



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios de interés industrial

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Mario López Gómez
Director: Sergio Sánchez Segado
Codirector: María José Salar García

Cartagena, 14/12/2023



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Índice

1.	Resumen	7
1.1.	Abstract.....	7
2.	Introducción	7
3.	Objetivos.....	9
4.	Parte experimental.....	10
4.1.	Reactivos.....	10
4.2.	Equipo experimental.....	10
4.3.	Determinación de la densidad de las mezclas.....	11
5.	Resultados y discusión	12
5.1.	Termodinámica del equilibrio líquido-vapor	12
5.2.	Validación del sistema experimental utilizado	14
5.3.	Datos de equilibrio L-V para los sistemas etanol-etalina y ácido acético-etalina 16	
5.4.	Modelización de resultados experimentales	17
5.4.1.	Modelo ideal de presión de vapor.....	17
5.4.2.	El modelo de Margules	22
5.4.3.	El modelo Non-Random Two Liquids (NRTL).....	26
6.	Conclusiones.....	30
7.	Bibliografía	31

Índice de tablas

Tabla 1. Casa comercial y pureza de los reactivos utilizados.....	10
Tabla 2. Constantes de la ecuación de Antoine con la presión en bar y la temperatura en °C, A, B y C, parámetros críticos, Tc en K, pc en bar y Vc en cm ³ ·mol ⁻¹ , factor acéntrico, ω, momento dipolar, μ en D, temperatura de ebullición, Teb en K, y el volumen molar a 298,15 K, Vm en cm ³ ·mol ⁻¹	14
Tabla 3. Coeficientes de interacción binaria para los diferentes sistemas experimental	23
<i>Tabla 4.</i> Coeficientes de interacción binaria calculados para los sistemas etanol-etilina y ácido acético-etilina.....	25
<i>Tabla 5.</i> Coeficientes de interacción binaria para los sistemas etanol-agua y agua-ácido acético. 27	
<i>Tabla 6.</i> Coeficientes de interacción binaria calculados para los sistemas etanol-etilina y ácido acético-etilina.....	28

Índice de figuras

Figura 1. Equipo utilizado para la determinación de datos de equilibrio L-V.....	11
Figura 2. a) Relación densidad-composición para el sistema etanol-agua a 25°C. b) relación densidad-composición para el sistema etanol-cloruro de colina/etilenglicol. ...	12
Figura 3. a) Diagrama T-x-y del sistema EtOH (1) + agua (2) a presión atmosférica. b) Diagrama T-x-y del sistema agua (1) + AcH (2) a presión atmosférica.	15
Figura 4. Diagrama T-x-y del sistema EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica	16
Figura 5. Diagrama T-x-y del sistema AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.	16

Figura 6.	Comparación entre datos experimentales y el modelo de ideal para el equilibrio L-V de los sistemas a) EtOH (1) + agua (2) a presión atmosférica y b) agua (1) + AcH (2) a presión atmosférica.	18
Figura 7.	Coeficientes para el cálculo de la densidad en ChemCad para el DES.	19
Figura 8.	Coeficientes para el cálculo de la presión de vapor en ChemCad para el DES.	20
Figura 9.	Coeficientes para el cálculo de la capacidad calorífica en ChemCad para el DES.	20
Figura 10.	Coeficientes para el cálculo de la viscosidad en ChemCad para el DES.....	21
Figura 11.	Comparación entre datos experimentales y el modelo de ideal para el equilibrio L-V de los sistemas a) EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y b) AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.	22
Figura 12.	Comparación entre datos experimentales y el modelo de Margules para el equilibrio L-V de los sistemas a) EtOH (1) + agua (2) a presión atmosférica y b) agua (1) + AcH (2) a presión atmosférica.	24
Figura 13.	Comparación entre datos experimentales y el modelo de Margules para el equilibrio L-V de los sistemas a) EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y b) AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.	26
Figura 14.	Comparación entre datos experimentales y el modelo NRTL para el equilibrio L-V de los sistemas a) EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y b) AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.	28
Figura 15.	Comparación entre datos experimentales y el modelo NRTL para el equilibrio L-V de los sistemas a) EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y b) AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.	29

1. Resumen

Los disolventes desempeñan un papel crucial en la industria química, utilizados en diversas funciones como reacciones químicas y purificación de productos. Los líquidos iónicos (IL) han surgido como disolventes ecológicos, pero sus limitaciones incluyen alto costo y toxicidad. Para abordar esto, han surgido los disolventes eutécticos profundos (DES), con propiedades similares a los ILs pero más económicos. Se preparan mezclando componentes de bajo costo, como el cloruro de colina. Este estudio se centra en el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios, como etanol-agua y DES-ácido acético, bajo condiciones isobáricas. La evaluación del impacto ambiental de los DESs sigue siendo crucial antes de su producción a gran escala.

1.1. Abstract

Solvents play a crucial role in the chemical industry, used in various functions such as chemical reactions and product purification. Ionic liquids (ILs) have emerged as environmentally friendly solvents, but their limitations include high cost and toxicity. To address this, deep eutectic solvents (DESs) have emerged, with properties similar to ILs but more cost-effective. They are prepared by mixing low-cost components, such as choline chloride. This study focuses on the liquid-vapor equilibrium of binary systems, such as ethanol-water and DES-acetic acid, under isobaric conditions. The assessment of the environmental impact of DESs remains crucial before their large-scale production.

2. Introducción

Se han escogido tanto el etanol como el ácido acético para este trabajo debido a su importancia a nivel industrial, ya que, para el caso del etanol, se usa como desinfectante disolvente y como aditivo para la gasolina para aumentar el índice de octanos[20]; en el caso del ácido acético, se utiliza como intermedio químico en la fabricación de algunos monómeros, también es utilizado como aditivo de alimentos y piensos, su solución diluida se puede usar en el tratamiento de infecciones y en la eliminación de la cal[1] .

Los disolventes forman una parte muy importante dentro en la industria química, ya que son utilizados para muchos procesos importantes, tales como reacciones químicas, procesos de separación y la purificación de productos.[2] En la actualidad, la formulación de disolventes respetuosos con el medio ambiente ha adquirido un papel estratégico en el contexto de las tecnologías sostenibles. Durante las últimas dos décadas, los líquidos iónicos (IL) han emergido como una nueva generación de disolventes ecológicos con potenciales aplicaciones en diversos sectores industriales. A pesar de las propiedades declaradas como ecológicas de los IL (no volatilidad, no inflamabilidad, reutilización), las limitaciones de los IL convencionales, como aquellos basados en imidazolio y piridinio, incluyen un costo elevado (de 5 a 20 veces superior al de los disolventes orgánicos convencionales), toxicidad similar o incluso superior a la de los disolventes orgánicos y una biodegradabilidad generalmente deficiente.

Estos hechos han motivado a los científicos a desarrollar disolventes que mantengan las excelentes propiedades tecnológicas de los IL, al mismo tiempo que son económicos y ejercen un impacto ambiental mínimo. De esta manera, ha surgido un tipo de disolventes con propiedades físicas y comportamiento de fase similares a los IL, conocidos como disolventes eutécticos profundos (DES). Aunque en la literatura a veces se les menciona como la cuarta generación de IL, los DES no pueden considerarse IL, ya que no están compuestos completamente por especies iónicas.

Los DES se preparan fácilmente mezclando dos o tres componentes de bajo coste (por ejemplo, sales de amonio cuaternario, amidas, ácidos orgánicos, polialcoholes), formando una mezcla eutéctica basada en interacciones de enlace de hidrógeno con un punto de fusión mucho más bajo que cualquiera de los componentes individuales.

Las propiedades más destacables de los DES son su baja toxicidad, elevada biocompatibilidad, baja presión de vapor, baja volatilidad, y puntos de solidificación y fusión deprimidos[3]. Los factores más importantes que influyen en las propiedades fisicoquímicas de los DES son la estructura de combinación de HBD y HBA. Diferentes configuraciones de HBD y HBA conducen a diferentes características físicas y químicas [4].

Uno de los componentes más populares utilizados para la formación de estos DES es el cloruro de colina (ChCl), una sal económica, biodegradable y no tóxica. La evaluación crítica del impacto ambiental y el destino (por ejemplo, biodegradación y ecotoxicidad) de los DES antes de su producción a gran escala sigue siendo crucial.[5]

Los disolventes eutécticos profundos como agentes de arrastre en la destilación extractiva son una tecnología prometedora, que combina una alta capacidad de separación y una baja volatilidad, similar a la clase relacionada de líquidos iónicos. Además, presenta posibles ventajas en cuanto a problemas de precio y toxicidad en comparación con estos últimos.[6]

En este trabajo se muestra el equilibrio líquido-vapor en condiciones isobáricas ($p=1.01325$ bar) de los sistemas binarios, etanol-agua, ácido acético-agua, DES-ácido acético y DES-etanol.

3. Objetivos

Los objetivos que se persiguen con la realización de este TFG son:

- El estudio de sistemas binarios formados por compuestos de interés industrial como el etanol y el ácido acético y el disolvente eutéctico etalina.
- La validación de un sistema experimental para la obtención de datos de equilibrio L-V.
- Obtención de los datos experimentales de equilibrio L-V de los sistemas anteriormente mencionados.
- Construcción de las correspondientes curvas de equilibrio L-V.
- Comparación de los datos experimentales con diferentes métodos predictivos.

4. Parte experimental

4.1. Reactivos

Para este trabajo se han realizado estudios del equilibrio líquido-vapor para diferentes mezclas, formadas principalmente por compuestos orgánicos (ácido acético y etanol), agua y el disolvente eutéctico profundo (DES) etalina, el cual está formado a partir de cloruro de colina y etilenglicol, en relación molar 1:2.

Compuesto	Casa comercial	Pureza
Ácido acético glacial	PamReac AppliChem	99,7 %
Etanol	PamReac AppliChem	96,0 %
Etanol	PamReac AppliChem	99,5 %
Agua destilada	-	-
Cloruro de colina	Alfa Aesar	98,0 %
Etilenglicol	Fisher bioreagents	99,0 %

Tabla 1. Casa comercial y pureza de los reactivos utilizados.

4.2. Equipo experimental

Para la obtención de los datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) de las diferentes mezclas binarias se ha utilizado un equipo de destilación formado por un matraz redondo de 250 mL, un cabezal de reflujo y una columna de refrigeración.

La muestra de aproximadamente 85 mL se añade al matraz redondo, el cual contiene unos anillos Raschig, estos anillos tienen una buena superficie específica, lo que facilita la interacción entre la fase líquida y la fase vapor, y a su vez liberan la sobrepresión generada dentro del matraz, evitando la nucleación de las burbujas. Tras cargar la muestra en el matraz, se recoge una muestra de la alimentación, al cual se le mide su masa en una balanza de precisión para saber su densidad en el caso de las diferentes mezclas con etanol. Para los diferentes experimentos con ácido acético la muestra se analiza mediante valoración ácido-base con hidróxido sódico (NaOH) 1 M y al igual que el etanol, se determina su densidad usando la balanza de precisión. Después de realizar los diferentes análisis, se procede a calentar la muestra mediante una manta calefactora que envuelve al matraz. Las diferentes fases llegan al equilibrio dentro del matraz, comenzando así la destilación. La parte superior del matraz se conecta al cabezal de reflujo por el cual ascenderá el vapor generando durante el calentamiento de la muestra hasta la columna de refrigeración que a su vez está unida a la parte superior del equipo de destilación donde condensará para posteriormente recircularse al matraz.

El experimento se controla mediante dos termómetros, el primero de ellos mide la temperatura del líquido y el segundo mide la temperatura del vapor que asciende por el equipo, gracias a estos termómetros podemos controlar el experimento, para que se encuentre dentro de unos rangos de temperatura aceptables y seguros; también podemos comprobar cuando el sistema alcanza el equilibrio, debido a que las temperaturas de ambos termómetros deberían ser iguales, en nuestro caso, no se ha llegado a dar esta situación, ya que aun habiendo forrado el sistema con papel de aluminio, hemos tenido perdidas de calor en el mismo. Tras haber llegado al equilibrio, el sistema se recircula durante 45 minutos, para comprobar que es estable y proceder a tomar muestras de ambas fases contenida en el matraz.



Figura 1. Equipo utilizado para la determinación de datos de equilibrio L-V.

Para realizar los diagramas de equilibrio, se analizan las muestras recogidas de la fase vapor condensada y del líquido del matraz, y como se ha explicado con anterioridad, se realizan los mismos análisis que para la alimentación, diferenciando los experimentos de etanol y ácido acético.

4.3. Determinación de la densidad de las mezclas

Para determinar la densidad de las diferentes disoluciones binarias preparadas, se utilizaron matraces aforados de 10 ml que se llenaron con las diferentes disoluciones binarias preparadas de composición variable. Mediante técnicas de regresión se estableció la relación densidad-composición a 25°C de los sistemas binarios etanol-agua y etalina-etanol cuyos resultados se muestran en las figuras 2 a y 2b respectivamente.

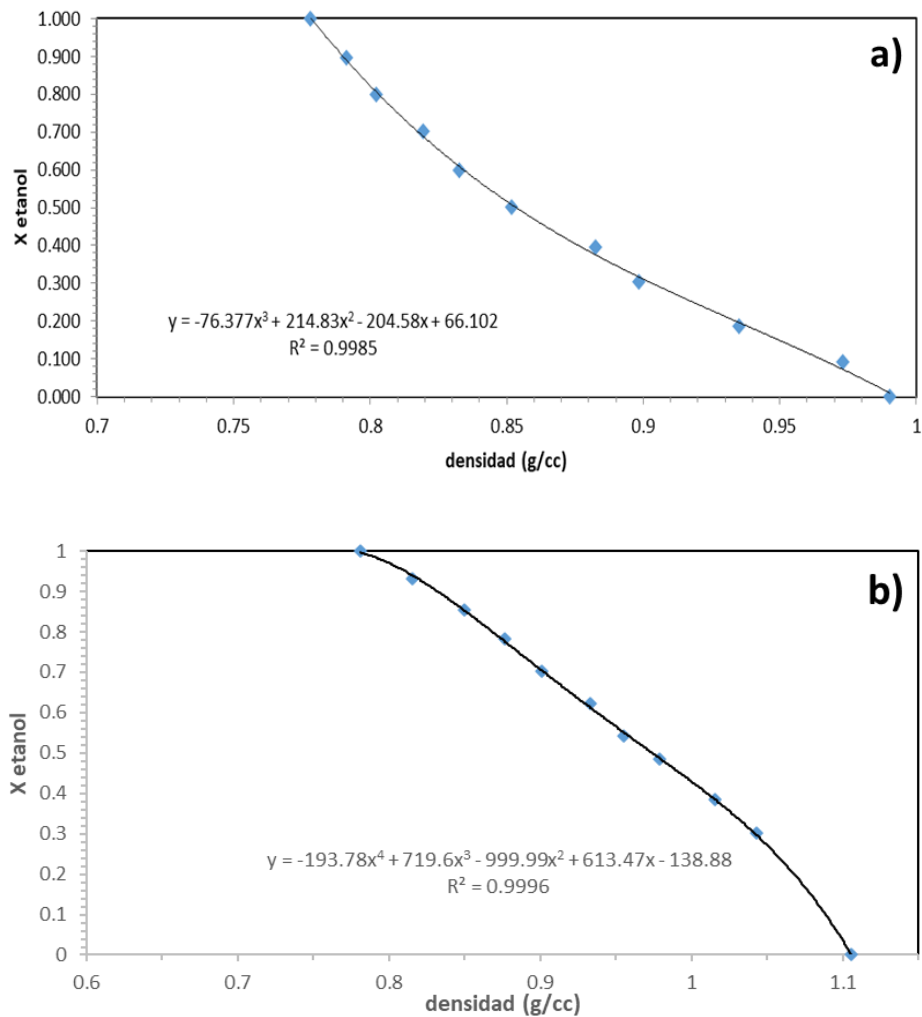


Figura 2. a) Relación densidad-composición para el sistema etanol-agua a 25°C. b) relación densidad-composición para el sistema etanol-cloruro de colina/etilenglicol.

Para los sistemas agua-ácido acético y ácido acético- etalina, se tomó un volumen conocido de muestra al cual se le determinó su densidad y posteriormente mediante valoración ácido-base con NaOH se determinó la cantidad de ácido acético en la muestra.

5. Resultados y discusión

5.1. Termodinámica del equilibrio líquido-vapor

El equilibrio es un estado en el que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema aislado en el tiempo. En el equilibrio, todos los factores que pueden causar cambios se encuentran balanceados, por lo que no existe ninguna

fuerza impulsora que pueda inducir un cambio en el sistema. Un sistema aislado que consta de una fase líquida y una fase vapor en íntimo contacto llegan a alcanzar un estado final en el que no existe una tendencia a que se produzcan cambios dentro del sistema. La temperatura, presión y composiciones de ambas fases alcanzan valores finales que permanecen fijos. Sin embargo, a nivel microscópico las condiciones no son estáticas y las moléculas que componen una fase en un cierto punto no son las mismas moléculas que luego ocupan la misma fase. Las moléculas pasan constantemente de una fase a otra. Sin embargo, la velocidad de paso de las moléculas es la misma en ambas direcciones por lo que no se produce ninguna transferencia neta de material. Cuando se tiene una fase líquida en equilibrio con una fase vapor en equilibrio a temperatura T y presión P, la condición de equilibrio termodinámico viene dictada por:

$$f_i^V = f_i^L$$

Donde: f = fugacidad V = vapor L = líquido

Estos valores de fugacidad dependen de la presión, temperatura y composición de las mezclas y por tanto han de relacionarse con ellas.

Para ambas fases esta relación viene dada por sus respectivos coeficientes de fugacidad:

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i * P}$$

$$\phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i * P}$$

Donde x e y son las fracciones molares en la fase líquida y vapor respectivamente y ϕ depende de la temperatura y la presión. La relación fundamental y rigurosa para el equilibrio líquido-vapor viene dada por:

$$y_i * P = x_i * \gamma_i * P_i^* * \xi_i$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad y $\xi_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} * e^{\left[-\frac{V_i^L(P-P_i^{sat})}{RT} \right]}$

Las propiedades de los compuestos utilizados en este estudio, se muestran en la Tabla 2.

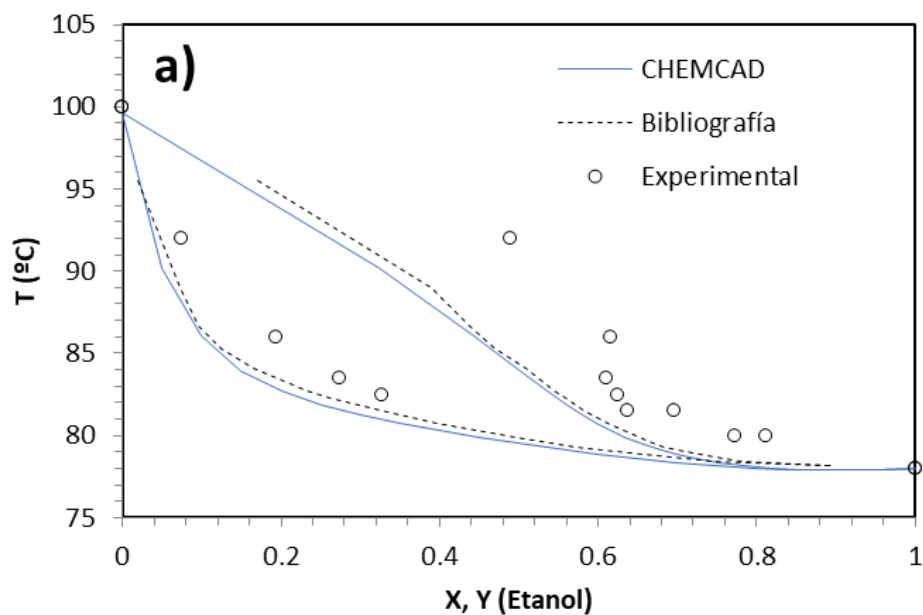
Compuesto	Agua	Ácido acético (AcH)	Etanol (EtOH)	Etalina
A	5,11564	4,54456	5,33675	
B	1687,537	1555,120	1648,220	
C	230,170	224,650	230,918	
p_c / bar	220,64	57,90	61,48	40,10
T_c / K	647,14	594,45	513,92	602,00

$V_c / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	55,95	171,00	167,00	259,67
ω	0,344	0,445	0,649	0,9155
μ / D	1,80	1,30	1,70	16,14
T_{eb} / K	373,15	391,04	351,80	444,15
$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	18,07	57,53	58,68	236,10

Tabla 2. Constantes de la ecuación de Antoine con la presión en bar y la temperatura en °C, A, B y C, parámetros críticos, T_c en K, p_c en bar y V_c en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, factor acéntrico, ω , momento dipolar, μ en D, temperatura de ebullición, T_{eb} en K, y el volumen molar a 298,15 K, V_m en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. [7]–[9]

5.2. Validación del sistema experimental utilizado

El sistema se validó mediante la obtención de datos de equilibrio L-V para los sistemas conocidos etanol-agua y ácido acético-agua. Los resultados obtenidos, se compararon con fuentes bibliográficas y la base de datos del software ChemCad, para su verificación. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3a y 3b.



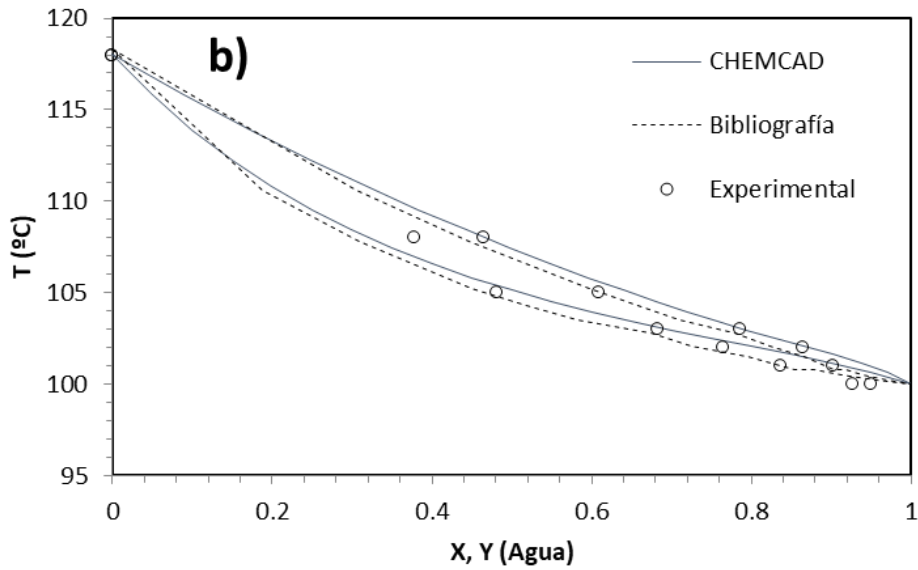


Figura 3. **a)** Diagrama T-x-y del sistema EtOH (1) + agua (2) a presión atmosférica. **b)** Diagrama T-x-y del sistema agua (1) + AcH (2) a presión atmosférica.

Como se puede observar en los diagramas T-x-y de las Figuras 3a y 3b los datos obtenidos para el sistema agua- ácido acético, se ajustan bastante bien a los datos obtenidos de la base de datos de CHEMCAD y los valores consultados en la bibliografía [10]. Para el sistema agua-etanol se observan desviaciones entre los datos experimentales y los de la base de datos de CHEMCAD y la bibliografía consultada. Estas desviaciones las podemos atribuir a ineficiencias a la hora de aislar el sistema para mantener la temperatura constante. Sin embargo, se puede observar que la tendencia de los datos es similar en todos los casos.

5.3. Datos de equilibrio L-V para los sistemas etanol-etalina y ácido acético-etalina

En las Figuras 4 y 5, se representan los datos de equilibrio L-V para los sistemas etanol-etalina y ácido acético-etalina respectivamente.

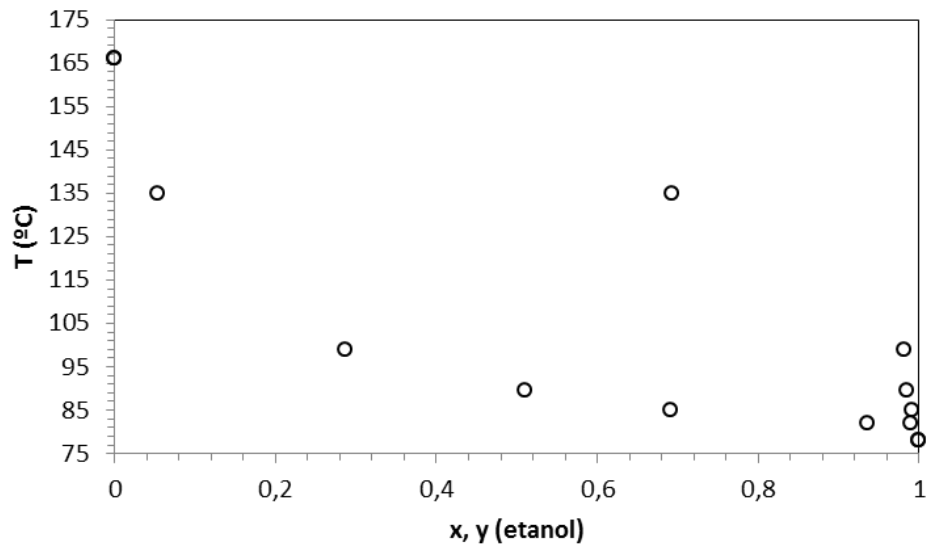


Figura 4. Diagrama T-x-y del sistema EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica

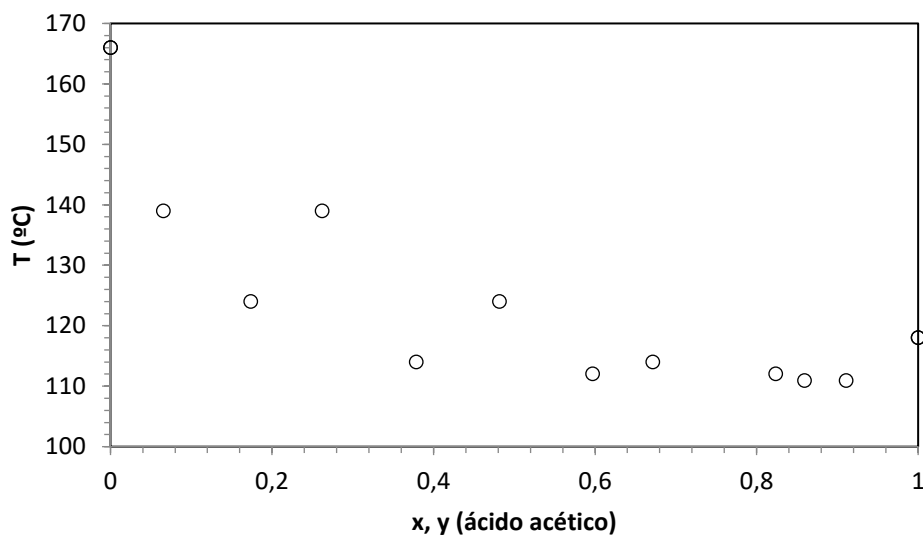


Figura 5. Diagrama T-x-y del sistema AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.

Los resultados experimentales obtenidos, no se pudieron validar, ya que hasta donde alcanza nuestro conocimiento este trabajo representa el primer intento para la obtención de datos de equilibrio L-V para estos sistemas. De los datos obtenidos, se

observa la formación de un azeótropo para el sistema acético-etilina, mientras que este no se observa en el sistema etanol-etilina.

5.4. Modelización de resultados experimentales

Con el objetivo de predecir el comportamiento líquido-vapor de los sistemas etanol-etilina y ácido acético-etilina, se procedió a realizar el ajuste de los resultados experimentales a diferentes modelos termodinámicos comúnmente utilizados en la predicción del equilibrio líquido-vapor. Los sistemas etanol-agua y agua-ácido acético también se incluyeron en el análisis para ir validando nuestros cálculos.

5.4.1. Modelo ideal de presión de vapor

Este modelo se basa en la combinación de las leyes de Raoult y Dalton las cuales siguen la siguiente expresión:

$$P_i = x_i P_i^{\circ} \quad (1)$$

Donde P_i es la presión parcial del componente i en bar, x_i es la fracción molar del líquido del componente i y P_i° es la presión de vapor del componente i .

$$P = P_1 + P_2 \quad (2)$$

De donde P es la presión total del sistema, y P_1 y P_2 es la presión parcial del componente 1 y 2, respectivamente.

$$y_1 = \frac{P_1}{P} \quad (3)$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P} \quad (4)$$

De donde y_1 e y_2 corresponden a la fracción molar del vapor del componente 1 y 2, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 1A a 1D del anexo 1, las cuales se han obtenido ejecutando la macro de Excel presentada en el anexo 2. Para el cálculo, se ha ido sumando y restando de 0.01 a las fracciones molares tanto del componente 1 y 2, respectivamente para poder calcular las presiones parciales de los componentes. Para las presiones de vapor se ha utilizado la fórmula de Antoine para la presión de vapor:

$$P_v = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} \quad (5)$$

Los coeficientes de la ecuación de Antoine para los compuestos agua, etanol y ácido acético se encuentran en la Tabla 2. Las presiones parciales de cada componente se han calculado multiplicando la fracción molar de cada compuesto por su presión de vapor; la suma de las presiones parciales nos brinda la presión total del sistema, que en nuestro caso siempre sería la atmosférica. Para el cálculo de la temperatura se ha utilizado la herramienta Solver de Excel (Anexo A-2), fijando como variable independiente la presión total, y como variable dependiente la temperatura, al

ejecutarla nos calcula un valor que resuelva el sistema para esas condiciones dadas, cambiando así las presiones parciales de cada componente para obtener la presión atmosférica. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6a y 6b.

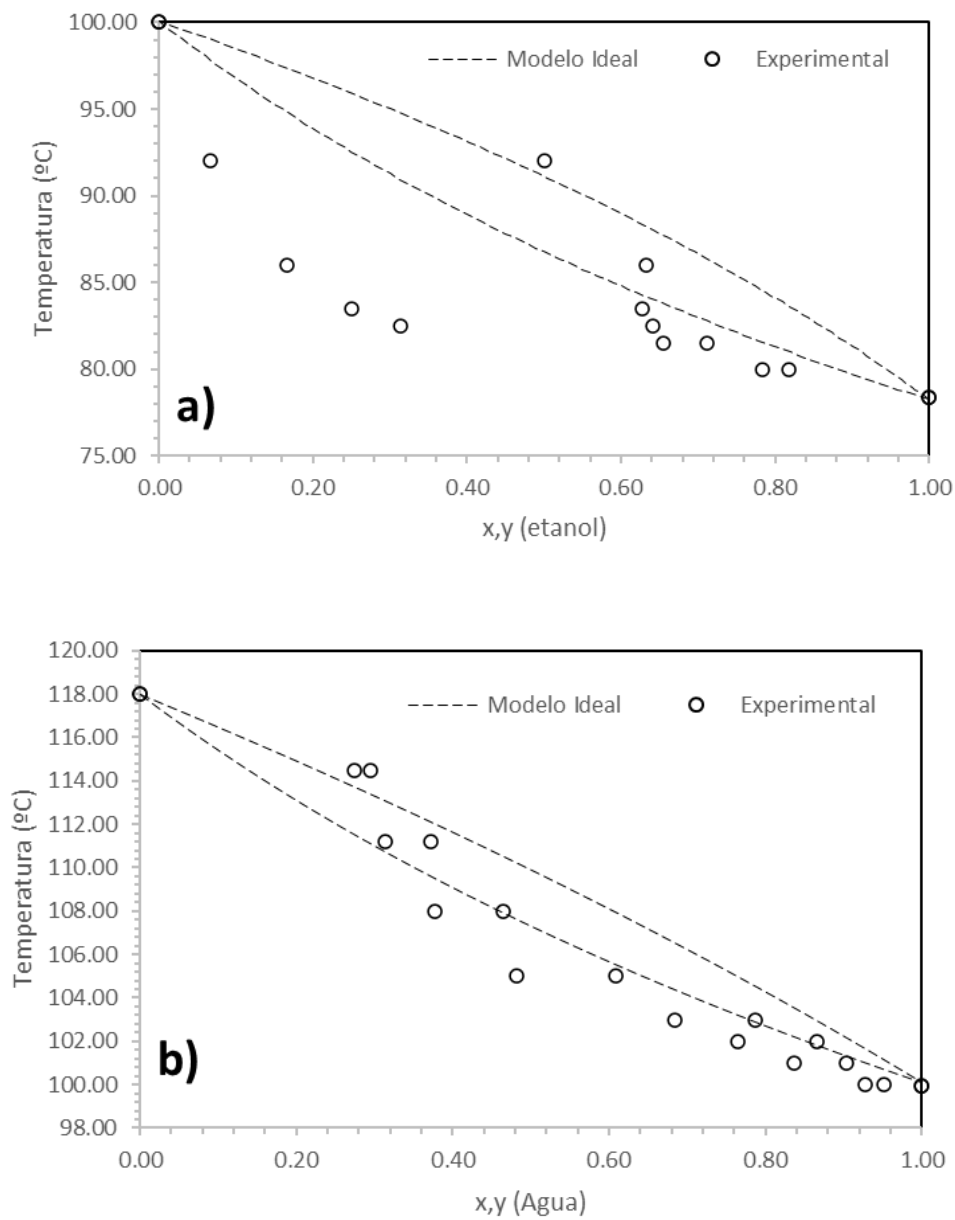


Figura 6. Comparación entre datos experimentales y el modelo de ideal para el equilibrio L-V de los sistemas **a)** EtOH (1) + agua (2) a presión atmosférica y **b)** agua (1) + AcH (2) a presión atmosférica.

La utilización de la herramienta Solver de Excel para los sistemas que contenían etalina, proporcionaron resultados incoherentes con la teoría del equilibrio L-V, por lo que se recurrió al software de simulación CHEMCAD para introducir este componente en su base de datos como un pseudocomponente y hacer regresiones de sus propiedades termodinámicas y de transporte.

Estas regresiones se realizaron a partir de los datos obtenidos de la bibliografía para este componente cuyos resultados se muestran en las Figuras 7 a 10. Se han añadido los datos de presión de vapor mediante la expresión 5, los datos de densidad, capacidad calorífica y viscosidad, estas son sus expresiones que usa el programa, respectivamente:

$$\rho = \frac{A}{B^{(1+(1-\frac{T}{P_c})^D)}} \quad (6)$$

$$Cp = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^4 \quad (7)$$

$$\mu = e^{(A+\frac{B}{T}+C*\ln(T)+D*T^E)} \quad (8)$$

Para estas ecuaciones las letras A, B, C, D y E, son coeficientes que se obtienen de la regresión de las propiedades. Pc de la ecuación 10 hace referencia a la presión crítica del componente. [8], [11]–[13],[17]

DES					
Liquid Density (kmol/m3)	Equation No.	105	Coefficients: A	8.38433	
			B	0.76817	
			C	602	
Low T (K)	Low value	12.609	D	0.882012	
High T (K)	High value	12.2658	E		
Solid Density (kmol/m3)	Equation No.		Coefficients: A		
			B		
			C		
Low T (K)	Low value		D		
High T (K)	High value		E		
Help		Cancel		OK	

Figura 7. Coeficientes para el cálculo de la densidad en ChemCad para el DES.

DES

Vapor Pressure
(Pascals)

Equation No.

Low T (K) Low value
 High T (K) High value

Coefficients: A
 B
 C
 D
 E

Heat of Vaporization
(J/kmol)

Equation No.

Low T (K) Low value
 High T (K) High value

Coefficients: A
 B
 C
 D
 E

Figura 8. Coeficientes para el cálculo de la presión de vapor en ChemCad para el DES.

DES

Ideal Gas Heat Capacity
(J/kmol-K)

Equation No.

Low T (K) Low value
 High T (K) High value

Coefficients: A
 B
 C
 D
 E

Liquid Heat Capacity
(J/kmol-K)

Equation No.

Low T (K) Low value
 High T (K) High value

Coefficients: A
 B
 C
 D
 E

Solid Heat Capacity
(J/kmol-K)

Equation No.

Low T (K) Low value
 High T (K) High value

Coefficients: A
 B
 C
 D
 E

Figura 9. Coeficientes para el cálculo de la capacidad calorífica en ChemCad para el DES.

DES

Vapor Viscosity (Pascal-sec) Equation No.

Low T (K) Low value

High T (K) High value

Liquid Viscosity (Pascal-sec) Equation No.

Low T (K) Low value

High T (K) High value

Coefficients: A

B

C

D

E

Coefficients: A

B

C

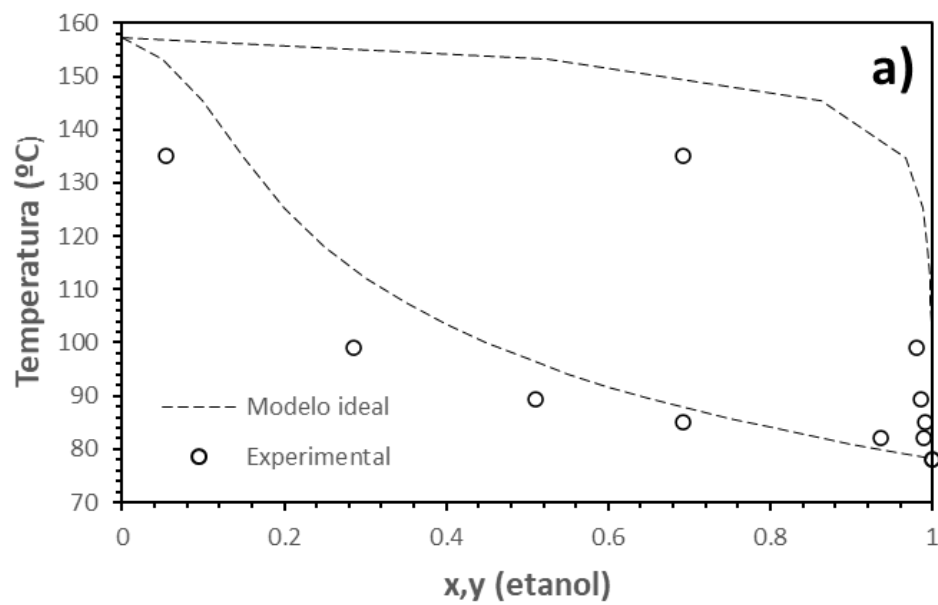
D

E

Help Cancel OK

Figura 10. Coeficientes para el cálculo de la viscosidad en ChemCad para el DES.

Los resultados obtenidos, se muestran en las Figuras 11 a y b.



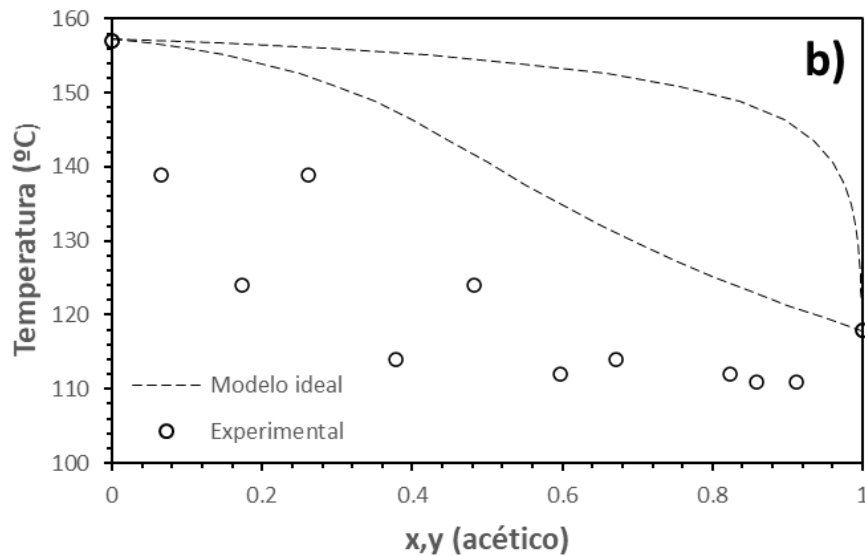


Figura 11. Comparación entre datos experimentales y el modelo de ideal para el equilibrio L-V de los sistemas **a)** EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y **b)** AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.

Como se puede observar, el modelo ideal no se ajusta a los diagramas de equilibrio experimentales, ya que existen desviaciones como la existencia de un azeótropo para el sistema etanol-agua y ácido acético-etalina, lo que hace que la mezcla en ese punto se comporte como un compuesto puro y otras interacciones moleculares como parece suceder en los sistemas etanol-etalina y ácido acético-agua. Ya que el modelo ideal no contempla estos comportamientos, recurriremos a modelos más complejos donde podamos observar las distintas interacciones.

5.4.2. El modelo de Margules

Los coeficientes de actividad (γ_i) en la fase líquida tienen un papel fundamental en la formulación del equilibrio L-V. El modelo de Margules, tiene en cuenta los coeficientes de interacción binaria y los coeficientes de actividad, los cuales se pueden calcular empíricamente mediante la utilización de datos de equilibrio

Tras obtener los coeficientes de interacción binaria, hay que calcular los coeficientes de actividad γ_i , los cuales designan la desviación de la concentración en una mezcla química con respecto al modelo ideal. Estos coeficientes se calculan mediante la ecuación de Gibbs-Duhem, la cual se caracteriza por la siguiente expresión [18]:

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2 \quad (10)$$

Donde A_{12} y A_{21} , son los coeficientes de interacción binaria entre compuestos dispuestos en la mezcla, x_1 y x_2 son las fracciones molares del compuesto 1 y compuesto 2, respectivamente.

Una vez calculados los coeficientes de actividad, estos se introducen en la expresión que nos permite modelizar los datos de equilibrio L-V de la siguiente manera:

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{\circ} \quad (11)$$

Donde P_i es la presión parcial del componente i en bar, γ_i es el coeficiente de actividad del componente i , x_i es la fracción molar del líquido del componente i y P_i° es la presión de vapor del componente i .

Los parámetros de interacción binaria son diferentes para cada mezcla, ya que dependen de las diferentes condiciones de presión y temperatura de la mezcla.

Para las mezclas etanol-agua y agua-ácido acético, se han utilizado los parámetros de interacción binaria encontrados en la bibliografía y mostrados en la Tabla 3.

Mezcla	A_{12}	A_{21}
Etanol-Agua	1,6022	0,7947
Agua-AcH	0,29	0,57

Tabla 3. Coeficientes de interacción binaria para los diferentes sistemas experimentales.[14]

Utilizando la herramienta Solver de Excel, se comparó el modelo con los diferentes resultados experimentales.

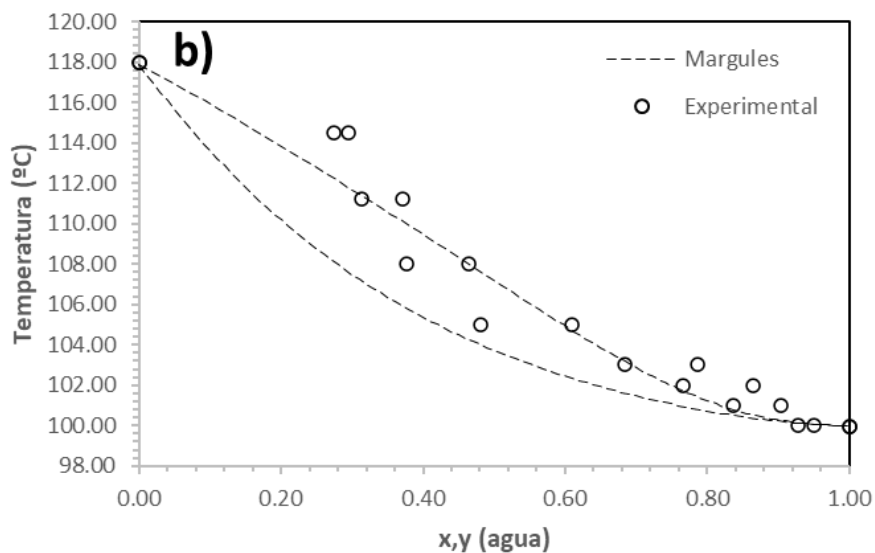
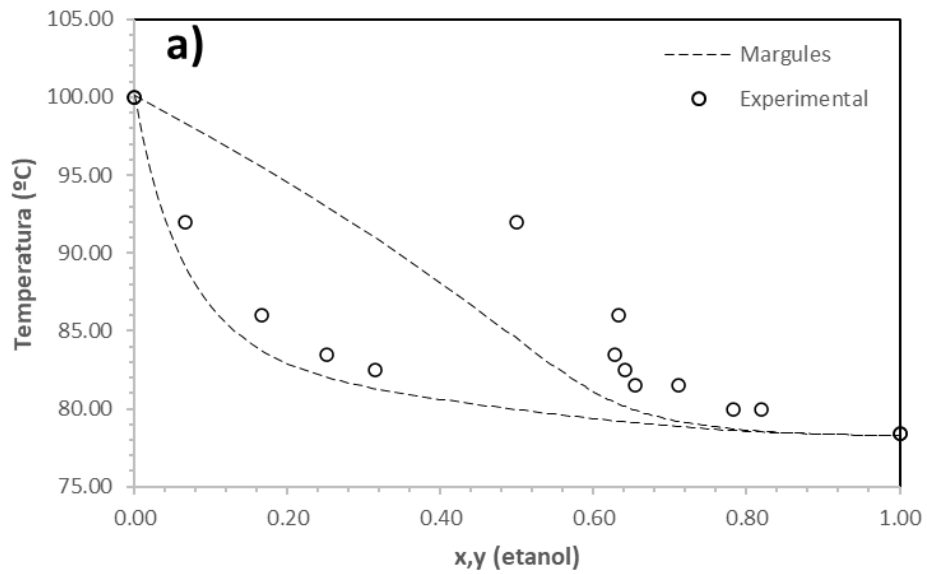


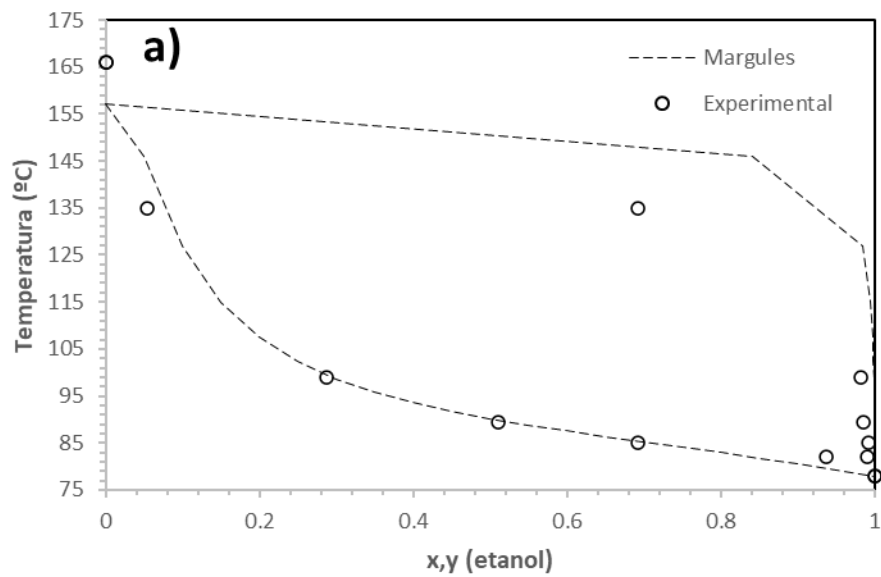
Figura 12. Comparación entre datos experimentales y el modelo de Margules para el equilibrio L-V de los sistemas **a)** EtOH (1) + agua (2) a presión atmosférica y **b)** agua (1) + AcH (2) a presión atmosférica.

La comparación entre el modelo de Margules y los datos experimentales obtenidos para el sistema etanol-agua, se ajustan bastante en cuanto a la tendencia de los valores obtenidos, como se mencionó anteriormente se observan desviaciones en cuanto a las temperaturas registradas debido a las dificultades encontradas para aislar térmicamente el equipo. En cuanto al sistema ácido acético-agua, se observan desviaciones ya que el modelo de Margules no tiene en cuenta los efectos producidos por la asociación de las moléculas de ácido acético en la fase vapor.

Para la modelización de los sistemas basados en el disolvente eutéctico etalina, primero se procedió a realizar la regresión de los datos de equilibrio L-V utilizando el software CHEMCAD con el objetivo de obtener los parámetros de interacción binaria necesarios para poder aplicar la ecuación del modelo de Margules. Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Mezcla	A_{12}	A_{21}
Etanol-Etalina	0,818	0,913
AcH-Etalina	1,344	2,437

Tabla 4. Coeficientes de interacción binaria calculados para los sistemas etanol-etalina y ácido acético-etalina.



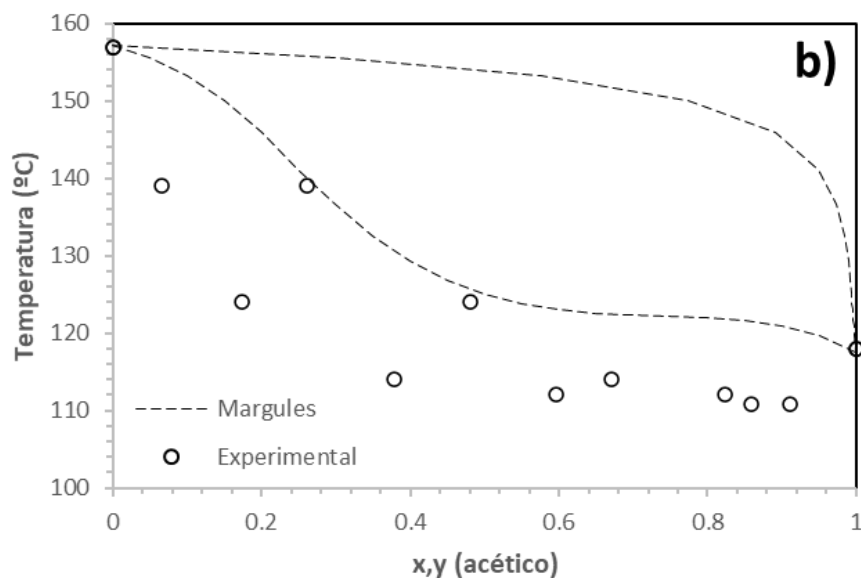


Figura 13. Comparación entre datos experimentales y el modelo de Margules para el equilibrio L-V de los sistemas **a)** EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y **b)** ACH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.

Observaciones similares a los sistemas basados en agua pueden derivarse para los sistemas basados en etalina, sin embargo, cabe destacar que para el sistema ácido acético-etalina se observa una gran desviación entre el modelo y los datos experimentales.

5.4.3. El modelo Non-Random Two Liquids (NRTL)

El modelo Non-Random Two Liquids es un modelo termodinámico que se apoya en el concepto de composición local, el cual supone que dentro de una disolución líquida las composiciones locales, diferentes de la composición global de la mezcla, explican las desviaciones del comportamiento ideal ocurridas por las interacciones moleculares debidas a sus diferencias en el tamaño molecular y la presencia de fuerzas intermoleculares.

Mientras que la ecuación de Margules sólo incluye dos parámetros para la descripción del comportamiento de un sistema binario, el modelo NRTL incluye tres permitiendo modelizar el comportamiento de las mezclas de manera más precisa.

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

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (13)$$

Donde

$$G_{12} = e^{(-\alpha\tau_{12})} \quad (14)$$

$$G_{21} = e^{(-\alpha\tau_{21})} \quad (15)$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad (16)$$

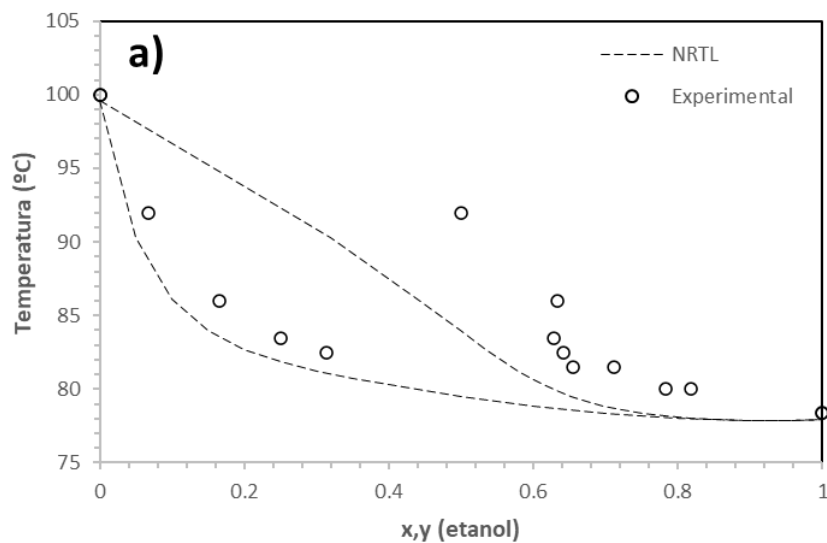
$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad (17)$$

Los parámetros α , b_{12} y b_{21} son parámetros específicos del sistema considerado e independientes de la composición y la temperatura.

Para las mezclas etanol-agua y agua-ácido acético, se utilizó el programa CHEMCAD para la modelización de los sistemas utilizando los siguientes parámetros:

Mezcla	b_{12}	b_{21}	α
Etanol-Agua	-55,17	670,44	0,303
Agua-AcH	424,02	-110,57	0,300

Tabla 5. Coeficientes de interacción binaria para los sistemas etanol-agua y agua-ácido acético.



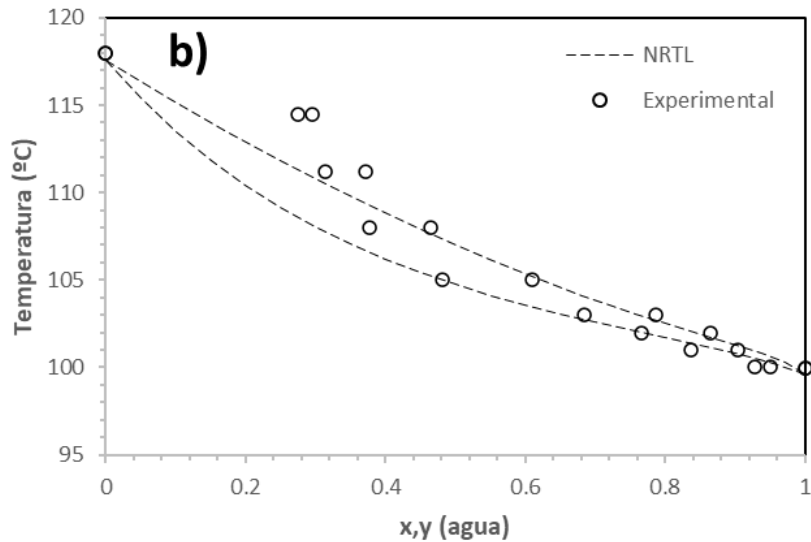


Figura 14. Comparación entre datos experimentales y el modelo NRTL para el equilibrio L-V de los sistemas **a)** EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y **b)** AcH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.

Se observa que para los sistemas etanol-agua y ácido acético-agua tanto el modelo de Margules como el NRTL proporcionan resultados similares ajustándose bien a los datos experimentales con las salvedades mencionadas anteriormente.

Para las mezclas etanol-etalina y ácido acético-etalina, se utilizó CHEMCAD para la obtención de los parámetros característicos del modelo NRTL:

Mezcla	b_{12}	b_{21}	α
Etanol-Etalina	210,54	166,89	0,320
AcH-Etalina	811,79	148,44	0,391

Tabla 6. Coeficientes de interacción binaria calculados para los sistemas etanol-etalina y ácido acético-etalina.

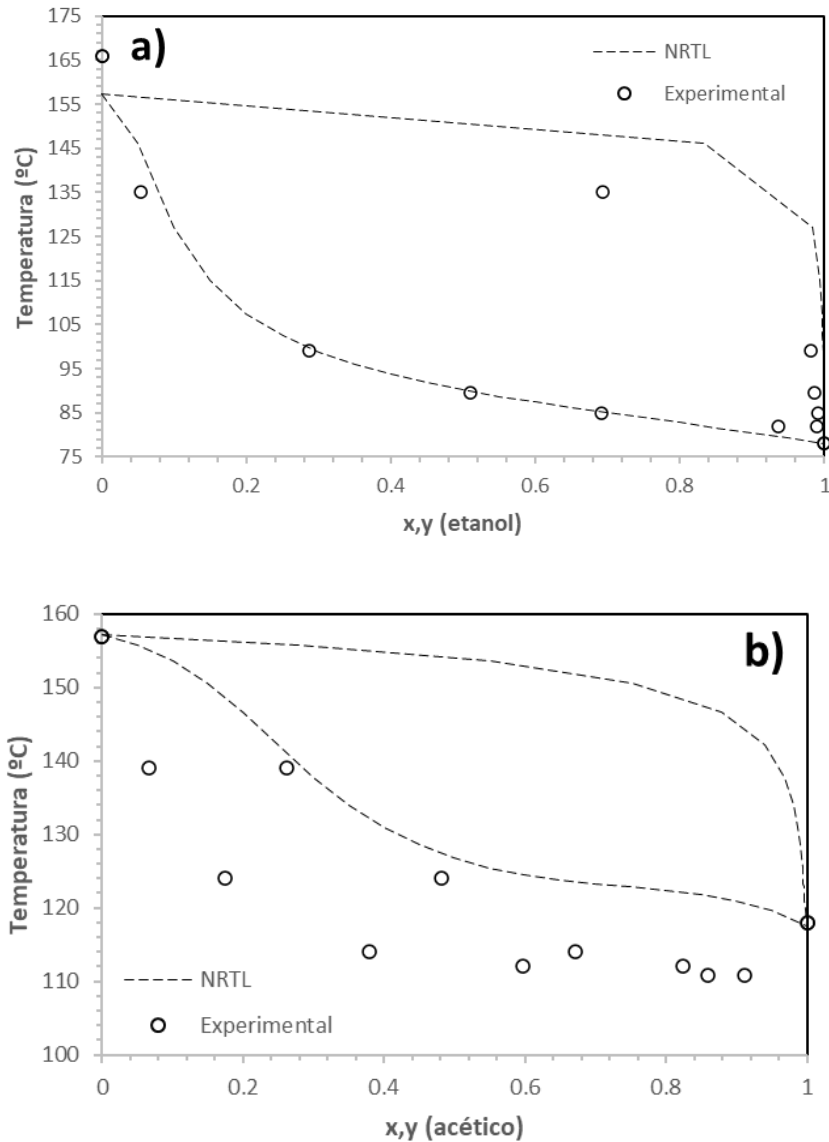


Figura 15. Comparación entre datos experimentales y el modelo NRTL para el equilibrio L-V de los sistemas **a)** EtOH (1) + Etalina (2) a presión atmosférica y **b)** Ach (1) + Etalina (2) a presión atmosférica.

Se observa cómo tanto el modelo de Margules como el NRTL se ajustan bastante bien a los datos experimentales obtenidos para el sistema etanol-etalina, sin embargo, ninguno de los dos modelos es capaz de predecir el comportamiento del sistema ácido acético-etalina.

En los estudios revisados en la bibliografía, se asume que la presión de vapor de los disolventes eutécticos es tan elevada que su presencia en la fase vapor es prácticamente nula[15], [16]. Esta suposición se cumple para el sistema etanol-etalina, donde todas las fracciones molares analizadas en la fase vapor están por encima de 0,95. Mientras que los datos analizados para el sistema ácido acético-etalina no

cumplen esa condición, por lo que es de esperar que en este sistema haya presentes otro tipo de interacciones que los modelos empleados no sean capaces de contemplar.

6. Conclusiones

En este Trabajo Fin de Grado se ha llevado a cabo el estudio de los equilibrios líquido-vapor en sistemas binarios constituidos por etanol y ácido acético como soluto y agua y etalina como disolvente en condiciones isobáricas

En los sistemas experimentales anteriormente descritos se puede observar una desviación de la idealidad, debido a diferentes motivos, como la diferencia de tamaños de las moléculas de los dos compuestos, ya que pueden presentar interacciones intermoleculares más intensas, lo que puede desviar el comportamiento del sistema de la idealidad.

En primera instancia, se puede observar cómo los resultados experimentales no se ajustan perfectamente a los resultados recogidos en la bibliografía, esto puede ser debido a una serie de errores humanos y a que el equipo no estaba perfectamente aislado. Para los sistemas que contienen etalina, no hay ningún artículo que recoja datos de equilibrio líquido-vapor con etanol y ácido acético.

Los modelos de Margules y NRTL se ajustan bien a los sistemas de referencia agua-etanol y agua-ácido acético utilizados y al sistema etanol-etalina, sin embargo, no son capaces de predecir el comportamiento del sistema ácido acético-etalina

7. Bibliografía

- [1] «ÁCIDO ACÉTICO A DOCUMENTACIÓN TOXICOLÓGICA PARA LA VL, ACTUALIZACIÓN DEL L ÍMITE DE EXPOSICIÓN PROFESIONAL DEL ÁCIDO ACÉTICO».
- [2] S. Aparicio y R. Alcalde, «The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization», *Green Chem.*, vol. 11, n.º 1, pp. 65-78, 2009, doi: 10.1039/B811909K.
- [3] D. A. Alonso *et al.*, «Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica», 2018. [En línea]. Disponible en: www.rseq.org
- [4] C. Andrés Salgado Madrid Nombre del profesor, T. académico Andrea Landazuri, y J. Diego Fonseca, «UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ». [En línea]. Disponible en: <http://bit.ly/COPETheses>.
- [5] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, y I. Radojčić Redovniković, «Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents», *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 112, pp. 46-53, feb. 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.09.034.
- [6] M. Neubauer, T. Wallek, y S. Lux, «Deep eutectic solvents as entrainers in extractive distillation – A review», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 184, pp. 402-418, ago. 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2022.06.019.
- [7] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, y J. P. (John P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, 2001.
- [8] M. Taherzadeh, R. Haghbakhsh, A. R. C. Duarte, y S. Raeissi, «Estimation of the heat capacities of deep eutectic solvents», *J Mol Liq*, vol. 307, jun. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112940.
- [9] N. R. Mirza, N. J. Nicholas, Y. Wu, S. Kentish, y G. W. Stevens, «Estimation of Normal Boiling Temperatures, Critical Properties, and Acentric Factors of Deep Eutectic Solvents», *J Chem Eng Data*, vol. 60, n.º 6, pp. 1844-1854, jun. 2015, doi: 10.1021/acs.jced.5b00046.
- [10] S. Francisco Washington, D. Auckland Bogotá Caracas Lisbon London Madrid Mexico City Milan Montreal New Delhi San Juan, y R. H. Perry, «McGraw-Hill New York».
- [11] A. Bakhtyari, R. Haghbakhsh, A. R. C. Duarte, y S. Raeissi, «A simple model for the viscosities of deep eutectic solvents», *Fluid Phase Equilib*, vol. 521, p. 112662, oct. 2020, doi: 10.1016/j.fluid.2020.112662.
- [12] R. Haghbakhsh, R. Bardool, A. Bakhtyari, A. R. C. Duarte, y S. Raeissi, «Simple and global correlation for the densities of deep eutectic solvents», *J Mol Liq*, vol. 296, dic. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111830.
- [13] S. Ravula, N. E. Larm, M. A. Mottaleb, M. P. Heitz, y G. A. Baker, «Vapor pressure mapping of ionic liquids and low-volatility fluids using graded isothermal thermogravimetric analysis», *ChemEngineering*, vol. 3, n.º 2, pp. 1-12, jun. 2019, doi: 10.3390/chemengineering3020042.
- [14] D. Gao *et al.*, «Computation of isobaric vapor-liquid equilibrium data for binary and ternary mixtures of methanol, water, and ethanoic acid from T, p, x, and H mE measurements», *Journal of Thermodynamics*, vol. 1, n.º 1, 2012, doi: 10.1155/2012/641251.

- [15] A. González de Castilla, J. P. Bittner, S. Müller, S. Jakobtorweihen, y I. Smirnova, «Thermodynamic and Transport Properties Modeling of Deep Eutectic Solvents: A Review on g^E -Models, Equations of State, and Molecular Dynamics», *J Chem Eng Data*, vol. 65, n.º 3, pp. 943-967, mar. 2020, doi: 10.1021/acs.jced.9b00548.
- [16] E. Cea-Klapp, I. Polishuk, R. I. Canales, H. Quinteros-Lama, y J. M. Garrido, «Estimation of Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in Systems of Deep Eutectic Solvents by PC-SAFT EoS», *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, n.º 51, pp. 22292-22300, dic. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c05109.
- [17] <https://www.youtube.com/watch?v=j5KE3gkjWf0> Autor: Chemical Process Simulation
- [18] https://en.wikipedia.org/wiki/Margules_activity_model
- [19] <https://www.youtube.com/watch?v=WmAaLNi715k> Autor: Fernando Carreno
- [20] <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-06.php#:~:text=El%20etanol%20se%20usa%20como,algunos%20pa%C3%ADses%20importadores%20de%20petr%C3%B3leo.> Autor: Ascensión Sanz Tejedor

Anexos

A-1. Cálculo de los modelos.

T (°C)	x1	x2	P1 (bar)	P2 (bar)
117,97	0,00	1,00	1,86	1,01
117,70	0,01	0,99	1,84	1,00
117,44	0,02	0,98	1,82	1,00
117,17	0,03	0,97	1,81	0,99
116,91	0,04	0,96	1,79	0,98
116,65	0,05	0,95	1,78	0,97
116,40	0,06	0,94	1,76	0,97
116,14	0,07	0,93	1,75	0,96
115,89	0,08	0,92	1,73	0,95
115,64	0,09	0,91	1,72	0,94
115,40	0,10	0,90	1,71	0,94
115,16	0,11	0,89	1,69	0,93
114,92	0,12	0,88	1,68	0,92
114,68	0,13	0,87	1,67	0,92
114,44	0,14	0,86	1,65	0,91
114,21	0,15	0,85	1,64	0,90
113,98	0,16	0,84	1,63	0,90
113,75	0,17	0,83	1,62	0,89
113,53	0,18	0,82	1,61	0,88
113,31	0,19	0,81	1,59	0,88
113,08	0,20	0,80	1,58	0,87
112,86	0,21	0,79	1,57	0,86
112,65	0,22	0,78	1,56	0,86
112,43	0,23	0,77	1,55	0,85
112,22	0,24	0,76	1,54	0,85
112,01	0,25	0,75	1,53	0,84
111,80	0,26	0,74	1,52	0,84
111,59	0,27	0,73	1,51	0,83
111,39	0,28	0,72	1,50	0,83
111,18	0,29	0,71	1,49	0,82
110,98	0,30	0,70	1,48	0,81
110,78	0,31	0,69	1,47	0,81
110,58	0,32	0,68	1,46	0,80
110,39	0,33	0,67	1,45	0,80
110,19	0,34	0,66	1,44	0,79
110,00	0,35	0,65	1,43	0,79

109,81	0,36	0,64	1,42	0,79
109,62	0,37	0,63	1,41	0,78
109,43	0,38	0,62	1,40	0,78
109,24	0,39	0,61	1,39	0,77
109,06	0,40	0,60	1,38	0,77
108,87	0,41	0,59	1,38	0,76
108,69	0,42	0,58	1,37	0,76
108,51	0,43	0,57	1,36	0,75
108,33	0,44	0,56	1,35	0,75
108,15	0,45	0,55	1,34	0,74
107,98	0,46	0,54	1,33	0,74
107,80	0,47	0,53	1,33	0,74
107,63	0,48	0,52	1,32	0,73
107,46	0,49	0,51	1,31	0,73
107,29	0,50	0,50	1,30	0,72
107,12	0,51	0,49	1,30	0,72
106,95	0,52	0,48	1,29	0,72
106,78	0,53	0,47	1,28	0,71
106,61	0,54	0,46	1,27	0,71
106,45	0,55	0,45	1,27	0,70
106,29	0,56	0,44	1,26	0,70
106,12	0,57	0,43	1,25	0,70
105,96	0,58	0,42	1,25	0,69
105,80	0,59	0,41	1,24	0,69
105,64	0,60	0,40	1,23	0,69
105,49	0,61	0,39	1,22	0,68
105,33	0,62	0,38	1,22	0,68
105,17	0,63	0,37	1,21	0,68
105,02	0,64	0,36	1,21	0,67
104,87	0,65	0,35	1,20	0,67
104,71	0,66	0,34	1,19	0,67
104,56	0,67	0,33	1,19	0,66
104,41	0,68	0,32	1,18	0,66
104,26	0,69	0,31	1,17	0,66
104,11	0,70	0,30	1,17	0,65
103,97	0,71	0,29	1,16	0,65
103,82	0,72	0,28	1,16	0,65
103,68	0,73	0,27	1,15	0,64
103,53	0,74	0,26	1,14	0,64
103,39	0,75	0,25	1,14	0,64
103,25	0,76	0,24	1,13	0,63
103,10	0,77	0,23	1,13	0,63
102,96	0,78	0,22	1,12	0,63
102,82	0,79	0,21	1,12	0,62
102,68	0,80	0,20	1,11	0,62

102,55	0,81	0,19	1,11	0,62
102,41	0,82	0,18	1,10	0,62
102,27	0,83	0,17	1,10	0,61
102,14	0,84	0,16	1,09	0,61
102,00	0,85	0,15	1,08	0,61
101,87	0,86	0,14	1,08	0,61
101,74	0,87	0,13	1,07	0,60
101,60	0,88	0,12	1,07	0,60
101,47	0,89	0,11	1,06	0,60
101,34	0,90	0,10	1,06	0,59
101,21	0,91	0,09	1,05	0,59
101,08	0,92	0,08	1,05	0,59
100,95	0,93	0,07	1,05	0,59
100,83	0,94	0,06	1,04	0,58
100,70	0,95	0,05	1,04	0,58
100,57	0,96	0,04	1,03	0,58
100,45	0,97	0,03	1,03	0,58
100,32	0,98	0,02	1,02	0,57
100,20	0,99	0,01	1,02	0,57
100,08	1,00	0,00	1,01	0,57

Tabla 1A. Modelo ideal sistema AcH-agua

Pp(1)	Pp(2)	PT (mmHg)	y1	y2
0,00	760,00	760,00	0,00	1,00
13,81	746,19	760,00	0,02	0,98
27,38	732,62	760,00	0,04	0,96
40,72	719,28	760,00	0,05	0,95
53,84	706,16	760,00	0,07	0,93
66,74	693,26	760,00	0,09	0,91
79,42	680,58	760,00	0,10	0,90
91,90	668,10	760,00	0,12	0,88
104,18	655,82	760,00	0,14	0,86
116,26	643,74	760,00	0,15	0,85
128,15	631,85	760,00	0,17	0,83
139,85	620,15	760,00	0,18	0,82
151,38	608,62	760,00	0,20	0,80
162,72	597,28	760,00	0,21	0,79
173,89	586,11	760,00	0,23	0,77
184,90	575,10	760,00	0,24	0,76
195,74	564,26	760,00	0,26	0,74
206,42	553,58	760,00	0,27	0,73
216,94	543,06	760,00	0,29	0,71
227,31	532,69	760,00	0,30	0,70

237,53	522,47	760,00	0,31	0,69
247,60	512,40	760,00	0,33	0,67
257,54	502,46	760,00	0,34	0,66
267,33	492,67	760,00	0,35	0,65
276,99	483,01	760,00	0,36	0,64
286,51	473,49	760,00	0,38	0,62
295,90	464,10	760,00	0,39	0,61
305,17	454,83	760,00	0,40	0,60
314,31	445,69	760,00	0,41	0,59
323,33	436,67	760,00	0,43	0,57
332,24	427,76	760,00	0,44	0,56
341,02	418,98	760,00	0,45	0,55
349,69	410,31	760,00	0,46	0,54
358,25	401,75	760,00	0,47	0,53
366,70	393,30	760,00	0,48	0,52
375,04	384,96	760,00	0,49	0,51
383,28	376,72	760,00	0,50	0,50
391,42	368,58	760,00	0,52	0,48
399,45	360,55	760,00	0,53	0,47
407,39	352,61	760,00	0,54	0,46
415,22	344,78	760,00	0,55	0,45
422,97	337,03	760,00	0,56	0,44
430,62	329,38	760,00	0,57	0,43
438,18	321,82	760,00	0,58	0,42
445,65	314,35	760,00	0,59	0,41
453,03	306,97	760,00	0,60	0,40
460,33	299,67	760,00	0,61	0,39
467,54	292,46	760,00	0,62	0,38
474,67	285,33	760,00	0,62	0,38
481,72	278,28	760,00	0,63	0,37
488,69	271,31	760,00	0,64	0,36
495,58	264,42	760,00	0,65	0,35
502,39	257,61	760,00	0,66	0,34
509,13	250,87	760,00	0,67	0,33
515,79	244,21	760,00	0,68	0,32
522,38	237,62	760,00	0,69	0,31
528,90	231,10	760,00	0,70	0,30
535,35	224,65	760,00	0,70	0,30
541,72	218,28	760,00	0,71	0,29
548,04	211,96	760,00	0,72	0,28
554,28	205,72	760,00	0,73	0,27
560,46	199,54	760,00	0,74	0,26
566,57	193,43	760,00	0,75	0,25
572,63	187,37	760,00	0,75	0,25
578,61	181,39	760,00	0,76	0,24

584,54	175,46	760,00	0,77	0,23
590,41	169,59	760,00	0,78	0,22
596,22	163,78	760,00	0,78	0,22
601,97	158,03	760,00	0,79	0,21
607,66	152,34	760,00	0,80	0,20
613,29	146,71	760,00	0,81	0,19
618,87	141,13	760,00	0,81	0,19
624,40	135,60	760,00	0,82	0,18
629,87	130,13	760,00	0,83	0,17
635,29	124,71	760,00	0,84	0,16
640,66	119,34	760,00	0,84	0,16
645,97	114,03	760,00	0,85	0,15
651,24	108,76	760,00	0,86	0,14
656,45	103,55	760,00	0,86	0,14
661,62	98,38	760,00	0,87	0,13
666,74	93,26	760,00	0,88	0,12
671,81	88,19	760,00	0,88	0,12
676,83	83,17	760,00	0,89	0,11
681,81	78,19	760,00	0,90	0,10
686,74	73,26	760,00	0,90	0,10
691,63	68,37	760,00	0,91	0,09
696,48	63,52	760,00	0,92	0,08
701,28	58,72	760,00	0,92	0,08
706,03	53,97	760,00	0,93	0,07
710,75	49,25	760,00	0,94	0,06
715,42	44,58	760,00	0,94	0,06
720,06	39,94	760,00	0,95	0,05
724,65	35,35	760,00	0,95	0,05
729,20	30,80	760,00	0,96	0,04
733,71	26,29	760,00	0,97	0,03
738,19	21,81	760,00	0,97	0,03
742,62	17,38	760,00	0,98	0,02
747,02	12,98	760,00	0,98	0,02
751,39	8,61	760,00	0,99	0,01
755,71	4,29	760,00	0,99	0,01
760,00	0,00	760,00	1,00	0,00

Tabla 1B. Modelo ideal sistema AcH-agua.

T (°C)	x1	x2	P1 (mmHg)	P2 (mmHg)	γ_1
117,90	0,00	1,00	1393,05	760,00	1,34
117,43	0,01	0,99	1372,14	749,16	1,34
116,97	0,02	0,98	1351,91	738,66	1,34
116,52	0,03	0,97	1332,33	728,49	1,33
116,07	0,04	0,96	1313,39	718,65	1,33
115,64	0,05	0,95	1295,07	709,11	1,33
115,22	0,06	0,94	1277,33	699,88	1,33
114,80	0,07	0,93	1260,17	690,94	1,33
114,40	0,08	0,92	1243,57	682,29	1,33
114,00	0,09	0,91	1227,50	673,90	1,33
113,61	0,10	0,90	1211,94	665,79	1,32
113,23	0,11	0,89	1196,89	657,92	1,32
112,86	0,12	0,88	1182,33	650,31	1,32
112,50	0,13	0,87	1168,23	642,94	1,32
112,15	0,14	0,86	1154,58	635,79	1,31
111,80	0,15	0,85	1141,37	628,88	1,31
111,46	0,16	0,84	1128,59	622,18	1,31
111,13	0,17	0,83	1116,21	615,69	1,30
110,81	0,18	0,82	1104,22	609,40	1,30
110,49	0,19	0,81	1092,62	603,31	1,30
110,19	0,20	0,80	1081,39	597,41	1,29
109,88	0,21	0,79	1070,51	591,69	1,29
109,59	0,22	0,78	1059,97	586,15	1,29
109,30	0,23	0,77	1049,77	580,79	1,28
109,02	0,24	0,76	1039,88	575,59	1,28
108,75	0,25	0,75	1030,31	570,55	1,27
108,48	0,26	0,74	1021,04	565,66	1,27
108,22	0,27	0,73	1012,06	560,93	1,27
107,97	0,28	0,72	1003,35	556,34	1,26
107,72	0,29	0,71	994,92	551,89	1,26
107,48	0,30	0,70	986,75	547,58	1,25
107,24	0,31	0,69	978,83	543,40	1,25
107,01	0,32	0,68	971,16	539,35	1,24
106,79	0,33	0,67	963,72	535,42	1,24
106,57	0,34	0,66	956,52	531,61	1,23
106,36	0,35	0,65	949,53	527,91	1,23
106,15	0,36	0,64	942,76	524,33	1,22
105,95	0,37	0,63	936,19	520,86	1,22
105,75	0,38	0,62	929,82	517,49	1,21
105,55	0,39	0,61	923,65	514,22	1,21
105,37	0,40	0,60	917,66	511,04	1,20
105,18	0,41	0,59	911,85	507,97	1,20
105,00	0,42	0,58	906,22	504,98	1,19

104,83	0,43	0,57	900,76	502,09	1,19
104,66	0,44	0,56	895,46	499,27	1,18
104,49	0,45	0,55	890,31	496,55	1,18
104,33	0,46	0,54	885,32	493,90	1,17
104,17	0,47	0,53	880,48	491,33	1,17
104,02	0,48	0,52	875,78	488,83	1,16
103,87	0,49	0,51	871,22	486,41	1,16
103,73	0,50	0,50	866,79	484,06	1,15
103,58	0,51	0,49	862,50	481,77	1,15
103,44	0,52	0,48	858,32	479,55	1,14
103,31	0,53	0,47	854,27	477,40	1,14
103,18	0,54	0,46	850,34	475,31	1,13
103,05	0,55	0,45	846,52	473,28	1,13
102,92	0,56	0,44	842,81	471,30	1,12
102,80	0,57	0,43	839,20	469,39	1,12
102,68	0,58	0,42	835,70	467,52	1,11
102,57	0,59	0,41	832,30	465,71	1,11
102,45	0,60	0,40	829,00	463,95	1,11
102,34	0,61	0,39	825,79	462,24	1,10
102,24	0,62	0,38	822,68	460,58	1,10
102,13	0,63	0,37	819,65	458,97	1,09
102,03	0,64	0,36	816,71	457,40	1,09
101,93	0,65	0,35	813,85	455,88	1,08
101,83	0,66	0,34	811,08	454,40	1,08
101,74	0,67	0,33	808,38	452,96	1,08
101,65	0,68	0,32	805,76	451,57	1,07
101,56	0,69	0,31	803,22	450,21	1,07
101,47	0,70	0,30	800,75	448,90	1,06
101,39	0,71	0,29	798,36	447,62	1,06
101,30	0,72	0,28	796,04	446,38	1,06
101,22	0,73	0,27	793,79	445,18	1,05
101,15	0,74	0,26	791,60	444,01	1,05
101,07	0,75	0,25	789,49	442,88	1,05
101,00	0,76	0,24	787,44	441,79	1,04
100,93	0,77	0,23	785,46	440,73	1,04
100,86	0,78	0,22	783,55	439,71	1,04
100,79	0,79	0,21	781,70	438,72	1,03
100,73	0,80	0,20	779,91	437,77	1,03
100,66	0,81	0,19	778,20	436,85	1,03
100,61	0,82	0,18	776,55	435,97	1,02
100,55	0,83	0,17	774,97	435,13	1,02
100,49	0,84	0,16	773,45	434,32	1,02
100,44	0,85	0,15	772,00	433,54	1,02
100,39	0,86	0,14	770,63	432,81	1,02
100,34	0,87	0,13	769,32	432,11	1,01

100,30	0,88	0,12	768,09	431,45	1,01
100,26	0,89	0,11	766,93	430,83	1,01
100,22	0,90	0,10	765,85	430,25	1,01
100,18	0,91	0,09	764,84	429,71	1,01
100,14	0,92	0,08	763,92	429,22	1,01
100,11	0,93	0,07	763,09	428,78	1,00
100,09	0,94	0,06	762,34	428,38	1,00
100,06	0,95	0,05	761,69	428,03	1,00
100,04	0,96	0,04	761,14	427,73	1,00
100,03	0,97	0,03	760,68	427,49	1,00
100,01	0,98	0,02	760,34	427,30	1,00
100,00	0,99	0,01	760,11	427,18	1,00
100,00	1,00	0,00	760,00	427,12	1,00

Tabla 2A. Modelo de Margules sistema AcH-agua.

γ_2	Pp(1)	Pp(2)	PT (mmHg)	y1	y2
1,00	0,00	760,00	760,00	0,00	1,00
1,00	18,33	741,67	760,00	0,02	0,98
1,00	36,11	723,89	760,00	0,05	0,95
1,00	53,35	706,65	760,00	0,07	0,93
1,00	70,06	689,94	760,00	0,09	0,91
1,00	86,28	673,72	760,00	0,11	0,89
1,00	102,01	657,99	760,00	0,13	0,87
1,00	117,27	642,73	760,00	0,15	0,85
1,00	132,08	627,92	760,00	0,17	0,83
1,00	146,45	613,55	760,00	0,19	0,81
1,00	160,40	599,60	760,00	0,21	0,79
1,00	173,94	586,06	760,00	0,23	0,77
1,00	187,09	572,91	760,00	0,25	0,75
1,00	199,86	560,14	760,00	0,26	0,74
1,00	212,27	547,73	760,00	0,28	0,72
1,00	224,32	535,68	760,00	0,30	0,70
1,00	236,04	523,96	760,00	0,31	0,69
1,00	247,42	512,58	760,00	0,33	0,67
1,00	258,49	501,51	760,00	0,34	0,66
1,00	269,26	490,74	760,00	0,35	0,65
1,00	279,73	480,27	760,00	0,37	0,63
1,01	289,92	470,08	760,00	0,38	0,62
1,01	299,84	460,16	760,00	0,39	0,61
1,01	309,50	450,50	760,00	0,41	0,59
1,01	318,90	441,10	760,00	0,42	0,58
1,01	328,06	431,94	760,00	0,43	0,57

1,01	336,98	423,02	760,00	0,44	0,56
1,01	345,68	414,32	760,00	0,45	0,55
1,01	354,16	405,84	760,00	0,47	0,53
1,01	362,43	397,57	760,00	0,48	0,52
1,02	370,50	389,50	760,00	0,49	0,51
1,02	378,38	381,62	760,00	0,50	0,50
1,02	386,07	373,93	760,00	0,51	0,49
1,02	393,58	366,42	760,00	0,52	0,48
1,02	400,92	359,08	760,00	0,53	0,47
1,03	408,09	351,91	760,00	0,54	0,46
1,03	415,10	344,90	760,00	0,55	0,45
1,03	421,96	338,04	760,00	0,56	0,44
1,03	428,67	331,33	760,00	0,56	0,44
1,04	435,24	324,76	760,00	0,57	0,43
1,04	441,68	318,32	760,00	0,58	0,42
1,04	447,98	312,02	760,00	0,59	0,41
1,04	454,16	305,84	760,00	0,60	0,40
1,05	460,23	299,77	760,00	0,61	0,39
1,05	466,18	293,82	760,00	0,61	0,39
1,05	472,02	287,98	760,00	0,62	0,38
1,06	477,76	282,24	760,00	0,63	0,37
1,06	483,40	276,60	760,00	0,64	0,36
1,07	488,94	271,06	760,00	0,64	0,36
1,07	494,40	265,60	760,00	0,65	0,35
1,08	499,77	260,23	760,00	0,66	0,34
1,08	505,07	254,93	760,00	0,66	0,34
1,08	510,28	249,72	760,00	0,67	0,33
1,09	515,43	244,57	760,00	0,68	0,32
1,10	520,51	239,49	760,00	0,68	0,32
1,10	525,52	234,48	760,00	0,69	0,31
1,11	530,48	229,52	760,00	0,70	0,30
1,11	535,38	224,62	760,00	0,70	0,30
1,12	540,23	219,77	760,00	0,71	0,29
1,13	545,04	214,96	760,00	0,72	0,28
1,13	549,80	210,20	760,00	0,72	0,28
1,14	554,53	205,47	760,00	0,73	0,27
1,15	559,22	200,78	760,00	0,74	0,26
1,15	563,88	196,12	760,00	0,74	0,26
1,16	568,51	191,49	760,00	0,75	0,25
1,17	573,13	186,87	760,00	0,75	0,25
1,18	577,72	182,28	760,00	0,76	0,24
1,19	582,31	177,69	760,00	0,77	0,23
1,20	586,88	173,12	760,00	0,77	0,23
1,21	591,45	168,55	760,00	0,78	0,22
1,22	596,01	163,99	760,00	0,78	0,22

1,23	600,58	159,42	760,00	0,79	0,21
1,24	605,16	154,84	760,00	0,80	0,20
1,25	609,75	150,25	760,00	0,80	0,20
1,26	614,35	145,65	760,00	0,81	0,19
1,27	618,98	141,02	760,00	0,81	0,19
1,29	623,64	136,36	760,00	0,82	0,18
1,30	628,32	131,68	760,00	0,83	0,17
1,31	633,05	126,95	760,00	0,83	0,17
1,33	637,81	122,19	760,00	0,84	0,16
1,34	642,62	117,38	760,00	0,85	0,15
1,36	647,49	112,51	760,00	0,85	0,15
1,37	652,42	107,58	760,00	0,86	0,14
1,39	657,41	102,59	760,00	0,87	0,13
1,40	662,47	97,53	760,00	0,87	0,13
1,42	667,61	92,39	760,00	0,88	0,12
1,44	672,84	87,16	760,00	0,89	0,11
1,46	678,16	81,84	760,00	0,89	0,11
1,48	683,58	76,42	760,00	0,90	0,10
1,50	689,11	70,89	760,00	0,91	0,09
1,52	694,76	65,24	760,00	0,91	0,09
1,54	700,53	59,47	760,00	0,92	0,08
1,56	706,44	53,56	760,00	0,93	0,07
1,58	712,50	47,50	760,00	0,94	0,06
1,61	718,71	41,29	760,00	0,95	0,05
1,63	725,10	34,90	760,00	0,95	0,05
1,66	731,66	28,34	760,00	0,96	0,04
1,68	738,42	21,58	760,00	0,97	0,03
1,71	745,38	14,62	760,00	0,98	0,02
1,74	752,57	7,43	760,00	0,99	0,01
1,77	760,00	0,00	760,00	1,00	0,00

Tabla 2B. Modelo de Margules sistema AcH-agua.

A-2. Automatización de Solver.

```
Sub Solver_automatico()
```

```
' Solver_automatico Macro
```

```
    Set ColumnaObjetivo = Application.InputBox("Seleccione la columna objetivo", "Get Range", Type:=8)
```

```
    For Each casilla In ColumnaObjetivo
        Set presion = casilla.Offset(0, -7)
        SolverOk SetCell:=casilla, MaxMinVal:=3, ValueOf:=1.01325, ByChange:=presion,
Engine:=1 _
        , EngineDesc:="GRG Nonlinear"
        SolverAdd CellRef:=presion, Relation:=3
        SolverSolve True
    Next casilla
    SolverReset
```

```
End Sub
```

Este código permite automatizar el comando Solver, ya que es un bucle que va recorriendo la casilla que marquemos como objetivo una a una; cuando ha obtenido una solución viable para cada casilla pasa a la siguiente. En este código se ha marcado como objetivo 1.01325, ya que es el valor de la presión atmosférica en bar, y dependiendo de si estamos calculando el modelo ideal o el de Margules tendremos que cambiar la línea de Set presión de -7 a -9, este número es la distancia de la columna de la variable independiente en este caso la presión total hasta la columna de la variable dependiente en este caso la temperatura. [19]