

Evaluation of a symmetric model to calculate the activity coefficients of a binary liquid mix

Aly J. Castellanos-Suárez*, Aileen E. Lozsán, Issarly Rivas

*Centro de Estudios Interdisciplinarios de la Física (CEIF), Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC),
Apartado 20632, Caracas Distrito Federal 1020A, Venezuela.*

Abstract.- Capabilities of a SYMMETRIC model for the excess Gibbs free energy, to estimate the vapor-liquid equilibrium both qualitative as quantitatively, are evaluate. This model is based on the conservation of pair molecular interaction, and an adequate definition of effective contact fraction, is used. Thus, is possible to generate an expression for activity coefficient, which is algebraically simpler and allow make easier parameterization. We are show, how this model to reproduce the experimental data of vapor-liquid homogeneous systems with a degree of accuracy comparable to well-known more elaborated models for activity coefficients, as Wilson, UNIQUAC, etc. Mean absolute errors in pressure are below 2 %, and the vapor compositions deviation below 0,015, are obtained. It make highlight on the physical interpretation of its parameters, since these allow elucidating adequately, the predominant molecular mechanisms on thermodynamic behavior of the solution, with more confidence that other semi-empirical model based on local concentration concept. SYMMETRIC model can be used in Chemical Engineering in labors of teaching, research and basic design. Using of extensive and cumbersome computational methods, are not required.

Keywords: activity coefficients; liquid-vapor equilibrium; excess Gibbs energy; binaries mixtures; symmetric model.

Evaluación de un modelo simétrico para calcular los coeficientes de actividad de una mezcla líquida binaria

Resumen.- Las potencialidades de un modelo SIMÉTRICO para la energía libre en exceso de Gibbs son evaluadas, para estimar tanto cualitativa como cuantitativamente, el equilibrio líquido vapor de una mezcla binaria. Este modelo está basado en la conservación de la interacción molecular par y utiliza una adecuada definición de la fracción efectiva de contacto, generando así, una expresión de coeficiente de actividad que es algebraicamente más simple, que permite una fácil parametrización. Mostramos como este modelo reproduce resultados experimentales de sistemas líquido vapor, homogéneos, con un grado de exactitud comparable con los bien conocidos y más elaborados modelos de coeficiente de actividad, como Wilson, UNIQUAC, etc. Los errores promedio absolutos en presión obtenidos, se encuentran por debajo del 2 %, y las composiciones de vapor mostraron desviaciones por debajo de 0,015. Hace hincapié en la interpretación física de sus parámetros, ya que esta permite evidenciar efectos hidrofóbicos, y elucidar adecuadamente los mecanismos moleculares que prevalecen en el comportamiento termodinámico de la solución, con mucha mayor claridad que otros modelos semi-empíricos, basados en el concepto de concentración local. El modelo SIMÉTRICO puede utilizarse en Ingeniería Química en labores de docencia, investigación y diseño básico. Sin necesidad de utilizar extensos y engorrosos métodos computacionales.

Palabras clave: coeficientes de actividad; equilibrio líquido-vapor; exceso de energía libre de Gibbs; mezclas binarias; modelo simétrico.

Recibido: 18 de octubre, 2019.

Aceptado: 13 de diciembre, 2019.

1. Introducción

El equilibrio líquido vapor y el correcto procesamiento de sus datos, es crucial en las operaciones unitarias de destilación. En estas

últimas, el proceso de transferencia de masa y energía se encuentra intrínsecamente relacionado con las composiciones en cada fase, y como consecuencia impacta en la definición del número de etapas requeridas para alcanzar un cierto grado de separación.

*Autor para correspondencia:

Correo-e: alycastellanos@yahoo.es (Aly Castellanos)

La predicción e interpretación física adecuada

del equilibrio líquido vapor, ha sido objeto de innumerables investigaciones. Los estados de mezclas de cada una de las fases involucradas, se han modelado tomando en cuenta su desviación desde un estado referencial que se denomina “ideal”.

En el caso de las propiedades en equilibrio de las mezclas en fase líquida, estas han sido descritas utilizando modelos cada vez más elaborados del coeficiente de actividad. Lo que ha limitado su aplicación en el campo de la Fisicoquímica y del diseño básico de Ingeniería Química, debido a la complejidad algebraica de las expresiones para el exceso de energía libre y la poca información física que proveen sus parámetros. Entre los modelos más exitosos se encuentran aquellos derivados del concepto de concentración local, tales como el modelo de Wilson [1], que supone un sesgo de concentración con una distribución aleatoria en torno a cada molécula. El modelo NRTL [2], cuya concentración local supone una distribución no aleatoria. El modelo UNIQUAC [3], el cual considera factores estéricos, incluyendo en su tratamiento los radios y áreas moleculares de van der Waals, tanto en la distribución espacial (Configuracional), así como en el contacto efectivo (Residual). Muchos sistemas binarios tratados con estos modelos, arrojan parámetros energéticos con signos positivos y negativos simultáneamente. Como consecuencia, con una simple inspección de los resultados, no es suficiente para inferir si la mezcla tratada presenta una desviación positiva o negativa.

Adicionalmente, este enfoque de concentración local, ha enfrentado una serie de críticas, uno de los argumentos lógicos más fuerte, fue expuesto por Flemr [4] quién señaló que dichos modelos no satisfacen la condición de “conservación par”. Si se toma en cuenta que el número del total de pares (i, j) , puede determinarse contabilizando el número total de moléculas i alrededor de todas las moléculas j del líquido, es decir: $N_j N_{ji}$. Y que de manera similar, también es posible determinar el total de moléculas j alrededor de las moléculas central i , usando: $N_i N_{ij}$ de acuerdo con Lin[5]. Entonces, la conservación de las interacciones por pares exige que $N_i N_{ij} = N_j N_{ji}$. La condición

anterior implica que para moléculas de tamaño semejantes puede expresarse en términos de las fracciones molares, es decir: $x_i x_{ij} = x_j x_{ji}$. Mientras que, para el caso donde las interacciones son descritas usando la fracción de área local θ_{ij} , como lo fórmula el modelo UNIQUAC [5], esta condición debe expresarse: $\theta_i \theta_{ij} = \theta_j \theta_{ji}$. Ninguna de las condiciones antes expuestas se satisface cuando se define la concentración local utilizando una función de peso tipo Boltzmann $\{W_{ij} = \exp[-(u_{ii}-u_{ij})/RT]\}$ donde u_{ij} denota la energía de interacción del par $i - j$, lo que pone en duda la representación física de dichas expresiones. Otros trabajos [6, 7] incorporan una dependencia de la composición al peso W_{ij} , pero aun así, puede verificarse fácilmente que no cumplen con “la condición de conservación par”.

Por otro lado, Lin *et al.* [5] demostraron que el modelo del coeficiente de actividad de expansión de Wohl cumple con la conservación de interacción por pares. Este coeficiente se obtiene a partir de las ecuaciones (1) y (2)

$$\frac{g^E}{(x_i v_i + x_j v_j)} = - \sum_i \sum_j z_i z_j (\beta_{ij} + \beta_{iij} z_i + \beta_{ijj} z_j + \beta_{iii} z_i^2 + \beta_{iij} z_i z_j + \beta_{ijj} z_j^2 + \dots), \quad (1)$$

$$z_i = \frac{x_i v_i}{x_i v_i + x_j v_j}. \quad (2)$$

En la ecuación (1), g^E viene definida como $\Delta G^E/RT$, donde ΔG^E es la energía libre en exceso de Gibbs, z_i es la fracción del tamaño efectivo v_i , los términos $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijj}$, etc, son parámetros ajustables. Realizando ciertas modificaciones en la definición de z_i es posible obtener expresiones simples para el coeficiente de actividad [8] tales como: las ecuaciones de Margules, Van Laar, Scatchard-Hamer, etc. También, se ha empleado una versión truncada de la ecuación (1) tomando la razón v_j/v_i como un tercer parámetro ajustable y en algunos sistemas se han logrado buenos ajustes de la data experimental, comparado con el que da el método NRTL [9].

Más aún, la expresión de Wohl se ha utilizado para correlacionar eficientemente datos del Equilibrio

Líquido Vapor (ELV) de sistemas alcano/alcano a temperatura constante [10]. En este último trabajo los sistemas estudiados mostraron una interesante relación entre la razones $v_j v_i$ y q_j/q_i , siendo q_i el área superficial molecular de la especie i [11].

La limitación más importante que presenta la ecuación (1), es que las expresiones para los coeficientes de actividad derivados de ella son algebraicamente complicadas de evaluar. Una forma alternativa de escribir la ecuación de Wohl (ecuación (3)) fue presentada por Rogalski y Malanowski [12], la cual da una buena descripción de los resultados experimentales para soluciones altamente no ideales. Nótese, que cada L-término es simétrico con respecto al valor $v_{i,L}$.

$$g^E = \sum_L \beta_L z_{i,L} z_{j,L} \quad (3)$$

En la ecuación (3), $z_{i,L}$ es similar a la definida en la ecuación (2), solo que para cada L-término introduce una relación $(v_j v_i)_L (= p_L^2)$ diferente, es decir, que para cada L-término se requiere dos juegos de parámetros β_L y p_L . Esta alternativa permite simplificar la expresión (ecuación (4)) para los coeficientes de actividad γ_i , pero no elimina la necesidad de un número apreciable de parámetros. Además, se pierde información con respecto al tamaño efectivo molecular.

$$\ln \gamma_i = \sum_L x_j^2 \beta_L \frac{p_L + x_i(p_L - \frac{1}{p_L})}{(\frac{x_i}{p_L} + x_j p_L)^3} \quad (4)$$

2. Modelo SIMÉTRICO

Castellanos-Suárez y García-Sucre [13] propusieron un modelo el cual es algebraicamente sencillo y su parametrización e implementación no involucran engorrosos procedimientos computacionales. Este modelo puede verse como una versión más simplificada de la ecuación (1), y sugiere la existencia de una relación de contactos efectivos que simetriza la energía libre de Gibbs en exceso. Es por ello, que en su trabajo comienzan analizando el comportamiento y la situación física bajo la cual la relación de contactos efectivos, v_j/v_i , puedan expresarse como una función dependiente

de sus áreas superficiales y de la composición dada en la ecuación (5)

$$\frac{v_j}{v_i} = f(q_j/q_i, x_j). \quad (5)$$

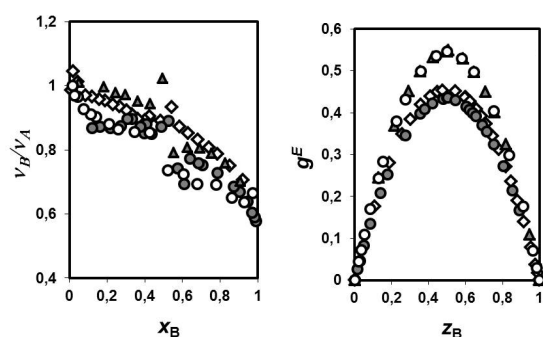
Con este propósito y de manera intuitiva, puede esperarse que en el seno de la solución para concentraciones intermedias las moléculas tiendan a auto-asociarse o presentar asociación cruzada, lo que a su vez, traerá efectos importantes sobre el número de contactos efectivos. Si imaginamos el proceso de solvatación de una molécula (B) que posea una cola hidrofóbica, a bajas concentraciones las pequeñas moléculas de solvente (A) tendrán acceso a todas áreas de contactos disponibles. Sin embargo, en la medida que la concentración de (B) incrementa, parte de la cola hidrofóbica puede auto-asociarse, restringiendo espacialmente el acceso del solvente (A), disminuyendo así el cociente del área superficial total disponible para interacción de las moléculas A y el número total de moléculas B en solución.

Habitualmente, el tratamiento para una mezcla del tipo alcohol-hidrocarburo se ha llevado a cabo considerando la auto-asociación del alcohol como factor predominante en la desviación de la idealidad de este tipo de mezcla [14], y las expresiones para la energía libre en exceso resultantes dependen básicamente de la constante de asociación del alcohol (K_A). En estos desarrollos, Heintz [15], Dohnal [16] y Browarzik [17], no se considera la posibilidad de formación de asociaciones del tipo hidrocarburo-hidrocarburo, ya que estos compuestos son considerados “inertes”. Sin embargo, cuando la energía de interacción AB es mayor que las de AA y BB, la auto-asociación de los hidrocarburos o cadenas hidrocarbonadas, podría ser un mecanismo que disminuyera la energía total del sistema al minimizar el número de contactos efectivos AB. Por otro lado, al liberarse una cantidad importante de moléculas A que solvatan a la especie B (Se ha propuesto que el agua se estructura “iceberg” alrededor de las cadenas hidrocarbonadas [18, 19, 20]) provocan un incremento de entropía favorable. Este efecto importante justifica termodinámicamente la

formación de meso-estructuras miscelares [21]. Complementariamente, existen nuevos tratamientos para líquidos asociados SAFT [22, 23], los cuales consisten en agregar un término adicional a la energía libre de Helmholtz en exceso. Los resultados son muy interesantes y precisos, sin embargo, están muy lejos de simplificar la expresión final del coeficiente de actividad. Otro esfuerzo para representar la energía libre en exceso tomando en cuenta los contactos entre vecinos-cercanos (ecuación (6)), fue planteada por Deiters [24]. Sin embargo, en su análisis no toma en consideración los efectos de concentración, además hace énfasis en el uso de una razón de diámetros moleculares en lugar de una relación de superficie.

$$g^E = \beta_{ij} z_i z_j. \quad (6)$$

La forma propuesta por Castellanos-Suárez y García-Sucre [13] para evidenciar la dependencia funcional de los contactos efectivos, v_j/v_i , con la composición, consiste en determinar explícitamente, punto a punto, aquellos valores de v_j/v_i que simetricen el exceso de energía libre de Gibbs con respecto a la fracción de volumen efectivo.



(a) relación de tamaños efectivos. (b) simetrización del exceso de energía libre de Gibbs.

Figura 1: Comportamiento de las mezclas: Etanol + n-Octano a 338 K ($\circ$), 2-propanol + n-hexano a 328 K ($\diamond$), n-Butanol + n-Hexano a 333 K ($\bullet$) y Etanol + n-Hexano a 313 K ($\blacktriangle$).

La Figura 1 muestra el comportamiento de la razón de contacto efectivo $v_A v_B$, para varias mezclas: A) Alcohol + B) Hidrocarburo. En dicha gráfica se puede apreciar una tendencia general

a disminuir el número de contactos efectivos en la medida que aumenta la concentración del hidrocarburo x_B . Esto es indicativo que los efectos hidrofóbicos pueden tener un peso importante en este tipo de mezclas. Los autores adjudicaron este efecto a lo que denominaron *segregación local*, que consiste en una restricción espacial promovida por una parcial y progresiva auto-asociación de las cadenas hidrocarbonadas y que al final conllevaría a la formación de microheterogenizaciones [25, 26] en el seno de la solución.

El modelo SIMÉTRICO [13] utiliza como parámetro la razón de áreas moleculares de Van der Waals, q , los cuales se pueden estimar por el método de contribución de grupos desarrollado por Bondi [11]. Adicionalmente, para recoger los efectos de auto-asociación o asociación cruzada sobre el número de contactos efectivos, fue introducida una función que depende de la concentración de uno de los componentes, entonces la razón de contacto vendría dada por la ecuación (7)

$$\frac{v_B}{v_A} = \left(\frac{q_B}{q_A} \right)^{1/3} \exp(\alpha_{AB} x_B), \quad (7)$$

donde α_{AB} , es un parámetro ajustable cuyo signo definirá cuál de las asociaciones moleculares predomina sobre el comportamiento de la solución. En cuanto al coeficiente de actividad γ_i de la especie i en solución, este fue definido utilizando su relación con $g^E = \Delta G^E / RT$, según la ecuación (8)

$$\ln \gamma_i = g^E + \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_{j \neq i}} - \sum_k x_k \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_k} \right)_{P,T,x_{j \neq k}}. \quad (8)$$

Luego, tomando en cuenta la relación simétrica expresada por la ecuación (6) y desarrollándola para una mezcla binaria genérica ($A + B$), de la ecuación (8) se obtuvieron las ecuaciones (9) y (10)

$$\ln \gamma_A = \beta_{AB} [z_A z_B + x_B \Psi_{AB}] \quad (9)$$

$$\ln \gamma_B = \beta_{AB} [z_A z_B - x_A \Psi_{AB}], \quad (10)$$

aquí Ψ_{AB} está dada por la ecuación (11):

$$\Psi_{AB} = \frac{(z_B - z_A)}{\Omega_{AB}} \left(\frac{z_B}{x_B} \right)^2 [1 + \alpha_{AB} x_A x_B], \quad (11)$$

donde Ω_{AB} representa la razón de contacto, $\Omega_{AB} = v_B/v_A$ y como consecuencia, z_A y z_B quedan redefinidas por la ecuación (12)

$$\begin{cases} z_A = \frac{x_A}{x_A + x_B \Omega_{AB}}, \\ z_B = \frac{x_B \Omega_{AB}}{x_A + x_B \Omega_{AB}}. \end{cases} \quad (12)$$

Debido a la forma funcional de Ω_{AB} , estas expresiones guardan cierto parecido con la concentración local propuesta en la teoría de red de Aranovich–Donohue [6]. Sin embargo, como se discutió más arriba, las cantidades z_A y z_B se refieren a fracciones globales.

El propósito de este trabajo es mostrar los alcances y limitaciones que presenta el modelo SIMÉTRICO, para describir tanto cualitativa como cuantitativamente el equilibrio líquido vapor de una mezcla binaria.

Parametrización del Modelo SIMÉTRICO

Convencionalmente se utiliza el método de reducción de datos propuesto por Barker [27], donde el ajuste de los parámetros de cualquier modelo que describa la actividad en fase líquida, se realiza por el procesamiento computacional de los datos líquido-vapor. Usando para ello, robustas estrategias de optimización [28] definiendo con este fin, diferentes funciones objetivos (FO) las cuales deben ser minimizadas. Estas FO, a su vez dependen de gradientes que aparecen entre los valores medidos experimentalmente y aquellas obtenidas como resultado de aplicar el modelo en cuestión. Dependiendo de la definición y estrategia numérica empleada para minimizar la FO, la forma algebraica del modelo de actividad, puede facilitar o complicar el proceso de optimización [29]. Por ejemplo, los modelos de coeficiente de actividad con dos parámetros, como aquellos que se basan en el modelo de concentración local (ej., Wilson) sus parámetros se ajustan de manera independiente, y es necesario formular una adecuada función objetivo, que minimice cuando dichos parámetros caigan en un rango solución (generalmente descrita por una elipse [28, 30]).

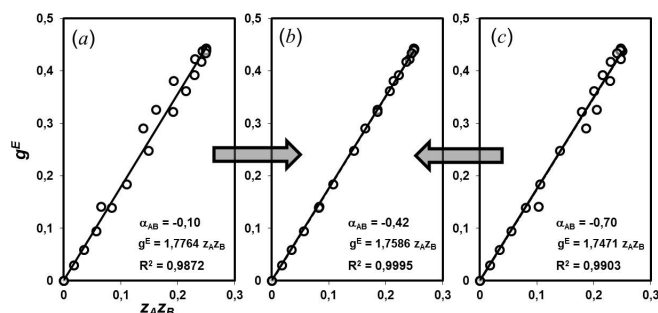
En cuanto al modelo SIMÉTRICO, este es muy versátil, pues permite varias formas de parame-

trización, incluyendo la anteriormente descrita. Sin embargo, en este trabajo mostraremos dos procedimientos más expeditos de parametrizarlo, basados en el comportamiento de g^E con la composición y que está más de acuerdo con el procedimiento sugerido por Abbott, *et al* [31]. El primer método, puede verse como una aproximación gruesa, ya que depende mucho de errores de lectura o de interpolación. Y se realiza con una simple inspección gráfica del comportamiento funcional de g^E , con la composición del componente B (x_B). En ella es posible estimar un punto máximo de energía libre en exceso g_{MAX}^E . Posteriormente, se puede utilizar la relación geométrica que existe entre este punto máximo, g_{MAX}^E , y la pendiente de la recta (β_{AB}), según la ecuación (13)

$$\beta_{AB} = \frac{g_{MAX}^E}{0,25} \Rightarrow = 4 * g_{MAX}^E. \quad (13)$$

Mientras que α_{AB} , esta relacionada con la composición del líquido donde es máxima (x_B^{MAX}) a través de la ecuación (14)

$$\alpha_{AB} = \frac{1}{x_B^{MAX}} \ln \left[\left(\frac{q_A}{q_B} \right)^{1/3} \frac{1 - x_B^{MAX}}{x_B^{MAX}} \right]. \quad (14)$$

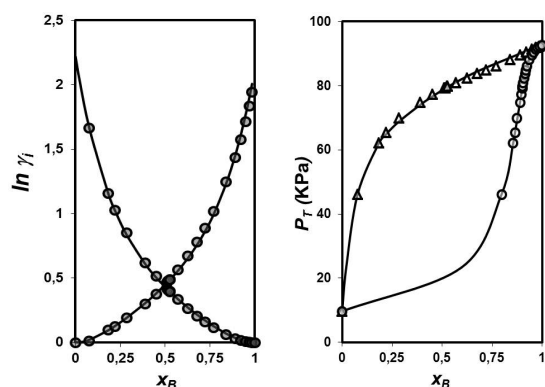


(o) datos experimentales de la energía libre en exceso de Gibbs [32] y (—) modelo SIMÉTRICO

Figura 2: Ejemplo de ajuste de α_{AB} ($R^2 \rightarrow 1$) para el sistema binario 2-Propanol(A)+ n-Nonano(B), a 353,15 K.

La segunda forma de parametrizar, es más rigurosa y es la que empleamos en este trabajo, y

consiste en garantizar que la energía libre de Gibbs alcance la simetría. Si partimos del hecho que debe existir un valor de α_{AB} tal que simetrice la energía libre de Gibbs, de acuerdo con lo expresado en la ecuación (6). Entonces en este punto, g^E vs $z_A z_B$ debe presentar un comportamiento lineal (factor de correlación $R^2 \rightarrow 1$). Note, que aunque no existe una relación algebraica entre sus parámetros, sin embargo, la pendiente de la recta (β_{AB}) guarda una dependencia implícita con α_{AB} . Este procedimiento de simetrización, convierte a las Ecuaciones (9), (10) y (11) en un conjunto de ecuaciones con un sólo parámetro ajustable con se visualiza en la Figura 2.



(a) coeficiente de actividad.

(b) presión.

(●) coeficiente de actividad experimental, (Δ) composición del líquido, (○) composición del vapor y (—) Modelo SIMÉTRICO. Datos tomados de la referencia [26]

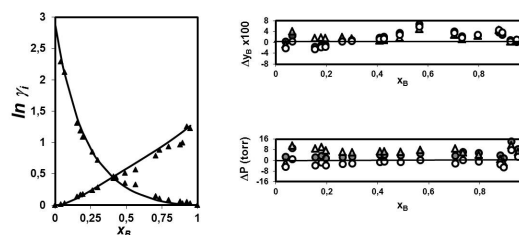
Figura 3: Estimación del equilibrio líquido-vapor para el sistema binario 2-Propanol(A) + n-Nonano(B), a 353,15 K, utilizando los parámetros ajustados previamente en la Figura 2.

En la Figura 3, se puede apreciar como el modelo SIMÉTRICO puede representar con precisión aceptable el equilibrio líquido-vapor del sistema 2-Propanol(A)+ n-Nonano(B), usando los parámetros de simetrización mostrados en el recuadro (b) de la Figura 2. Como se observa, este sistema binario presenta una desviación positiva de la ley de Raoult, y por el uso del modelo SIMÉTRICO, se obtiene una desviación absoluta promedio de 0,42 bar y una desviación absoluta promedio en composición de vapor de 0,0013. Esto

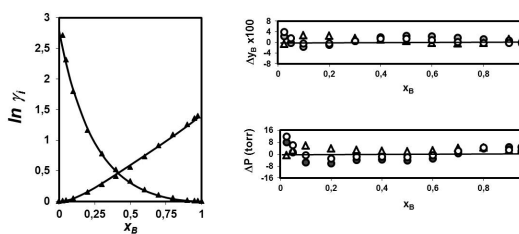
parece indicar que en esta mezcla el n-Nonano genera efectos hidrofóbicos y es posible que la auto-asociación del mismo influya significativamente sobre el comportamiento de la mezcla.

Es importante hacer notar, que para utilizar apropiadamente el modelo SIMÉTRICO, debe seleccionarse adecuadamente el componente B en la mezcla a ser tratada. Esta selección tiene una connotación física, ya que el comportamiento asociativo del componente B definirá si este último excluye de su esfera de coordinación de manera gradual al componente A , este fenómeno fue etiquetado como *segregación local*, o si tiene preferencia por asociarse con A . El ajuste del modelo a los datos experimentales, dependerán fuertemente de la selección adecuada del componente B [13].

Alcances del Modelo SIMÉTRICO



(a) datos 1 [33].



(b) datos 2 [34].

(—, ○) modelo SIMÉTRICO, (Δ) Wilson y (●) UNIQUAC. Las desviaciones para los modelos Wilson y UNIQUAC son los reportados por Gmehling-Onken [28]

Figura 4: Desviaciones que presenta el sistema binario: A) Agua + B) n-Propanol a 60 °C.

Aunque en este trabajo no hacemos un extenso estudio comparativo con otros modelos de coeficiente de actividad. Sin embargo, los resultados muestran de manera general, que en sistemas homogéneos que presentan algún

Tabla 1: Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor para sistemas binarios asociados, aplicando el modelo SIMÉTRICO

Mezcla Polar	T/K	R ²	α_{AB}	e_{AB} (J/mol)	$ \Delta P /P \times 100$	$ \Delta y_A \times 100$	Ref.
Metanol + Agua	298	0,9950	0,05	1268,16	0,63	0,30	[35]
Etanol + Agua	298	0,9980	0,00	2977,06	0,57	0,47	[36]
Etanol + Agua	323	0,9986	-0,13	3338,52	0,78	0,31	[37]
Etanol + Agua	333	0,9988	-0,14	3366,57	1,17	0,52	[37]
n-Propanol + Agua	298	0,9999	-0,17	4435,10	1,11	0,85	[38]
t-Butanol + Agua	323	0,9952	-0,20	4688,08	1,47	1,05*	[39]
s-Butanol + Agua	323	0,9973	-0,05	5320,37	2,03	1,91*	[39]
i-Butanol + Agua	323	0,9970	-0,08	5810,55	4,13	3,74*	[39]
n-Butanol + Agua	323	0,9931	-0,08	5531,31	4,40	3,44*	[39]
Ácido Fórmico + Agua	303	0,9498	0,42	-1442,21	0,42	1,29	[40]
Ácido Fórmico + Agua	318	0,8908	0,63	-1485,66	1,27	1,71	[40]
Ácido Fórmico + Agua	333	0,9692	0,88	-1329,94	0,60	1,46	[40]
Agua + Ácido Acético	293	0,9819	-0,19	2075,88	0,90	0,65	[41]
Agua + Ácido Acético	313	0,9878	-0,15	2095,54	0,67	0,58	[28]
Agua + Ácido Acético	315	0,9870	-0,35	2133,04	0,70	0,68	[28]
Ácido Acético + Agua	353	0,9958	-0,25	2185,70	0,53	0,75	[28]
Ácido Acético + Agua	353	0,9970	-0,30	2236,65	0,40	0,65	[28]
Etilen Glycol+ Agua	323	0,8263	0,12	-384,02	0,40	---	[42]
Etilen Glycol+ Agua	333	0,9907	0,10	-423,22	1,41	---	[43]
2-Metoxi-Etanol + Agua	343	0,9851	0,00	1720,04	1,00	1,06	[44]
2-Etoxi-Etanol + Agua	343	0,9550	-0,30	2738,83	0,86	1,48	[44]
1-Metoxi-2-Propanol + Agua	353	0,9993	-0,06	3228,82	0,79	0,56	[44]
2-Isopropoxi-Etanol + Agua	358	0,9880	-0,35	3886,44	2,45	1,35	[44]
Metanol + n-Heptano	298	0,9981	-0,78	6482,92	4,18	2,39	[45]
Etanol + n-Butano	293	0,9908	-0,56	5368,53	3,63	0,37	[46]
Etanol + n-Pentano	303	0,9990	-0,48	5600,81	1,67	0,58	[47]
Etanol + n-Hexano	313	0,9994	-0,50	5671,52	1,11	0,94	[48]
Etanol + n-Heptano	343	0,9996	-0,44	5997,09	0,48	0,49	[49]
Etanol + n-Octano	338	0,9990	-0,48	6108,56	1,02	0,51	[50]
Etanol + n-Nonano	343	0,9994	-0,48	6132,13	0,83	0,26	[49]
n-Propanol + n-Pentano	317	0,9992	-0,37	5448,6	2,49	0,51	[51]
n-Propanol + n-Hexano	298	0,9967	-0,52	4924,7	1,86	0,67	[52]
n-Propanol + n-Heptano	303	0,9989	-0,56	5092,19	1,99	1,53	[53]
n-Propanol + n-Heptano	313	0,9990	-0,54	5222,16	1,25	1,06	[54]
n-Propanol + n-Octano	363	0,9990	-0,46	5317,16	0,95	0,75	[55]
n-Propanol + n-Octano	313	0,9974	-0,48	5318,22	0,87	0,98	[55]
n-Propanol+2,2,4-Trimetil- Pentano.	328	0,9971	-0,54	5202,75	1,50	1,31	[56]
n-Propanol + n-Nonano	333	0,9979	-0,48	5361,24	1,15	0,49	[57]
n-Butanol + n-Octano	373	0,9968	-0,38	5126,04	0,84	0,38	[58]
t-Butanol + 2Metil-Butano	303	0,9999	-0,50	3660,36	1,26	0,87	[59]
n-Pentanol + n-Heptano	313	0,9979	-0,58	4404,13	2,42	0,46	[60]

grado de asociación y polaridad, el modelo SIMÉTRICO es más preciso que los clásicos modelos de dos parámetros como los de Margules y VanLaar. En cuanto al modelo de Wilson, los valores de las desviaciones son bastante similares. Veamos el caso ilustrativo: Agua + n-Propanol a 60°C, el cual es un sistema binario donde

esperamos que existan simultáneamente auto-asociación, asociación cruzada, además de un cierto grado de repulsión hidrofóbica. La Figura 4 muestra la representación de dos conjuntos de datos diferentes y sus respectivas desviaciones en Presión (ΔP) y composición de vapor (Δy). En el recuadro (a), se muestra un conjunto de datos con

mucha dispersión, el cual fue desaprobado por la aplicación del test consistencia de Herington [28]. Vemos que este grado de dispersión afecta por igual la precisión de todos los modelos. Con respecto al conjunto de datos mostrado en el recuadro (b), este muestra una dispersión menor y mucha mayor consistencia [28]. Pudiéndose comprobar, que la desviación para este tipo de sistema, es comparable las obtenidas por los clásicos modelos Wilson y UNIQUAC.

La Tabla 1 muestra los resultados para varias mezclas binarias isotérmicas, formada por líquidos que presentan carácter polar y que usualmente presentan asociaciones fuertes. Vemos que el presente modelo puede representar la energía libre en exceso para estos sistemas con buena aproximación, ya que la correlación lineal R^2 en la mayoría de ellos se encuentra muy cerca de la unidad. También, es posible observar bajos valores en las desviaciones de Presión ($\Delta P/P$) y de composición de vapor (Δy) en mezclas líquidas que son completamente miscibles. Es interesante resaltar que las mezclas cuyos componentes poseen características asociativas similares, el parámetro α_{AB} se ajusta en valores muy cercanos a cero. En la Tabla 1 la energía de interacción, e_{AB} , viene dada por la ecuación (15)

$$e_{AB} = \beta_{AB}RT \quad (15)$$

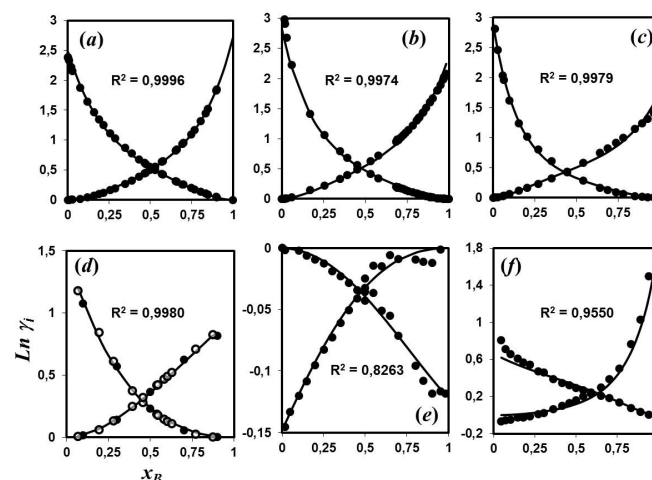
y también por su definición molecular, según la ecuación (16):

$$e_{AB} = \left(\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}\epsilon_{AA} - \frac{1}{2}\epsilon_{BB} \right) N_{Av} \quad (16)$$

donde ϵ_{ij} es la energía de interacción molecular asociada al par ij , y N_{Av} , es el número de Avogadro [13].

Con respecto a los valores de α_{AB} , en las mezclas tratadas se han identificado dos combinaciones predominantes, como se aprecia en la Tabla 1. A saber, cuando e_{AB} y α_{AB} poseen los signos (+) y (-) respectivamente, indicando una desviación positiva de la ley de Raoult causada por la acción de una *segregación local* (por ejemplo: auto-asociaciones y/o efectos hidrofóbicos). Mientras que la combinación (-) y (+), representa una

desviación negativa de la ley de Raoult causada por el predominio de asociaciones cruzadas. Las otras posibles combinaciones se encuentran restringidas por ser energética y entrópicamente desfavorecidas [13].

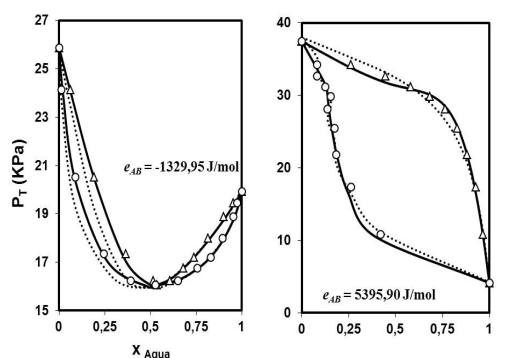


Datos (●) [36] y (○) [61]; (—) modelo SIMÉTRICO

Figura 5: Representación de Coeficientes de Actividad para las mezclas asociadas: (a) A) Etanol + B) n-Heptano a 70°C, (b) A) n-Propanol + B) n-Octano a 40°C, (c) A) n-Pentanol + B) n-Heptano a 40°C (d) A) Etanol + B) Agua a 25°C; (e) A) Etilen-Glicol + B) Agua a 50°C, (f) A) 2-Etoxi-etanol + B) Agua a 70°C

En la Figura 5 podemos ver la capacidad que tiene el modelo SIMÉTRICO para ajustarse al comportamiento de mezclas que presenta algún grado de asociación predominante, pudiendo identificarse la presencia de *segregación local* causada por efectos hidrofóbicos, representado por los casos (a, b y c), ninguna asociación preferencial en el sistema (d), predominio de asociación cruzada como lo representa la mezcla (e), así como, *segregación local* predominando la auto-asociación con formación de enlaces de hidrógeno evidenciado en la mezcla (f). Es importante hacer notar, que aquellos sistemas binarios que no presentan algún tipo de asociación predominante, no necesariamente implica que sean ideales o atérmicos, esto puede verse en el comportamiento del sistema etanol+agua a 25°C, representado en el recuadro (d).

Interpretación energética usando el Modelo SIMÉTRICO



(a) Ácido fórmico + Agua [40].
(b) Acetona + Agua [28].

(○) composición de vapor, (Δ) composición de líquido, (···) Modelo UNIQUAC, (—) Modelo SIMÉTRICO. Los valores de P_T e y se calcularon usando los datos reportados por Gmehling-Onken [28]

Figura 6: Equilibrio líquido–vapor para los sistemas (Ácido fórmico + Agua) y (Acetona+Agua).

Una de las ventajas de este modelo, aparte de la facilidad de ajuste, consiste en la interpretación física que se le puede dar a su parámetro energético e_{AB} . Como ejemplo podemos considerar los sistemas mostrados en la Figura 6. En ella se observan el equilibrio líquido-vapor para el sistema binario ácido fórmico + agua (Figura 6a), aquí puede observarse que el parámetro energético de nuestro modelo acusa una desviación negativa con su signo (*atractivo*). Sin embargo, los parámetros energéticos del modelo de UNIQUAC para este mismo sistema son: $(u_{12} - u_{11}) = -617,52$ cal/mol y $(u_{21} - u_{22}) = 373,57$ cal/mol [28]. La Figura 6b representa el sistema binario acetona+agua, la cual posee una desviación positiva de la ley de Raoult, nuestro modelo se ajusta a este sistema con un parámetro energético de signo positivo (*repulsivo*) y al igual que en el caso anterior el modelo de UNIQUAC presenta una ambigüedad en los signos en sus parámetros $(u_{12} - u_{11}) = 1052,99$ cal/mol y $(u_{21} - u_{22}) = -286,12$ cal/mol [28]. Esta ambigüedad no permite reconocer por simple inspección si la interacción energética resultante es repulsiva o atractiva. Esta incertidumbre, se

consigue con frecuencia en los modelos basados en el concepto de concentración local (WILSON, NRTL, etc). Es decir, no hay manera de interpretar físicamente estas cantidades de forma que podamos a través de ellas entender el comportamiento general de las mezclas líquidas.

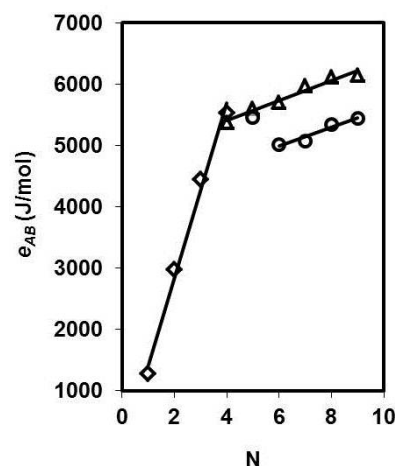
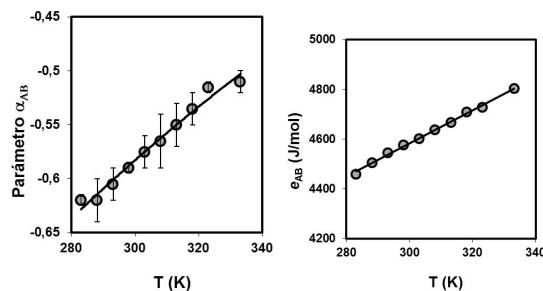


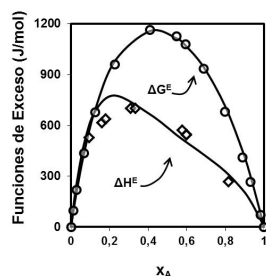
Figura 7: Comportamiento de la energía interacción resultante e_{AB} con el incremento del grupos ($-\text{CH}_2-$) en solutos de cadena lineal sobre los sistemas: (◇) Agua + n-Alcohol, (Δ) Etanol + n-Alcano, y (○) n-Propanol + n-Alcano [13].

En cuanto a los efectos hidrofóbicos, la Figura 7 muestra la energía de interacción resultante (e_{AB}) para los sistemas: Agua + n-Alcohol, Etanol + n-Alcano y n-Propanol + n-Alcano. Para estas gráficas los datos se extrajeron de la Tabla 1. En ella se observa que a excepción del sistema n-Propanol + n-Pentano, que la energía de interacción resultante se hace más repulsiva (*incrementa*), en la medida que la cadena hidrocarbonada del compuesto hidrofóbico aumenta (grupo $-\text{CH}_2-$), que es concordante con el incremento en la desviación positiva de la ley de Raoult, observada en estas mezclas. Por otro lado, es importante resaltar que el efecto que causa el incremento del grupo $-\text{CH}_2-$ sobre e_{AB} , es más pronunciado para el caso Agua + n-Alcohol. Mientras que en los otros sistemas, tiene un incremento casi constante, puesto que la respuestas, tanto para Etanol + n-Alcano, como n-Propanol + n-Alcano, muestran rectas casi paralelas. Estas

respuestas parecen guardar correspondencia con las constantes dieléctricas, puesto que el Agua posee un alto valor (82), mientras que el Etanol y n-Propanol poseen valores más bajos (24 y 20 respectivamente), haciéndolos más tolerantes la presencia del grupo $-\text{CH}_2-$, por ser éstos últimos, solventes que poseen menor carácter polar.



(a) parámetro α_{AB} . (b) energía de interacción resultante e_{AB} .



(c) Funciones de exceso.

(○) Energía libre de Gibbs en exceso, (◇) datos experimentales de entalpía en exceso a 308,1 K [62], (—) modelo SIMÉTRICO (ecuaciones (6) y (18))

Figura 8: Efectos de la temperatura sobre el equilibrio líquido-vapor del sistema A) n-butanol + B) n-hexano

Se ha estudiado de manera preliminar el efecto de la temperatura sobre los parámetros del modelo SIMÉTRICO, y se ha encontrado que ellos varían con la temperatura en forma suave y continua, mostrando generalmente un comportamiento lineal. Es decir, que en la mayoría de los casos tanto e_{AB} como α_{AB} , pueden representarse con una simple línea recta. En la Figura 8a y la Figura 8b, se pueden observar los parámetros e_{AB} y α_{AB} que simetrizan la energía libre en cada una de las temperaturas tratadas para el sistema n-Butanol + n-Hexano [63, 64]. Mostrando así que en un

amplio rango de temperatura, estos parámetros se pueden representar empleando las correlaciones lineales: $e_{AB} = 2584,115 + 6,66047T$ y $\alpha_{AB} = -1,3374 + 0,0025T$.

Adicionalmente, la entalpía en exceso también se puede estimar usando para ello la dependencia funcional que tienen sus parámetros con la temperatura, y el exceso de energía libre de Gibbs según la ecuación (17).

$$\frac{\Delta H^E}{R} = \left(\frac{\partial g^E}{\partial e_{AB}} \right) \left(\frac{\partial e_{AB}}{\partial (1/T)} \right) + \left(\frac{\partial g^E}{\partial \alpha_{AB}} \right) \left(\frac{\partial \alpha_{AB}}{\partial (1/T)} \right). \quad (17)$$

Para el caso particular en que se pueda representar los parámetros linealmente: $e_{AB} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 T$ y $\alpha_{AB} = a_1 + a_2 T$, entonces el desarrollo la ecuación (17), permite escribir la ecuación (18)

$$\frac{\Delta H^E}{R} = \frac{\varepsilon_1}{R} z_1 z_2 - \beta_{AB} \left[x_2 z_1^2 z_2 - x_1 \frac{z_2^3}{\Omega_{AB}} \right] a_2 T^2. \quad (18)$$

En la Figura 8(c), se pueden ver los valores de ΔH^E experimentales para el sistema n-Butanol + n-Hexano (a 308,1 K) y los calculados empleando la ecuación (18), observándose que éstos últimos mantienen aproximadamente la tendencia de los valores experimentales.

La facilidad para parametrizar el modelo y su simplicidad algebraica, puede emplearse en Ingeniería Química, en labores de investigación y docencia, como por ejemplo: el tratamiento de datos líquido vapor medidos en laboratorios, la interpretación molecular de los parámetros obtenidos, etc. Potencialmente, el modelo SIMÉTRICO puede emplearse también en la formulación de ecuaciones, tales como, volatilidad relativa y acortamiento de procedimientos (Shortcut) frecuentemente empleados en diseños preliminares de unidades de destilación. También pudiera usarse para calcular la transferencia de calor, puesto que este modelo permite estimar la entalpía de vaporización de la mezcla.

Finalmente, debemos reseñar que este modelo no es aplicable en mezclas cuya energía libre de Gibbs presentan puntos de inflexión o tengan lugar cambios de signos, como ocurre en mezclas con

poliazeotropía [65], ya que estas no son susceptibles a simetrización. Este comportamiento se debe a que este tipo de mezcla no puede describirse con un sólo tipo de asociación preferencial, ya que el predominio asociativo cambia su comportamiento con la concentración. Otra limitante aparece cuando el comportamiento mezclas líquido-vapor presenta miscibilidad parcial, o se encuentra cerca del límite de solubilidad mutua. Bajo estas condiciones la precisión del modelo SIMÉTRICO baja significativamente, este aspecto será objeto de estudio en futuros trabajos.

3. Conclusiones

El modelo SIMÉTRICO, está basado en la conservación de la interacción par y utiliza una adecuada definición de la fracción efectiva de contacto, para generar así, una expresión para la energía libre en exceso que es algebraicamente más simple, y que permite una fácil parametrización. Adicionalmente, este modelo reproduce los resultados experimentales del equilibrio líquido vapor, homogéneos, con un grado de exactitud comparable con los bien conocidos y más elaborados modelos de coeficiente de actividad. Los errores promedio absolutos en presión obtenidos se encuentran por debajo del 2%, y en cuanto a la composición de vapor, éstos mostraron una desviación por debajo de 0,015. Con respecto a sus parámetros, la interpretación física de estos, permite elucidar adecuadamente los mecanismos moleculares que prevalecen en el comportamiento termodinámico de la solución. Finalmente, podemos concluir que el presente modelo puede ser una herramienta útil para la Ingeniería Química en labores de docencia, investigación y diseño básico. Sin necesidad de utilizar extensos y engorrosos métodos computacionales.

4. Referencias

- [1] G. M. Wilson. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2):127–130, 1964.
- [2] H. Renon and J.M. Prauznitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1):135–144, 1968.
- [3] D.S. Abrams and J.M. Prauznitz. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1):116–128, 1975.
- [4] V. Flemr. A note on excess Gibbs energy equations based on local composition concept. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 41(11):3347–3349, 1976.
- [5] S.T. Lin, M.K. Hsieh, C.M. Hsieh, and C.C. Hsu. Towards the development of theoretically correct liquid activity coefficient models. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(10):1145–1153, 2008.
- [6] G.L. Aranovich and M.D. Donohue. A new model for lattice systems. *The Journal of Chemical Physics*, 105(16):7059–7063, 1996.
- [7] E. Ruckenstein and I. Shugin. Modified local composition and Flory–Huggins equations for nonelectrolyte solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(10):4092–4099, 1999.
- [8] H.R. Null. *Phase Equilibrium in Process Design*. Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [9] J. Wisniak, E. Fishman, and R. Shaulitch. Iso-baric vapor–liquid equilibria in the systems 2-butanone+heptane and 2-butanone+oxolane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(4):537–540, 1998.
- [10] S. Kato, D. Hoshino, H. Noritomi, and K. Nagahama. Prediction of activity coefficients using UNIQUAC interaction parameters correlated with constant-temperature VLE data for alkane/alkane binaries. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1):41–47, 2004.
- [11] A. Bondi. Van der Waals volumes and radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3):441–451, 1964.
- [12] M. Rogalski and S. Malanowski. A new equation for correlation of vapour-liquid equilibrium data of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1(2):137–152, 1977.
- [13] A. Castellanos-Suárez and M. García-Sucre. Symmetrization of excess Gibbs free energy: A simple model for binary liquid mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(3):442–451, 2011.
- [14] I.A. Wiehe and E.B. Bagley. Thermodynamic properties of solutions of alcohols in inert solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6(2):209–217, 1967.
- [15] A. Heintz, E. Dolch, and R.N. Lichtenthaler. New experimental VLE-data for alkanol/alkane mixtures and their description by an extended real association (ERAS) model. *Fluid Phase Equilibria*, 27:61–79, 1986.
- [16] V. Dohnal and P. Vrbka. Limiting activity coefficients in the 1-alkanol+ n-alkane systems: survey, critical evaluation and recommended values, interpretation in

- terms of association models. *Fluid Phase Equilibria*, 133(1–2):73–87, 1997.
- [17] D. Browarzik. Phase-equilibrium calculations for n-alkane+ alkanol systems using continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria*, 217(2):123–135, 2004.
- [18] K. Shinoda. “Iceberg” formation and solubility. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(13):1300–1302, 1977.
- [19] E. Ruckenstein and R. Nagarajan. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, 7(12):2934–2969, 1991.
- [20] I. Shungin and E. Ruckenstein. Range and energy of interaction at infinite dilution in aqueous solutions of alcohols and hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(23):4900–4905, 1999.
- [21] M.J. Schick. *Nonionic Surfactants*, volume 23 of *Physical Chemistry Surfactant Science Series*. Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
- [22] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz. New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(8):1709–1721, 1990.
- [23] Y.H. Fu, S.I. Sandler, and H. Orbey. A modified UNIQUAC model that includes hydrogen bonding. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(12):4351–4363, 1995.
- [24] U.K. Deiters. Coordination numbers for rigid spheres of different size—estimating the number of next-neighbour interactions in a mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 8(2):123–129, 1982.
- [25] R. Gupta and G.N. Patey. Association and microheterogeneity in aqueous 2-butoxyethanol solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(51):15323–15331, 2011.
- [26] J.L. Finneya, D.T. Bowronb, R.M. Danielc, P.A. Timminsd, and M.A. Robertse. Molecular and mesoscale structures in hydrophobically driven aqueous solutions. *Biophysical Chemistry*, 105:391–409, 2003.
- [27] J.A. Barker. Determination of activity coefficients from total pressure measurements. *Australian Journal of Chemistry*, 6(3):207–210, 1953.
- [28] J. Gmehling and U. Onken. *Vapor-liquid equilibrium data collection*, volume 1, Part 1. Dechema, Frankfurt-Germany, 2 edition, 1991.
- [29] A.W. Islam and M.H. Rahman. A review of Barker’s activity coefficient method and VLE data reduction. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 44(1):31–37, 2012.
- [30] J. M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E. Azevedo. *Molecular Thermodynamic of the Balances of Phases*. Prentice Hall, Madrid, 3 edition, 2000.
- [31] M.M. Abbott and H.C. Van Ness. Vapor-Liquid equilibrium: Part III. Data reduction with precise expressions for GE. *AIChE Journal*, 21(1):62–71, 1975.
- [32] C. Berro and J. Weclawski. Liquid-vapor equilibrium. 2-propanol-nonane system. *International Data Series: Selected Data on Mixture*, 3:224, 1986.
- [33] E. Schrüfer, E. Schuettau, D. Rant, and H. Schubert. Die Beeinflussbarkeit des isothermen Phasengleichgewichtsverhaltens der Systeme 1-propanol/wasser und n-butanol/wasser durch einige metallchloride. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 247(1):23–40, 1976.
- [34] P.S. Murti and M. Van Winkle. Vapor-liquid equilibria for binary systems of methanol, ethyl alcohol, 1-propanol, and 2-propanol with ethyl acetate and 1-propanol-water. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical and Engineering Data Series*, 3(1):72–81, 1958.
- [35] Z.S. Kooner, R.C. Phutela, and D. V. Fenby. Determination of the equilibrium constants of water-methanol deuterium exchange reactions from vapour pressure measurements. *Australian Journal of Chemistry*, 33(1):9–13, 1980.
- [36] R.C. Phutela and Z.S. Kooner and D.V. Fenby. Vapour pressure study of deuterium exchange reactions in water-ethanol systems: equilibrium constant determination. *Australian Journal of Chemistry*, 32(11):2353–2359, 1979.
- [37] K. Kurihara, T. Minoura, K. Takeda, and K. Kojima. Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol+ ethanol+ water, methanol+ water, and ethanol+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(3):679–684, 1995.
- [38] R.S. Hansen and F.A. Miller. A new method for determination of activities of binary solutions of volatile liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(3):193–196, 1954.
- [39] K. Fischer and J. Gmehling. P_x and γ_{∞} . Data for the Different Binary Butanol-Water Systems at 50. degree. C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(2):309–315, 1994.
- [40] V.V. Udovenko and L.P. Aleksandrova. Vapor pressure of tri-component systems. 3. The system formic acid-1, 2-dichloroethane-water. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 34(6):1366–1372, 1960.
- [41] M.S. Lazeeva and N.P. Markuzin. Experimental Data on Phase Equilibrium and on Chemical Equilibrium in the Vapor in the System Acetic Acid-Water at 20 deg. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Leningrad)*, 46:360–363, 1973.
- [42] C. Gonzalez and C.H. Van Ness. Excess thermodynamic functions for ternary systems. 9. Total-pressure data and GE for water/ethylene glycol/ethanol at 50. degree. C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28(4):410–412, 1983.
- [43] M.A. Villamañan, C. Gonzalez, and H. C. Van Ness. Excess thermodynamic properties for water/ethylene glycol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(4):427–429, 1984.
- [44] O. Chivavone-Filho, P. Proust, and P. Rasmussen. Vapor-liquid equilibria for glycol ether+water systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38(1):128–

- 131, 1993.
- [45] M. Hongo, T. Tomoya, K. Fukuchi, and Y. Arai. Vapor-liquid equilibria of methanol+ hexane, methanol+ heptane, ethanol+ hexane, ethanol+ heptane, and ethanol+ octane at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(4):688–691, 1994.
- [46] G. Dahlhoff, A. Pfenning, H. Hammer, and M. vanOorschot. Vapor– liquid equilibria in quaternary mixtures of dimethyl ether+ n-butane+ ethanol+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(5):887–892, 2000.
- [47] J.L. Reimers, V.R. Bhethanabotla, and S.W. Campbell. Total pressure measurements for pentane+ methanol+ ethanol at 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37(1):127–130, 1992.
- [48] B. Janaszeuowski, P. Oracz, M. Goral, and S. Warycha. Vapour-liquid equilibria. I. An apparatus for isothermal total vapour pressure measurements: binary mixtures of ethanol and t-butanol with n-hexane, n-heptane and n-octane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 9(3):297–310, 1982.
- [49] C. Berro, M. Rogalski, and A. Peneloux. A new ebulliometric technique. Vapour-liquid equilibria in the binary systems ethanol-n-heptane and ethanol-n-nonane. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1):55–73, 1982.
- [50] L. Boublikova and B.C.Y. Lu. Isothermal vapour–liquid equilibria for the ethanol–n-octane system. *Journal of Applied Chemistry*, 19(3):89–92, 1969.
- [51] P. Rice, A. El-Nikheli, and A.S. Teja. Isothermal vapour liquid equilibrium data for the system n-pentane/n-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 56:303–312, 1990.
- [52] M.V. Alekseeva and M. Moiseenko. Eksperimentalnoe issledovanie i rascheti ravnovesiya zhidkost-par v sisteme n-propilovij spirt-hexan-n-dezilovij spirt. *Khimiya Termodinamika Rastvorov (Leningrad)*, 5:179–195, 1982.
- [53] H.C. Van Ness, C.A. Soczek, G.L. Peloquin, and R.L. Machado. Thermodynamic excess properties of three alcohol-hydrocarbon systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12(2):217–224, 1967.
- [54] J. Zielkiewicz. (Vapour + liquid) equilibria in (propan-1-ol+ heptane+ octane) at the temperature 313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(5):455–462, 1992.
- [55] C. Berro. *International DATA Serie. Selected Data on Mixtures Series*, chapter 1, pages 73–78. Serie A. Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University, 1987.
- [56] C. Berro, E. Neau, and M. Rogalski. *International DATA Serie. Selected Data on Mixtures Series*, chapter 2, pages 90–96. Serie A. Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University, 1987.
- [57] C. Berro, J. Weclawski, and E. Neau. *International DATA Serie. Selected Data on Mixtures Series*, chapter 3, pages 221–228. Serie A. Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University, 1986.
- [58] T. Hiaki, A. Taniguchi, T. Tsuji, and M. Hongo. Isothermal vapor–liquid equilibria of octane with 1-butanol, 2-butanol, or 2-methyl-2-propanol. *Fluid phase equilibria*, 144(1–2):145–155, 1998.
- [59] W.V. Wilding, N.F. Giles, and L.C. Wilson. Phase equilibrium measurements on nine binary mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(6):1239–1251, 1996.
- [60] J. Zielkiewicz. (Vapour+liquid) equilibria in (heptane+propan-2-ol or butan-1-ol or 2-methylpropan-1-ol or 2-methylpropan-2-ol or pentan-1-ol) at the temperature 313.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 26(9):919–923, 1994.
- [61] S.G. d’Avila and R.S.F. Silva. Isothermal vapor-liquid equilibrium data by total pressure method. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15(3):421–424, 1970.
- [62] I. Brown, W. Fock, and F. Smith. Heats of mixing. V. Systems of n-alcohols with n-hexane. *Australian Journal of Chemistry*, 17(10):1106–1118, 1964.
- [63] M. Gracia, F. Sánchez, P. Pérez, J. Valero, and C.G. Losa. Vapour pressures of (butan-1-ol+ hexane) at temperatures between 283.10 K and 323.12 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 24(5):463–471, 1992.
- [64] C. Berro, M. Rogalski, and A. Peneloux. Excess Gibbs energies and excess volumes of 1-butanol-n-hexane and 2-methyl-1-propanol-n-hexane binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27(3):352–355, 1982.
- [65] J. Wisniak, H. Segura, and R. Reich. Polyazeotropy in binary systems. *Industrial Engineering Chemical Research*, 35:3742–3758, 1996.