiones de vapor de los compuestos puros y las discontinuas las líneas críticas predichas por la *Soft-SAFT* con parámetros optimizados (a) y escalados (b). Los símbolos representan los datos experimentales: presiones de vapor de los componentes puros (claros) y puntos críticos de las mezclas (oscuros).

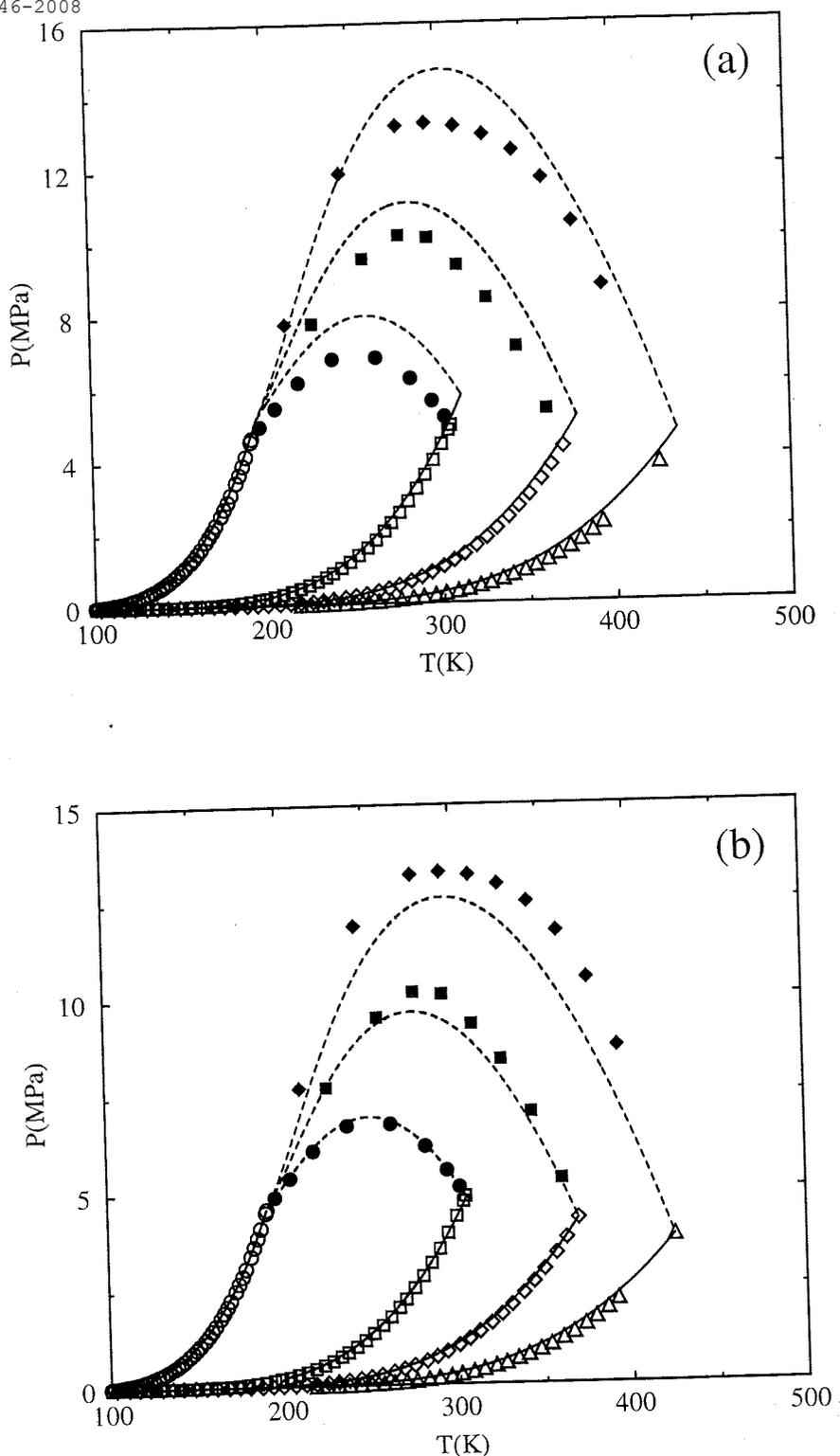


Figura 5.42: Diagramas presión/temperatura de las tres primeras mezclas de la serie metano + n-alcano (etano, propano y n-butano). Las líneas son las predicciones de la teoría y los símbolos los datos experimentales para las presiones de vapor (continuas, claros) y líneas críticas (discontinuas, oscuros) con parámetros optimizados (a) y escalados (b) respectivamente.

de los componentes puros. Como en las mezclas anteriores el comportamiento de fases de todos los sistemas estudiados corresponde al tipo I. El acuerdo entre ambos resultados es únicamente cualitativo en este caso reproduciendo de forma muy precisa la forma de las curvas críticas. También se han obtenido éstas utilizando los parámetros escalados como se aprecia en la figura 5.33(b). El acuerdo entre predicciones teóricas y datos experimentales es excelente en todas las mezclas y en todo el rango de temperaturas en el que se extienden los puntos críticos.

### **Serie metano + n-alcano**

Se han estudiado las mezclas metano + etano, metano + propano y metano + n-butano utilizando los dos conjuntos de parámetros moleculares disponibles (optimizados y escalados). La figura 5.34(a) muestra los resultados obtenidos usando el juego de parámetros optimizados (tabla 5.9). Las líneas continuas son las presiones de vapor de los cuatro primeros miembros de la serie de los n-alcanos, las curvas discontinuas representan las predicciones de la *Soft-SAFT* de las tres líneas críticas y los símbolos los resultados experimentales [186, 207]. Como se puede observar en la figura, las predicciones de la SAFT sobreestiman los puntos críticos experimentales de todas las mezclas, debido fundamentalmente a que los parámetros moleculares no describen correctamente las propiedades críticas ( $T_C$  y  $P_C$ ) de los componentes puros. No obstante la forma de las curvas críticas experimentales son predichas cuantitativamente por la teoría.

Un mejor acuerdo del comportamiento crítico de la serie metano + n-alcano se obtiene al utilizar los valores escalados de los parámetros en lugar de los optimizados (tabla 5.9). La figura 5.34(b) muestra los resultados al usar la ecuación de estado con el conjunto de la tabla 5.14 y su comparación con los experimentos. Las curvas continuas son las presiones de vapor, las discontinuas representan los puntos críticos de las mezclas y los símbolos son los mismos datos experimentales de la figura 5.34(a). El acuerdo entre la teoría y los experimentos es excelente en todo el rango de condiciones estudiadas. En el caso de la mezcla metano + n-butano existen discrepancias debido probablemente al comportamiento anómalo del metano, como se ha discutido previamente. En todas las mezclas se ha encontrado un diagrama de fases tipo I de acuerdo con la clasificación de Scott y Konynenburg.

El resto de la serie (metano + n-alcano) se ha estudiado separadamente en la siguiente sección donde se estudia, además del comportamiento crítico de estos sistemas, la existencia de zonas de miscibilidad parcial (equilibrio líquido-líquido) en el diagrama de fases.

### **5.4.2 Miscibilidad parcial en mezclas binarias metano + n-alcano**

Se han estudiado los diagramas de fases de las mezclas binarias metano + n-pentano y metano + n-hexano siguiendo el procedimiento utilizado anteriormente para comprobar si la *Soft-SAFT* es capaz de predecir la existencia de miscibilidad parcial en estos sistemas. Únicamente se ha utilizado el conjunto de parámetros escalados ya que proporcionan una buena descripción del comportamiento crítico de estos sistemas.

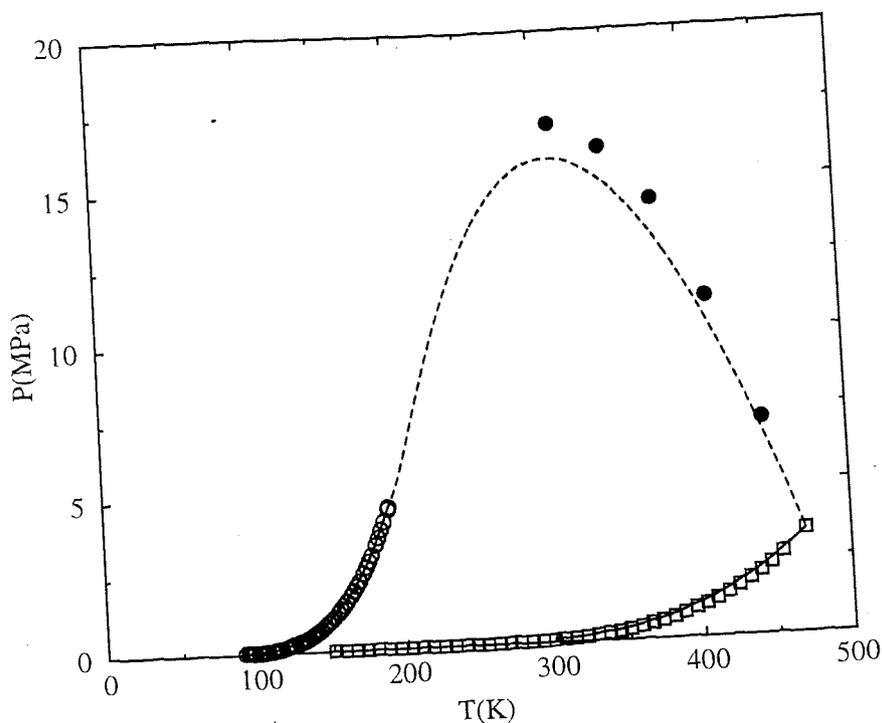


Figura 5.43: Proyección presión/temperatura del diagrama de fases de la mezcla binaria metano + n-pentano. Los símbolos y las líneas tienen el mismo significado que en figuras anteriores. Únicamente se han utilizado los parámetros escalados con la SAFT.

En la figura 5.35 se presenta la proyección presión/temperatura de la mezcla binaria metano(1) + n-pentano(2). Las líneas continuas son las presión de vapor y la discontinua es la línea crítica predicha por la SAFT. Los símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura [186, 207]. El acuerdo entre las predicciones y los resultados experimentales es excelente en todo el rango de temperaturas. Las pequeñas diferencias observadas en la figura 5.35 pueden ser debidos a la hecho de que la mezcla contiene metano, como se ha explicado en la sección anterior.

Para decidir claramente si esta mezcla presenta inmiscibilidad parcial en las proximidades del punto crítico del componente puro más volátil (metano), se han estudiado en detalle las proyecciones  $P_x$  y  $T_x$  del diagrama de fases a diferentes condiciones termodinámicas. La figura 5.36(a) muestra las curvas de coexistencia presión/composición a  $T=165, 175, 185, 190, 195$  y  $205\text{K}$ . Estas temperaturas se encuentran muy próximas a la temperatura crítica del metano puro ( $T_{C,1} = 190.555\text{K}$ ) [186]. Las líneas de coexistencia, que representan el equilibrio líquido-vapor del sistema, muestran claramente que la mezcla metano(1) + n-pentano (2) no exhibe inmiscibilidad líquido-líquido, tal y como indican los resultados experimentales. También se ha obtenido el diagrama  $T_x$  en un amplio rango de presiones, desde los  $5.5\text{MPa}$  (ligeramente por encima de la presión crítica del metano puro) hasta los  $15\text{MPa}$  (en las proximidades de la presión crítica máxima de la mezcla). En la figura 5.36(b) se observa el diagrama temperatura/composición para las tres presiones consideradas. Los resultados de la *Soft*-SAFT del equilibrio líquido-vapor, representado mediante

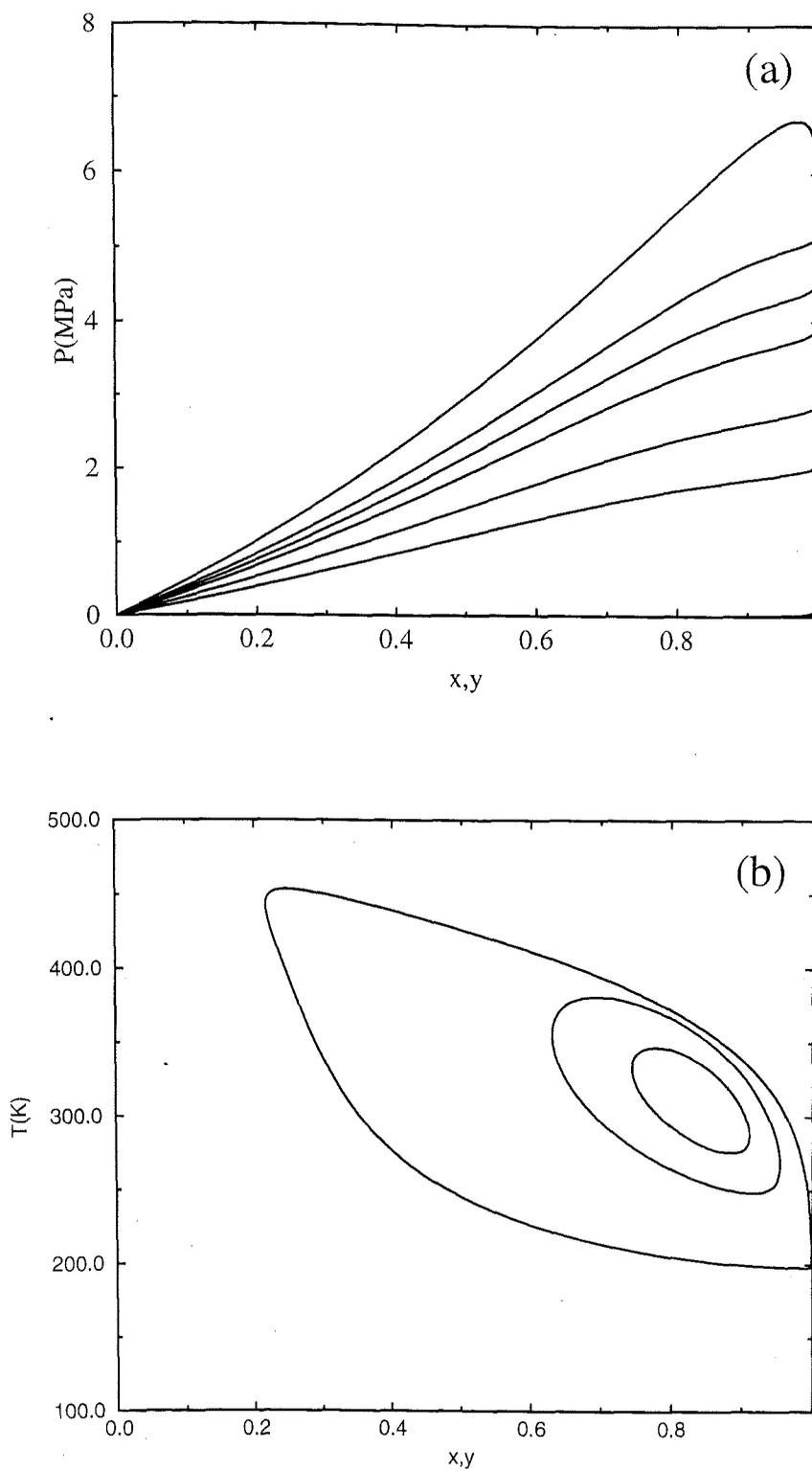


Figura 5.44: Diagramas presión/composición y temperatura/composición de la mezcla metano(1) + pentano(2). Las curvas son las predicciones de la *Soft-SAFT* (de abajo a arriba en las dos figuras) a diferentes temperaturas (a)  $T=165, 175, 185, 190, 195$  y  $205\text{K}$ , y presiones (b)  $P=5.5, 13$  y  $15\text{MPa}$ .

curvas, predicen correctamente el comportamiento tipo I del sistema. A presiones elevadas ( $P=13$  y  $15\text{MPa}$ ), el sistema exhibe dos puntos críticos asociados a la línea crítica líquido-vapor del sistema (figura 5.36(b)).

También se ha obtenido el diagrama de fases de la siguiente mezcla de la familia, metano(1) + n-hexano(2). La figura 5.37(a) presenta la proyección presión/temperatura del sistema. Las líneas continuas son las presiones de vapor del metano y el n-hexano y las discontinuas los puntos críticos de la mezcla predichos por la *Soft-SAFT*. Los resultados experimentales [186, 207] se han representado mediante distintos símbolos (ver leyenda 5.37). Se ha ampliado la región próxima al punto crítico del metano puro en la figura 5.37(b). La línea de puntos y rayas corresponde a la región líquido-líquido-gas del sistema. Como se observa, el sistema metano(1) + n-hexano (2) presenta miscibilidad parcial líquido-líquido, es decir, el sistema exhibe comportamiento de fases tipo IV según la clasificación de Scott y Konyenbourg [72-74]. La línea líquido-líquido-gas está limitada por la presencia de dos puntos críticos finales, uno superior ( $UCEP$ ) y otro inferior ( $LCEP$ ). Las posiciones de estos dos puntos se han calculado utilizando la *Soft-SAFT*:  $T_{UCEP}=193.45\text{K}$ ,  $P_{UCEP}=4.952\text{MPa}$ ,  $x_{UCEP}=0.998$ ,  $T_{LCEP}=189.35\text{K}$ ,  $P_{LCEP}=4.335\text{MPa}$  y  $x_{LCEP}=0.948$ . Estos resultados están en excelente acuerdo con los datos experimentales disponibles en la literatura [72, 205, 206], salvo en el caso de  $P_{LCEP}$ , donde las desviaciones entre ambos resultados son mayores ( $T_{UCEP}=195.91\text{K}$ ,  $P_{UCEP}=5.206\text{MPa}$ ,  $x_{UCEP}=0.9976$ ,  $T_{UCEP}=182.46\text{K}$ ,  $P_{UCEP}=3.415\text{MPa}$  y  $x_{UCEP}=0.9286$ ). Es importante matizar que estos resultados representan puras predicciones de la SAFT a partir de los parámetros moleculares de los componentes puros. En el caso de la línea crítica líquido-vapor del sistema, el acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados experimentales también es excelente. Las desviaciones observadas en este caso pueden ser debidas a que los datos corresponden a experimentos tomados de diferentes autores [207].

Para completar el estudio llevado a cabo se han obtenido los diagramas presión/composición y temperatura/composición a dos condiciones termodinámicas. La figura 5.38(a) muestra la proyección  $Px$  del sistema a  $T=192\text{K}$ . Esta temperatura se encuentra entre las temperaturas de los puntos críticos finales superior e inferior de la mezcla, por lo que se puede observar claramente la región de inmiscibilidad líquida (figura 5.38(a)). Las diferentes líneas son las coexistencias entre las diferentes fases presentes en el sistema. Por debajo de la línea líquido-líquido-gas ( $L_1+L_2+G$ ) se extiende una amplia región de coexistencia líquido-gas ( $L_1+G$ ). Por encima de la línea de tres fases aparecen dos zonas de coexistencia: una minúscula región  $L+G$  y la región de inmiscibilidad de las dos fases líquidas ( $L_1+L_2$ ). La figura 5.38(b) presenta el diagrama  $Tx$  a  $4.4\text{MPa}$  de presión. A temperaturas superiores existe una gran zona de equilibrio líquido-gas. Por debajo de la línea de tres fases coexisten el líquido y el gas (únicamente para mezclas extremadamente ricas en metano) y una región donde coexisten los dos líquidos. El mínimo de temperatura de la región  $L_1+L_2$  es la conocida temperatura crítica inferior de mezcla ( $LCST$ ), por debajo de la cual el sistema presenta una única fase líquida homogénea.

Todos los resultados obtenidos demuestran claramente que la *Soft-SAFT* predice la

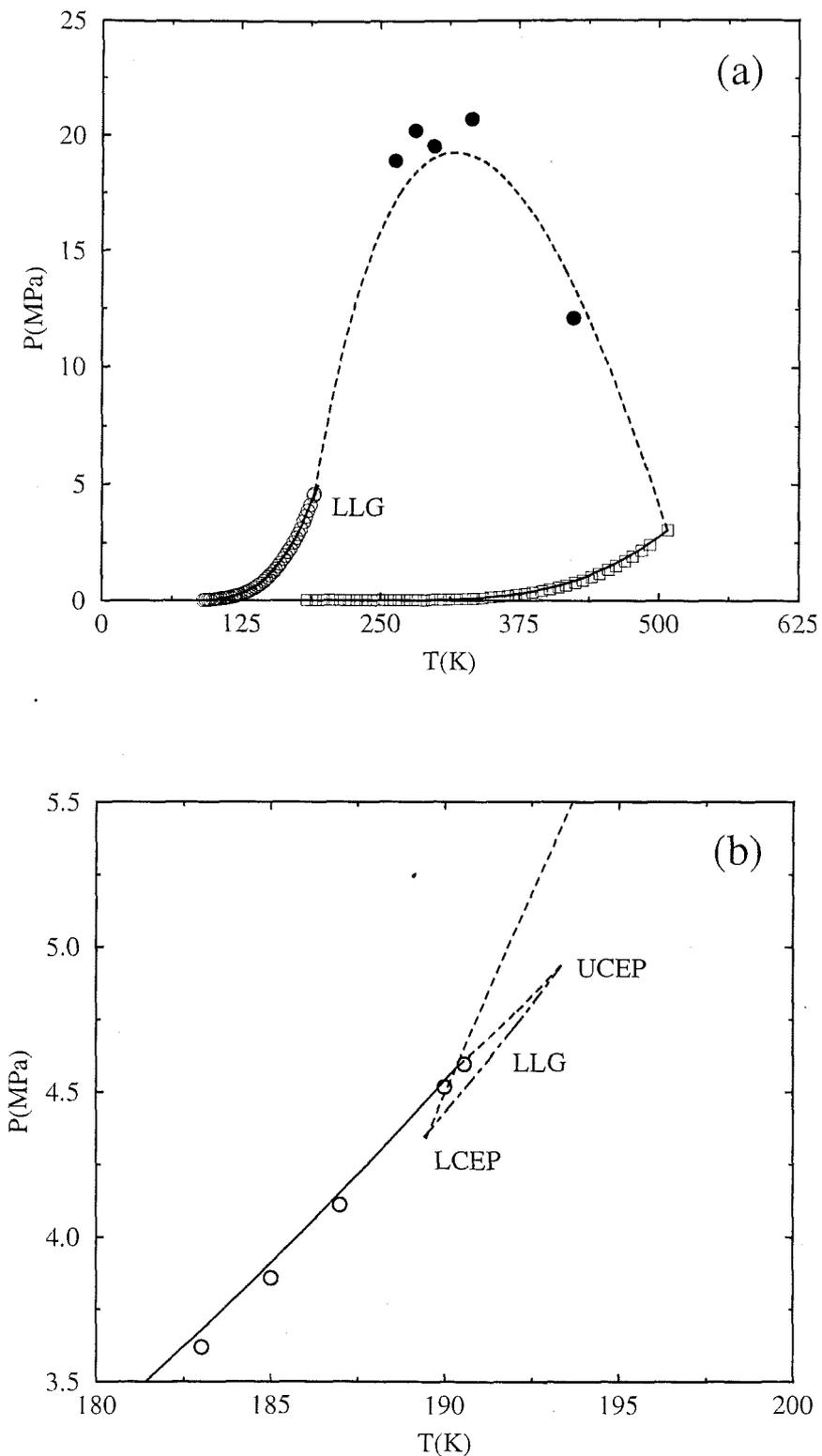


Figura 5.45: Proyección presión/temperatura del diagrama de fases del sistema metano + n-hexano (a) y su ampliación en las proximidades del punto crítico del metano puro (b). Las curvas y símbolos tienen el mismo significado que en figuras anteriores. Las predicciones de la *Soft-SAFT* se obtienen con el uso de parámetros escalados.

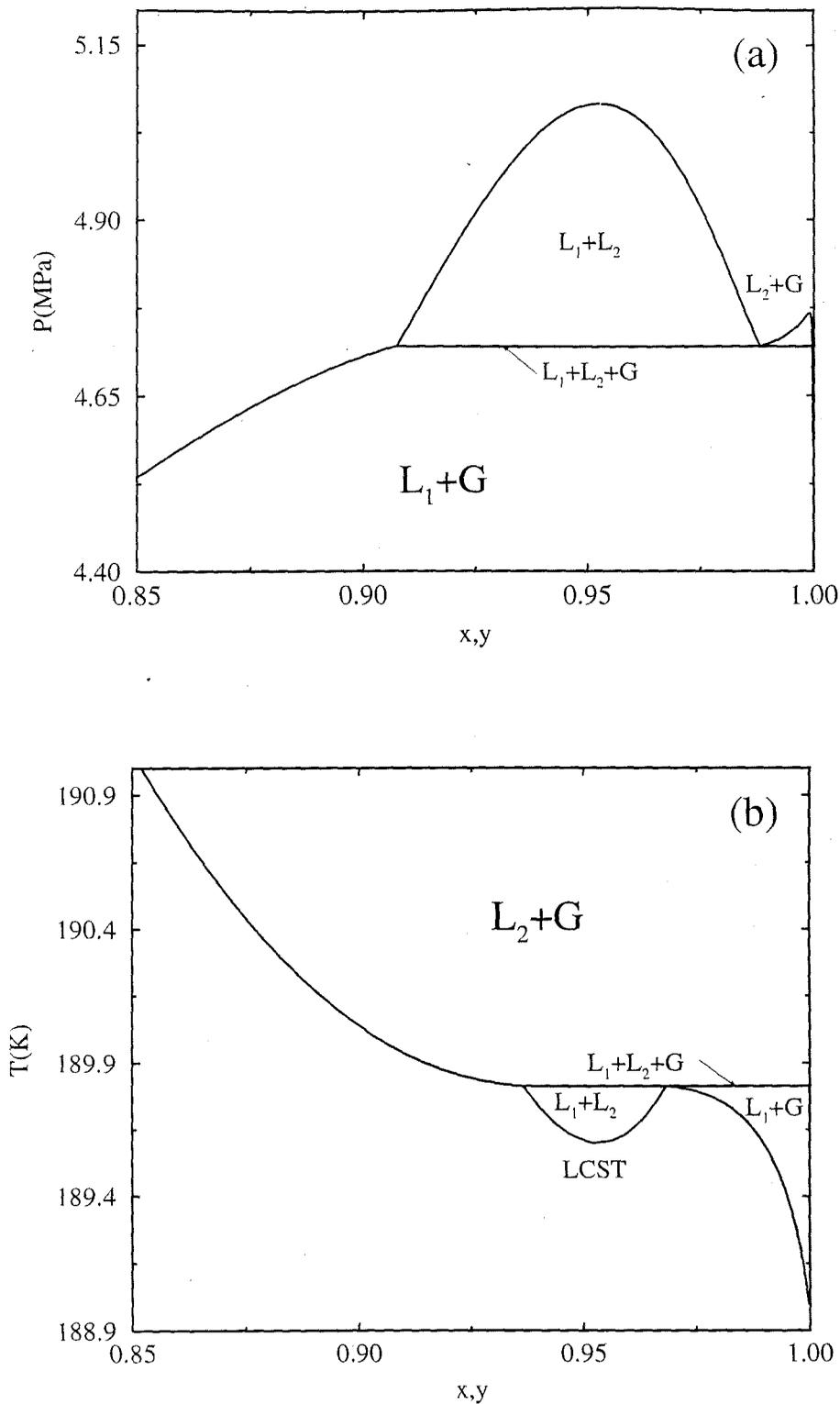


Figura 5.46: Diagramas  $Px$  (a) y  $Tx$  (b) del sistema metano(1) + n-hexano(2) a  $T=192\text{K}$  y  $P=4.4\text{MPa}$  respectivamente. Todas las predicciones de *Soft-SAFT* se han obtenido utilizando los parámetros escalados. A estas condiciones el sistema exhibe línea de tres fases  $L_1+L_2+G$  e inmiscibilidad  $L_1+L_2$ . En (b) se puede apreciar la temperatura crítica inferior de la mezcla (LCST) a  $P=4.4\text{MPa}$ .

existencia de temperaturas críticas inferiores de mezclas (LCST) en mezclas binarias de sistemas no polares. La inmiscibilidad líquido-líquido observada en este sistema es consecuencia directa de la diferencia de tamaños y energías de dispersión entre los componentes de la mezcla.

## 5.5 Determinación de puntos tricríticos en n-alcános utilizando la aproximación de mezcla cuasibinaria

Un punto crítico ordinario, presente tanto en sistemas puros como en mezclas, es un punto del diagrama de fases en el que dos fases en equilibrio se vuelven idénticas. En cambio, un punto tricrítico es un estado termodinámico en el que tres fases que coexisten colapsan en una única. Si se aplica la regla de las fases se puede demostrar que la presencia de puntos tricríticos no simétricos está limitada a sistemas con tres o más componentes. La posibilidad teórica de la existencia de un punto tricrítico fue propuesta por primera vez por Kohnstamm en 1926 [208]. Este comportamiento se descubrió experimentalmente en los años sesenta en mezclas cuaternarias y ternarias de benceno + etanol + agua + amoníaco [209] y ácido acético + agua + n-butano [210], respectivamente. Este fenómeno presenta un interés doble: desde un punto de vista experimental los estados tricríticos en mezclas ternarias son puntos fijos del diagrama de fases. El conocimiento *a priori* de su posición en el diagrama permite conocer si el sistema, a determinadas condiciones termodinámicas, puede separarse en tres fases o no. Desde un punto de vista teórico los exponentes críticos de los puntos tricríticos son clásicos, en contraposición de lo que ocurre con los puntos críticos ordinarios, que exhiben exponentes no clásicos o universales (universalidad tipo Ising). Dicho de otro modo, la dimensionalidad marginal es tres en lugar de cuatro. Esto permite predecir el comportamiento tricrítico mediante ecuaciones de estado que son analíticas en el punto tricrítico [211].

Existen dos tipos de sistemas de gran interés práctico que pueden presentar comportamiento tricrítico. Scott y sus colaboradores [212–214] han estudiado diferentes mezclas ternarias de alcanos ligeros y pesados. Estos autores han encontrado evidencias experimentales de la existencia de puntos tricríticos en mezclas metano + 2,2-dimetilbutano + 2,3-dimetilbutano y metano + n-pentano + 2,3-dimetilbutano. También han demostrado, aunque no han llevado a cabo experimentos, que el sistema metano + n-pentano + n-hexano debe tener un punto tricrítico. Scott y sus colaboradores han estudiado asimismo una mezcla ternaria de n-alcános en la que el componente más volátil es etano, en lugar de metano: etano + n-heptadecano + n-octadecano [215–217]. En todos los sistemas estudiados por estos autores se han localizado los correspondientes puntos tricríticos en las proximidades de la región crítica del componente puro más volátil (metano y etano). La mezcla etano + n-heptadecano + n-octadecano es más fácil de estudiar experimentalmente ya que su punto tricrítico se encuentra alrededor de los 40C, mientras que en el caso de los sistemas que contienen metano se localiza cerca de los -70C.

El segundo tipo de sistemas en los que se han encontrado puntos tricríticos son las disoluciones bimodales de polímeros, formadas por un disolvente y dos polímeros con diferentes masas moleculares. Es importante destacar los resultados experimentales obtenidos por los diferentes autores en varios sistemas: difeniléter + poliestireno [218], ciclohexano + poliestireno [219, 220] y metilciclohexano + poliestireno [221]. Sundar y Widom [222] han estudiado también disoluciones bimodales de poliestireno en ciclohexano para locali-

zar el punto tricrítico del sistema. Estos autores han demostrado que la condición para la existencia de este comportamiento es que la mínima razón entre las masas moleculares de los polímeros sea de al menos 25. Este resultado es mucho mayor que el valor 10 obtenido en el trabajo de Tompa [223] utilizando la teoría de campo medio de Flory-Huggins.

Los puntos tricríticos también se han estudiado desde un punto de vista teórico. Estos estados se pueden obtener al utilizar una teoría termodinámica general basada en una expansión de la energía libre del sistema en términos de un parámetro de orden, tipo teoría de Landau para las transiciones de fases continuas [224]. Este procedimiento proporciona una descripción cualitativa, fenomenológica de estos puntos en mezclas ternarias y cuaternarias. Scott [225] ha extendido este tratamiento clásico añadiendo términos de órdenes superiores en la expansión en serie de Griffiths. Estrictamente hablando, estas teorías son únicamente válidas para mezclas binarias en las que se puede variar un parámetro de interacción de forma continua, aunque Scott ha demostrado posteriormente que es igualmente válido para mezclas ternarias.

Broseta y Leibler [226] han estudiado las propiedades críticas de disoluciones bimodales de polímeros utilizando la teoría de campo medio de Flory-Huggins. Estos autores han encontrado diferentes tipos de comportamiento dependiendo de la concentración relativa y de la masa molecular relativa de las dos especies de polímeros ( $r = N_2/N_1$ ). En concreto, han demostrado que dependiendo del valor de  $r$  es posible encontrar un comportamiento crítico de Ising o renormalizado. En un estudio posterior, Broseta [227] ha analizado el tamaño de las regiones de tres fases en el sistema dependiendo del valor de  $r$ . Sin embargo, la comparación directa con resultados experimentales pone de manifiesto las diferencias debidas a las aproximaciones inherentes a la teoría de Flory-Huggins. Szleifer y Brinke [228] también han estudiado el comportamiento tricrítico de este tipo de sistemas en función de  $r$ . Estos autores han utilizado la teoría de campo medio de cadena única (SCMF, del inglés, Single Chain Mean Field [229]), obteniendo un valor tricrítico  $r$  superior a 40, mucho más alto que el valor experimental de 25 para el sistema ciclohexano + poliestireno.

Como se ha mencionado anteriormente, la regla de las fases prohíbe la existencia de puntos tricríticos en mezclas binarias que no presenten una simetría especial. La existencia de puntos tricríticos está asociada a la presencia de una región de tres fases, líquido-líquido-gas (LLG) o líquido-líquido-líquido (LLL), limitada por dos puntos críticos finales, un punto crítico final superior (UCEP) y un punto crítico final inferior (LCEP)<sup>4</sup>. El punto tricrítico del sistema aparece cuando las tres fases que coexisten copalsan en una única. Esto implica que los dos meniscos que separan las tres fases desaparecen simultáneamente. Debido a la dificultad de encontrar este punto fijo inmerso en un espacio termodinámico tetradsimensional, se hace necesario buscar un procedimiento sistemático para determinar sus coordenadas. De hecho, es posible seleccionar de forma sistemática que mezclas ternarias exhiben un punto tricrítico si se conoce detalladamente el comportamiento termodinámico

---

<sup>4</sup>Los puntos críticos finales se definen como puntos donde se encuentran un estado en el que coexisten tres fases y un punto crítico. Dicho de otro modo, en un punto crítico final uno de los dos meniscos que separan las tres fases desaparece.

de las mezclas binarias que las forman. La aproximación cuasibinaria permite determinar la posición de este estado termodinámico. Supóngase una mezcla ternaria en la que dos de sus componentes son similares (componentes 2 y 3; el componente 1 es el disolvente de la mezcla). En esencia lo que se busca es una región de transición en el diagrama de fases de miscibilidad completa en la mezcla 1-2 (es decir, ausencia de una región de coexistencia de tres fases en las proximidades del punto crítico del componente 1) a miscibilidad parcial en la mezcla 1-3 (presencia de la línea LLG). Dicho de otro modo, la mezcla 1-2 exhibe comportamiento tipo I en la clasificación de Scott y Konynenburg y la mezcla 1-3 tipo V<sup>5</sup>. Es precisamente la frontera entre estos dos tipos de comportamientos donde se localiza un punto tricrítico.

Es altamente improbable que una mezcla binaria cualquiera presente un comportamiento en el límite entre los tipos I y IV. Se ha demostrado que algunas mezclas ternarias de alcanos se pueden representar, utilizando la aproximación cuasibinaria, mediante sistemas binarios en los que el soluto, compuesto por dos componentes similares (compuestos 2 y 3), se considera una única sustancia que tiene propiedades termodinámicas intermedias y que se encuentra inmersa en un disolvente (componente 1). Estas propiedades se pueden variar de forma continua al modificar algún parámetro, como la fracción molar de los solutos, aunque son posibles otras elecciones. De este modo, variando el parámetro, se puede pasar de una mezcla 1-2, completamente miscible (tipo I), a otra 1-3 que exhibe miscibilidad parcial (tipo V).

Este procedimiento se ha aplicado con éxito en el laboratorio a mezclas ternarias de alcanos similares disueltos en metano: metano(1) + 2,2-dimetilbutano(2) + 2,3-dimetilbutano(3) y metano(1) + 2,2-dimetilbutano(2) + n-hexano(3) [212-214]. Estos autores han considerado la mezcla binaria formada por los dos alcanos más pesados como un único componente con propiedades intermedias promedio y han encontrado comportamiento tricrítico al variar la composición relativa de 2,2-dimetilbutano en la mezcla.

Se ha utilizado la *Soft-SAFT* para estudiar puntos tricríticos en mezclas de cadenas de diferentes longitudes utilizando un procedimiento análogo al anteriormente descrito. En primer lugar se ha aplicado la ecuación a un sistema binario modelo segmento + cadena Lennard-Jones variando la longitud del componente 2. El segundo caso estudiado ha sido una mezcla binaria de metano con un pseudoalcano cuyos parámetros moleculares se han variado de forma continua entre los correspondientes al n-hexano y n-pentano. Se han determinado los puntos tricríticos de estos sistemas localizando el estado en el que las líneas de los puntos críticos finales confluyen.

---

<sup>5</sup>También es posible un cambio de comportamiento de fases desde el tipo II al tipo IV. La única diferencia existente entre estas dos clases y las anteriores es que exhiben una línea LLG a bajas temperaturas.

### 5.5.1 Determinación del punto tricrítico de una mezcla binaria de cadenas Lennard-Jones

Se han estudiado mezclas binarias modelo de esferas Lennard-Jones (componente 1) con cadenas Lennard-Jones (componente 2) de diferente longitud. Los parámetros moleculares de todos los sistemas considerados son iguales ( $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1$  y  $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 1$ ), de modo que lo único que diferencia a los componentes son las longitudes de cadena.

Para encontrar comportamiento tricrítico, tanto en mezclas binarias con simetría especial como en sistemas ternarios, es imprescindible localizar, como paso previo, una mezcla binaria que presente miscibilidad parcial, esto es, una línea de coexistencia de tres fases LLG en las proximidades del punto crítico del componente más volátil. Se han estudiado varias mezclas binarias, desde  $(m_1 = 1) + (m_2 = 2)$  hasta  $(m_1 = 1) + (m_2 = 9)$ . Todas ellas presentan miscibilidad líquida completa en las proximidades del punto crítico del fluido puro de Lennard-Jones. En cambio, para mezclas con un componente 2 formado por cadenas con un número mayor de segmentos ( $m_2 \geq 10$ ), se observa la existencia de una línea líquido-líquido-gas. Por lo tanto, la mezcla binaria Lennard-Jones formada por un segmento (componente 1) y una cadena con diez segmentos (componente 2) es el primer sistema de la familia en presentar miscibilidad parcial. Es interesante comparar este resultado con el obtenido para el caso de la mezcla metano + n-hexano (estudiado en la sección anterior). En este caso, la miscibilidad limitada aparece cuando la longitud del segundo componente es de 3.3673 aproximadamente. La diferencia entre los dos casos estriba en que para el caso metano + n-hexano, además de distinta longitud de cadena (cuya razón por sí misma no es suficiente para producir inmiscibilidad líquido-líquido), los parámetros moleculares difieren cierta cantidad ( $\sigma_{22}/\sigma_{11} = 0.9839$  y  $\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 1.5863$ ).

La figura 5.39(a) muestra la proyección del diagrama de fases sobre el plano presión/temperatura de una mezcla representativa que exhibe este tipo de comportamiento. Se trata de un sistema binario de esferas Lennard-Jones con un fluido de cadenas Lennard-Jones formadas por 12 segmentos ( $m_2 = 12$ ). Las líneas continuas representan las presiones de vapor de los dos componentes puros y la línea discontinua es la línea crítica líquido-gas asociada a la mezcla. Debido al tamaño de la región de coexistencia (existe una gran separación entre los valores de los puntos críticos de los componentes puros) no se puede apreciar la región de inmiscibilidad parcial. En la figura 5.39(b) se observa una ampliación del diagrama PT en las proximidades del punto crítico del sistema de esferas Lennard-Jones puras. La línea continua representa el final de la curva de presión de vapor del componente 1, las discontinuas son las dos líneas críticas líquido-gas que exhibe el sistema y la línea discontinua a grandes trazos representa la coexistencia de tres fases líquido-líquido-gas. Esta región se encuentra limitada por dos puntos críticos finales, uno superior (UCEP) y otro inferior (LCEP), que son precisamente los estados donde terminan los puntos críticos de la mezcla. Tal y como se aprecia en la figura, la coexistencia LLG se extiende únicamente en una pequeña región del espacio termodinámico de la mezcla.

Además del sistema binario  $(m_1 = 1) + (m_2 = 12)$ , se han estudiado otras mezclas

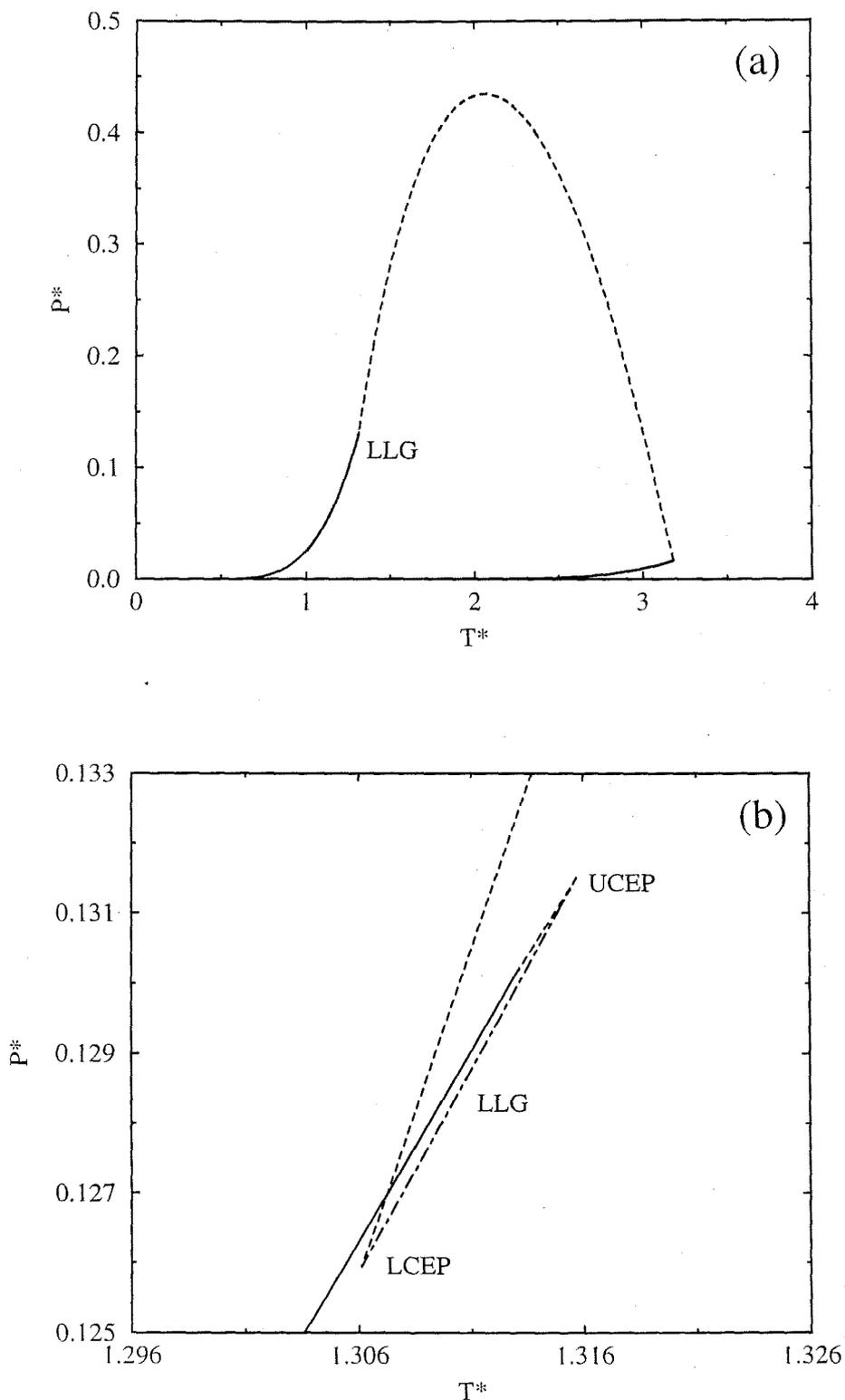


Figura 5.47: (a) Diagrama presión/temperatura de la mezcla segmento + cadena Lennard-Jones (12 segmentos). Las curvas continuas son las presiones de vapor de los componentes puros, las discontinuas las líneas críticas de la mezcla y la curva con puntos y rayas representa la región de tres fases líquido-líquido-gas. (b) Ampliación de la región próxima al punto crítico de componente más volátil.

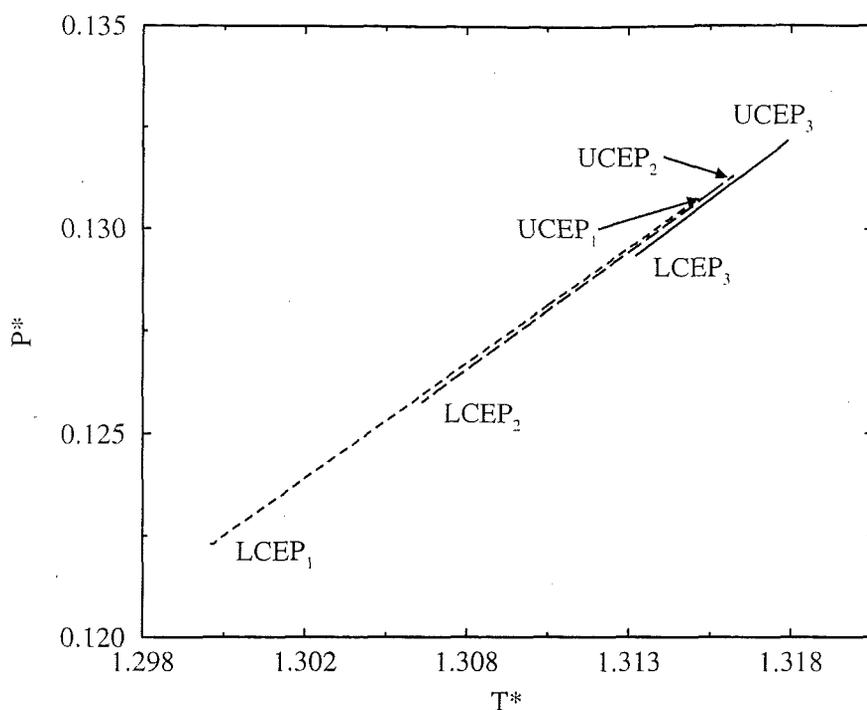


Figura 5.48: Proyección presión/temperatura de las regiones de tres fases líquido-líquido-gas de tres mezclas segmento + cadena LJ, con longitud  $m_2$ . El subíndice en los puntos críticos finales (UCEP y LCEP) indica el sistema: 1,  $m_2=12$  (discontinua), 2,  $m_2=11$  (discontinua y trazos grandes) y 3,  $m_2=10$  (continua).

binarias que exhiben comportamiento análogo. La figura 5.40 muestra los resultados obtenidos al aplicar la *Soft-SAFT* a tres mezclas binarias de la serie. Puesto que el interés del estudio se centra en la región de inmiscibilidad parcial, se ha representado de forma ampliada únicamente la zona del diagrama presión/temperatura donde se extienden las líneas de tres fases de las mezclas consideradas. La línea discontinua representa la línea LLG de la mezcla ( $m_1 = 1$ ) + ( $m_2 = 12$ ), la discontinua con trazos grandes la de ( $m_1 = 1$ ) + ( $m_2 = 11$ ) y la continua es la región de tres fases de la mezcla ( $m_1 = 1$ ) + ( $m_2 = 10$ ). Las tres líneas LLG representadas están limitadas por sus respectivos puntos críticos finales (superiores e inferiores). El efecto observado al disminuir la longitud de cadena del segundo componente de la mezcla es el esperado: se produce una disminución de la inmiscibilidad entre los segmentos y las cadenas. Este fenómeno se manifiesta en el diagrama de fases a través de la posición de los puntos críticos finales. En todos los casos se observa un desplazamiento de todos estos estados hacia presiones y temperaturas reducidas más elevadas. Además de esto, el aumento de miscibilidad en el sistema se hace patente en la continua disminución de la región de coexistencia de tres fases.

Para completar el estudio de la serie de mezclas esfera + cadena Lennard-Jones se ha obtenido el comportamiento de más de diez sistemas binarios y se han localizado sus respectivos puntos críticos finales (superiores e inferiores). Los resultados se presentan en la figura 5.41(a), donde se aprecian las temperaturas críticas finales superiores e inferiores