

**Estimación de propiedades termofísicas para sustancias puras de yoduros de alquilo  
usando la ecuación de estado Perturbed Chain-SAFT**

**Anderson Fabian Silva Quesada**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero Químico**

**Director**

**Hernando Guerrero Amaya**

**Ingeniero Químico, PhD.**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de ingenierías físico-químicas**

**Escuela de ingeniería química**

**Bucaramanga**

**2018**

**EL PRESENTE TRABAJO VA DEDICADO A AQUELLAS PERSONAS QUE HICIERON PARTE FUNDAMENTAL EN MI FORMACIÓN ACADÉMICA, MIS AMIGOS DE UNIVERSIDAD MAS CERCANOS CON LOS CUALES COMPARTÍ VALIOSOS MOMENTOS LLENOS DE ESTUDIO Y RECOCHA, MIS VIEJOS AMIGOS DESDE ÉPOCAS DE COLEGIO CON LOS QUE CRECÍ EN LO PERSONAL Y EN LO ACADÉMICO, PRINCIPALMENTE DEDICO ÉSTE TRABAJO A QUIENES HICIERON POSIBLE CUMPLIR ÉSTA META, MI NÚCLEO FAMILIAR EN ESPECIAL A MIS PADRES ANTONJO SILVA Y MARCELA GUESADA, SIN SU APOYO NO SERÍA QUIEN SOY AHORA, LES DEBO TODO.**

## **Agradecimientos**

Le agradezco en primer lugar a la **Universidad Industrial de Santander**, por los años prestados de enseñanza y crecimiento personal e profesional.

En segundo lugar a mi director de trabajo de grado al profesor **Hernando Guerrero Amaya**, quien tuvo bastante paciencia, brindó sus conocimientos y apoyo de la mejor manera posible.

Por último a los profesores que hicieron parte de mi formación académica y lograron cautivar mi interés en la carrera.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción.....	13
1. Descripción del Problema.....	15
2. Objetivos.....	17
2.1 Objetivo General .....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. Marco Teórico.....	18
3.1 Halogenuros de Alquilo .....	18
3.1.1 Enlaces de los compuestos halogenados.....	19
3.1.2 Propiedades. ....	20
3.1.3 Usos y estado actual. ....	21
3.2 Ecuaciones de Estado .....	23
3.2.1 Peng-Robinson. ....	23
3.2.2 Peng-Robinson volumen trasladado.....	24
3.2.3 Electrolito dos líquidos no aleatorios. ....	25
3.2.4 PC-SAFT. ....	26

4. Metodología .....	32
4.1 Estimación de la densidad en función de la temperatura mediante la EoS PC-SAFT .....	33
4.2 Estimación de la energía libre de Helmholtz .....	34
4.3 Validación de datos .....	34
5. Resultados y Discusión.....	35
6. Conclusiones .....	42
Referencias Bibliográficas.....	44
Apéndices .....	48

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Una comparación de los halometanos. ....	21
Tabla 2. Parámetros de los yoduros de alquilo seleccionados para la ecuación PC-SAFT. ....	36
Tabla 3. Densidad experimental y teórica de halogenuros de alquilo. ....	41

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Tipos de halogenuros con el tipo de hibridación del carbono .....	20
Figura 2. Halogenuros de alquilo y usos .....	22
Figura 3. Esquema metodológico para el desarrollo y evaluación del modelo PC-SAFT para las sustancias de yoduros de alquilo.....	33
Figura 4. Parámetros de PC-SAFT en MATLAB.....	35
Figura 5. Fragmento del código para la estimación de propiedades mediante el método de contribución de grupos de Joback.....	35
Figura 6. Fragmento del código para estimación de densidad mediante PC-SAFT. ....	37
Figura 7. Densidad en función de la temperatura para los yoduros de alquilo seleccionados. ....	37
Figura 8. Factor de compresibilidad en función de la temperatura para los yoduros de alquilo seleccionados. ....	38
Figura 9. Fragmento del código para la estimación de la energía libre de Helmholtz.....	40
Figura 10. Energía libre de Helmholtz en función de la temperatura para los yoduros de alquilo seleccionados. ....	40

**Lista de Apéndices**

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Constantes y ecuaciones para predicción de los parámetros de la EoS .....	48
Apéndice B. Tablas de constantes para las ecuaciones de PC-SAFT .....	49

## Resumen

**Título:** Estimación de propiedades termofísicas para sustancias puras de yoduros de alquilo usando la ecuación de estado perturbed chain-saft.\*

**Autor:** Anderson Fabián Silva Quesada\*\*

**Palabras Clave:** Halogenuro de Alquilo, Yoduro de Alquilo, Densidad, EOS, PC-SAFT, Energía Libre de Helmholtz.

### Descripción:

En el desarrollo de los diseños de procesos químicos existen varios factores que se deben tener en cuenta, siendo de gran importancia las propiedades termofísicas de las sustancias a manipular. Siendo en el caso de estudio de los yoduros de alquilo de cadenas lineales se encuentran en diversas aplicaciones como resulta en la industria farmacéutica, la industria petrolera y principalmente en la elaboración de plaguicidas. Al querer predecir el comportamiento de las diversas propiedades termofísicas como la densidad y la energía libre de Helmholtz, en relación a una variable manipulable como la presión y/o temperatura, se debe recurrir a un modelo matemático que pueda representar dicha variación, tales como las ecuaciones de estado, en ellas es favorable tener en cuenta la aproximación que pueda ofrecer a un dato real, ello depende de la teoría y complejidad de las ecuaciones que se encuentren ligadas a los modelos; como es el caso de la ecuación de estado Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT), la cual tiene en cuenta las interacciones de atracción y repulsión dadas en la teoría de perturbación de Barker-Henderson. Con el modelo establecido y las propiedades a estudiar, se seleccionan las sustancias desde el 1-yodometano hasta el 1-yodooctano, luego se predicen los comportamientos de las propiedades requeridas usando la herramienta computacional MATLAB. Para la validación de datos usando la EoS se calcula el porcentaje de error en base a la densidad de algunos halogenuros de alquilo, obteniendo valores menores al 2%, por lo tanto el modelo predice en gran valor el comportamiento de las propiedades termofísicas para los yoduros de alquilo establecidos.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Hernando Guerrero Amaya, Ingeniero Químico, PhD.

## Abstract

**Title:** Stimulation of Thermophysicals Properties For Pure Substances Of Alkyl Iodides Using The Equation Of State Perturbed Chain-Saft.\*

**Author:** Anderson Fabian Silva Quesada.\*\*

**Keywords:** Alkyl Halide, Alkyl Iodide, Density, Eos, Pc-Saft, Helmholtz Free Energy.

### Description:

In the development of the design of the chemical process, there are several factors that must be taken into account, being of great importance the thermophysical properties of the substances to be manipulated. As the study of the alkyl iodides of linear chains that can be found in various applications stories, for instance, in the pharmaceutical industry, the oil industry and mainly in the manufacture of pesticides. At the moment of predict the behavior of the various thermophysical properties like density and the Helmholtz free energy, in relation to a manipulable variable such as pressure and/or temperature, a mathematical model, which may represent the variation, must be recourse such as the equations of state, the approximation they get should be taken into account since it can offer real data, that depends on the theory and complexity if the equations that are linked to the models; for example, the equation of state Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT), which takes into account the attraction and repulsion interactions given in the Barker-Henderson perturbation theory. With the stablished model and the properties to study, the substances are selected from 1-iodomethane since 1-iodooctane, then the behaviors of the required properties are predicted using the computational tool MATLAB. For the validation of data using the EoS the percentage error is calculated based on the density of some alkyl halides, obtaining values lower than 2%, therefore the model predicts in great value the behavior of the thermophysical properties for the established alkyl halides.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Hernando Guerrero Amaya, Ingeniero Químico, PhD.

## Introducción

En la actualidad al querer realizar un estudio de aplicación de alguna sustancia pura se recurre a una revisión bibliográfica en donde estén tabuladas algunas propiedades termofísicas en amplias bases de datos, es ahí donde juega un papel primordial la confiabilidad de la fuente, es decir, datos experimentales o datos hallados teóricamente que contengan una gran aproximación a la realidad dependiendo del tipo de modelo usado; existen diferentes propiedades que puedan ser estudiadas, siendo el caso se realiza un enfoque en la densidad, los factores de compresibilidad, energía libre de Helmholtz, en la familia de los yoduros de alquilo.

Así mismo, al estudiar una sustancia se debe conocer la variedad de usos y aplicaciones en los que se encuentra, para de esta manera tener una perspectiva de algunos compuestos que no se registren estudios previos, siendo el caso de los yoduros de alquilo los cuales poseen diversas utilidades, como lo son en refrigerantes, en usos para plaguicidas, siendo el más común, como medicamentos (Vega y Hernández, s.f.) (Bucher, Burns & Gál, 2016), como disolventes industriales en los que se requieran separar mezclas que poseen agua, ya que son insolubles en ella al no poseer enlaces de tipo hidrógeno (McMurry, 2012), y también como indicadores para diversas reacciones para el reconocimiento de otros grupos funcionales (Connors, 1981).

Para poder realizar la estimación de propiedades termofísicas es necesario conocer un modelo que describa las interacciones moleculares y la teoría de la perturbación en una molécula, esto es debido a poseer una mejor aproximación en resultados, siendo el caso de la ecuación de estado

PC-SAFT planteada por Gross y Sadowski (2000), basada en la teoría de la perturbación de Barker-Henderson (Hvozď & Kalyuzhnyi, 2015); al resultar en un modelo de múltiples ecuaciones que se desarrollan de forma simultánea es necesario el uso de una herramienta computacional como MATLAB.

## 1. Descripción del Problema

Actualmente se resalta la importancia del estudio de diferentes sustancias puras y sus propiedades termofísicas, esto se desarrolla con el fin de ya sea obtener una base de datos confiable o simplemente para la implementación en procesos químicos. En el caso particular de los halogenuros de alquilo se encuentra la familia de los yoduros, dichos compuestos se presentan comúnmente en fase líquida en comparación con otros compuestos de diferentes halógenos que se hallan en fase gaseosa, en el caso de los yoduros, se conoce un uso en particular como plaguicidas (Vega & Hernández, s.f.) como el 1-yodometano, en análisis farmacéuticos como indicadores de grupos metoxilo mediante reacciones químicas (Connors, 1981).

En los estudios de las propiedades termofísicas, principalmente la densidad, cabe destacar que las teorías asociadas a las interacciones moleculares son de amplia influencia en su comportamiento, por lo tanto no se hallan amplias bases de datos que contengan las propiedades termofísicas calculadas mediante ecuaciones de estado que puedan representar dichas teorías, como es el caso de PC-SAFT, dicha ecuación de estado resulta óptima para realizar estimaciones de compuestos orgánicos líquidos; también estudios en relación con diferentes sustancias, como lo es el 1-yodometano y sus interacciones con el agua mediante métodos computacionales (Herbatová, Minofar, Obisesam & Roeselová, 2014). Con base en lo planteado anteriormente se deben seleccionar los yoduros de alquilo de cadenas lineales, ya que los isómeros proporcionan parámetros no adecuados como presentan Kontogeorgis, Michelsen, Solms & Tihic (2008) según la teoría en base al número de segmentos. Al realizarse el modelamiento mediante PC-SAFT de

antemano se excluye el realizar análisis experimentales de los yoduros de alquilo, esto es debido a que son sustancias altamente tóxicas para el cuerpo humano causando irritaciones cutáneas en la piel, daño pulmonar en el caso de inhalación, irritaciones oculares graves (Ministerio de trabajo y asuntos sociales España, s.f.), por lo cual es necesario el uso de trajes de prevención y sitios cerrados especiales para la manipulación de los compuestos a trabajar (CITVER, s.f.).

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Estimar la densidad para sustancias puras de yoduro de alquilo mediante la ecuación de estado PC-SAFT.

### **2.2 Objetivos específicos**

Estudiar el comportamiento de la densidad de la familia de yoduros de alquilo en función de la temperatura.

Calcular la energía libre de Helmholtz en función de la temperatura usando la ecuación de estado PC-SAFT para la familia de yoduros de alquilo.

Validar los datos de densidad estimados mediante la ecuación de estado PC-SAFT con datos presentados en la literatura para sustancias puras de halogenuros de alquilo.

### 3. Marco Teórico

Inicialmente los halogenuros de alquilo presentan estudios en la química orgánica basados netamente a los tipos de reacciones que presentan (Fessenden & Fessenden, 1983), realizando descripciones de los comportamientos de algunas propiedades físicas y químicas, en las cuales se resaltan los tipos de enlaces, relaciones y comparaciones con otros compuestos orgánicos; de allí se pueden relacionar los usos de los halogenuros según sea el tipo, como se verá adelante. En éste orden de ideas es necesario condensar los comportamientos de las propiedades termofísicas mediante un modelo que realice la mejor aproximación, para ello se recurre a las ecuaciones de estado, descritas en un subcapítulo más adelante.

#### 3.1 Halogenuros de Alquilo

Los halogenuros de alquilo también llamados organohalogenuros, son aquellos compuestos orgánicos que contienen uno o más átomos de halógenos. Dependiendo del tipo de cadena al que se encuentre unido el halógeno se pueden encontrar varias categorías como lo son: los halogenuros de alquilo, los cuales los átomos de halógenos (X) se encuentran unidos a una cadena de carbono de enlace sencillo (R-X), teniendo como ejemplo el yodometano ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), el cloroetano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ ), entre otros; por otro lado se encuentran los halogenuros de arilo, en donde los halógenos se encuentran unidos a un carbono de un anillo aromático (Ar-X), como puede ser el bromo benceno; por último se hallan los halogenuros de vinilo, en ellos los halógenos se encuentran unidos a un

carbono que contiene un doble enlace ( $C=C-X$ ), en un caso cotidiano se encuentra el cloruro de vinilo ( $CH_2=CHCl$ ) (McMurry, 2012).

En el caso de estudio de los halogenuros de alquilo, se debe conocer el tipo de enlace y sus propiedades físicas para poder conocer las diferentes funciones y usos a nivel de laboratorio o industrial; así mismo se presentan como compuestos orgánicos con un grupo funcional X con el átomo de carbono que presenta una hibridación de tipo  $sp^3$ , por otro lado dicho enlace C-X es un lugar de reactividad química, importante para las reacciones que presentan éste tipo de compuestos orgánicos halogenados, ya sea una reacción de sustitución o de eliminación (Fessenden y Fessenden, 1983). Para realizar el estudio de los halogenuros de alquilo se hará una breve descripción teórica en base al tipo de enlaces que presentan, junto con algunas de sus propiedades y finalmente una revisión de los usos y estado actual.

**3.1.1 Enlaces de los compuestos halogenados.** Inicialmente, se describe el tipo enlace de los compuestos, en tal caso el enlace carbono-halógeno (C-X) es de tipo sigma formado por la superposición de un orbital del átomo de halógeno y un orbital híbrido del átomo de carbono como se muestra en la Figura 1, en la cual del mismo modo se ilustra las hibridaciones que posee el átomo de carbono dependiendo del tipo de halogenuro ya sea de vinilo o arilo, dicho átomo del halógeno forma solamente un enlace de tipo covalente, es por ello que no se conoce el tipo de hibridación que presenta el halógeno, mientras que el carbono usa el mismo tipo de hibridación para formar su enlace con los átomos de hidrógeno y carbono.

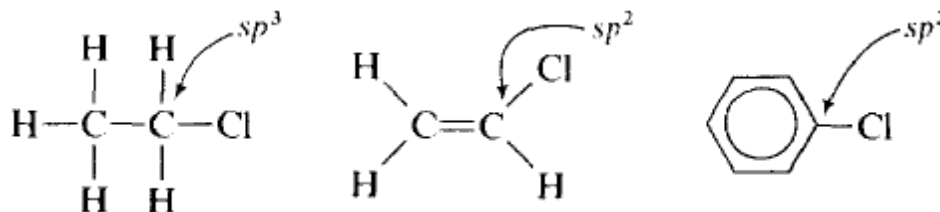


Figura 1. Tipos de halogenuros con el tipo de hibridación del carbono

Consecuentemente el enlace C-X presenta una carga parcial positiva, la cual hace que el carbono sea susceptible a ser atacado por un anión y de ésta forma se pueden producir las distintas reacciones que se encuentran éste tipo de compuestos orgánicos (Fessenden y Fessenden, 1983).

**3.1.2 Propiedades.** En segunda instancia, las propiedades físicas junto con lo descrito anteriormente, resultan en una adecuada manipulación de los compuestos según el tipo de proceso para el que se lleve a cabo. Principalmente se conoce que los átomos de halógenos tienen un peso molecular mayor en comparación a los átomos de hidrógeno y carbono, de igual forma los halógenos aumentan de tamaño al ir descendiendo en la tabla periódica, por lo tanto las longitudes de los enlaces C-X aumentan y la fuerza de dicho enlace disminuye al ir descendiendo en la tabla periódica. Por otro lado se conoce que los halógenos son más electronegativos que el carbono, por ello dicho enlace C-X es polar, como se había mencionado anteriormente el carbono aporta una carga parcialmente positiva y el halógeno una carga parcialmente negativa, lo cual indica que el enlace se debe comportar como un electrófilo en las reacciones polares, y dicha polaridad resulta en un momento dipolar sustancial para los halometanos, se puede evidenciar en la Tabla 1 (McMurry, 2012).

Tabla 1.

*Una comparación de los halometanos.*

Halometano	Longitud de enlace (pm)	Fuerza de enlace		Momento dipolar (D)
		(KJ/mol)	(kcal/mol)	
CH <sub>3</sub> F	139	460	110	1.85
CH <sub>3</sub> Cl	178	350	84	1.87
CH <sub>3</sub> Br	193	294	70	1.81
CH <sub>3</sub> I	214	239	57	1.62

*Nota.* Recuperado de Química orgánica. Copyright 2012 by Jhon McMurry.

El aumento en el peso molecular del halogenuro de alquilo se debe a medida que se introducen átomos de halógeno en la molécula, provocando un aumento en el punto de ebullición del compuesto. Sucesivamente la densidad de los halogenuros de alquilo líquidos son generalmente mayores que de otros compuestos orgánicos, esto es debido a la masa del átomo de halógeno; en otro caso al comparar en propiedades como la densidad, los compuestos orgánicos se presentan siendo más ligeros que el agua, de antemano los compuestos halogenados resultan siendo densos que el agua, debido a sus átomos de halógeno, e insolubles en ella por no formar enlaces de hidrógeno (Fessenden y Fessenden, 1983).

**3.1.3 Usos y estado actual.** Finalmente, en la actualidad se distingue la familia de halogenuros de alquilo en una amplia gama de usos y estudios, como en la industria petroquímica, en donde el crudo proveniente del pozo puede contener los compuestos orgánicos halogenados, sea en forma de vapor como puede ser el clorometano, dichos compuestos en los sistemas de separación no tienen en cuenta al poseer una baja composición en comparación con los hidrocarburos (Pinzón, Valderrama y Vélez, 2013); por otro lado en las industrias químicas se encuentran las productoras de fármacos, refrigerantes, disolventes, anestésicos y plaguicidas (Vega & Hernández, s.f.). Se

pueden obtener diversos usos según el tipo de halogenuro que se tenga, como se muestra en la Figura 2.

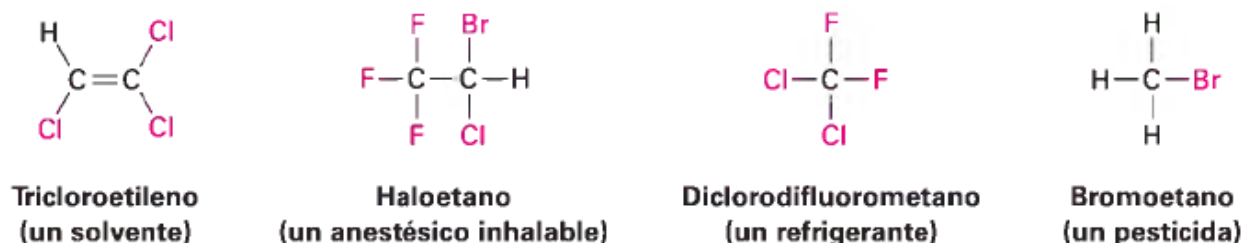


Figura 2. Halogenuros de alquilo y usos

Además hay otros compuestos halo sustituidos que se usan como medicamentos y/o aditivos alimenticios, como en el caso de la sucralosa, un edulcorante no nutritivo, 600 veces más dulce que la sacarosa (McMurry, 2012); los halogenuros de alquilo también pueden aparecer en las reacciones químicas en dónde pueden ser reactivos o productos dependiendo del uso final (Vega & Hernández, s.f.).

Cabe agregar que diversas fases el estudio de los halogenuros de alquilo se enfoca en conocer el comportamiento de algunas propiedades termofísicas, equilibrio líquido-vapor y potenciales químicos (Habartová et al., 2014) (Pinzón et al., 2013) mediante diversas ecuaciones de estado, pudiendo ser del tipo cúbicas (VTPR, PR, SKR, etc.) y no cúbicas (SAFT, PC-SAFT, entre otras). Entre los halogenuros de alquilo se encuentran compuestos en fase vapor y en fase líquida como los yoduros de alquilo, en ellos a base de ejemplo se puede destacar en los análisis farmacéuticos, ahí la principal función es determinar los grupos metoxilo y etoxilo mediante una reacción de yoduro de metilo con una solución de piridina para formar un yoduro de alquilpiridinio; en este mecanismo el yoduro de alquilpiridinio actúa como ácido débil y el exceso de ácido yodhídrico

actúa como ácido fuerte, a su vez la cantidad de yoduro de alquilpiridinio equivale a la cantidad de grupo alcoxilo en la muestra (Connors, 1981).

Posteriormente, los yoduro de alquilo representan gran uso como disolventes industriales, para solventes de pinturas, limpiezas de componentes electrónicos, entre otros; en la farmacéutica como sustancia intermediaria para la producción de fármacos y anestésicos (Vega & Hernández, s.f.) (Barbarín, Garza y Kharisov, 2006), desde funciones locales a globales en el cuerpo humano; como precursores de metilación y fumigantes en el control de plagas (Barbarín et al., 2006).

### 3.2 Ecuaciones de Estado

Finalmente con lo propuesto al principio del documento, se necesita de un modelo matemático que pueda proporcionar estimaciones aproximadas de las diferentes propiedades termofísicas que se quieren estudiar, para ello se recurre a los modelos de las ecuaciones de estado, en ello se requiere realizar una revisión de distintos modelos para la predicción de líquidos, para ello se toman como base cuatro modelos, de los cuales se basan en métodos de contribuciones de grupo y/o tienen en cuenta diferentes parámetros moleculares, como pueden ser tipo de cadena, tipo de interacciones entre moléculas, estructura geométrica de los átomos, etc.

**3.2.1 Peng-Robinson.** En primer lugar se presenta la ecuación de estado (EoS) propuesta por Peng y Robinson (PR), siendo una ecuación cúbica proveniente de la ecuación de Van Der Waals, la cual plantea que los parámetros que definen la ecuación son expresados como funciones de la presión crítica ( $P_c$  [Pa]), la temperatura crítica ( $T_c$  [K]) y el factor acéntrico de Pitzer ( $\omega$ ), en ese

mismo sentido se puede obtener una aproximación favorable en la determinación del factor de compresibilidad en las cercanías del punto crítico ( $Z_c$ ) y la densidad de la fase líquida, por último las reglas de mezcla no deben de utilizar más de un parámetro de interacción binaria y éste debe de ser independiente de la temperatura, presión y composición (Zabaleta, 2010). La EoS PR se muestra a continuación (Ávila, 2013) (Zabaleta, 2010):

$$v^3 + v^2 \left( b - \frac{RT}{P} \right) + v \left( -3b^2 + \frac{-2RT + a}{P} \right) + \left( b^3 + \frac{RTb^2 - ab}{P} \right) = 0 \quad (1)$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (2)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (4)$$

**3.2.2 Peng-Robinson volumen trasladado.** En segundo lugar se encuentra la ecuación de estado de contribución de grupo PR de volumen trasladado, por sus siglas en inglés (VPTR), es el resultado del desarrollo posterior de la EoS por contribución de grupos Soave-Redlich-Kwong (SRK), dicha ecuación es de la siguiente forma (Gmehling & Schmid, 2016):

$$P = \frac{RT}{v + c - b} - \frac{a}{(v + c)(v + c + b) + b(v + c - b)} \quad (5)$$

El parámetro  $a$  y  $b$ , se calculan de forma normal como en la ecuación PR, el cambio de la ecuación se da en el término  $\alpha(T)$ , de la siguiente forma:

$$\alpha_i(T) = T_{r,i}^{N_i(M_i-1)} e^{L_i(1-T_{r,i}^{N_i M_i})} \quad (6)$$

Los parámetros L, M y N son constantes únicas de cada componente y se determinan de regresiones simultáneas de las presiones de vapor y capacidad calorífica del líquido saturado para componentes puros. Por otro lado dicha ecuación propone la estimación de la energía libre de Gibbs residual y de exceso, para sistemas de mezcla (Baudouin, Duval, Hadj-Kali, Mokraoui & Richon, 2016).

**3.2.3 Electrolito dos líquidos no aleatorios.** En tercer lugar se encuentra la EoS abreviada eNRTL por sus siglas en inglés, su desarrollo se basa en la teoría de composición local del modelo NRTL junto con la hipótesis de la repulsión ion-ion y la electroneutralidad local, dicho modelo presenta la energía libre de Gibbs de exceso como una combinación de dos contribuciones, la interacción a corto alcance de iones y moléculas  $G^{ex,IC}$ , y la contribución de largo alcance ( $G^{ex,PDH}$ ) para las interacciones ion-ion mediante la teoría de Pitzer-Debye-Hückel, como sigue en la ecuación (Chen, Hassanjani & Honarparvar, 2018):

$$G^{ex} = G^{ex,IC} + G^{ex,PDH} \quad (7)$$

En el modelo se encuentran dos parámetros de interacción de energía binaria,  $\tau_{ij}$  y  $\tau_{ji}$  para cada par molécula-molécula, par molécula-electrolito y par electrolito-electrolito, se especifica que los parámetros de interacción de energía binaria no son simétricos, es decir  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ .

**3.2.4 PC-SAFT.** Por último, se posiciona la EoS teoría estadística de fluidos asociativos con cadena perturbada (PC-SAFT por sus siglas en inglés), dicho modelo se basa en el estudio de propiedades de los componentes teniendo en cuenta tres tipos de contribuciones, de las cuales una es la contribución ideal (id), otra es la contribución de la perturbación de la cadena (disp), basada en la teoría de perturbación de Barker-Henderson, y la otra es la contribución asociada a considerar los segmentos de cadenas rígidas con moléculas como esferas duras (hc), cuyo concepto se adapta de la teoría de fluidos asociativos de Wertheim (Gross & Sadowski, 2000). La ecuación general se relaciona con el factor de compresibilidad de la mezcla o como es el caso de estudio de la sustancia pura, como sigue:

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{dips} \quad (8)$$

Las interacciones moleculares se dividen en interacciones de repulsión y atracción, la contribución de repulsión se da al considerar un líquido en el cual no se encuentren presentes las atracciones, las interacciones de atracción se tratan como una perturbación al sistema de referencia (Gross & Sadowski, 2001).

La contribución de las cadenas como esferas rígidas se da por:

$$Z^{hc} = 1 + \bar{m}(Z^{hs} - 1) - \sum x_i(m_i - 1)(g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial \ln g_{ij}^{hs}}{\partial \rho} \quad (9)$$

$$\bar{m} = \sum x_i m_i \quad (10)$$

En donde  $x_i$  es la fracción molar de cadenas del componente  $i$ ,  $m_i$  es el número efectivo de segmentos en una cadena del componente  $i$ ,  $\rho$  es el número total de densidad de moléculas,  $g_{ij}^{hs}$  es

la función de distribución par radial para segmentos del componente  $i$  en el sistema de esfera dura y  $Z^{hs}$  describe la contribución de las cantidades del sistema de esfera dura (Perel & Polishuk, 2012). Las funciones de la densidad de moléculas, la contribución del sistema de esfera dura y la distribución par radial, respectivamente se describen según Pinzón, Valderrama y Vélez (2013):

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left( \sum x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \left[ \frac{\text{moléculas}}{\text{Å}^3} \right] \quad (11)$$

$$Z^{hs} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3 - \xi_3\xi_2^2}{\xi_0(1 - \xi_3)^2} \quad (12)$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (13)$$

De dichas ecuaciones se tiene que  $\eta$  es el factor de empaque o también se conoce como la densidad reducida y depende de la temperatura como se verá más adelante,  $d_i$  es el diámetro de Barker-Henderson (Jiu-Xun, 2003) del segmento dependiente de la temperatura del componente  $i$ , y por último  $\xi_k$  son las funciones de corrección de esferas duras. Para  $\xi_k$  se tiene:

$$\xi_k = \frac{\pi}{6} \rho \sum x_i m_i d_i^k \quad k = 0,1,2,3 \quad (14)$$

Se debe cumplir que  $\xi_3 = \eta$  para que se cumplan las consistencias en las contribuciones de esfera dura y por consiguiente de cadena dura (Assor, Cohen, Polishuk & Potievsky, 2013). Por otro lado el diámetro de Barker-Henderson resulta de potencial de Lennard-Jones (LJ) y la misma teoría de perturbación de segundo orden, como sigue (Jiu-Xun, 2003):

$$d = \int_0^{\sigma} \{1 - \exp[-\beta u(r)]\} dr \quad [\text{Å}] \quad (15)$$

El potencial de LJ se puede dividir en las partes de atracción y repulsión:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (16)$$

Teniendo que  $\beta = 1/kT$  en donde  $k$  [J/K] es la constante de Boltzman y  $T$  [K] la temperatura en el sistema, y resolviendo numéricamente la integral se puede obtener la expresión del diámetro dependiente de la temperatura para el componente  $i$ :

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad [\text{Å}] \quad (17)$$

En donde  $\sigma_i$  [Å] y  $\varepsilon_i$  [J/K], son el diámetro del segmento independiente de la temperatura y el potencial de pozo respectivamente (Ávila, 2013) (Dermitas, Koyuncu & Ogul, 2002), cada una de éstas depende de las propiedades críticas de cada molécula, como se verá más adelante.

Para describir las propiedades termodinámicas de las mezclas polidispersas de esfera dura de Morse, se usa la teoría de perturbación de Barker-Henderson (Hvozd & Kalyuzhnyi, 2015), en la cual se muestra la energía libre de Helmholtz del sistema como una suma de tres contribuciones dadas, una para el sistema de referencia (cadena de esferas duras) y dos términos de perturbación que describen la contribución de la energía debido al potencial de Morse (Hvozd & Kalyuzhnyi, 2015):

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{hc}}{NkT} + \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (18)$$

Del mismo modo las contribuciones se pueden dar en la forma de la energía libre de Helmholtz residual como  $a^{res} = \frac{A}{NkT}$ , en donde N representa el número total de moléculas en una mezcla, por lo tanto para sustancias puras tiene un valor de uno; y que la energía libre de Helmholtz debida a la perturbación se da como (Arce, Aznar, Loyola y Valderrama, 2005) (Levi, Lubarsky, Katz & Polishuk, 2012):

$$\frac{A^{pert}}{NkT} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (19)$$

$$\frac{A_1}{NkT} = -2\pi\rho I_1(\eta, m)m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 \quad (20)$$

$$\frac{A_2}{NkT} = -\pi\rho m \left(Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} I_2(\eta, m)m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \quad (21)$$

$$\frac{A^{hc}}{NkT} = m \frac{A^{hs}}{NkT} - \sum x_i (m_i - 1) \ln g_{ij}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (22)$$

$$\frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{1}{\xi_0} \left[ \frac{3\xi_1\xi_2}{1-\xi_3} + \frac{\xi_2^3}{\xi_0(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0\right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad (23)$$

Basado en las ecuaciones anteriores, hay que tener en cuenta que las relaciones son de forma adimensional, así mismo de las anteriores ecuaciones se encuentran otras de forma implícita las cuales son descritas por los factores de corrección ( $a_i$  y  $b_i$ ), los cuales están tabulados en la Tabla 7 del Apéndice B, dichas ecuaciones son:

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m)\eta^i \quad (24)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m)\eta^i \quad (25)$$

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(m)(1+i)\eta^i \quad (26)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(m)(1+i)\eta^i \quad (27)$$

En donde los parámetros de  $I_1$ ,  $I_2$  describen la solución numérica de las integrales que se plantean originalmente (Gross & Sadowski, 2000), de manera similar se usan las ecuaciones anteriores para describir la contribución de la perturbación del factor de compresibilidad que describe la EoS, se sigue como (Gross & Sadowski, 2000,2001) (Pinzón et al., 2013):

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 - \pi\rho m C_1 \left[ \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta I_2 \right] m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \quad (28)$$

$$C_1 = \left( 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (29)$$

$$C_2 = -C_1^2 \left( m \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1+\eta)^5} + (1-m) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (30)$$

Con referencia al sistema de ecuaciones plasmado anteriormente es posible encontrar el factor de compresibilidad ( $Z$ ) y la energía de Helmholtz residual ( $a^{res}$ ); en ello queda resumido a la dependencia de la temperatura del sistema ( $T$  [K]) y los tres parámetros de la EoS ( $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$ ,  $m$ ), cabe

resaltar que el modelo se usa en un sistema de presión constante ya que la dependencia recae en la temperatura. Para la estimación de los parámetros  $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$  y  $m$  se usan las siguientes ecuaciones dependientes del factor acéntrico y propiedades críticas (Hosseinfar & Jamshidi, 2015):

$$m\sigma^3 = \left( \frac{T_c/P_c}{[\theta_1 M_w^{\theta_2} + \theta_3]^{\theta_4}} \right)^{\theta_5} \quad (31)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = \left\{ \frac{T_c^2/P_c}{\left( \frac{T_c/P_c}{[\theta_1 M_w^{\theta_2} + \theta_3]^{\theta_4}} \right)^{\lambda_1} [\lambda_2 M_w^{\lambda_3} + \lambda_4]^{\lambda_5}} \right\}^{\lambda_6} \quad (32)$$

$$m = \left| \frac{\left( f_1 + 3f_2 + \frac{\alpha^*}{\rho^* [\psi_1 M_w^{\psi_2} + \psi_3]^{\psi_4}} \right) + \sqrt{\Delta}}{2(f_0 + f_1 + f_2)} \right|^{\psi_5} \quad (33)$$

En donde las variables  $\theta_k, \lambda_k, \psi_k$  son coeficientes constantes optimizados del modelo establecidas para cada parámetro, éstos coeficientes constantes se encuentran en las Tablas 4-6 en el Apéndice B, y las ecuaciones que se dan de forma implícita en las ecuaciones (31-33) se muestran en el Apéndice A. Ahora bien para la estimación de las propiedades críticas se debe recurrir al método de contribución de grupos de Joback, de dicho método se puede estimar la temperatura crítica, la presión crítica, la temperatura de ebullición, la temperatura de fusión y el factor acéntrico, cada una de dichas propiedades es propia de cada sustancia, dichas ecuaciones (37-41) se muestran en el Apéndice A.

#### 4. Metodología

Para el desarrollo satisfactorio en la estimación de las propiedades a tratar como lo son la densidad, el factor de compresibilidad y la energía libre de Helmholtz, se deben seguir diferentes etapas las cuales son consecutivas y dependientes entre sí, para ello primeramente se debe escoger una ecuación de estado, tomando como criterio la implementación de fuerzas y atracciones intermoleculares así mismo tener en cuenta la teoría de la perturbación descrita por Barker-Henderson (Hvozď & Kalyuzhnyi, 2015), las cuales dan una aproximación más real de las sustancias, se resulta en la EoS PC-SAFT. Ya establecido el modelo se prosigue a establecer las etapas metodológicas, en la primera se debe realizar la estimación de los parámetros  $\sigma$ ,  $\epsilon/k$  y  $m$ , como segunda fase metodológica se estima la densidad en función de la temperatura para cada sustancia previamente establecida, cuyo comportamiento depende de los parámetros ya mencionados, en la tercera fase metodológica se recurre a la estimación de la energía libre de Helmholtz mediante los datos de densidad obtenidos, en la cuarta y última fase metodológica se debe realizar la validación de datos mediante PC-SAFT para diferentes compuestos halogenados. Las fases metodológicas se pueden resumir como se presenta en la Figura 3 y cada una de ellas se describe a continuación.

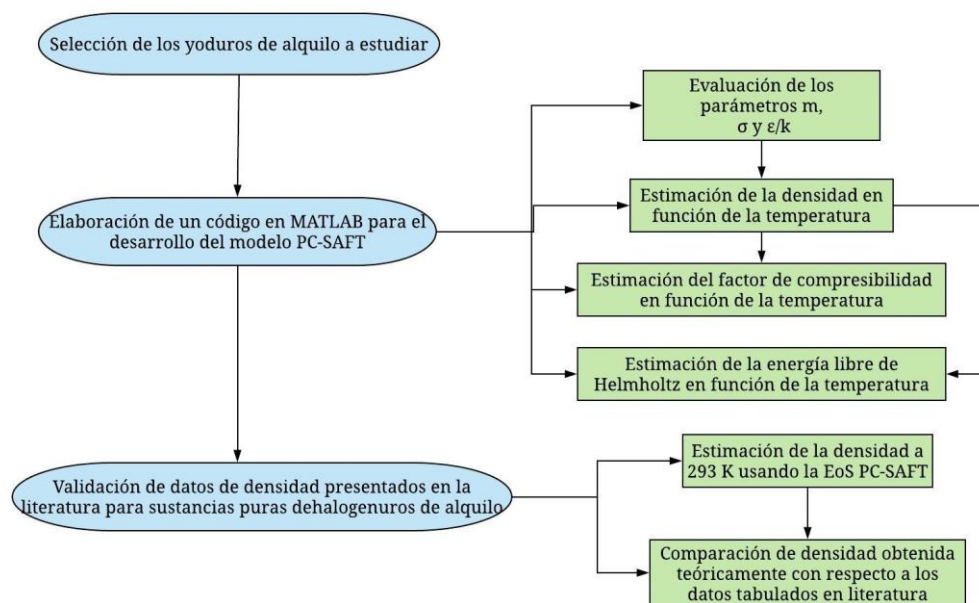


Figura 3. Esquema metodológico para el desarrollo y evaluación del modelo PC-SAFT para las sustancias de yoduros de alquilo.

#### 4.1 Estimación de la densidad en función de la temperatura mediante la EoS PC-SAFT

Primeramente, para la elaboración de los cálculos pertinentes se deben seleccionar las sustancias a trabajar, para ello se escogen ocho compuestos, las cuales son desde el 1-Yodometano hasta el 1-Yodooctano, solamente las cadenas lineales. Como se mostró anteriormente las ecuaciones que satisfacen la EoS PC-SAFT dependen básicamente de tres parámetros fundamentales el número de segmentos por cadena ( $m$ ), el diámetro del segmento ( $\sigma$ ) y el parámetro de interacción-energía ( $\epsilon/k$ ); se debe realizar a una temperatura de 293K y dichos valores serán usados como parámetros constantes, se realizan con las ecuaciones (31-33), se observa que para la estimación de los parámetros se necesitan las propiedades críticas de cada molécula, para ello es necesario utilizar el método de contribución de grupos de Joback. Al obtener los parámetros se procede a estimar el

comportamiento de la densidad en función de la temperatura mediante la ecuación (11) en la cual debe tener unidades de  $\text{g/cm}^3$ , teniendo en cuenta el rango de temperaturas para la fase líquida desde la temperatura de fusión hasta la temperatura de ebullición. Para la obtención de éstos resultados se procede a usar la herramienta computacional MATLAB.

#### **4.2 Estimación de la energía libre de Helmholtz**

Seguidamente, mediante el uso de las ecuaciones (18-23) se procede a realizar la estimación de la energía libre de Helmholtz en función de la temperatura, la cual es dependiente de la densidad molecular, hallada anteriormente, en el caso de cada sustancia escogida sabiendo que se deben mantener constantes los parámetros ya establecidos por el apartado anterior, al mismo tiempo se debe desarrollar mediante el uso de MATLAB.

#### **4.3 Validación de datos**

Finalmente, para la validación de datos se procede el mismo procedimiento descrito en el numeral 4.1, de ésta manera calcular la densidad a 293 K de distintos halogenuros de alquilo de cadena lineal, por lo tanto se encuentra ligado a los datos tabulados en la literatura los cuales se presentan a dicha temperatura, tomando como base los halógenos de cloro y bromo.

## 5. Resultados y Discusión

Mediante el uso de MATLAB se logró crear un código el cual estima los parámetros de la EoS PC-SAFT para los ocho yoduros de alquilo según se evidencia en la Figura 4, previamente basados en la estimación de propiedades críticas como se ilustra en la Figura 5.

```
Ek= ((Tc^2)/Pc)/(((Tc/Pc)/(Thetal*Mw^Theta2+Theta3)^Theta4)^Lambdal*
(Lambda2*Mw^Lambda3+Lambda4)^Lambda5)^Lambda6 %Interacción-energía [K]
m= (abs(((f1+3*f2+(am/(Rhom*(Psi1*Mw^Psi2+Psi3)^Psi4)))+(
Delta^0.5)/(2*(f0+f1+f2))))^Psi5 %Número de segmentos por cadena
sigma= (msi3/m)^(1/3) %Diámetro del segmento [Angstroms]
```

Figura 4. Parámetros de PC-SAFT en MATLAB.

```
CH3= input('Número de CH3: ');
CH2= input('Número de CH2: ');
I= input('Número de I: ');
Tci= 0.0141*CH3+0.0189*CH2+0.0068*I;
Pci= -0.0012*CH3+0*CH2-0.0034*I;
Tbi= 23.58*CH3+22.88*CH2+93.84*I;
Tfi= -5.1*CH3+11.27*CH2+41.69*I;
N= 4*CH3+3*CH2+I;

P= 1.01325 %[bar]
R= 83.14 %[bar.cm^3/mol.k]
Pc= 1/(0.113+0.0032*N-Pci)^2 %[bar]
Tb= 198+Tbi %Temperatura de ebullición [K]
Tf= 122+Tfi %Temperatura de fusión [K]
Tc= Tb/(0.584+0.965*Tci-Tci^2) %Temperatura crítica [K]
Tbr= Tb/Tc; %Temperatura de ebullición reducida
w= ((3/7)*Tbr*log10(Pc)/(1-Tbr))-1 %Factor acéntrico
T= 298; %Temperatura de referencia [K]
Mw= ((12.0107+(1.00794*3))*CH3)+((12.0107+(1.00794*2))*CH2)+(126.90447*I) %Masa molar [g/mol]
```

Figura 5. Fragmento del código para la estimación de propiedades mediante el método de contribución de grupos de Joback.

Los parámetros obtenidos de cada sustancia mediante MATLAB se encuentran tabulados en la Tabla 2, la cual contiene el peso molecular ( $M_w$ ), el número de segmentos por cadena ( $m$ ), el parámetro de interacción-energía ( $\epsilon/k$ ) y el diámetro independiente de la temperatura ( $\sigma$ ).

Tabla 2.

*Parámetros de los yoduros de alquilo seleccionados para la ecuación PC-SAFT.*

<i>Compuesto</i>	<i><math>M_w</math> [g/mol]</i>	<i><math>m</math></i>	<i><math>\epsilon/k</math> [K]</i>	<i><math>\sigma</math> [Å]</i>
1-Yodometano	141.9390	2.4740	311.4608	3.4271
1-Yodoetano	155.9656	2.6721	315.4236	3.5267
1-Yodopropano	169.9922	2.8953	319.1555	3.6126
1-Yodobutano	184.0187	3.1587	322.6979	3.6810
1-Yodopentano	198.0453	3.4703	326.0834	3.7318
1-Yodohexano	212.0719	3.8355	329.3378	3.7670
1-Yodoheptano	226.0985	0.4875	332.4824	7.8031
1-Yodooctano	240.1250	0.4380	335.5349	8.4058

Según los datos suministrados en la tabla anterior se da evidencia que a medida que aumenta la cadena de carbono sin alterar el halógeno, aumenta los parámetros en cada sustancia, teniendo excepciones en las dos últimas sustancias, el 1-yodoheptano y el 1-yodooctano, ya que presentan valores para el número de segmentos por cadena ( $m$ ) menores a 1, a lo cual las hace inapropiadas a realizar estimaciones utilizando la EoS PC-SAFT, ya que aquellos valores carecen de sentido físico por lo que se debe cumplir que  $m \geq 1$ , a su vez el diámetro independiente de la temperatura ( $\sigma$ ) presenta valores elevados en comparación con los de las cadenas de menor valor; por lo tanto las sustancias que contengan cadenas superiores al 1-yodooctano poseerán un número de segmentos menores a 1.

Seguidamente se procede a realizar la estimación de la densidad de los compuestos mediante MATLAB según los datos obtenidos de los parámetros del modelo, como se evidencia en la Figura 6.

```

%Estimación usando PC-SAFT
Ti= input('Valor de Temperatura en Kelvin para estimación de propiedades: ');
n= 0.5 %Densidad reducida o factor de empaque
di= sigma*(1-0.12*exp(-3*Ek/Ti));
rhom= (6*n/pi)*(m*di^3)^-1 %Densidad molecular
rho= (rhom*Mw*10^24)/(6.022*10^23) %g/cm^3
rhop= rho*(1/1000)*100^3 %kg/m^3

```

Figura 6. Fragmento del código para estimación de densidad mediante PC-SAFT.

Con la herramienta computacional se realiza la variación de la densidad en función de la temperatura para cada sustancia en los rangos de las temperaturas establecidas, dicho comportamiento se ilustra en la Figura 7.

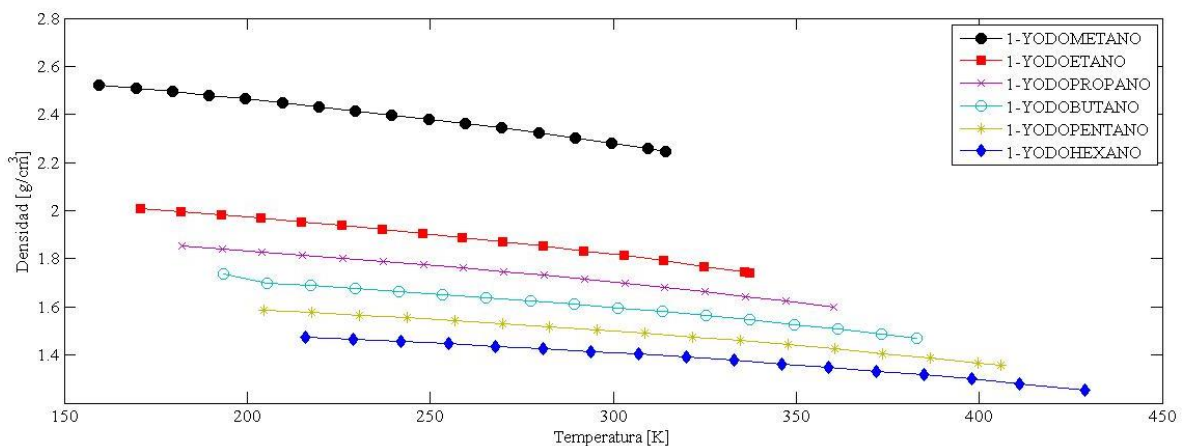


Figura 7. Densidad en función de la temperatura para los yoduros de alquilo seleccionados.

En la figura anterior se observa la dependencia del inverso del volumen másico con la temperatura para cada sustancia, estableciendo que el 1-yodometano es la sustancia más densa y a medida que aumenta las cadenas de carbono la densidad disminuye, por otro lado la densidad de las sustancias disminuye al aumentar la temperatura y al acercarse a la temperatura de ebullición. El rango de diferencia que se observa del 1-yodometano a las otras sustancias recae en el uso del

factor de empaque en cada temperatura, presentado el mejor ajuste al utilizar el factor con un valor de 0,5 y el mantener constantes los tres parámetros establecidos anteriormente. También se identifican dos puntos consecutivos cercanos o dispares, ello se atribuye a que las temperaturas escogidas están muy cercanas a la temperatura de ebullición o alejadas entre sí, dependiendo de cada caso. De igual manera no se ilustra el comportamiento del 1-yodoheptano y 1-yodooctano por lo ya mencionado en la estimación de sus parámetros, con ello no se procede a realizarse el estudio de las demás propiedades.

A su vez con los datos calculados del inverso del volumen másico en la Figura 7, se pueden asumir como punto de partida para procesos fisicoquímicos que requieran estudios basados en relaciones de masa y volumen, que contengan las sustancias en fase líquida.

Consecutivamente se halló la influencia de la temperatura en cuanto al factor de compresibilidad ( $Z$ ) para cada sustancia de forma teórica, evidenciado en la Figura 8.

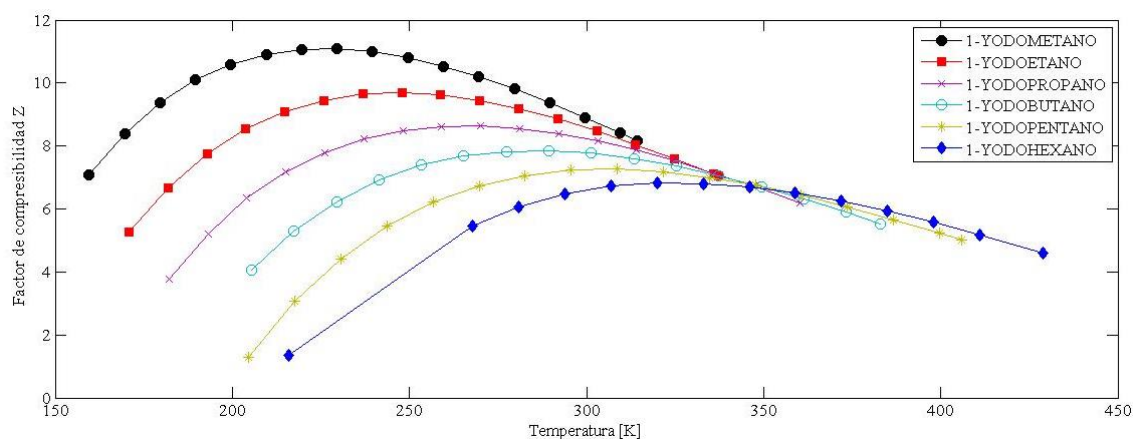


Figura 8. Factor de compresibilidad en función de la temperatura para los yoduros de alquilo seleccionados.

Se puede observar un comportamiento creciente-decreciente, esto es debido a los valores obtenidos por la contribución debida a la perturbación, siendo en unos casos mayor (valores de  $Z$  más bajos) y en otros menor (teniendo valores de  $Z$  más altos), en tal sentido también se establece la relación existente entre  $Z$  y  $\eta$ , siendo proporcional entre ellos, al aumentar  $\eta$  aumenta  $Z$ , es debido a la dependencia que existe entre el factor de compresibilidad y la densidad molecular, la cual depende de  $\eta$  y ésta a su vez de la temperatura como se establece en la ecuación (42). En otro sentido en cada temperatura se obtuvo un valor del número de segmentos que no era significativo en el yodo hexano, por lo cual no se tuvieron en cuenta; además a medida que aumenta el número de  $\text{CH}_2$  el comportamiento de los líquidos disminuye en función de  $Z$  y se vuelven cercanos a la idealidad en donde  $Z=1$ . Se indica también un punto en el que algunas sustancias de yoduro de alquilo presentan un mismo valor de  $Z$ , a lo cual se puede esperar un comportamiento similar en algunas propiedades que puedan ser estimadas mediante  $Z$ .

También se aprecia una menor cantidad de puntos tomados en la tendencia del 1-yodohexano, en ello no se toman en cuenta tres puntos con referencia a las demás sustancias, debido a que se presentan irregularidades en la estimación de los parámetros con valores parecidos a los del 1-yodoheptano, resultando en datos atípicos en dicho caso.

Para la obtención de la energía libre de Helmholtz residual se debió obtener anteriormente los datos de densidad y parámetros de las sustancias, con ello se puede realizar un método de estimación de la propiedad, como se sugiere en la Figura 9.

```

k= 1.381*10^-23; %Constante de Boltzman J/K
ahs= (1/E0) * ((3*E1*E2/(1-E3))+((E2^3)/(E3*(1-E3)^2))+(((E2^3)/(E3^2))-E0)*(log(1-E3)))
ahc= (m*ahs)-(m-1)*log(gij*sigma)
adisp= (-2*pi*rhom*I1*mes)-(pi*rhom*m*C1*I2*me2s)
ar= ahc+adisp %Energía libre de Helmholtz reducida

```

Figura 9. Fragmento del código para la estimación de la energía libre de Helmholtz.

Con ayuda del fragmento del código se procede a realizar los cálculos para la obtención de la energía libre de Helmholtz en dependencia de la temperatura para cada sustancia, dicho comportamiento se establece en la Figura 10.

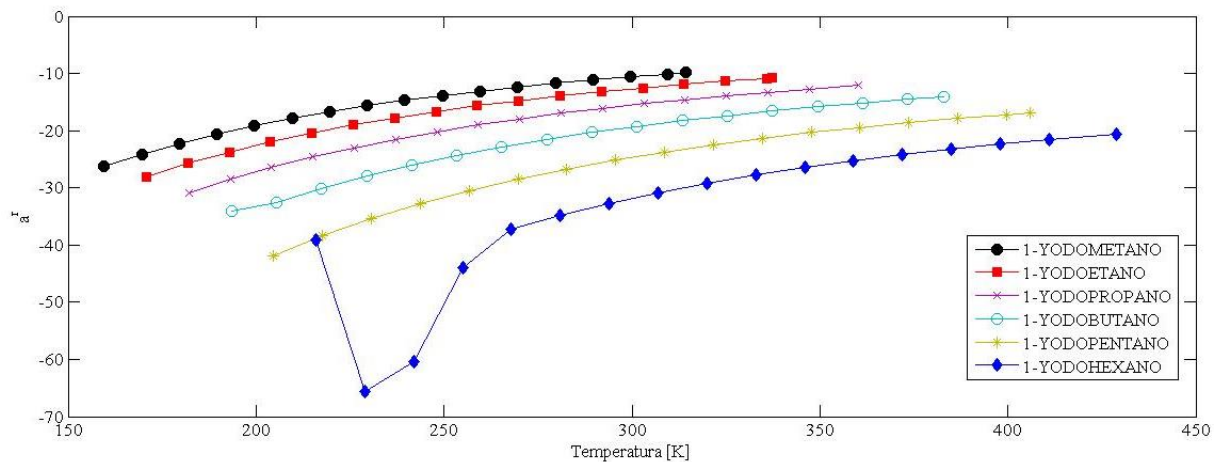


Figura 10. Energía libre de Helmholtz en función de la temperatura para los yoduros de alquilo seleccionados.

En cuanto al comportamiento obtenido de la energía libre de Helmholtz residual se observan valores negativos, dados por la contribución de la perturbación mediante la teoría de la perturbación de segundo orden de Barker-Henderson (Hvozď & Kalyuzhnyl, 2015), de dicho comportamiento se puede establecer que tan espontáneo puede ser un proceso en el que intervengan los compuestos estudiados a condiciones de presión constante, ya que depende del

estado inicial y final, puede establecerse a medida que aumenta la temperatura del sistema cabe la posibilidad de obtener un proceso en condiciones de equilibrio, es decir, un  $dA=0$ .

Consecuentemente, en el yodo hexano se obtiene una irregularidad entre los primeros cuatro puntos, esto se debe a que el número de segmentos y el diámetro independiente de la temperatura a esas condiciones no son óptimos, para empezar, al trabajar en mismas condiciones de temperatura los compuestos halogenados no pueden tomar valores iguales, según se ve en las ecuaciones presentadas anteriormente, seguidamente los parámetros con valores no aptos arrojan errores en los cálculos.

Por último se obtiene la validación de datos de forma teórica mediante el análisis de la densidad de los cloruros de alquilo y bromuros de alquilo, con los datos tabulados en la Tabla 3.

Tabla 3.

*Densidad experimental y teórica de halogenuros de alquilo.*

Compuesto	Densidad experimental a 293 K [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad con PC-SAFT a 293 K [g/cm <sup>3</sup> ]	%Error
1-Cloropropano	0,890	0,892	0,274%
1-Clorobutano	0,884	0,881	0,229%
1-Cloropentano	0,883	0,880	0,372%
1-Clorohexano	0,882	0,878	0,342%
1-Cloroheptano	0,880	0,877	0,325%
1-Bromoetano	1,440	1,437	0,207%
1-Bromopropano	1,335	1,360	1,889%
1-Bromobutano	1,276	1,274	0,121%
1-Bromopentano	1,223	1,228	0,455%
1-Bromohexano	1,173	1,171	0,139%

Los datos de densidad obtenidos de forma teórica mediante PC-SAFT para los diferentes cloruros de alquilo y bromuros de alquilo arrojan porcentajes de error pequeños, al compararlos

con los datos experimentales tabulados (Neilson & Thornton, 1998), se debe tener en cuenta que cadenas más grandes no es posible realizarse la estimación, en el caso de los cloruros de alquilo después de heptilo se obtienen valores del número de segmento por cadena menores a 1, en el caso de los bromuros de alquilo a partir del octilo se presentan en fase gaseosa y no se obtienen datos tabulados de ellos.

## 6. Conclusiones

Según el comportamiento establecido de la densidad en función de la temperatura se puede concluir que la densidad de todos los yoduros de alquilo disminuye a medida que aumenta la temperatura, también que la densidad es dependiente del factor de empaque que se establece para el cálculo del mismo. Con base en ello, es posible utilizar el inverso del volumen molar para sistemas basados en diseños de procesos fisicoquímicos, principalmente en los que intervengan el transporte de fluidos.

Adicionalmente, la energía libre de Helmholtz resulta en una tendencia creciente para cada sustancia a medida que incrementa la temperatura, ello es debido a las contribuciones de la perturbación y que se relacionan con el factor de compresibilidad como se establece en las ecuaciones presentadas anteriormente; seguidamente es posible establecer la espontaneidad de un proceso en el que intervengan las sustancias previamente establecidas según los cambios de energía libre de Helmholtz relacionados a las etapas inicial y final.

Por último, en la validación de datos realizada se comprueba que la EoS PC-SAFT cumple de forma satisfactoria la estimación de la densidad para diferentes compuestos halogenados, por lo tanto las demás propiedades termofísicas estimables arrojarán un comportamiento aceptable al ser dependientes de la misma densidad, también se encuentra que no todos los compuestos halogenados se pueden ser estudiados con éste modelo, por lo anterior establecido pueden encontrarse cadenas largas en las cuales no se obtengan números de segmento que sean mayores a 1.

### Referencias Bibliográficas

- Arce, P., Aznar, M., Loyola, W., y Valderrama, J. (2005). Estudio del comportamiento del equilibrio de fases de sistemas que contienen CO<sub>2</sub> supercrítico y componentes presentes en productos naturales usando ecuaciones de estado cúbicas (PR) y no cúbicas (PC-SAFT). Trujillo, Perú.: Confederación Interamericana de Ingeniería Química. Recuperado de: [http://www.ciiq.org/varios/peru\\_2005/Trabajos/II/2/2.2.02.pdf](http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/II/2/2.2.02.pdf).
- Assor, E., Cohen, N., Polishuk, I., & Potievsky, R. (2013). Implementation of PC-SAFT and SAFT + cubic modeling thermodynamic properties of haloalkanes. II. 7 Haloethanes and their mixtures. *International journal of refrigeration*, 36, 980-991.
- Ávila, G.A. (2013). *Predicción del comportamiento de fases del sistema CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O con las ecuaciones de estado PR y PC-SAFT* (tesis de pregrado). Instituto politécnico nacional, México.
- Barbarín, J.M., Garza, M.M., y Kharisov, B.I. (2006). Optimización de la síntesis del yoduro de metilo. *Red Ciencia UANL*, 6(1), 64-71.
- Baudouin, O., Duval, Q., Hadj-Kali, M., Mokraoui, S., & Richon, D. (2016). Modeling of gaseous hydrocarbons solubility in aqueous-amine systems by VTPR model. *Fluid phase equilibria*, 427, 539-548.
- Bucher, C., Burns, N., & Gál, B. (2016). Chiral alkyl halides: underexplored motifs in medicine. *Marine drugs*, 14 (206).
- Centro de información toxicológica de Veracruz. (s.f.). Yoduro de etilo, iodoetano. Recuperado de: <https://www.ssaver.gob.mx/citver/files/2018/03/YODURO-DE-ETILO-.pdf>.

- Chen, C., Hassanjani, S., & Honarparvar, S. (2018). Thermodynamic modeling of HCl-H<sub>2</sub>O binary system with symmetric electrolyte NRTL model. *Journal chemical thermodynamics*, 125, 159-171.
- Connors, K.A., (1981), *Curso de análisis farmacéutico*, España: Editorial Reverté
- Demirtas, A., Koyuncu, M., & Ogul, R. (2002). Excess properties of fluid mixtures from the perturbation theory of Baker-Henderson. *Fluid phase equilibria*, 193, 87-95.
- Fessenden, J.S., y Fessenden, R.J, (1983), *Química orgánica*, México, D.F, Grupo editorial Iberoamérica.
- Gmehling, J., & Schmid, B. (2016). Present status of the group contribution equation of state VTPR and typical application for process development. *Fluid phase equilibria*, 425, 443-460.
- Gross, J., & Sadowski, G. (2000). Application of perturbation theory of a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. *Fluid phase equilibria*, 168, 183-199.
- Gross, J., & Sadowski, G. (2001). Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244-1260.
- Habartová, A., Minofar, B., Obisesam, A., & Roeselová, M. (2014). Partial hydration of n-alkyl halides at the water-vapor interface: a molecular simulation study with atmospheric implications. *Springer*. Doi: 10.1007/s00214-014-1455-z.
- HosseiniFar, P., & Jamshidi, S. (2015). Determination of perturbed-chain statistical association fluid theory parameters for pure substances, single carbon number groups, and petroleum fractions using cubic equations of state parameters. *Industrial & engineering chemistry research*, 54, 11448-11465.

- Hvoz, T.V., & Kalyuzhnyi, Y.U. (2015). Second-order Barker-Henderson perturbation theory for the phase behavior of polydisperse Morse hard-sphere mixture. *Condensed matter physics*, 18 (1), 1-13.
- Jiu-Xun, S. (2003). Simple analytic expression with high precision for the Barker-Henderson diameter. *Chinese physical letters*, 20 (2), 180-182.
- Kontogeorgis, G., Michelsen, M., Solms, N., & Tihic, A. (2008). A predictive group-contribution simplified PC-SAFT equation of state: application to polymer systems. *Ind. Eng. Chem. Res*, 47, 5092-5101.
- Levi, Y., Lubarsky, H., Polishuk, I., & Katz, M. (2011). Implementation of PC-SAFT and SAFT + Cubic for modeling thermodynamic properties of haloalkanes. I. 11 halomethanes. *Elsevier*, 316, 66-73.
- McMurry, J., (2012), *Química orgánica, 8ª edición*, México, D.F, Cengage learning editores.
- Ministerio de trabajo y asuntos sociales España. (s.f.). Yoduro de metilo. Recuperado de: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/501a600/nspn0509.pdf>.
- Neilson, R., & Thornton, R, (1998), *Química orgánica*, México, D.F, Editorial Pearson.
- Perel, A., & Polishuk, I. (2012). Implementation of PC-SAFT and SAFT + cubic for modeling thermodynamic properties of eight 1-alkenes and their mixtures. *The journal of chemical thermodynamics*, 54, 155-164.
- Pinzón, C., Valderrama, F., y Vélez, J. (2013). Cálculos de equilibrio líquido-vapor con la ecuación de estado PC-SAFT aplicados a sistemas de hidrocarburos. *Ingeniería y Región*, (10), 99-109.
- Vega, E. & Hernández, M. (s.f.). *Halogenuros de alquilo: propiedades, usos y aplicaciones*.

Zabaleta, R. (2010). Determinación de constantes óptimas para la ecuación de estado Peng-Robinson Stryjec-Vera (PRSV) a presiones elevadas. *Acta nova*, 4 (4), 493-513.

## Apéndices

### Apéndice A. Constantes y ecuaciones para predicción de los parámetros de la EoS

Las ecuaciones complementarias relacionadas con la contribución de la energía libre de Helmholtz de perturbación y además las ecuaciones complementarias relacionadas con la solución numérica de las integrales  $I_1$  e  $I_2$ , son establecidas de la siguiente manera:

$$\left( Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right) = \left( 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) \quad (34)$$

$$a_i(m) = a_{0i} + a_{1i} \frac{m-1}{m} + a_{2i} \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} \quad (35)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + b_{1i} \frac{m-1}{m} + b_{2i} \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} \quad (36)$$

Para la estimación de las propiedades críticas del método de Joback y el factor acéntrico, se exponen las siguientes ecuaciones:

$$T_c = \frac{T_b}{0.584 + 0.965 \sum v_i \Delta T_{c,i} - (\sum v_i T_{c,i})^2} [K] \quad (37)$$

$$P_c = \frac{1}{(0.113 + 0.0032 * n - \sum v_i P_{c,i})^2} [bar] \quad (38)$$

$$T_b = 198 + \sum v_i \Delta T_{b,i} [K] \quad (39)$$

$$T_f = 122 + \sum v_i \Delta T_{f,i} [K] \quad (40)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \log P_c - 1 \quad (41)$$

### Apéndice B. Tablas de constantes para las ecuaciones de PC-SAFT.

Se presentan las tablas de las constantes que son necesarias para las ecuaciones de estimación de propiedades, como también las ecuaciones que describen las ecuaciones para la estimación del número de segmentos ( $m$ ), el diámetro independiente de la temperatura ( $\sigma$ ) y el potencial de pozo en relación con la constante de Boltzman ( $\varepsilon/k$ ).

#### Coefficientes constantes de valores optimizados del modelo requerido para calcular $m\sigma^3$ .

CORRELACIÓN	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_5$
1	1.356782	0.491799	2.462146	-10.76028	0.161737
2	0.834897	0.572323	5.414184	-6.217822	0.254886
3	1.039288	0.285719	1.096325	-7.694455	0.339245
4	0.7447	0.432444	3.166139	-6.113175	0.303755
5	0.128198	0.462419	9.963644	-1.351749	0.846776
6	3.054124	0.982979	9.620007	-5.305202	0.157084
7	0.531718	0.491857	4.804565	-2.887083	0.538495
8	0.076522	0.933208	7.355429	-11.21669	0.157994
9	0.265498	0.718961	5.723064	-3.01245	0.459506
10	0.060142	0.274624	2.108762	-3.694221	0.855419
11	-0.11233	0.197888	3.631975	-2.253053	0.919014
12	0.899968	0.216207	1.291184	-4.063468	0.616397
13	1.210594	0.05818	1.197051	-2.471722	0.941361
14	0.547698	0.291565	2.793177	-2.632505	0.72777
15	1.709315	0.093896	0.373366	-8.77644	0.409845

*Nota.* Recuperado de Determination of perturbed-chain statistical association fluid theory parameters for pure substances, single carbon number groups, and petroleum fractions using cubic equations of state parameters. Copyright 2015 by Hosseinifar & Jamshidi.

**Coefficientes constantes de valores optimizados del modelo requeridos para calcular  $\varepsilon/k$ .**

CORRELACIÓN	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$
1	1.30173	10.318684	0.840739	32.891731	-7.705554	0.35817
2	1.933458	3.448115	0.791412	24.371376	-8.333815	0.477454
3	2.688539	3.842781	0.866931	18.88865	-7.992011	477633
4	0.41763	-0.448225	0.472307	63.164156	-1.851481	0.562435
5	1.196233	0.824368	0.267977	14.87868	-1.562925	0.875216
6	0.604549	9.520453	0.537607	10.5356	-5.439126	0.368069
7	1.647928	4.369317	0.620709	40.884767	-4.316491	0.396884
8	0.771889	1.182164	0.838912	45.566782	-6.849476	0.349728
9	2.361144	0.58735	1.001275	83.440116	-8.000053	0.231714
10	1.436638	2.088896	0.4662	21.266987	-3.78871	0.383941
11	2.782671	3.513605	0.538353	23.678706	-6.017443	0.290112
12	2.633455	6.76567	0.716853	6.43698	-4.655047	0.448676
13	1.306793	1.25984	0.415688	24.14597	-1.251793	0.839419
14	1.655047	4.742744	0.505466	18.350275	-2.900171	0.56917
15	2.51636	6.707332	0.30454	3.775623	-13.3019	0.240197

*Nota.* Recuperado de Determination of perturbed-chain statistical association fluid theory parameters for pure substances, single carbon number groups, and petroleum fractions using cubic equations of state parameters. Copyright 2015 by Hosseinifar & Jamshidi.

**Coefficientes constantes de valores optimizados del modelo para calcular  $m$ .**

CORRELACIÓN	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	$\psi_5$
1	9.823674	-0.727208	-0.026361	41.54699	0.022865
2	11.436567	2.361066	7762.8093	0.9467	-1.36469
3	19.687774	-2.222776	-2.244149	7.486196	-0.36879
4	-21.55169	-0.491634	-0.424123	7.550112	-0.850995
5	145.73737	-1.079309	-8.318561	1.543735	0.354631
6	-37.82452	-0.843737	-3.102143	4.437946	-0.753091
7	-70.58489	-1.353408	-3.742032	4.710042	-0.636405
8	-58.97166	-1.170469	3.064888	4.925265	0.952969
9	899.18081	-1.678195	-2.509344	8.385086	-1.457865
10	15.711823	-1.167256	-2.180341	7.637415	-0.703668
11	46.759459	-2.470173	-1.177438	-5.336915	-0.131372
12	43.736325	-1.281663	-2.844007	4.217732	0.725315
13	-109.0936	10.711733	178.381	0.260971	-1.152626
14	-24.65015	-1.174129	-2.645111	4.572863	-0.375305
15	74.48655	-7.54329	-4.47379	3.386119	-0.44097

CORRELACIÓN	$\psi_6$	$\psi_7$	$\psi_8$	$\psi_9$	$\psi_{10}$
1	22.64121	-0.427497	16.004634	0.465784	-226.7309
2	-8.287227	1.370476	-301.74361	1.0254	-0.794711
3	27.77971	-2.112532	-1.037761	-33.99798	0.981149
4	67.39976	-2.224376	-0.595067	-5.279674	-7.427911
5	-41.42223	-0.525893	13.605871	1.816992	-2.947231
6	117.22114	-1.421395	-12.38595	1.093445	-3.513082
7	25.659548	-1.240361	-0.652302	-4.934414	-31.06013
8	18.475331	-0.705127	1.694163	2.635819	2.647243
9	-87.06441	-0.881079	-6.341534	2.631454	-2.459287
10	164.02061	-2.379812	-0.739087	-7.768888	-6.30796
11	64.019395	-3.790555	7.771025	25.025343	-0.098546
12	14.712732	-1.151975	-0.143266	-0.189572	1.877847
13	356.17011	-9.3728	-1.370164	-2.104285	1.477557
14	-44.10965	-2.170408	-5.364318	1.398888	-28.14246
15	10.00833	-26.9705	-0.55257	-7.14096	-1.76731

*Nota.* Recuperado de Determination of perturbed-chain statistical association fluid theory parameters for pure substances, single carbon number groups, and petroleum fractions using cubic equations of state parameters. Copyright 2015 by Hosseinifar & Jamshidi.

Para poder utilizar las correlaciones adecuadas se debe basar en la familia que se quiera usar para la predicción de las propiedades, siendo:

1. Parafinas normales.
2. Isoparafinas.
3. Cicloalcanos.
4. Nitroalcanos.
5. Alquenos.
6. Alquinos.
7. Aromáticos.
8. Aromáticos polinucleares.
9. Plastificantes.

10. Hidrocarburos halogenados.
11. Éteres
12. Ésteres.
13. Cetonas.
14. Sulfidos.
15. Fracciones del petróleo.

Por otra parte para poder calcular las ecuaciones (25-30) es necesario utilizar las constantes que se muestran a continuación:

Constantes universales del modelo PC-SAFT.

i	a0i	a1i	a2i	b0i	b1i	b2i
0	0.9105631	-0.308402	-0.090615	0.7240947	-0.57555	0.0976883
1	0.6361281	0.1860531	0.4527843	2.2382792	0.6995096	-0.255757
2	2.6861348	-2.503005	0.5962701	-4.002585	3.8925673	-9.155856
3	-26.54736	21.419794	-1.724183	-21.00358	-17.21547	20.642076
4	97.759209	-65.25589	-4.130211	26.855641	192.67226	-38.80443
5	-159.5915	83.31868	13.776632	206.55134	-161.8265	93.626774
6	91.297774	-33.74692	-8.672847	-355.6024	-165.2077	-29.66691

*Nota.* Recuperado de Determination of perturbed-chain statistical association fluid theory parameters for pure substances, single carbon number groups, and petroleum fractions using cubic equations of state parameters. Copyright 2015 by Hosseinifar & Jamshidi.

Por último para desarrollar la ecuación (36) se establecen las siguientes ecuaciones:

$$\alpha^*(T^*, \omega) = \left[ 1 + (-0.17\omega^2 + 1.574\omega + 0.48) \left( 1 - \sqrt{\frac{T^*}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (37)$$

$$f_0 = \sum_{i=0}^6 a_{0i} \eta^{*i} \quad (38)$$

$$f_1 = \sum_{i=0}^6 a_{1i} \eta^{*i} \quad (39)$$

$$f_2 = \sum_{i=0}^6 a_{2i} \eta^{*i} \quad (40)$$

$$\Delta = \left( f_1 + 3f_2 + \frac{\alpha^*}{\rho^* [\psi_1 M_w^{\psi_2} + \psi_3]^{\psi_4}} \right)^2 - 8f_2(f_0 + f_1 + f_2) \quad (41)$$

$$\eta^* = \frac{\pi}{6} (m\sigma^3) \rho^* \left[ 1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3\varepsilon}{kT^*}\right) \right]^3 \quad (42)$$

En las ecuaciones anteriores aparecen las propiedades críticas de los compuestos, como también el factor acéntrico  $\omega$ , también el superíndice \* indica dicha propiedad calculada a condiciones de 298 K, por otro lado  $\alpha^*$  indica la función dependiente de la temperatura y por último  $\Delta$  indica un determinante que debe ser calculado para optimizar el parámetro  $m$ .