

**Universidad Nacional de Tucumán**  
**Laboratorio de Fisicoquímica**  
**INFINOA-CONICET-UNT**

***“Equilibrio Líquido – Líquido de Sistemas Hidrocarburos +  
aditivos oxigenados. Naftas Reformuladas.”***

**Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas**

**Licenciado en Física Jonatán Hernán Veliz**

**Director: Dra. Mónica Beatriz Gramajo**



*Diciembre 2018*

El presente trabajo de Tesis se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Fue realizado en el Laboratorio de Físicoquímica del Instituto de Física del Noroeste Argentino (INFNOA) de doble dependencia Universidad Nacional de Tucumán - CONICET, con financiamiento proveniente de diversos proyectos de investigación por parte del Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán (SCAIT) y de la Secretaria de Políticas Universitarias de la Nación a los cuales se agradece su aporte sin el cual este plan de trabajo no hubiera sido posible. El tesista agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, CONICET.

Lic. en Física Jonatán Hernán Veliz

Tesista



Dra. Mónica Beatriz Gramajo

Director



*Diciembre de 2018*

### **HONORABLE CONSEJO DIRECTIVO**

Mag. Adriana Correa Zeballos

Dr. Manuel Javier Aybar

Dra. Viviana Andrea Rapisarda

Bioq. Esp. Ana Verónica Oldano

Dra. Ana Lucrecia Iruzubieta Villagra

Dra. María Antonieta Gordillo

Bioq. Esp. Vanesa Estela Quiroga

Sr. Mario Rodríguez

Sr. Joaquín Hernán Vargas

Srta. Elizabeth Abigail Gutiérrez

Srta. Karen Nahir Ríos

### **DECANO**

Dr. Edgardo Hugo Cutin

### **VICE-DECANA**

Dra. Inés del Carmen Ramos

### **SECRETARIA DE ASUNTOS ACADÉMICOS**

Dra. Marta Elena Cecilia

### **JEFA DEL DEPARTAMENTO POSGRADO**

Lic. Marta Inés Quinteros

## DEPARTAMENTO DE POSGRADO

### AUTORIDADES:

#### DIRECTOR:

Dr. Sergio Enrique Pasteris

#### CONSEJO TITULAR:

Dra. Inés del Carmen Ramos

Dra. María Carolina Navarro

Dra. Maria Cristina Gaudioso

Dra. Paula Andrea Vincent

Dra. Maria Cristina Rubio

#### Suplentes

Dra. Maria Graciela Benzal

Dra. Clara del Valle Silvia de Ruiz

Dra. María Inés Nieva Moreno

Dra. Claudia Alejandra Crespo

Dra. María Angélica Véliz

#### REPRESENTANTE DE POSGRADO

#### ANTE LA SECRETARÍA DE POSGRADO DE LA UNT

Dra. Paula Andrea Vincent

TRABAJO DE POSGRADO PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO SUPERIOR  
DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS  
Acreditado y Categorizado acreditada A - Resolución CONEAU N° 708-13

**Directora:**

Dra. Aída Ben Altabef

**Vice Directora:**

Dra. Florencia Fagalde

**Comité Académico:**

Dra. Florencia Fagalde

Dra. Carola Schuff

Dra. Margarita Beatriz Villecco

TRABAJO DE POSGRADO TITULADO:

“Equilibrio Líquido - Líquido de Sistemas Hidrocarburos +  
aditivos oxigenados. Naftas Reformuladas.”

TESISTA:

Lic. en Física Jonatan Hernán Veliz

DIRECTORA:

Dra. Mónica Beatriz Gramajo

COMISION DE SUPERVISION:

Dr. Ing. Carlos Mario Bonatti  
Dra. Ing. Elsa Ferreyra de Ruiz Holgado  
Dra. Mónica Beatriz Gramajo

## RESUMEN

A través del tiempo se han realizado modificaciones en la composición de las naftas para motores de combustión interna, conduciendo a una mejor calidad del aire y acompañando la evolución de los motores. Los compuestos oxigenados como los alcoholes pueden emplearse para lograr estos requerimientos.

Para tener una mejor visión de la importancia del área de Hidrocarburos y en particular el de las naftas reformuladas con alcoholes (etanol y/o metanol) como aditivo oxigenado (DOWNSTREAM), un poco de historia permitirá un mejor entendimiento.

A través del tiempo, importantes modificaciones en composición se realizaron en las naftas para motores de combustión interna. Estos cambios se introdujeron para que conduzcan a una mejor calidad del aire y puedan acompañar la evolución de los motores. Dichas normativas incluyen limitaciones en el contenido máximo de: azufre, benceno y aromáticos en general, olefinas, gomas, plomo y componentes livianos (butanos), así como la eliminación del plomo tetraetilo usado antiguamente como antidetonante. A tal fin, la USA-EPA (USA-Environmental Protection Agency) reglamenta el 2% en masa de oxígeno en gasolina o naftas reformuladas [1]. Esta ley es una de las primeras y más influyentes leyes ambientales en Estados Unidos, y una de las leyes de calidad de aire más completas del mundo. Sirve como referencia en la materia.

Diversos compuestos oxigenados pueden emplearse para lograr estos requerimientos siendo los principales alcoholes, porque presentan alto poder antidetonante, proporcionando gasolinas con alto octanaje [2-6].

Adicionalmente, etanol y metanol pueden obtenerse de materias prima que no incluya al petróleo y, consecuentemente, extiende las fuentes comerciales de combustibles no renovables. A tal fin pueden emplearse los siguientes compuestos oxigenados: Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Metil tert-butil éter (MTBE), Etil tert-butil éter (ETBE), etc. [7-10].

Los más difundidos y que están actualmente en uso en varias partes del mundo son el MTBE y ETBE, siendo el MTBE el más empleado en América y ETBE en la Unión Europea. Sin embargo, el MTBE presenta el inconveniente de su relativamente elevada solubilidad en agua provocando contaminación de aguas superficiales y subterráneas, con lo cual el destino ambiental de las gasolinas oxigenadas ha sido una preocupación importante desde mediados de la década de 1990. Esto ha llevado a la reciente eliminación del uso de MTBE apoyando un programa nacional de eliminación del MTBE y su reemplazo por etanol [11].

Regionalmente, en Brasil, desde 1931 el uso de etanol como combustible ha sido objeto de numerosas medidas gubernamentales con respecto a su incorporación a la gasolina.

La adición de etanol a la gasolina brasileña tuvo el objetivo inicial de reducir las importaciones de derivados del petróleo y, en un segundo lugar, resolver el problema del etanol sobre la producción debido a la caída del precio del azúcar en el mercado internacional. La adición de etanol a la gasolina brasileña fue aleatoria y el porcentaje agregado varió según la cosecha de etanol y el precio del azúcar en el mercado internacional. Pero en 1979, con la consolidación de "ProAlcool" (programa para motivar la producción y uso de etanol, que comenzó en 1975), el gobierno fijó la adición de 20% Vol. de etanol anhidro a la gasolina. Es importante señalar que, durante los cuatro años del programa, los motores de los vehículos se convirtieron para usar cada vez más etanol y en 1979 el primer automóvil impulsado por etanol, con un motor diseñado para funcionar con etanol puro, salió de las líneas de montaje [11-13].

En Argentina la ley 26.093 establece el uso de biocombustibles cortados con combustibles minerales en el mercado interno al 5% como mínimo (corte de naftas con etanol) en vigencia a partir del 1º de enero 2010 en Argentina.

Argentina cuenta con grandes ventajas en la materia "Energía" debido a su amplia matriz de fuentes renovables y no renovables, además de los avances tecnológicos que permiten un consumo cada vez más eficiente.

De acuerdo a la Resolución 733/09 de la Secretaría de la Nación Argentina, se distribuyó un cupo de 202.000 m<sup>3</sup> de etanol entre nueve ingenios azucareros radicados en Tucumán, Salta y Jujuy, cuando la demanda para cubrir un corte al 5% en teoría sería unos 282.000 m<sup>3</sup>. Por otra parte, la producción de etanol del segundo semestre del 2010 fue superior a la del primero, debido a que entraron en producción en la última mitad del año varias plantas industriales. Por lo tanto, las compañías petroleras adecuaron sus cortes de etanol al disponible y sus facilidades logísticas, cortando en porcentajes del 5 al 10% en algunos lugares del país. En 2011, el programa estuvo regularizado. Las Naftas reformuladas con etanol generaron un aumento en las fuentes de trabajo e ingresos económicos del Sector Azucarero, lo cual impactó favorablemente en la economía del noroeste argentino.

En el año 2010 el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación productiva diseñó el Plan Argentina Innovadora 2020, área Energía. En particular sugiere la construcción de una alianza estratégica entre el sistema Universitario Nacional y el Sistema Productivo. En la década del 90, debido a la venta de YPF se rompió esa alianza entre el sistema científico y la empresa YPF, este plan estratégico propone líneas de acción muy positivas y necesarias. Entre las líneas de acción propuestas está la promoción de la investigación científica universitaria al servicio de YPF.

La focalización del Ministerio de Ciencia, tecnología e Innovación Productiva de la Nación Argentina en el Plan Argentina Innovadora 2020 busca asegurar la autosuficiencia de Argentina en materia de suministro energético. Esto será posible diversificando las fuentes de energía de las

que dispone el país y desarrollando energías alternativas. El foco está puesto también en que estas acciones contemplen la protección del ambiente y la distribución de energía suficiente en todo el país y en todos los niveles sociales de la población.

El Núcleo Socio Productivo Estratégico “Petróleo y Gas”, comprende tanto las tecnologías para el desarrollo y explotación de yacimientos de hidrocarburos, como las utilizadas en los procesos físicos químicos de procesamiento del petróleo para la obtención de diferentes productos combustibles. Se desarrollarán e implementarán tecnologías que permitan mejorar la eficiencia de la industria, retomando la senda del autoabastecimiento energético [14].

Actualmente el 55% de la producción de petróleo proviene de dos empresas: YPF (34,8%) y Pan American Energy (19,2%). YPF SA es una empresa cuyo capital accionario corresponde en un 51% al Estado Argentino y el 49% restante se distribuye entre distintos inversores internacionales, cotiza en la Bolsa de Buenos Aires y de Nueva York.

A fin de asegurar la implementación del Plan Argentina Innovadora 2020, a partir del año 2012 se pusieron en marcha las denominadas “Mesas de Implementación (MI)” con el propósito de definir los cursos de acción a realizar y los resultados factibles de ser alcanzados durante un período de cuatro años desde la realización de cada MI. A partir del trabajo de las MI se establecieron los objetivos, metas y actividades de Investigación, Desarrollo e Innovación (I+D+i) y de formación de recursos humanos para fortalecer los Núcleos Socio Productivos Estratégicos (NSPE), los que están contenidos en los Planes Operativos [15].

En cuanto a la “Producción de petróleo y gas” del 2002 al 2011 la producción de petróleo se redujo en un 24% y la de gas en el mismo período en un 2%, siendo su disminución de un 13% si consideramos el año 2004, máximo histórico de la producción de gas en el país. En elaboración de combustibles la elaboración de las distintas calidades de naftas descendió entre el 2001 y el 2005 en un 35%, ascendiendo nuevamente hacia el 2011, pero sin alcanzar los volúmenes del 2001. El gas oil fue variable en el período de análisis manteniéndose entre los 11 y 12,5 millones de metros cúbicos, mientras que el fuel oil tuvo un incremento importante del 300% en el lapso 2001-2008. El parque automotor, principal consumidor de naftas, en el mismo lapso creció del orden de un 50%.

Se entiende, entonces que resulta necesario encarar proyectos de investigación y desarrollo tecnológico nacional para la expansión de la industria petrolera argentina, apuntalando a la sustentabilidad energética del país. Las líneas de actuación al medio-largo plazo: 1- Fomento a la I+D de proyectos en investigación básica y aplicada estratégicas en el control de químicos y del fondo de tanques de almacenamiento del inciso 4.3.2 del Plan Operativo 2012-2015 para consolidar el NSPE. 2- Desarrollo de RRHH en competencias técnicas propias de la industria petrolera (Formación de Profesionales (lic. en Física, Ing. Químicos, Ing. Industrial y afines)

especializados en el área requeridos por YPF para el desarrollo del NSPE del inciso 4.41 del Plan Operativo 2012-2015.

## SUMMARY

Over time, modifications have been made in the composition of naphtha for internal combustion engines, leading to better air quality and accompanying the evolution of the engines. Oxygenated compounds such as alcohols can be used to achieve these requirements.

To have a better view of the importance of the Hydrocarbons area and in particular the naphthas reformulated with alcohols (ethanol and / or methanol) as an oxygenated additive (DOWNSTREAM), a bit of history will allow a better understanding.

Over time, important modifications in composition were made in naphtha for internal combustion engines. These changes were introduced to lead to better air quality and can accompany the evolution of the engines. These regulations include limitations on the maximum content of: sulfur, benzene and aromatics in general, olefins, gums, lead and light components (butanes), as well as the elimination of tetraethyl lead formerly used as antiknock. To this end, the USA-EPA (USA-Environmental Protection Agency) regulates 2% by mass of oxygen in gasoline or reformulated naphtha [1]. This law is one of the first and most influential environmental laws in the United States, and one of the most complete air quality laws in the world. It serves as a reference in the matter.

Various oxygenates can be used to achieve these requirements being the main alcohols, because they have high antiknock power, providing gasoline with high octane [2-6].

Additionally, ethanol and methanol can be obtained from raw materials that do not include petroleum and, consequently, it extends commercial sources of non-renewable fuels. For this purpose, the following oxygenates can be used: Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), Methyl tert-butyl ether (MTBE), Ethyl tert-butyl ether (ETBE), etc. [7-10].

The most widespread and which are currently in use in various parts of the world are MTBE and ETBE, with MTBE being the most used in America and ETBE in the European Union. However, MTBE has the disadvantage of its relatively high solubility in water, causing pollution of surface and groundwater, and the environmental fate of oxygenated gasoline has been a major concern since the mid-1990s. the recent elimination of the use of MTBE, supporting a national program to eliminate MTBE and replace it with ethanol [11].

Regionally, in Brazil, since 1931 the use of ethanol as fuel has been subject to numerous governmental measures regarding its incorporation into gasoline.

The addition of ethanol to Brazilian gasoline had the initial objective of reducing the imports of petroleum derivatives and, in a second place, solving the problem of ethanol over production due to the fall in the price of sugar in the international market. The addition of ethanol to Brazilian gasoline was random and the aggregate percentage varied according to the ethanol crop and the

price of sugar in the international market. But in 1979, with the consolidation of "ProAlcool" (program to motivate the production and use of ethanol, which began in 1975), the government set the addition of 20% Vol. Of anhydrous ethanol to gasoline. It is important to note that, during In the four years of the program, the engines of the vehicles were converted to use more and more ethanol and in 1979 the first car driven by ethanol, with an engine designed to run on pure ethanol, left the assembly lines [11-13] .

In Argentina, law 26.093 establishes the use of biofuels cut with mineral fuels in the domestic market at a minimum of 5% (cutting naphthas with ethanol) in force as of January 1, 2010 in Argentina.

Argentina has great advantages in the matter "Energy" due to its wide array of renewable and non-renewable sources, in addition to the technological advances that allow an increasingly efficient consumption.

According to Resolution 733/09 of the Secretariat of the Argentine Nation, a quota of 202,000 m<sup>3</sup> of ethanol was distributed among nine sugar mills located in Tucumán, Salta and Jujuy, when the demand to cover a 5% cut in theory would be about 282,000 m<sup>3</sup>. On the other hand, the ethanol production of the second semester of 2010 was superior to that of the first, due to the fact that several industrial plants entered production in the last half of the year. Therefore, the oil companies adapted their cuts of ethanol to the available and their logistical facilities, cutting in percentages of 5 to 10% in some parts of the country. In 2011, the program was regularized. The Naphtas reformulated with ethanol generated an increase in the sources of work and economic income of the Sugar Sector, which favorably impacted the economy of northwestern Argentina.

In 2010, the Ministry of Science, Technology and Productive Innovation designed the Argentina Innovative 2020 Plan, Eneria area. In particular, it suggests the construction of a strategic alliance between the National University System and the Pruductive System. In the 90's, due to the sale of YPF, that alliance between the scientific system and the YPF company was broken, this strategic plan proposes very positive and necessary lines of action. Among the proposed lines of action is the promotion of university scientific research at the service of YPF.

The focus of the Ministry of Science, Technology and Productive Innovation of the Argentine Nation in the Argentina Innovative 2020 Plan seeks to ensure Argentina's self-sufficiency in terms of energy supply. This will be possible by diversifying the energy sources available to the country and developing alternative energies. The focus is also placed on these actions to consider the protection of the environment and the distribution of sufficient energy throughout the country and at all social levels of the population.

The Strategic Productive Partner Nucleus "Oil and Gas", includes both technologies for the development and exploitation of hydrocarbon deposits, as well as those used in the physical

chemical processes of petroleum processing to obtain different fuel products. Technologies that improve the efficiency of the industry will be developed and implemented, returning to the path of energy self-sufficiency [14].

Currently, 55% of oil production comes from two companies: YPF (34.8%) and Pan American Energy (19.2%). YPF SA is a company whose share capital corresponds 51% to the Argentine State and the remaining 49% is distributed among different international investors, listed on the Buenos Aires and New York Stock Exchange.

In order to ensure the implementation of the Argentina Innovative 2020 Plan, starting in 2012, the so-called "Implementation Tables (MI)" were launched with the purpose of defining the courses of action to be carried out and the feasible results to be achieved during a period of four years from the completion of each MI. The objectives, goals and activities of Research, Development and Innovation (R & D + i) and training of human resources to strengthen the Socio-Productive Strategic Nuclei (NSPE) were established from the work of the IMs, which are contained in the Operational Plans [15].

In terms of "Oil and gas production" from 2002 to 2011, oil production was reduced by 24% and gas production by 2% in the same period, with a 13% decrease if we consider the year 2004, historical maximum of gas production in the country. In the elaboration of fuels, the elaboration of the different qualities of naphtha decreased between 2001 and 2005 by 35%, rising again towards 2011, but without reaching the volumes of 2001. Gas oil was variable in the analysis period remaining between 11 and 12.5 million cubic meters, while fuel oil had a significant increase of 300% in the period 2001-2008. The automotive fleet, the main consumer of gasoline, grew by 50% in the same period.

It is understood, then, that it is necessary to face national technological research and development projects for the expansion of the Argentine oil industry, underpinning the country's energy sustainability. The lines of action in the medium-long term: 1- Promotion of R & D of projects in basic and applied strategic research in the control of chemicals and the storage tank bottom of subsection 4.3.2 of the Operational Plan 2012-2015 for consolidate the NSPE. 2- Development of HR in technical competencies specific to the oil industry (Training of Professionals (Licentiate in Physics, Chemical Engineering, Industrial Engineering and related) specialized in the area required by YPF for the development of the NSPE of section 4.41 of the Plan Operative 2012-2015.

BIBLIOGRAFIA:

- [1]. US-EPA. "Clean Air Act Overview" Washington, D.C.: US Environmental Protection Agency (EPA). Abril, 2007.
- [2]. Anderson, J.E.; Kramer, U.; Mueller, S.A.; Wallington, T.J. "Octane Number of Ethanol- and Methanol- Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations" *Energy & Fuels*, (2010), 24, 6576-6585.
- [3]. Wigg, E.E.; Lunt, R.S." Methanol as a Gasoline Extender-Fuel Economy, Emissions, and High Temperature Driveability" Society of Automotive Engineers, Inc. (2015) 741008.
- [4]. Du, X. and Hayes, D.J. "The impact of ethanol production on US and regional gasoline markets" *Energy Policy*, (2009), 37, 3227-3234.
- [5]. Bilgin, A. and Sezer, I. "Effects of Methanol Addition to Gasoline on the Performance and Fuel Cost of a Spark Ignition Engine" *Energy & Fuels* (2008), 22, 2782–2788
- [6]. Niven, R.N. "Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2005), 9, 535–555
- [7]. Nakamura, D. "Is MTBE losing its popularity?" *Hydrocarbon Processing* , 9, (1993), 72, 19-19.
- [8]. Unzelman, G. "Ethers will play larger roles in octane, environmental species for gasoline blends". *Oil & Gas journal*, (1989), 44-49 .
- [9]. Unzelman, G. "Ethers have good gasoline-blending attributes". *Oil & Gas journal*, (1993), 33-37.
- [10]. Unzelman, G. "More insight on ethers for RFG". *Fuel Reformulation*, (1993), 37-40.
- [11]. Szklo, A.; Schaeffer, R.; Delgado, F. " Can one say ethanol is a real threat to gasoline?" *Energy Policy*, (2007), 35, 5411-5421.
- [12]. Belincanta, J.; Alchorne, J. A. and Da Silva, M. T. " THE BRAZILIAN EXPERIENCE WITH ETHANOL FUEL: ASPECTS OF PRODUCTION, USE, QUALITY AND DISTRIBUTION LOGISTICS" *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 4, (2016), 33, 1091 – 1102.
- [13]. Fregolente, P. B. L. ; Wolf Maciel, M. R. and Oliveira, L. S. " REMOVAL OF WATER CONTENT FROM BIODIESEL AND DIESEL FUEL USING HYDROGEL ADSORBENTS" *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 4, (2015), 32, 895 - 901.
- [14]. "DOCUMENTO DE REFERENCIA" *Energía. Núcleo socio productivo Estratégico. Tecnologías para petróleo y gas. Plan Operativo 2012-2015. Ministerio de Ciencia, Tecnología e innovación Productiva de la Nación Argentina. Noviembre 2012.*
- [15]. "PLAN OPERATIVO" *Energía. Núcleo socio productivo estratégico. Tecnologías para petróleo y gas. Argentina Innovadora 2020. Ministerio de Ciencia, Tecnología e innovación Productiva de la Nación Argentina. Noviembre 2012.*

# **CAPÍTULO I**

## **FUNDAMENTACIÓN DEL TRABAJO PROPUESTO**

## CAPÍTULO I

### FUNDAMENTACIÓN DEL TRABAJO PROPUESTO

#### Introducción:

La “American Society for Testing Materials” (A.S.T.M.) [1] acepta la siguiente definición para gasolinas: “Naftas de petróleo refinada, la cual por su composición es conveniente para uso como carburante en motores de combustión interna”. Este producto se obtiene por refinación de petróleo crudo y está constituido por una mezcla muy completa de hidrocarburos parafinicos, isoparafinicos, olefinicos, naftenicos y aromáticos cuya composición química depende fuertemente del proceso empleado en la refinación y de la naturaleza del petróleo procesado.

Una vez obtenida, la nafta es sometida a procesos para mejorar sus propiedades y eliminar contaminantes (por ejemplo: azufre). También se le incorpora pequeñas cantidades de otros productos (por ejemplo: compuestos oxigenados y aditivos) para mejorar su calidad como combustible. Es decir, el combustible almacenado en los tanques de las estaciones de servicio contiene una gran cantidad de compuestos y su densidad está comprendida entre 700 y 780  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; mientras que su temperatura de ebullición está en el intervalo 50 a 150 °C.

El comportamiento de una nafta en un determinado motor depende de tres factores:

- De la fuente de origen, es decir de la naturaleza del crudo,
- De las propiedades de los hidrocarburos que forman el producto terminado, y
- De los métodos empleados para su refinación y de los agregados que contenga.

La energía química del combustible al quemarse en la cámara de combustión se transforma en calor y en energía mecánica, por lo que la eficiencia de un motor está íntimamente relacionada a su propio diseño y a la característica de la nafta utilizada.

El estudio termodinámico de un motor de combustión interna se idealiza como si la reacción química (combustión de la nafta) producida en su interior fuera instantánea y a volumen constante, a esto se lo denomina “Combustión completa”. Sin embargo, esto no es estrictamente lo que ocurre dentro de los cilindros de los motores ya que toda reacción química tiene una cinética propia, denominada *velocidad de llama*, que depende de factores tales como: constitución química del combustible, relación aire/combustible, temperatura, presión y condiciones de flujo. Más adelante se analizará la función que cumplen en esta cinética los compuestos oxigenados incorporados a la nafta y seleccionados en el presente trabajo de

tesis.

Como objetivo principal del proceso de formación de mezclas está el que se realice un mezclado óptimo entre el aire y el combustible, que tome en consideración aspectos relacionados con: un arranque rápido y seguro, una combustión completa, una mínima formación de compuestos contaminantes y una reducción del desgaste de las piezas imprescindibles del motor (espejos del cilindro, anillos, piston).

Dependiendo del tipo de motor de combustión interna empleado existen una serie de requisitos físicos que se asocian con el desarrollo de futuras reacciones químicas que aparecerán en función del tipo de combustible usado. De esta manera para que dentro del cilindro del motor ocurra el proceso de combustión, se debe trabajar desde el inicio de la admisión, durante el paso del aire-combustible o solo del aire por el múltiple de admisión se deben procurar condiciones adecuadas de presión, temperatura y humedad que aseguren la formación de la mezcla para el momento de encendido. Con estas exigencias básicamente se están considerando las propiedades termofísicas de los combustibles: Viscosidad, densidad, resistencia a la detonación, retardo a la inflamación, humedad y volatilidad. Sin embargo, en la nafta no se habla de volatilidad sino de *Presión de Vapor Reid*, siendo ésta una de las propiedades físicas más importantes ya que afecta a la economía del combustible, el fácil arranque, el desempeño del vehículo y la contaminación ambiental. Esta propiedad indica la cantidad de hidrocarburos de baja temperatura de ebullición presentes en la nafta. Se la determina según el procedimiento de la norma ASTM D-323 o D-5191, midiendo la presión de vapor de un volumen de nafta líquida contenida en un recipiente cerrado a una determinada temperatura. Los resultados se expresan en libras por pulgada cuadrada.

Presión de vapor alta denota un combustible que posee en su composición hidrocarburos ligeros, mientras que combustibles con valores bajos indica presencia de hidrocarburos pesados [2]. Una presión de vapor alta puede originar: a) el fenómeno del sello de vapor, b) mayor evaporación del combustible durante su almacenamiento y transporte e, incluso, en el propio tanque del vehículo. Estas condiciones dan como resultado una mayor emisión de hidrocarburos a la atmósfera. Por el contrario, una presión de vapor baja originará dificultad en el arranque del motor en frío o una vaporización inadecuada, ocasionando una combustión incompleta que se traduce en emisiones de hidrocarburos no quemados a la atmósfera. Para garantizar una operación eficiente del motor y a su vez prevenir la generación excesiva de emisiones contaminantes, es conveniente establecer un valor mínimo y máximo de este parámetro. Estos valores se fijan en función de la temperatura ambiente de cada región, así como de la estación del año.

Entre las características químicas se encuentran: a) contenido de azufre, b) corrosión, c)

contenido de benceno, d) contenido de otros aromáticos y olefinas y e) octanaje. Estas características difieren según la formulación de cada tipo de nafta y son controladas para el buen funcionamiento y durabilidad del motor y, además, para evitar el deterioro del medio ambiente y la salud humana [3].

La eficiencia de un motor de combustión interna depende de la relación de compresión. Cuanto más elevada esta sea, tanto mayor será su eficiencia. En algo más de un siglo de existencia de dicho tipo de motores, su rediseño constante apuntó siempre a maximizar su eficiencia y su potencia mejorando la relación de compresión. Como consecuencia de ello, la presión media efectiva en su cámara de combustión aumentaba con cada nuevo diseño; razón por la cual, la composición de las naftas debía acompañar a dichos diseños para ser efectivas [4].

Las especificaciones que se requieren en la formulación de las naftas responden a dos criterios: a) satisfacer a los requerimientos del diseño del motor para su buen desempeño y b) alcanzar un nivel de contaminación ambiental mínimo, tanto durante su manipulación y almacenamiento como en los gases emanados por el escape del automotor durante la combustión.

Con el progreso de la industria automotriz se logró un motor más económico y de mayor rendimiento que, como se mencionó, exigió una mayor relación de compresión en los pistones. En ese preciso momento surge un nuevo problema con la gasolina producida a partir de la destilación primaria del petróleo, ya que causaba un efecto no deseado denominado *golpeteo del motor o detonación*.

El golpeteo o detonación es el sonido y demás efectos asociados a la ignición y combustión rápida de la última parte de la carga destinada a ser quemada antes de que el frente de llama la alcance.

La combustión de la mezcla nafta-aire se inicia con la chispa de la bujía dentro del cilindro del motor. En esta mezcla gaseosa se producen reacciones químicas que emplean un cierto tiempo antes que se produzca la ignición y, siendo la nafta una mezcla de diferentes hidrocarburos, no todos sus componentes tienen la misma velocidad de reacción (velocidad de llama). Al iniciarse la combustión, la mezcla nafta-aire empieza a consumirse unos 5 milisegundos después de la ignición y se observa un frente de llama que avanza sobre la mezcla de gases que aún no ha reaccionado. Si esta velocidad de reacción difiere sustancialmente de la velocidad de combustión, los gases no quemados se comprimen aumentando su temperatura y, de este modo, si la temperatura de la mezcla no consumida se eleva por encima de su temperatura de autoencendido se produce (8 milisegundos después de la chispa, aproximadamente) una fuerte onda de presión que se traslada dentro del cilindro a la

velocidad del sonido [5]. El movimiento del cuerpo del cilindro bajo la acción de esta onda de choque ocasiona el ruido indeseable o sonido de tono agudo conocido como golpeteo de la combustión, sobrecalentamiento de algunas piezas del motor y posible daño mecánico.

Inicialmente las empresas petroleras para resolver este problema contemplaron la formulación de las naftas y omitieron atender la posible contaminación ambiental.

Según la naturaleza de sus elementos constituyentes (el reforming catalítico aumenta la proporción de aromáticos) y los aditivos incorporados, la gasolina presenta una aptitud más o menos grande para evitar el ruido o golpeteo del motor. Para expresar esta propiedad se utiliza la propiedad conocida como *octanaje*.

El octanaje en la gasolina es la medida de su calidad antidetonante; es decir, su habilidad para quemarse sin causar detonación en los motores de los automóviles.

Para su determinación se prepara una nafta patrón compuesta por una mezcla de n-heptano (detonante) e isooctano (antidetonante). El porcentaje de éste último en dicha mezcla indica el índice de octano (u octanaje), o índice de resistencia a la detonación, ya que se asigna al isooctano un número de octano igual a 100 y al n-heptano un número de octano igual a cero.

El porcentaje en la mezcla de n-heptano e isooctano que reproduce el ruido o golpeteo de la gasolina bajo evaluación en el motor patrón, determina su octanaje. Por ejemplo, una gasolina cuyo índice de octano es igual a 95 indica que su comportamiento en el motor sería igual a una gasolina patrón que tuviera 95% de isooctano y 5% de n-heptano.

El octanaje de una gasolina se puede medir por dos procedimientos: el Método de Investigación que se conoce por sus siglas en inglés RON (Research Octane Number) y el Método Motor conocido también por sus siglas en inglés MON (Motor Octane Number). El primero mide la capacidad de evitar el ruido o golpeteo producido por la gasolina en estudio comparándolo contra un combustible de referencia.

La prueba de octano por el Método de Investigación (RON) se lleva a cabo en un motor de un pistón que posee relación de compresión variable y reproduce el desempeño de la gasolina bajo condiciones de operación poco severas (circulación urbana). Por otro lado, la determinación del octanaje por el Método Motor (MON) establece el desempeño del combustible bajo condiciones más severas; esto es, alta velocidad y temperatura simulando al automóvil transitando en una carretera. Usa un equipamiento similar al empleado para la determinación del RON, pero opera a mayor velocidad. Generalmente, el RON es un valor mayor que el MON y la diferencia entre estos dos valores se denomina sensibilidad. Internacionalmente, para la expresión del octanaje de una gasolina se usa el MON, mientras que el índice de Octano se obtiene como la semisuma del RON y el MON y permite conocer el desempeño esperado del combustible bajo cualquier condición del motor. Se reporta como

$(R+M)/2$ .

El combustible de elevado índice de octano, que permite al motor funcionar con mayor potencia o rendimiento, evita el golpeteo de la combustión porque disminuye las reacciones de autoencendido comparado con otros combustibles en análogas condiciones operativas de presión y temperatura.

Como se mencionó, las propiedades antidetonantes de una determinada nafta dependen de su naturaleza química y proporción relativa de hidrocarburos que la forman; pero, sólo reformular su composición no resulta suficiente para resolver este problema, por lo que es necesario además agregar componentes con características antidetonantes.

### **Antidetonantes:**

Los primeros antidetonantes utilizados en las naftas fueron el metil ciclopentadienil tricarbonilo de manganeso, conocido como MMT, mientras que a partir de 1920 se difundió el plomo tetraetilo,  $(C_2H_5)_4Pb$ , conocido como TEP (o TEL, de sus siglas en idioma inglés). Este último cubría dos funciones en la gasolina, la primera era proporcionar la lubricación necesaria al sistema válvula-asiento en los motores de metalurgia antigua, ya que dichas piezas eran construidas con metales de diferente dureza que requerían del plomo para contrarrestar su desgaste prematuro y, la segunda, era aumentar el octanaje de la gasolina.

A pesar que se conocían las características altamente tóxicas del plomo tetraetilo (por el plomo que contiene) y que la Oficina de Minas de EE.UU. en 1923 hizo público un informe sobre "Gases emitidos por motores que consumen gasolina con etilo"[6] en el cual describía la toxicidad de los gases de su combustión y que, además, señalaba que entre 70 y 75% del aditivo se convertía en plomo inorgánico expelido a la atmósfera en forma de partículas muy finas, no se prohibió esta formulación, ni la distribución y venta de gasolina con dicho aditivo, ya que proporcionaba buena calidad antidetonante en la refinería y, desde un punto de vista económico y energético, era lo más ventajoso.

Sin embargo, la emisión de plomo a la atmósfera genera serios problemas a la salud pública. El plomo que se inhala se fija en los pulmones por hasta 10 años, en forma acumulativa. Afecta al hígado, al cerebro, al sistema nervioso y a los órganos reproductivos. En los niños, también puede producir retardo mental y trastornos de conducta, lo que representaba un serio problema de salud pública.

A finales de 1940 se diseñó un proceso innovador en las refinerías de petróleo (reforming o reformación catalítica) para aumentar el bajo octanaje de las naftas pesadas y obtener un producto con alto índice de octano (reformado), que permitía disminuir la cantidad de plomo tetraetilo en la nafta, basándose en la formación de aromáticos. Pero la eventual eliminación

del plomo incrementó el uso de otros componentes producidos en las refinerías por este proceso, tales como bencenos, toluenos y xilenos (BTX).

El uso de gasolina sin plomo puede lograr bajos niveles de emisiones tóxicas, siempre y cuando el motor esté diseñado para su consumo y tenga todos sus dispositivos de control de combustión y de emisión en buen estado. Sin embargo, si esta gasolina sin plomo es utilizada en motores convencionales sin convertidor catalítico, se generarán serias implicaciones para la salud y el ambiente, ya que se emitirá mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera que cuando se emplea gasolina con plomo. Esto se debe a que en la formulación de gasolina sin plomo, para sustituir el efecto antidetonante de éste (índice de octano), se utilizan proporciones mucho mayores de ciertos hidrocarburos aromáticos e isoparafinas, cuyo exceso deberá ser eliminado en un convertidor catalítico, de manera tal que si el motor no posee este dispositivo dicho exceso saldrá a la atmósfera como una mezcla de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno (debido a las altas temperaturas de combustión de los aromáticos).

Investigaciones realizadas han mostrado que las naftas con alto contenido aromático conducen a la formación de tumores generalmente malignos. El benceno es una peligrosa sustancia cancerígena y causa una variedad de desórdenes sanguíneos, tales como leucemia. En orden de peligrosidad le siguen el tolueno y el xileno. Todas estas sustancias están presentes en las gasolinas "aromáticas" sin plomo y, aún cuando la cantidad de benceno fuese muy baja, éste se produce también durante la combustión a través de procesos de demetilación de otras sustancias aromáticas, tales como tolueno y xileno encontrados en mayor proporción.

Con el devenir de los años y el desarrollo de una sociedad más consciente y comprometida con el cuidado medioambiental, se comenzó a privilegiar este criterio al reformular la nafta. Esto llegó a tal punto que prácticamente hoy no se habla de mejoras significativas en las especificaciones técnicas para incrementar el desempeño mecánico de los motores, sino que se trabaja sobre las especificaciones del combustible para mejorar su impacto medioambiental.

La gasolina sin plomo (o ecológica, como también se la denominó) aparece a principios de la década de 1970 como resultado del aumento de concientización pública acerca de la contaminación atmosférica y, de hecho, en 1975 el plomo tetraetilo desaparece como aditivo de las naftas en los países industrializados al fabricarse en Estados Unidos nuevos automóviles que usan motores con convertidores catalíticos en su tubo de escape. Por un lado, estos dispositivos impiden las reacciones de oxidación y reducción química de los tres principales contaminantes: monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3$  principalmente) e hidrocarburos sin quemar o mal quemados y, por el otro, no permiten el uso de naftas con aditivos de plomo ya que éste se deposita en forma de película delgada sobre los agentes

catalizadores (platino, rodio y otros óxidos de metales de transición) inutilizándolos en poco tiempo.

Esta acción no resuelve totalmente por sí sola el problema de la detonación de los motores, por lo que tiene que complementarse la formulación de las naftas empleando aditivos oxigenados que actúen como antidetonantes (éteres o alcoholes).

Dentro de los éteres se encuentra el MTBE (Metil *tert*-Butil Éter) ( $\text{CH}_3\text{-O-C}(\text{CH}_3)_3$ ) que fue introducido en la formulación de la nafta como elevador del octanaje para sustituir al plomo tetraetilo en una proporción del 11% al 15% en masa a partir de 1979. Se lo obtiene en las refinerías de petróleo combinando metanol e isobutileno a un costo relativo bajo, es un compuesto no corrosivo pero derivado de un recurso no renovable.

Actualmente es el aditivo mundialmente más usado, aunque por algunas características contaminantes, recientemente detectadas como se analiza más adelante, su uso ha sido restringido y será completamente prohibido en Estados Unidos [7] en los próximos años.

Varios son los estudios que se han realizado en el mundo sobre la contaminación provocada por MTBE. Uno de los más difundidos ha sido "Dirty Air, Dirty Water: The Politics of Car Test and Oxygenated Gasoline"[8] realizado por Julian C. Holmes para el estado de Maine en 1998. Sostiene que muchos consumidores y trabajadores, cuando se exponen a gasolina que contiene MTBE, padecen de dolores de cabeza, vómito, diarrea, fiebre, tos, dolores musculares, adormecimiento, desorientación, mareos e irritaciones en la piel y ojos. Reconoce que el MTBE causa depresión en el sistema nervioso central, dificultades respiratorias, ataxia, inflamación crónica de la mucosa nasal, irritación en los ojos y erupciones en la piel. Un estudio exhaustivo sobre este tema es: "An Evaluation of Scientific Peer-Reviewed Research and Literature on Human Health. Effects of MTBE, its metabolites, combustion products and substitute compounds" [9]. Los estudios que se han hecho sobre los efectos de este compuesto en la salud humana son tan concluyentes que la USEPA (Environmental Protection Agency de EEUU) lo ha incluido en su lista de sustancias peligrosas como un potente cancerígeno.

El problema radica en que MTBE es altamente volátil y parcialmente soluble en agua, lo que hace difícil evitar sus fugas y migraciones hacia fuentes de aguas superficiales y subterráneas cuando se producen derrames durante su transporte y almacenamiento. Otra manera en que se produce la contaminación es por la evaporación de las naftas (por ejemplo en las estaciones de servicio) que ocasiona que el MTBE sea arrastrado hacia la atmósfera donde se disuelve en el agua de lluvia que cae posteriormente, contaminando agua y suelo [10].

La demanda global de MTBE llegó a 4,3 millones de toneladas en 2004, después de haber promediado un crecimiento anual del 10 % en la década anterior.

Luego de su prohibición en el Estado de California-EE.UU., el futuro del producto es incierto.

La consultora DeWitt [11], no obstante, está del lado de quienes descreen que el producto comience a ser eliminado de la formulación en forma inmediata y señalaba -al momento de hacer sus previsiones- que esto ocurrirá recién en 2005. Basa su posición en la negativa del gobierno norteamericano de flexibilizar el requerimiento de 2 % de oxígeno en masa en la gasolina y en el hecho que el único sustituto oxigenado sería el etanol, que carece de producción suficiente (en EE.UU.) para reemplazar al MTBE.

Estados Unidos consume el 57% de la producción mundial de MTBE y sólo California consume el 27% de esta cifra. DeWitt ha construido varios escenarios posibles. En el mejor de los casos, se eliminaría rápidamente en California y la eliminación total en EEUU se completaría en 2010.

El destino del producto se decide en el Senado de EEUU y muchos analistas creen que el proyecto de ley de la Comisión de Medio Ambiente no será debatido en lo inmediato, y se pospondrá el cronograma de eliminación del producto en las naftas [12].

Otros éteres que pueden ser empleados como antidetonantes, aunque menos difundidos, son: ETBE (Etil *tert*-Butil Éter) ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C(CH}_3)_3$ ) muy empleado en la Unión Europea en la actualidad, tiene propiedades similares al MTBE, pero es producido a partir de etanol e isobutileno; TAME (*tert*-Amil Metil Éter) ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-O-CH}_3$ ) y TAEE (*tert*-Amil Etil Éter) ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ) que son complejos del metil y etil éter, respectivamente. Estos aditivos son relativamente nuevos pero también con propiedades similares al MTBE y ETBE.

Dentro de los alcoholes, los aditivos más difundidos son metanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ) y etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ). El metanol es un derivado del gas natural, aunque anteriormente se lo obtenía por destilación destructiva de la madera. Actualmente casi todo el metanol producido es de origen sintético, elaborado a partir de hidrógeno y monóxido de carbono.

Es un producto menos costoso que el etanol pero muy corrosivo, daña a los componentes plásticos, de caucho y elastómeros del sistema de alimentación de combustible del motor, es más volátil que el etanol y además requiere de un co-solvente (normalmente etanol) para mezclarlo con las naftas porque posee miscibilidad parcial con las parafinas.

El alcohol etílico o etanol probablemente sea el alcohol que más se produce mundialmente, ya sea para consumo humano o como componente intermedio en la síntesis de una variedad de productos químicos industriales. Desde la antigüedad, el etanol se ha obtenido por fermentación de azúcares como también del almidón de maíz y de otros cereales. Todas las bebidas con etanol y casi el 50% del etanol industrial aún se fabrican mediante este proceso. Normalmente el etanol se concentra por destilación de soluciones diluidas en agua, que posee un azeótropo. Por ello, el producto de uso comercial contiene 96% de etanol en volumen y 4% de agua. Para obtener etanol absoluto se emplean agentes deshidratantes que extraen el agua

residual o por destilación azeotrópica con benceno u otros compuestos. La mayoría del etanol de uso industrial también se prepara sintéticamente, tanto a partir de etanal (acetaldehído) procedente del acetileno, como de etileno del petróleo.

En Brasil, desde 1980 aproximadamente, se ha instrumentado el Plan Pro-álcool para utilizar etanol directamente como combustible en los automóviles. En la actualidad, casi el 50% de estos vehículos están acondicionados para dicho combustible.

En otros casos se ha utilizado una mezcla formada por nafta con 10% en volumen de etanol absoluto, sin necesidad de modificación alguna en la mecánica del automotor. Esta mezcla se conoció en Argentina con el nombre dealconafta y permitió aprovechar los excedentes de melazas producidos por la industria azucarera aunque, después de un tiempo de uso, el programa fue suspendido.

La tendencia actual es utilizar etanol absoluto como sucedáneo del antidetonante MTBE en concentraciones del 10%, tal como recomienda la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (USEPA) [13].

Desde un mero punto de vista técnico, la principal desventaja en el uso de la mezcla alcohol/gasolina como combustible de vehículos, es la solubilidad completa de los alcoholes en agua y su preferencia por la fase acuosa respecto a la orgánica. Si existe agua en los tanques de almacenaje se producirá separación de fases y el contenido de alcohol en el combustible se reducirá significativamente.

En realidad, ningún antidetonante es igualmente eficaz en todas las formulaciones. Su eficacia dependerá de la composición original del combustible y de la inexistencia de sustancias antagónicas (agua por ejemplo). De cualquier manera, siempre lo que más preocupa son sus efectos colaterales en la salud humana y en el medio ambiente.

### **Nafta o gasolina reformulada:**

A esta altura de la exposición, es conveniente introducir un concepto nuevo relacionado con la producción de nafta: The Reformulated Gasoline, (RFG) o "Nafta Reformulada". Este combustible responde a los planteamientos del Acta del Aire Limpio (Clean Air Act) [14] que en 1990 estableció para el territorio estadounidense los contenidos máximos de aquellos componentes que, por su sola presencia o por su combustión en los motores, afectan al medio ambiente o a la salud humana.

Aún cuando no existe una definición única, se puede decir que una RFG es cualquier gasolina que haya sido desarrollada para alcanzar emisiones menores de compuestos reactivos y tóxicos en los vehículos, tanto por vaporización como por escape. En esencia, la reformulación implica la reducción de componentes en la gasolina que tengan un impacto adverso sobre el

medio ambiente. Estos componentes incluyen al butano, que provoca aumento de volatilidad en la nafta, lo que a su vez incide en la pérdida de hidrocarburos del tanque o en el carburador; los aromáticos (en especial benceno por su toxicidad y los xilenos, por su potencialidad para formar ozono); así como las olefinas. Reducir las olefinas resulta muy efectivo para aminorar la formación potencial de smog de las emisiones evaporadas, debido a su alta potencialidad fotoquímica para formar ozono.

Para mantener el octanaje, estos compuestos deben ser reemplazados por otros con cualidades equivalentes o mejores para la combustión. Los compuestos alquilados y los oxigenados pueden servir para este propósito. En su preparación se tomarán en cuenta: los costos, la salud, el impacto ambiental y, finalmente, el uso eficiente de la energía.

Dentro de las características químicas que se han establecido en la gasolina reformulada se encuentran el contenido de benceno, de aromáticos y de olefinas. En las físicas, se establece una menor volatilidad controlada a través de su presión de vapor Reid. Las especificaciones exigidas por algunos países se pueden apreciar en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Especificaciones exigidas para la nafta en varios países.

<b>Parámetro</b>	<b>Argentina (por ley)*</b>	<b>Argentina (Real)</b>	<b>USA (RFG)</b>	<b>USA (Real)</b>	<b>Europa</b>	<b>África del Sur</b>
RON mín	93	95 y 97			95	95
MON mín	No Espec.	85 y 87			85	85
<u>RON+MON</u> 2	No Espec.		91	91	90	
TVR Verano máx (psi)	No Espec.	10,5	7	8,7	10,2	10,2
TVR Invierno máx (psi)	No Espec.	13,5	9	13,5	13,8	11,6
Azufre máx (ppm)	No Espec.	500	50	1000	500	1000
Benceno (% vol.)	4	1 a 1,5	1			
Aromáticos (% vol.)	45	45	25			

\* Disposición 285/98 (5/10/98) de la Subsecretaría de Combustibles (Secretaría de Energía). Por Resolución 222/01 del 19/9/01 (Secretaría de Energía y Minería) se establecen las especificaciones que deben cumplirse a partir del 1/1/04 (nafta común y súper): Contenido máximo de benceno: 1% en volumen según norma IRAM IAP a6560 o ASTM D-3606. Contenido máximo de hidrocarburos aromáticos: 42 % en volumen según norma ASTM D-5443. Contenido máximo de azufre: 350 ppm en masa según norma ASTM D-2622. Especificaciones que deben cumplirse a partir del 1/1/06 (nafta común y súper): Contenido máximo de hidrocarburos aromáticos: 35 % en volumen según norma ASTM D-5443. Contenido máximo de azufre: 50 ppm en masa según norma ASTM D-2622.

### **I.5. Objetivo:**

Por lo tanto, el objetivo general de este plan de investigación ***es el estudio de Equilibrio de fases de mezclas metanol y/p Etanol con diferentes mezclas de hidrocarburos representativos de las naftas permitiendo conocer el comportamiento de la nafta reformulada con la variación del alcohol y con la composición base de la nafta.***

Para lograrlo, se estudiaron los Equilibrios Líquido-Líquido (ELL) de sistemas ternarios y cuaternarios formados por dos o tres hidrocarburos representativos de la nafta, el aditivo oxigenado (alcoholes de baja masa molecular: metanol y etanol) o mezclas de aditivos a temperatura constante.

En consecuencia, se espera obtener:

- (a) Datos experimentales a saber: (i) el comportamiento del aditivo con la composición de la base nafta, de lo cual dependerá la eficiencia de los motores de combustión interna.
- (b) Todos estos estudios tienen un fuerte comportamiento experimental, pero se podrá hacer uso de modelos termodinámicos de correlación de los resultados experimentales obtenidos y/o de predicción (UNIQUAC, NRTL, UNIFAC). En el grupo de investigación ya se utilizó modelos de predicción UNIFAC y UNIQUAC para sistemas multicomponentes obteniendo desviaciones cuadráticas medias del 2% en masa respecto a los datos experimentales

### **Sistemas estudiados:**

En los sistemas estudiados están compuestos por los siguientes hidrocarburos: Tolueno, Metilciclohexano, hexano, isooctano, benceno y etilbenceno con presencia de los aditivos: Metanol, Etanol y MTBE.

### Referencias bibliográficas:

1. Guide to ASTM Test Methods for the analysis of petroleum products and lubricants. 2nd Edition. R.A. Kishore Nad Kardi. ASTM Stock N° MN L 44-2nd ISBN 978-0-8031-4274-9 TP 691 N33 (2007).
2. R. French, P. Malone. Fluid Phase Equilibria. 228.229 (2005) 27-40.
3. US- EPA "Clean Air Act Overview" Washington, D.C. US Environmental Protection Agency (EPA) Abril, 2007.
4. K. Nakata, D. Uchida, A. Ota, S. Utsumi, K. Kawatk. Toyota Motor Corporation. JSAE 20077060.
5. *Enciclopedia Salvat de la Ciencia y Tecnología*. Vol. 6. Salvat Editores S.A., Barcelona **1964**, p. 615.
6. A. Hamilton, M. D. Boston, P. Reznikoff, M. D. Grace y M. Burham. *Salud Pública de México*, setiembre-octubre, **1963**, Vol. 35, n° 5.
7. *Types of Gasoline Available in the United States, Definitions of Gasoline Formulations 2001*: [http://www.energy.ca.gov/gasoline/types\\_of\\_gasoline.html](http://www.energy.ca.gov/gasoline/types_of_gasoline.html).
8. *Cambian Plomo en la Nafta por MTBE, Poderoso Cancerígeno*: [www.ecoport.net/noti02/na069.html](http://www.ecoport.net/noti02/na069.html).
9. J. R. Froines y colaboradores. <http://tsrtp.ucdavis.edu:16080/mtberpt/vol2.pdf>. University of California at Berkeley School of Public Health.
10. *Fuel Oxigenates and Water Quality*: <http://www.epa.gov/otaq/regs/fuels/ostp-2.pdf>.
11. *Informe Petroquímico*. Noviembre 2001: [www.ipqa.org.ar/Novedades/Informes](http://www.ipqa.org.ar/Novedades/Informes).
12. IB10004: *Clean Air Act Issues in the 108<sup>th</sup> Congress*, July 28, **2004**: <http://www.ncseonline.org/NLE/CRSreports/04Jul/IB10107.pdf>.
13. *Clean Air Act*: <http://www.epa.gov/oar/caa/caa211.txt>.
14. *Clean Air Act Title II Emission standards for moving sources Part A – Motor Vehicle Emission and Fuel Standards*: <http://www.epa.gov/oar/caa/contents.html#titleii>; Motor Vehicles, Fuels and the 1990 Clean Air Act: <http://www.ethanol-gec.org/clean/cf02.htm>.

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTOS DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

## **CAPÍTULO II**

### **INTRODUCCION:**

#### **EL PROBLEMA DEL EQUILIBRIO DE FASES**

Es una experiencia cotidiana observar innumerables procesos en donde se transfiere masa de una fase a otra. Así por ejemplo, cuando respiramos se transfiere oxígeno del aire a nuestra sangre y dióxido de carbono de ésta al aire. También podría hablarse de la obtención de un buen café, en donde se transfieren componentes solubles en agua desde el grano de café al agua. Como éstos, podemos encontrar innumerables ejemplos tanto cotidianos como en la industria química, farmacéutica, etc.

Estos procesos ocurren porque cuando se colocan en contacto dos fases, ellas tienden a intercambiar sus constituyentes hasta que la composición de cada fase permanece constante a una dada temperatura y presión. Cuando dicho estado es alcanzado, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, siendo, por regla general, muy diferentes las composiciones de las fases en equilibrio. Precisamente este hecho es el que permite separar mezclas por destilación, extracción u otras operaciones que involucren contacto entre fases.

La composición de las fases en los equilibrios de cualquier naturaleza depende fuertemente de la temperatura, de la naturaleza de las especies involucradas, de su concentración inicial y de la presión. Sin embargo, en el equilibrio líquido-líquido la presión del sistema no es una variable importante debido a la baja compresibilidad de las especies involucradas. La termodinámica de los equilibrios de fases establece las relaciones entre las diversas variables (en particular, temperatura, composición y presión) cuando dos o más fases han alcanzado el equilibrio y toda tendencia a producir cambios han cesado.

Lo que persigue la termodinámica de los equilibrios de fases es relacionar cuantitativamente las variables que describen el estado de equilibrio entre dos o más fases homogéneas, las cuales pueden intercambiar libremente energía y materia.

Se entenderá aquí por fase homogénea en equilibrio a cualquier región del espacio donde las propiedades intensivas son siempre las mismas, despreciando todos los efectos de campos gravitacionales, eléctricos y magnéticos, así como fenómenos superficiales, etc. También se entenderá por propiedades intensivas a aquellas que sean independientes de la masa, del tamaño y de la forma de la fase. En los equilibrios de fases, las propiedades intensivas de mayor interés son: temperatura, densidad, presión y composición (generalmente expresada en fracción molar o fracción en masa).

Por ello, la tarea a llevar a cabo consiste en predecir ciertas propiedades a partir de algunas que se suponen conocidas para describir, de esta manera, el estado de dos o más fases que interactúan libremente y que han alcanzado un estado de equilibrio termodinámico entre ellas.

## INTRODUCCION A LA TEMODINAMICA DE SOLUCIONES

Para iniciar el tratamiento de la termodinámica de soluciones, es útil definir un sistema ideal como aquel en donde el potencial químico de sus  $c$  componentes son todos de la forma:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln X_i \quad (2.1)$$

donde  $\mu_i^\theta(T, P)$  es una función solamente de las variables  $T$  y  $P$ .

Los sistemas para los cuales los  $\mu_i$  tiene la forma (2.1) poseen propiedades simples y aunque son pocos frecuentes resultan ser de considerable importancia práctica, ya que mezclas de gases perfectos y soluciones muy diluidas tienen este comportamiento. Los sistemas que satisfacen (2.1) son llamados SISTEMAS LINEALES.

De acuerdo a esta definición, un sistema es llamado ideal si el potencial químico del componente  $i$  varía linealmente con el logaritmo de su fracción molar, con una pendiente  $RT$ . Esta relación lineal en general no se extiende sobre todo el rango de concentración, de manera que la constante  $\mu_i^\theta(T, P)$  es en general el valor de  $\mu_i$  extrapolado a  $X_i=1$ , entonces:

$$\mu_i^\theta(T, P) = \mu_i^0(T, P) \quad (2.2)$$

donde  $\mu_i^0(T, P)$  es el potencial químico del componente puro  $i$  a la temperatura y presión especificada.

Hay dos casos importantes de interés:

a) La mezcla es ideal para todo valor de  $X_i$ , y, para toda  $i$ . Esta es llamada mezcla perfecta y se verifica que:

$$\mu_i^\theta(T, P) = \mu_i^0(T, P) \text{ para todo } i.$$

b) La solución es ideal cuando todos los componentes menos uno están presentes en muy pequeñas cantidad. La solución, entonces, se denomina "solución diluida ideal".

Si con el subíndice 1 se denota al componente que se encuentra en gran cantidad (por convención el solvente):

$$\mu_1^{\theta}(T,P)=\mu_1^0(T,P)$$

Para los demás componentes:

$$\mu_i^{\theta}(T,P)\neq\mu_i^0(T,P)$$

donde  $\mu_i^{\theta}(T,P)$  tomara diferentes formas para los distintos tipos de sistemas ideales.

Así por ejemplo, para una mezcla de gases perfectos  $\mu_i^{\theta}(T,P)$  varia logarítmicamente con la presión, mientras que para soluciones de líquidos y sólidos, en primera aproximación, es independiente de la presión.

Cuando uno cualquiera de los potenciales químicos de los componentes se desvía de la forma establecida por (2.1), entonces se dice que el sistema es “no ideal”.

En general para una solución no ideal, el potencial químico se escribirá como:

$$\mu_i=\mu_i^{\theta}(T,P)+RT\ln X_i \gamma_i \tag{2.3}$$

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del componente  $i$ . Tanto  $\mu_i^{\theta}(T,P)$  como  $\gamma_i$  dependerán de la elección del sistema de referencia adoptado.

De (2.1) y (2.3) se observa  $\ln X_i$  y  $\ln X_i \gamma_i$  representan el cambio que experimenta el potencial químico del componente  $i$  al efectuarse la solución, cuando esta se comporta como ideal y no ideal, respectivamente.

## PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LAS SOLUCIONES PERFECTAS

Una solución es perfecta si cumple con la relación (2.1) para todo el rango de concentración y para todos sus componentes.

Le energía de Gibbs por mol de una solución (tomada por simplicidad combinatoria), por el hecho de ser una propiedad extensiva, viene dada por:

$$g = X_1\mu_1 + X_2\mu_2 = g^0 + RTX_1 \ln X_1 + RTX_2 \ln X_2 \quad (2.4)$$

donde  $g^0$  es la energía de Gibbs molar media de  $n_1$  moles del componente 1 y  $n_2$  moles del componente 2, tomados separadamente a la temperatura T y la presión P. Es decir:

$$g^0 = \frac{(n_1g_1^0 + n_2g_2^0)}{(n_1 + n_2)} \quad (2.5)$$

La diferencia entre  $g$  y  $g^0$  dará el cambio en la energía de Gibbs por mol cuando ambas componentes son mezclados. Esta nueva magnitud se denomina "energía de Gibbs molar de mezcla". Luego:

$$g^M = g - g^0 = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (2.6)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Helmholtz y (2.5) se obtiene:

$$\left[ \frac{\partial(g^M/T)}{\partial T} \right]_{T,X} = -\frac{h^M}{T^2} = 0 \quad (2.7)$$

Así como:

$$\left[ \frac{\partial g^M}{\partial P} \right]_{T,X} = v^M = 0 \quad (2.8)$$

Por lo que cuando se mezcla dos componentes dando lugar a una solución perfecta no ocurre ningún cambio de volumen, como tampoco absorción ni evolución de calor.

Por tanto, el volumen de una solución perfecta será una función lineal de los volúmenes de los componentes puros:

$$V = X_1V_1 + X_2V_2 = X_1(V_1 - V_2) + V_2 \quad (2.9)$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que  $u = h - PV$ :

$$u^M = h^M - PV^M = 0 \quad (2.10)$$

O sea no habrá cambio en la energía interna durante el proceso de mezcla para este tipo de solución.

Finalmente, teniendo en cuenta (2.5), la entropía de mezcla será:

$$S^M = - \left[ \frac{\partial g^M}{\partial P} \right]_{T,X} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (2.11)$$

Que tiene la forma idéntica a la expresión de la entropía de mezcla de los gases perfectos.

La energía interna está relacionada con la interacción entre las moléculas, y como dicha energía de mezcla es cero indica que esta no se ve afectada por el proceso de mezcla y que las interacciones entre moléculas de diferentes especies en la solución deben ser iguales a la media aritmética de aquellas entre las moléculas en los dos líquidos puros, tomados separadamente.

Es posible demostrar, a partir de consideraciones entrópicas y haciendo uso de aspectos elementales de termodinámica estadística, que para que se pueda formar una solución binaria perfecta ambas moléculas deben ser semejantes tanto en tamaño como en forma y, además, las interacciones entre moléculas diferentes deben ser similares a las que existen entre las moléculas de la misma especie entre sí. Ejemplos típicos de soluciones perfectas son aquellas formadas por sistemas isotrópicos, en concordancia con lo expuesto.

## SOLUCIONES IDEALES

Para todo sistema ideal la entalpía parcial molar  $h_i^{id}$  y el volumen parcial molar  $V_i^{id}$  solo depende de T y P. Entonces, se puede escribir que:

$$h = \sum X_i h_i^{id} \quad (2.12)$$

y

$$V = \sum X_i V_i^{id}$$

Para soluciones perfectas estas ecuaciones son válidas para todos los valores de fracción molar.

Para  $X_1=1$  y  $X_1=0$   $i \neq j$ , se puede escribir que:

$$h_i^{id}=h_i^0 \quad \text{y} \quad V_i^{id}=V_i^0$$

donde el superíndice "0" indica componente puro.

Para una solución diluida ideal (2.10) será válida solo cuando  $X_1$  sea muy próxima a la unidad; esto es, solvente puro. Luego:

$$h_1^{id}=h_1^0 \quad \text{y} \quad V_1^{id}=V_1^0$$

y

(2.13)

$$h_s^{id} \neq h_s^0 \quad \text{y} \quad V_s^{id} \neq V_s^0 \quad (s=2,3,\dots,c)$$

donde el subíndice "s" indica los diferentes solutos presentes en la solución.

Para una solución diluida ideal  $h^M$  y  $V^M$  no serán en general nulos. Si se considera una solución binaria diluida, su entalpia antes de mezcla será:

$$H^0 = n_1 h_1^0 + n_2 h_2^0$$

(2.14)

Mientras que en solución será:

$$H = n_1 h_1^{id} + n_2 h_2^{id}$$

(2.15)

Por tanto:

$$h^M = (H - H^0) / (n_1 + n_2) = X_2 (h_2^{id} - h_2^0)$$

(2.16)

Por consideraciones análogas:

$$V^M = X_2 (V_2^{id} - V_2^0)$$

(2.17)

De las ecuaciones (2.16) y (2.17) se observa que el proceso de mezcla a partir de los componentes puros a T y P constantes es acompañado por un efecto térmico y volumétrico neto. A pesar de ello, tanto "h" como "V" varían linealmente con la fracción molar de acuerdo con (2.12), dentro del rango de concentración en el cual la solución se comporta idealmente.

Para la energía molar de Gibbs de una solución binaria:

$$g = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 = X_1 (\mu_1^0 + RT \ln X_1) + X_2 (\mu_2^0 + RT \ln X_2)$$

(2.18)

que al sustituir  $g^0$  de la ecuación (2.4):

$$g^M = g - g^0 = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + X_2 (\mu_2^0 - \mu_2^0)$$

(2.19)

La entropía del sistema será entonces:

$$S^M = - \left[ \frac{\partial g^M}{\partial P} \right]_{T,X} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) - X_2 \left[ \frac{\partial(\mu_2^E - \mu_2^0)}{\partial T} \right] \quad (2.20)$$

### FUNCIONES TERMODINAMICAS EN EXCESO

La diferencia entre la función termodinámica de mezcla para una solución real (experimental) y el valor correspondiente para una solución ideal proporcionado por la ley de aditividad, a temperatura y presión constante, es lo que se denominada “función termodinámica de exceso” (denotada por el superíndice “E”). Esta denominación se reserva para toda propiedad extensiva en un sentido estrictamente termodinámico y representa la desviación (positiva o negativa) de la propiedad termodinámica de la solución respecto a aquella de la solución ideal.

Todas las funciones de exceso (aun las no termodinámicas) son nulas para soluciones perfectas.

Para sistemas binarios y teniendo en cuenta (2.3), la expresión para la energía molar de Gibbs de mezcla de un sistema no ideal será:

$$g^M = RT(X_1 \ln X_1 \gamma_1 + X_2 \ln X_2 \gamma_2) \quad (2.21)$$

La diferencia entre esta expresión y el valor correspondiente a la energía molar de Gibbs de mezcla para un sistema ideal, (2.5), permitirá obtener una expresión para la energía de Gibbs molar de exceso.

$$g^E = g^M - g^{M,id} = RT(X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2) \quad (2.22)$$

Las restantes funciones termodinámicas de exceso pueden ser obtenidas a partir de (2.17) y de las relaciones termodinámicas apropiadas. En la práctica las funciones termodinámicas de exceso se determinan mediante técnicas experimentales directas que no requieren del conocimiento de los coeficientes de actividad y mucho menos de la dependencia de estos con T y P. Así por ejemplo:

1.  $h^E$  se obtiene a través de mediciones calorimétricas directas.
2.  $g^E$  sería la única función termodinámica de exceso que requeriría del conocimiento de los coeficientes de actividad, los cuales pueden ser determinados experimentalmente a

través de resultados experimentales de equilibrio liquido-vapor, haciendo uso de la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente.

3.  $S^E$  se obtiene del conocimiento de  $g^E$  y  $h^E$  y de la relación termodinámica:

$$S^E = \frac{(h^E - g^E)}{T} \quad (2.23)$$

4.  $V^E$  se puede obtener por mediciones de densidad de las soluciones y de los componentes puros, ya que resulta ser la diferencia entre el volumen de la solución y la aplicación de la ley de aditividad:

$$V^E = V - (X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0)$$

$$V^E = \left[ \frac{(X_1 M_1 + X_2 M_2)}{\rho} \right] - (X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0) \quad (2.24)$$

5.  $u^E$  puede calcularse de la relación termodinámica:

$$u^E = h^E - PV^E \quad (2.25)$$

A partir de los valores de  $h^E$  y  $V^E$  obtenidos previamente

### CONDICIONES DE ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES.

Se sabe que a una dada temperatura y presión, un estado estable es aquél que se encuentra en un mínimo de energía de Gibbs. El análisis de estabilidad termodinámica indica que si una mezcla se separa en dos fases líquidas y al hacerlo disminuye su energía de Gibbs, dicha mezcla será más estable.

Desde el punto de vista termodinámico, un sistema tiende espontáneamente al equilibrio cuando el cambio de energía de Gibbs de mezcla es negativo y alcanza dicha condición cuando este cambio es nulo a temperatura y presión constante. Si la energía de Gibbs disminuye, la mezcla sería más estable que los componentes puros. El equilibrio termodinámico para un sistema de dos fases multicomponentes se alcanza cuando se cumple el equilibrio térmico, mecánico y químico para cada uno de los componentes en ambas fases, esto es:

$$\left. \begin{array}{l} T^{\alpha} = T^{\beta} \\ f^{\alpha} = f^{\beta} \\ P^{\alpha} = P^{\beta} \\ G^m = H^m - TS^m \end{array} \right\}$$

(2.26)

## SISTEMAS BINARIOS

Para un sistema binario ideal, la energía de Gibbs molar de exceso debe ser nula ( $g^E = 0$ ) y la gráfica de  $g^m$  vs. Composición de uno de los componentes es siempre cóncava hacia arriba. A temperatura y presión determinada, un estado estable es aquel que posee un mínimo de energía de Gibbs. El análisis de la estabilidad termodinámica indica que una mezcla líquida se separa en dos fases líquidas de composiciones definidas si al hacerlo, dicha mezcla puede disminuir su energía de Gibbs a un mínimo. La condición que  $g^m < 0$  es necesaria pero no suficiente.

A los fines de realizar un análisis se supone poseer un sistema binario cuya energía de Gibbs de mezcla, calculada a temperatura y presión constantes, venga dada por la isoterma de la figura 1.1. Cualquier punto situado sobre la curva  $g^m = g^m(x)$  representa una solución homogénea, es decir un sistema binario de una fase. Se puede observar que esta curva es cóncava hacia arriba y no presenta ningún punto de inflexión. En cualquier sistema en donde la energía de Gibbs presente una dependencia como la indicada, la separación de fases produciría un aumento de energía de Gibbs. En consecuencia, dichos sistemas poseen miscibilidad completa en todo el rango de fracciones molares.

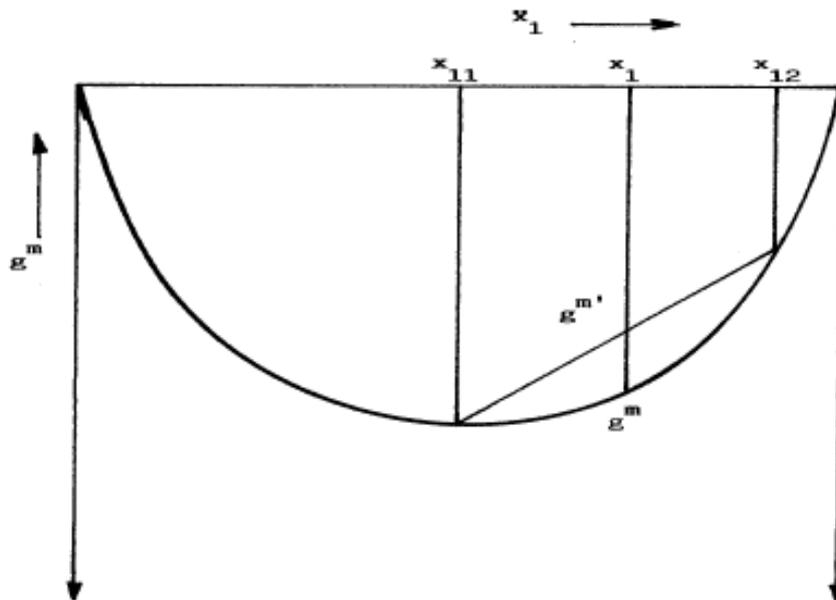


Figura 2.1. Curva de la energía de Gibbs de mezcla para un sistema binario ideal.

Esto puede entenderse al analizar la figura 1.1, que corresponde a un sistema ideal. En ella se aprecia que no es posible hallar un par de composiciones  $x_{11}$  y  $x_{12}$  de tal forma que la recta que las vincule intercepte a la curva para ningún valor de  $x_1$  en un punto de coordenadas  $(g^m, x_1)$ , tal que:

$$g^{m'} < g^m \quad (2.27)$$

Por lo que no habrá dos fases en equilibrio, en virtud que la energía de Gibbs de las fases separadas es mayor que aquella de una única fase líquida.

Para sistemas moderadamente no ideales la energía de Gibbs molar de exceso  $g^E$  es ligeramente distinta de cero, dando como resultado una modificación en la simetría de la curva. Sin embargo, como ésta sigue siendo cóncava hacia arriba, tampoco habrá separación de fases.

La figura 2.2 corresponde al caso de sistemas no ideales en donde se ha graficado  $g^m = g^m(x)$ . Se observa que la isoterma  $T_1$  presenta una zona convexa, dos puntos de inflexión,  $I'$  e  $I''$ , dos mínimos y un máximo. Si se considera una mezcla de composición global  $x_1$  cuya energía de Gibbs de mezcla sea dada por el punto a:

$$g^m(a) = x_1 g_1^0 + x_2 g_2^0 + g_a \quad (2.28)$$

Si la mezcla se separa en dos fases líquidas, una con fracción molar  $x_1'$ , y otra con fracción molar  $x_1''$ , la variación de energía de Gibbs debida al proceso de mezcla viene dada por el punto **b** y la energía de Gibbs molar de mezcla de las dos fases es:

$$g^m(b) = x_1 g_1^0 + x_2 g_2^0 + g_b \quad (2.29)$$

La composición final de cada fase estará dada por los puntos correspondientes a las composiciones resultantes ( $x_1'$ ,  $x_1''$ ) que pertenecen a la recta bitangente, la cual proporcionará idénticos valores de los potenciales químicos para cada una de las fases en equilibrio. Es decir, donde la actividad de un componente en una fase es igual a la actividad del mismo componente en la otra fase (denominada condición de isoactividad).

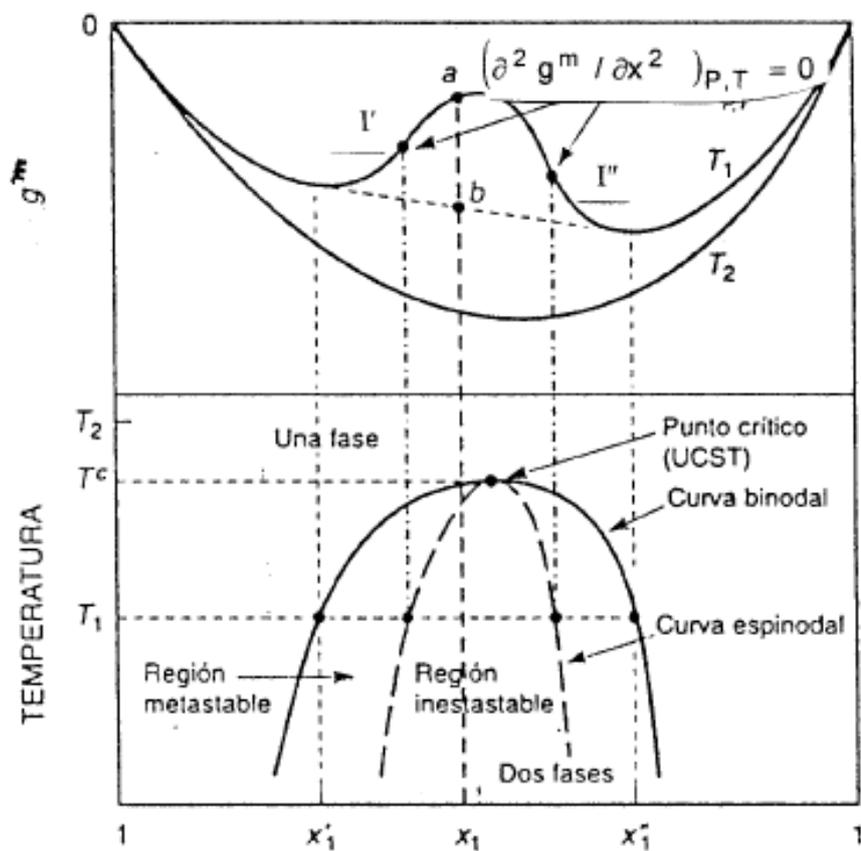


Figura 2.2. Curva de solubilidad de un sistema no ideal. Curvas binodal y espinodal.

Entre los puntos  $I'$  e  $I''$  se produce un cambio en el signo de la derivada segunda de la energía de Gibbs respecto de la composición, de modo tal que existe una porción de la curva que es convexa (cóncava hacia abajo).

De acuerdo al intervalo de miscibilidad que se adopte se pueden distinguir dos comportamientos. El tipo de inestabilidad líquida depende del rango de composiciones en que se encuentre la composición global de partida  $x_1$ . Para composiciones globales comprendidas entre los puntos  $I'$  e  $I''$  se tiene que  $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} < 0$  y esto producirá separación de fases, proporcionando composiciones que alcanzarán los valores de equilibrio  $x_1'$  y  $x_1''$ .

Como  $I'$  e  $I''$  son puntos de inflexión, fuera del intervalo  $[(0;I'),(I'';1)]$  se tiene que

$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0$  y entre las composiciones  $x_1'$  y  $x_1''$  habrá dos regiones bien definidas:

I. Una “**región inestable**” de dos fases entre  $I'$  e  $I''$ .

II. Una “**región meta estable**” de una fase fuera del intervalo  $[I';I'']$  y hasta las composiciones de equilibrio.

Esto se expresa de la siguiente manera:

a) para la **región inestable**:

$$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} \leq 0 \quad x_1' \leq x_1 \leq x_1'' \quad (2.30)$$

b) para las **regiones meta estables**:

$$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0 \quad \begin{cases} x_1' > x_1 > x_1'' \\ x_1'' < x_1 < x_1' \end{cases} \quad (2.31)$$

c) para la **región estable**:

$$(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0 \quad \begin{cases} x_1 < x_1' \\ x_1 > x_1'' \end{cases} \quad (2.32)$$

### CURVA ESPINODAL Y CURVA BINODAL.

En la figura 2.2 se encuentra graficada la energía de Gibbs  $\bar{g}''' = \bar{g}'''(x)$  en la parte superior y el diagrama binario de fases correspondiente en la parte inferior.

A medida que aumenta la temperatura varían las formas de las curvas de energía de Gibbs, produciéndose un corrimiento en los puntos mínimos y de inflexión, los que coinciden para una dada temperatura  $T_c$  (temperatura crítica) a partir de la cual el sistema presenta una sola fase ( $T > T_c$ ).

Los puntos de inflexión "l'-l" dados por la condición  $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} = 0$  se denominan puntos espinodales, los cuales definen los límites termodinámicos de la meta estabilidad. Entre los puntos de inflexión, la curva  $g^m$  vs.  $x$  es convexa (cóncava hacia abajo) y  $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} < 0$  lo que implica que el sistema es inestable y se separará en dos fases espontáneamente. En la región meta estable se cumple que  $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0$  y el sistema sería inestable respecto a fluctuaciones de composición.

Los puntos dados por la condición  $(\partial g^m / \partial x)_{P,T} = 0$  representativos de las fases en equilibrio se denominan puntos binodales.

Como puede observarse, las curvas espinodales y binodales se van aproximando hasta que para un dado valor de temperatura denominada temperatura crítica ( $T_c$ ) las dos curvas coinciden, haciéndose ambas fases líquidas indistinguibles. Para  $T \geq T_c$  las curvas de energía de Gibbs de mezcla ( $g^m$ ) no presentan puntos de inflexión, haciéndose similares a las curvas de energía de Gibbs de mezcla para sistemas ideales (Fig. 2.1) o aproximadamente ideales en donde se cumple nuevamente que  $(\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} > 0$  (cóncavas hacia arriba).

Dado que en el punto crítico los puntos binodales y espinodales coinciden, se cumple que:

$$\left. \begin{aligned} (\partial^2 g^m / \partial x^2)_{P,T} &= 0 \\ (\partial^3 g^m / \partial x^3)_{P,T} &= 0 \\ (\partial^4 g^m / \partial x^4)_{P,T} &> 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

La primera y segunda ecuación son debidas a que los puntos binodales y espinodales (l' e l") coinciden, mientras que la tercera ecuación es consecuencia del criterio de estabilidad. Por lo tanto, la curva  $g^m(x)$  debe ser cóncava.

La figura 2.3 muestra el diagrama de fases para un sistema binario típico exhibiendo Temperatura Crítica de Disolución Superior (TCDS o UCST), en donde se aprecia tanto la curva binodal (B) como la espinodal (S). También existe la posibilidad que el sistema exhiba una temperatura crítica inferior o ambos casos, o bien que no presente temperatura crítica.

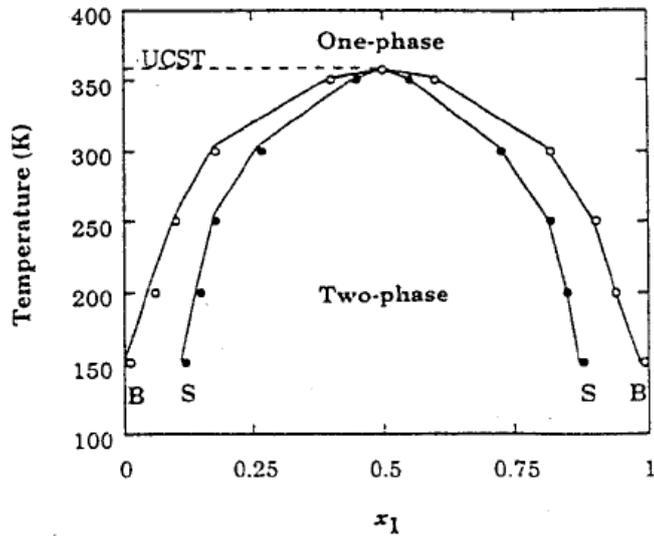


Figura 2.3. Curvas binodales y espinodales para un sistema binario típico con temperatura crítica de disolución superior (TCDS).

### SISTEMAS TERNARIOS Y MULTICOMPONENTES.

Para analizar estos sistemas se usará el potencial químico, el cual está definido para el componente  $i$  como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (2.34)$$

$$\mu_{ij} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T, P, n_k \neq n_i, n_j} \quad (2.35)$$

donde  $n_i$  y  $n_j$  son los números de moles de los componentes  $i$  y  $j$ , respectivamente.

Luego, la condición de estabilidad para un sistema de  $n$  componentes es que el determinante de la matriz  $A_{mn}$  del sistema sea positivo. Esto conduce para un sistema ternario a:

$$\mu_{11} > 0 \quad (2.36)$$

$$\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 \geq 0 \quad (2.37)$$

La ecuación de la curva que separa la región estable (externa) de la inestable (interna) es:

$$\mu_{11}\mu_{22}-\mu_{11}^2=0$$

(2.38)

La curva que representa esta última ecuación se denomina “curva espinodal” S y aquella que une los puntos de composiciones representativas de las fases en equilibrio “curva binodal” B.

La figura 2.4 muestra un diagrama para un sistema ternario con un único par de líquidos parcialmente miscibles. La curva espinodal intercepta la arista del diagrama triangular en el binario 1-3 proporcionando las composiciones ternarias correspondientes a los puntos de inflexión de la curva de energía de Gibbs de mezcla ( $\bar{g}'''$ ), mientras que la curva binodal lo hace sobre los puntos correspondientes a los mínimos de la curva de energía de Gibbs de mezcla. Se puede obtener la curva espinodal debido a que los puntos que descansan sobre ella deben satisfacer la ecuación (2.18).

Si ocurriese que la solubilidad aumenta con el incremento de la temperatura, las curvas binodal y espinodal “colapsan” hacia el binario 1-3. La figura 2.4 muestra que existe comportamiento crítico en el punto de contacto de las curvas binodal y espinodal. En este punto tenemos una línea de unión de longitud infinitesimal que corresponde a dos fases líquidas prácticamente de la misma composición. La primera condición a ser satisfecha en este punto (punto de pliegue) es que éste descansa sobre la curva de estabilidad, de tal suerte que la ecuación (2.18) sea satisfecha.

Se ha demostrado que cuando se pasa de la región estable a la inestable, la condición (2.17) deja de ser válida antes que la (2.16) lo sea. Así, a lo largo de la línea, su término izquierdo cambia de signo dos veces en un intervalo muy pequeño y la primera derivada de esta función se hace cero en el punto de pliegue, siendo ésta la segunda condición requerida.

Es posible determinar la curva binodal y espinodal de un sistema ternario a partir de datos de equilibrio líquido-vapor, en donde se determina la presión del vapor en equilibrio con su fase líquida y a partir de ésta las fugacidades, los coeficientes de actividad y la energía de exceso de Gibbs,  $\bar{g}^E$ . Luego aplicando los criterios de estabilidad antes mencionados se determinan las curvas binodal y espinodal.

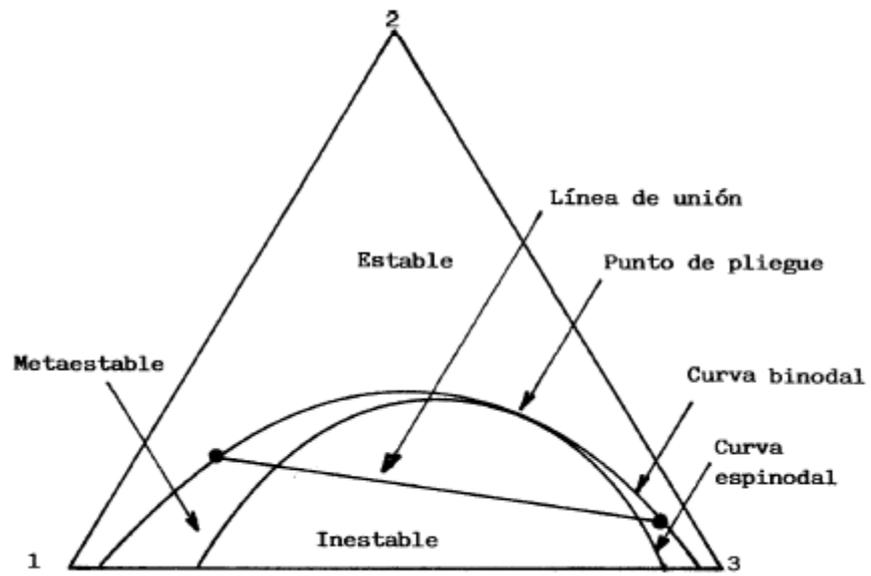


Figura 1.4. Curvas de solubilidad y espinodal con un único par de líquidos parcialmente miscibles.

## **CAPITULO III**

### **SISTEMAS HOMOGENEOS Y SOLUCION AL PROBLEMA DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO**

## CAPITULO III

### SISTEMAS HOMOGÉNEOS CERRADOS

Un sistema homogéneo es aquel que posee propiedades uniformes en cualquier elemento de volumen que se seleccione en toda su extensión. Así por ejemplo, la densidad tiene el mismo valor punto a punto en un sentido macroscópico. Una fase es un sistema homogéneo. Un sistema cerrado no intercambia materia con su medio ambiente, aunque sí puede intercambiar energía (calor y trabajo).

En consecuencia, en un sistema cerrado, en el cual no están ocurriendo reacciones químicas, el número de moles de cada componente es constante. Esta restricción puede ser expresada matemáticamente por:

$$dn_i = 0 \quad i=1,2,\dots,m \quad (3.1)$$

donde  $n_i$  es el número de moles del  $i$ -ésimo componente y  $m$  es el número de componentes del sistema.

Para un sistema homogéneo de estas características y considerando que las interacciones con su medio ambiente son en la forma de calor y trabajo mecánico de expansión únicamente, la combinación de las dos primeras leyes de la Termodinámica proporciona:

$$dU \leq TdS - PdV \quad (3.2)$$

donde  $dU$ ,  $dS$  y  $dV$  son cambios infinitesimales de energía interna, entropía y volumen, respectivamente como resultado de la interacción, siendo todas ellas funciones de estado.

La ecuación (3.2) es el punto de partida del estudio termodinámico. Por ello es importante conocer todas sus implicancias y rango de validez. Pero antes de iniciar su análisis es importante definir algunos términos que serán utilizados con frecuencia: estado de equilibrio, proceso reversible y estado de equilibrio interno.

Un estado de equilibrio es aquel que no posee ninguna tendencia a apartarse espontáneamente de dicho estado, sujetos a ciertos procesos permitidos tales como transferencia de calor y trabajo mecánico en sistemas cerrados y adicionalmente transferencia de masa a través del límite de fase, en sistemas abiertos. En un estado de equilibrio los valores de las propiedades son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema. Es decir, ellas son estables y no están sujetas a cambios demasiado importantes por ligeras variaciones de las condiciones externas.

Se denomina proceso a todo cambio finito en el estado de equilibrio de un sistema y un proceso reversible es aquel en el cual el sistema es mantenido en estado de equilibrio virtual. Es decir, pasa por una sucesión infinita de estados de equilibrio. Esto lógicamente requiere que las diferencias de potencial sean infinitesimales y la dirección del cambio puede ser invertida aumentando o disminuyendo infinitesimalmente dicho potencial, sea del sistema o de su medio ambiente. Todo proceso natural o real ocurre irreversiblemente y los procesos reversibles pueden pensarse como casos límite pero nunca serán alcanzados. La desigualdad en la ecuación (3.2) corresponde a los procesos naturales y la igualdad a los reversibles.

Por “sistema de fase única en estado de equilibrio interno” se entenderá a aquellos sistemas que, aún sufriendo un proceso irreversible como resultado de una interacción con su medio ambiente, permanezcan homogéneas (propiedades uniformes).

Si un proceso ocurre reversiblemente, la ecuación (3.2) queda de la forma:

$$dU = TdS - PdV \quad (3.3)$$

donde T y P son la temperatura y presión del sistema, respectivamente.

El primer término del segundo miembro representa el calor absorbido por el sistema y el segundo el trabajo mecánico. La forma de esta ecuación implica que el sistema está caracterizado por dos variables independientes o grados de libertad, representadas aquí por S y V.

Por el contrario, si la interacción ocurre irreversiblemente, la ecuación (3.2) toma la forma:

$$dU < TdS - PdV \quad (3.4)$$

En este caso,  $\delta W = PdV$ , pero  $\delta Q \neq TdS$ . Sin embargo, si el sistema es mantenido en un estado de equilibrio interno durante la interacción irreversible, esto es, si sus propiedades son uniformes, el sistema está caracterizado por dos variables independientes y se aplica la ecuación (3.3). De aquí que esta ecuación pueda aplicarse tanto a procesos externamente reversibles como irreversibles, aunque en esta última situación deba tenerse presente que los términos  $TdS$  y  $PdV$  no puedan ser identificados con la transferencia de calor y el trabajo mecánico, respectivamente.

Para obtener el cambio finito en la propiedad termodinámica en un proceso real desde el estado de equilibrio 1 al estado 2, la integración de la ecuación (3.3) debe hacerse por un camino reversible para utilizar las propiedades del sistema. En consecuencia:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} T dS - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (3.5)$$

Desde que  $U$  es una función de estado el resultado es independiente del camino de integración y de que el sistema esté en un estado de equilibrio interno o no. Únicamente requiere que los estados inicial y final sean de equilibrio.

La ecuación (3.3) representa una relación termodinámica fundamental. Conociendo la función  $U = U(S, V)$ , todas las otras propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas por operaciones matemáticas sobre tal función. El grupo de variables  $U, S$  y  $V$  es un agrupamiento fundamental.

La ecuación (3.2) presenta a  $U$  como una función potencial. Si el cambio ocurre a  $S$  y  $V$  constantes:

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (3.6)$$

y la energía tiende a un mínimo en un proceso irreversible cerrado y tiende a permanecer constante en uno reversible. Esta ecuación provee de un criterio de equilibrio termodinámico para un sistema cerrado.

De igual manera, puede demostrarse que existen otros agrupamientos fundamentales de variables, definidos por las siguientes ecuaciones termodinámicas:

$$dH = T dS + V dP \quad (3.7)$$

$$dF = -S dT - P dV \quad (3.8)$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (3.9)$$

donde  $H, F$  y  $G$  son también funciones potenciales al igual que  $U$  y proveen sus respectivos criterios de equilibrio. Así, si las variables en juego son  $S$  y  $P$ :

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad (3.10)$$

si son  $T$  y  $V$ :

$$dF_{T,V} \leq 0 \quad (3.11)$$

y si son  $T$  y  $P$ :

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (3.12)$$

en cuyas ecuaciones, H, F y G son la entalpía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs, respectivamente. De todas estas funciones potenciales, las de mayor significación son las que involucran a la energía de Helmholtz y a la energía de Gibbs por cuanto los modelos moleculares están basados en la primera de ellas y los resultados experimentales están siempre referidos a temperatura y presión constante.

### SISTEMAS HOMOGENEOS ABIERTOS:

Un sistema abierto puede intercambiar materia, así como energía (calor y trabajo) con su medio ambiente.

Para un sistema homogéneo cerrado, U es función únicamente de las variables S y V:

$$U=U(S,V) \quad (3.13)$$

Por el contrario, para un sistema abierto hay variables independientes adicionales que incluyen el número de moles de los diversos componentes presentes en el sistema. Consecuentemente:

$$U=U(S,V,n_1,\dots,n_m) \quad (3.14)$$

donde m es el número de componentes.

Se puede demostrar que la diferencial total de U es de la forma:

$$dU=TdS-PdV+\sum_i \mu_i dn_i \quad (3.15)$$

donde:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (3.16)$$

Para sistemas abiertos la ecuación (3.15) resulta ser la ecuación termodinámica fundamental y se reduce a la ecuación (3.13) cuando  $dn_i=0$ . La función es una propiedad intensiva y depende de la temperatura, la presión y la composición del sistema. Sin embargo, es importante mostrar que  $\mu_i$  es una masa o potencial químico como podría sospecharse de su

posición en la ecuación (3.15) en la forma de coeficiente de  $dn_i$ , de la misma manera que T es un potencial térmico y P es un potencial mecánico.

También es posible demostrar las otras ecuaciones fundamentales en términos de la entalpía H, la energía de Helmholtz F y la energía de Gibbs G:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.17)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} \quad (3.18)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.19)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (3.20)$$

$$dG = SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.21)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (3.22)$$

Puede demostrarse que:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (3.23)$$

Si bien es cierto que cada una de estas derivadas parciales contenidas en (3.23) tienen una forma similar, la única que puede considerarse como una propiedad parcial molar es a aquella para la energía de Gibbs desde que es la única en las cuales las variables involucradas son T y P, tal como han sido arbitrariamente definidas este tipo de propiedades.

### **EQUILIBRIO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS CERRADOS:**

Un sistema heterogéneo cerrado está constituido por dos o más fases, considerándose a cada una de las fases como un sistema abierto dentro del sistema global cerrado. Es importante analizar las condiciones bajo las cuales este sistema está en un estado de equilibrio interno respecto a la transferencia de calor, al desplazamiento del límite de solubilidad y transferencia de masa (despreciando los efectos superficiales, de membranas semipermeables y efectos de campo).

Es posible demostrar que si el sistema heterogéneo cerrado constituido por  $\pi$  fases y  $m$  componentes está en un estado de equilibrio interno con respecto a los tres procesos previamente indicados, se debe cumplir que:

$$T^{(1)}=T^{(2)}=\dots=T^{(\pi)} \tag{3.24}$$

$$P^{(1)}=P^{(2)}=\dots=P^{(\pi)} \tag{3.25}$$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)}=\dots=\mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)}=\mu_2^{(2)}=\dots=\mu_2^{(\pi)} \\ \vdots \\ \mu_m^{(1)}=\mu_m^{(2)}=\dots=\mu_m^{(\pi)} \end{array} \right\} \tag{3.26}$$

donde el exponente entre paréntesis indica la fase y el subíndice indica el componente. Este conjunto de ecuaciones mejora el criterio básico para el equilibrio de fases.

### ECUACION DE GIBBS-DUHEM:

Se puede caracterizar el estado de cada fase en un sistema heterogéneo en equilibrio interno por su temperatura, su presión y el potencial químico de cada componente. Es decir, un total de  $(m + 2)$  variables. Sin embargo, no todas las variables son independientes y, en realidad, las variables están relacionadas como muestra la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \tag{3.27}$$

Esta es una ecuación fundamental en la termodinámica de soluciones. La ecuación (3.27) coloca una restricción sobre la variación simultánea de  $T$ ,  $P$  y  $\mu_i$  para una fase única. De aquí que, de las  $(m + 2)$  variables intensivas que pueden ser utilizadas para caracterizar una fase

sólo  $(m + 1)$  variables son independientes. En consecuencia, una fase posee  $(m + 1)$  grados de libertad.

### REGLA DE LAS FASES:

Al considerar el número de grados de libertad en un sistema heterogéneo se necesita tomar en cuenta los resultados de las dos secciones precedentes. Si el sistema heterogéneo no está en un estado de equilibrio interno, pero cada fase sí lo está, el número de variables independientes es  $\pi(m+1)$ , ya que en cada fase hay  $(m + 1)$  grados de libertad y la ecuación de Gibbs-Duhem se aplica a cada fase. Sin embargo, si el sistema sí está en un estado de equilibrio interno entre las  $\pi(m+1)$  variables hay  $(\pi-1)(m+2)$  relaciones de equilibrio dadas por las ecuaciones (3.24) a (3.26). Por lo tanto, el número de grados de libertad o varianza  $v$  (número de variables intensivas necesarias y suficientes para caracterizar el sistema), surge de la resta entre el número de variables y el número de relaciones de equilibrio existentes o restricciones entre ellas, será:

$$v = \pi(m+1) - (\pi-1)(m+2) = m+2-\pi \quad (3.28)$$

En realidad, una forma más correcta de la regla de las fases de Gibbs es aquella que considera también el número de restricciones adicionales entre los componentes que surgen cuando existen reacciones químicas entre ellos o en determinadas situaciones en el análisis de los diagramas de fases, como se verá oportunamente.

En consecuencia, la expresión de la regla de las fases en su forma más general es:

$$v = m+2-\pi-r \quad (3.29)$$

donde  $m$  es el número de componentes,  $\pi$  es el número de fases y  $r$  es el número de restricciones adicionales.

### POTENCIAL QUIMICO:

Como fuera dicho, la tarea de la termodinámica del equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes. Así por ejemplo, en la extracción de ácido acético a partir de sus soluciones acuosas utilizando acetato de etilo como solvente es necesario conocer cómo se distribuye el ácido acético entre la fase acuosa y la orgánica. Este problema fue solucionado por Gibbs al

introducir el abstracto concepto del potencial químico, pero, una vez introducido este concepto es necesario relacionarlo con cantidades que físicamente se puedan medir. Es decir, con la temperatura, la presión y la composición.

Para establecer esta relación, hay que sortear el inconveniente surgido del hecho que no se puede asignar un valor absoluto al potencial químico. En su lugar, se puede computar el cambio en dicho potencial que acompaña a una transformación caracterizada por la variación de las variables macroscópicas observables. Esto surge del hecho que las relaciones entre el potencial químico y las cantidades que físicamente se pueden medir están en la forma de ecuaciones diferenciales, las cuales al integrarlas proporcionan solo diferencias.

No será objeto de esta tesis encontrar todas y cada una de dichas relaciones. Una exposición más detallada podrá ser obtenida en la bibliografía proporcionada al final de este capítulo.

Sin embargo, es útil exponer un ejemplo para observar cómo trabajan estas relaciones. Para una sustancia pura  $i$ , el potencial químico está relacionado a la temperatura y presión por la siguiente ecuación diferencial:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (3.30)$$

donde  $s_i$  y  $v_i$  son la entropía parcial molar y el volumen parcial molar del componente  $i$ , respectivamente. Integrando esta ecuación entre un estado de referencia arbitrario (indicado por  $r$ ) y la temperatura  $T$  y presión  $P$ , resulta que:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP \quad (3.31)$$

En la ecuación (3.31) las dos integrales pueden ser evaluadas de datos térmicos y volumétricos sobre todo el rango de temperatura y presiones consideradas. Sin embargo el potencial químico  $\mu_i(T^r, P^r)$  es desconocido. Por lo tanto, lo único que es posible conocer es el cambio del potencial químico que acompaña a la transformación involucrada referido a un estado estándar arbitrario. Estos estados estándar introducen una constante en la ecuación que siempre se cancela cuando se calcula el cambio del potencial químico al cambiar una o todas las variables independientes del sistema.

#### **FUGACIDAD Y ACTIVIDAD:**

El potencial químico no posee un equivalente inmediato en el mundo físico y sería deseable expresarlo en término de alguna función auxiliar que lo identifique más fácilmente con la realidad física. Una función de este tipo es la fugacidad.

En un intento por simplificar la ecuación abstracta del potencial químico, G.N. Lewis consideró primero el potencial químico de un gas ideal puro y luego generalizó su resultado para todos los sistemas. A partir de (3.30),

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = v_i \quad (3.32)$$

introduciendo la ecuación de estado del gas ideal e integrando a temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln P_i / P_i^0 \quad (3.33)$$

La ecuación (3.33) dice que para un gas ideal, el cambio de potencial químico, en una transformación desde una presión  $P^0$  hasta la presión  $P$ , es igual al producto de  $RT$  y el logaritmo del cociente  $P_i/P_i^0$ . De aquí que, a temperatura constante, el cambio de la cantidad termodinámicamente abstracta  $\mu$  es una simple función logarítmica de una cantidad físicamente real, la presión. El valor esencial de esta expresión es que ella relaciona una abstracción matemática con una propiedad intensiva del mundo real. Sin embargo, la ecuación (3.33) es válida únicamente para gases ideales puros. Para generalizarla, Lewis definió una función "f", llamada fugacidad, escribiendo para un cambio isotérmico para cualquier componente en cualquier sistema, sea sólido, líquido o gaseoso, puro o mezclado, ideal o no:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln f_i / f_i^0 \quad (3.34)$$

Aunque tanto  $\mu_i^0$  como  $f_i^0$  son arbitrarios, ambos no pueden ser elegidos independientemente. Cuando uno es elegido, el otro queda fijado.

La ecuación (3.34) no define en sí mismo a la fugacidad, sino a un cociente de fugacidades ( $f_i/f_i^0$ ). Sin embargo, comparando esta ecuación con (3.33) surge que para un gas ideal puro la fugacidad es igual a la presión y para un componente  $i$  en una mezcla es igual a su presión parcial ( $y_i P$ ). Desde que todos los sistemas, puros o mezclados, se aproximan al comportamiento ideal cuando la presión tiende a cero, la definición de fugacidad se completa con:

$$f_i / y_i P \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0 \quad (3.35)$$

donde  $y_i$  es la fracción molar del componente  $i$ .

Lewis llamó al cociente  $f_i/f_i^0$  la actividad, que se indica con la letra  $a$ . La actividad de una especie química proporciona una indicación de cuán “activa” es dicha especie en relación a su estado estándar desde que proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la especie en un dado estado termodinámico de interés y aquel en su estado estándar ambos a la misma temperatura. En cambio, la composición y la presión de ambos estados, no necesitan ser la misma (y usualmente no lo son).

La relación entre fugacidad y potencial químico es de ayuda conceptual para producir el traslado desde las variables termodinámicas a las variables físicas. La fugacidad resulta ser una “presión corregida”, la cual para un componente en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial. El gas ideal no debe entenderse sólo como un caso límite de conveniencia termodinámica, sino que corresponde al modelo físico basado en la teoría cinética de la materia. El concepto de fugacidad, por lo tanto, ayuda a efectuar la transición desde la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares; desde que, si la fugacidad es una presión corregida, estas correcciones son debidas a las no idealidades, las cuales pueden ser interpretadas por consideraciones moleculares.

La fugacidad proporciona una transformación conveniente de la ecuación fundamental del equilibrio de fases (3.26). Para las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente, la ecuación (3.34) queda de la forma:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln f_i^\alpha / f_i^{0\alpha} \quad (3.36)$$

y

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln f_i^\beta / f_i^{0\beta} \quad (3.37)$$

sustituyendo estas dos últimas ecuaciones en (3.26), se obtiene:

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln f_i^\alpha / f_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln f_i^\beta / f_i^{0\beta} \quad (3.38)$$

Se considerarán ahora dos casos:

1) Que los estados estándar para las dos fases sean los mismos. Es decir, se supone que:

$$\mu_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta} \quad (3.39)$$

y, por lo tanto:

$$f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} \quad (3.40)$$

Las ecuaciones (3.38) a (3.39) proporcionan una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases. En lugar de indicar el equilibrio de fases a través de la igualdad de los potenciales químicos de una dada especie en todas y cada una de las fases [ecuación (3.26)], ahora se puede expresar de la siguiente manera:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (3.41)$$

2) Que los estados estándar estén a la misma temperatura, pero no a la misma presión y composición.

En este caso, se hace uso de la relación exacta entre los dos estados estándar:

$$\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} = RT \ln f_i^{\alpha} / f_i^{\beta} \quad (3.42)$$

sustituyendo esta ecuación en (3.38), de nuevo se obtiene que:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (3.43)$$

La ecuación (3.43) proporciona un resultado muy útil. Dice que las condiciones de equilibrio en término de los potenciales químicos pueden ser reemplazadas sin pérdida de generalidad por una ecuación que dice que para cualquier especie  $i$ , las fugacidades deben ser las mismas en todas las fases. Por el contrario, la condición que las actividades deben ser iguales es correcta sólo para el caso especial donde los estados estándar en todas las fases sean los mismos. La ecuación (3.43) es equivalente a la (3.26) y desde un punto de vista estrictamente termodinámico, una no es preferible a la otra. Sin embargo, desde el punto de vista de la aplicabilidad termodinámica a problemas físicos, una ecuación que iguale las fugacidades es más conveniente que otra que iguale los potenciales químicos.

En consecuencia, las tres ecuaciones fundamentales de los equilibrios de fase son: (3.24), (3.25) y (3.43).

#### **Bibliografía General de los Capítulos 1 y 2:**

- 1) *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, de J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. Gomes de Azevedo, 2da. Edición, Prentice Hall (1986).
- 2) *Termodinámica para Químicos*, de S. Glasstone, Aguilar (1963).
- 3) *Chemical Thermodynamics*, de I. Prigogine y R. Defay, Longmans (1954).

## **CAPITULO IV**

### **SISTEMAS DE INTERES**

## **CAPITULO IV**

### **SISTEMAS DE INTERES**

Es conveniente iniciar el análisis de sistemas líquidos que presentan miscibilidad parcial ya que en ellos es posible realizar procesos de extracción, mientras que no ocurre lo mismo en sistemas completamente miscibles que no presentan ninguna utilidad en este aspecto.

De acuerdo al número de componentes que posean, los sistemas parcialmente miscibles se clasifican en:

- 1) Sistemas binarios.
- 2) Sistemas ternarios.
- 3) Sistemas cuaternarios.
- 4) Sistemas multicomponentes

Aquí sólo se tratarán los sistemas binarios y ternarios con mayor profundidad y tan sólo una breve referencia será hecha de los sistemas cuaternarios al final del capítulo.

#### **SISTEMAS DE DOS COMPONENTES O BINARIOS:**

Los sistemas líquidos binarios pueden ser de dos tipos: a) aquellos donde ambos componentes son miscibles en todas proporciones y b) aquellos que presentan miscibilidad parcial.

Tal como fuera explicitado, únicamente serán analizados los sistemas binarios correspondientes a la última de las categorías mencionadas desde que son los únicos que interesan en extracción en fase líquida.

Podría pensarse que existen sistemas líquidos con miscibilidad nula, tal como podría ser Hg/agua. Sin embargo, esto nunca ocurre y aunque la solubilidad pueda ser extremadamente baja siempre existirá en cada fase una solución saturada de uno de los componentes en el otro, siempre que la temperatura sea constante y que se haya alcanzado el equilibrio.

La solubilidad mutua de ambos líquidos es función de la temperatura y a determinado valor de esta se tornan totalmente miscible a todas las composiciones. La temperatura a la cual esto ocurre se denomina "Temperatura Crítica de Disolución" (**TCD**) y en función de esta variable los sistemas binarios se clasifican en:

- a) **SISTEMAS CON TEMPERATURA CRITICA DE DISOLUCION SUPERIOR (TCDS)**

Son aquellos en donde la solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura hasta alcanzar la temperatura crítica y, por encima de ella, estos sistemas son totalmente miscibles a todas las composiciones.

La figura 4.1 muestra un diagrama de solubilidad típico de estos sistemas. Los dos extremos de la abscisa indican los componentes puros A y B, respectivamente.

Como puede apreciarse, las solubilidades mutuas de los dos componentes líquidos aumentan levemente a bajas temperaturas y luego rápidamente a temperaturas próximas a la TCDS, correspondiente al máximo de la curva binodal que suele denominárselo “punto de pliegue” o “consoluto”, representado por el punto M. La porción de la curva binodal KDM muestra la composición de soluciones saturadas de B en A como función de la temperatura y LGM aquellas de A en B, representando K y L las solubilidades mutuas a la menor temperatura de trabajo.

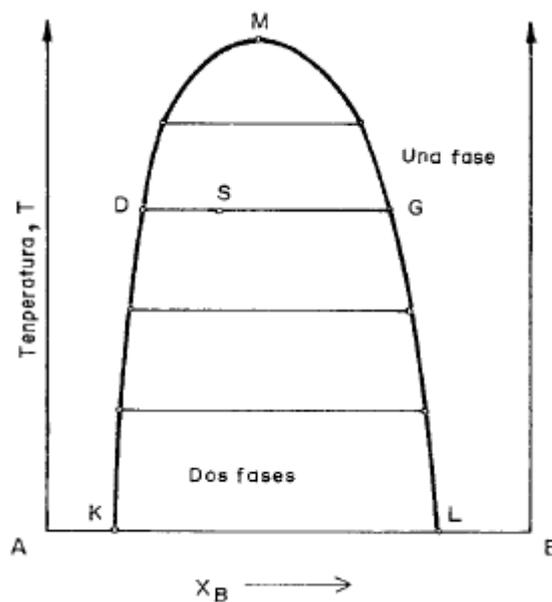


Figura 4.1. Curva de solubilidad o binodal para un sistema binario con TCDS.

El segmento rectilíneo (D-G) que intercepta la curva binodal a una dada temperatura se denomina línea de unión y sus extremos (D y G) proporcionan la composición de las fases en equilibrio o conjugadas. Cualquier composición global de partida, tal como S tendera a separarse en dos fases que poseen las composiciones D y G, respectivamente. Sus masas dependen de la ubicación del punto de composición global seleccionado en virtud de la regla de la palanca. El punto de pliegue es, en sí misma, una línea de unión con la particularidad que ambas fases tienen igual composición. Consecuentemente, será un punto invariante.

Por debajo de la curva binodal habrá dos fases en equilibrio, mientras que fuera de ella solo una, a la regla de fases [ecuación (3.29)]. Son ejemplos típicos de estos sistemas: agua + 1-butanol, agua + nitro metano, etc.

**b) SISTEMAS CON TEMPERATURA CRÍTICA DE DISOLUCION INFERIOR (TCDI).**

Son sistemas cuya solubilidad va disminuyendo cuando decrece la temperatura, alcanzan la temperatura crítica y por debajo de esta son totalmente miscibles a cualquier composición. La figura 4.2 muestra un diagrama típico, en donde  $T_{ci}$  es el punto crítico para el sistema agua+ trietilamina.

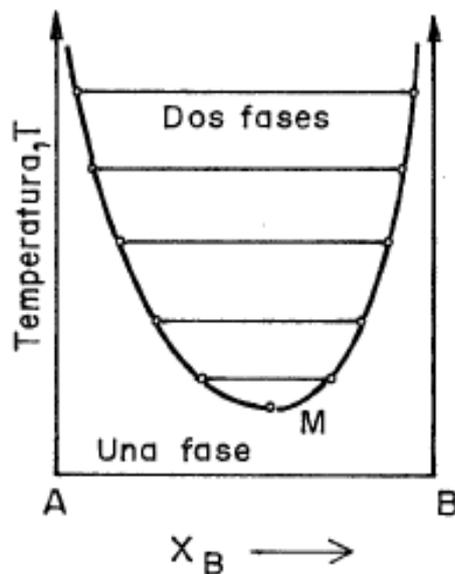


Figura 4.2. Curva de solubilidad para el sistema agua+ trietilamina.

**c) SISTEMAS CON TEMPERATURA CRITIC DE DISOLUCION INFERIOR Y SUPERIOR.**

Son aquellos sistemas que presentan dos temperaturas criticas de disolución, una superior y otra inferior (puntos M y M', respectivamente de la figura 4.3, donde los componentes son parcialmente miscibles solo en la región comprendida entre ambas temperaturas y fuera de ellas son totalmente miscibles, dando una curva tipo, "isla" como se muestra para el sistema agua+ nicotina.

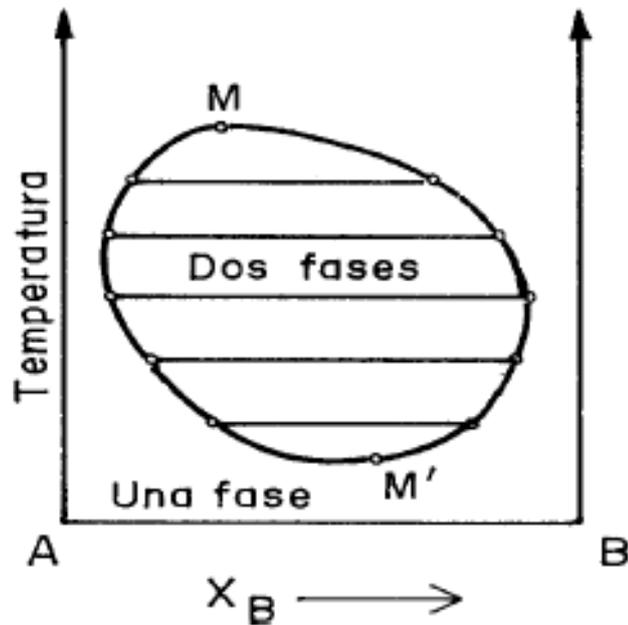


Figura 4.3. Curva de solubilidad para el sistema agua+ nicotina.

#### **SISTEMAS TERNARIOS, CLASIFICACION DE TREYBAL:**

Estos sistemas están constituidos por tres componentes y, según el número de pares de líquidos parcialmente miscibles, han sido clasificados por Treybal en:

- a) Sistemas tipo 1 (un par de líquidos parcialmente miscibles).
- b) Sistemas tipo 2 (dos pares de líquidos parcialmente miscibles).
- c) Sistemas tipo 3 (tres pares de líquidos parcialmente miscibles).
- d) Sistemas tipo 4 (con presencia de fase sólida).

#### **CORDENADAS TRIANGULARES Y RECTANGULARES:**

Para representar a los sistemas ternarios se suele utilizar coordenadas triangulares y, a veces, cuando las curvas binodales son muy achatadas, coordenadas rectangulares en las cuales se grafican solo dos componentes y la composición del tercero se obtiene por diferencia, como se muestra en las figuras 4.4a y 4.4b. en el diagrama triangular, una composición

cualquiera de la mezcla ternaria corresponde a un punto dentro del diagrama. Cada vértice del triángulo representa un componente puro y sus lados, sistemas de dos componente. En la figura 4.4 puede observarse la equivalencia entre un tipo de representación y la otra.

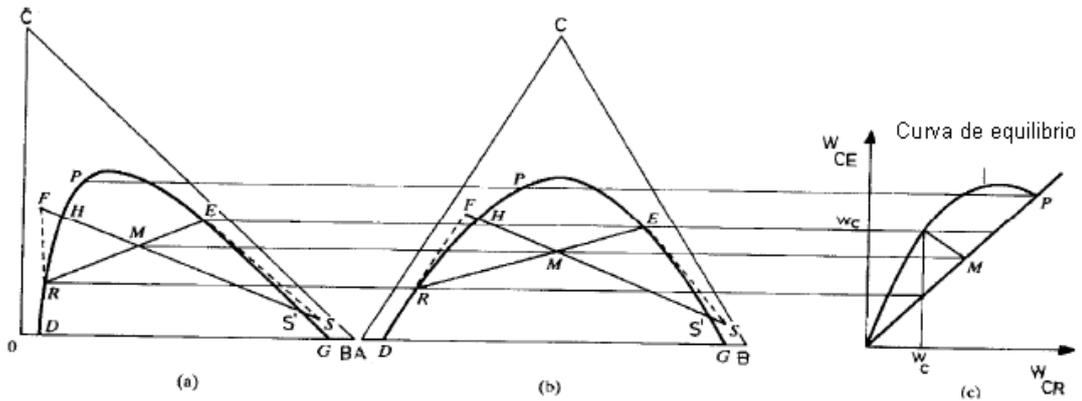


Figura 4.4. a) coordenadas rectangulares. b) coordenadas triangulares.  
d) curva de distribución

### SISTEMAS TIPO 1

Poseen solo un par de líquidos parcialmente miscibles y constituyen el grupo de los sistemas que más se han estudiado. La figura 4.5 muestra esquemáticamente un sistema tipo 1 que se ha obtenido a T y P constantes.

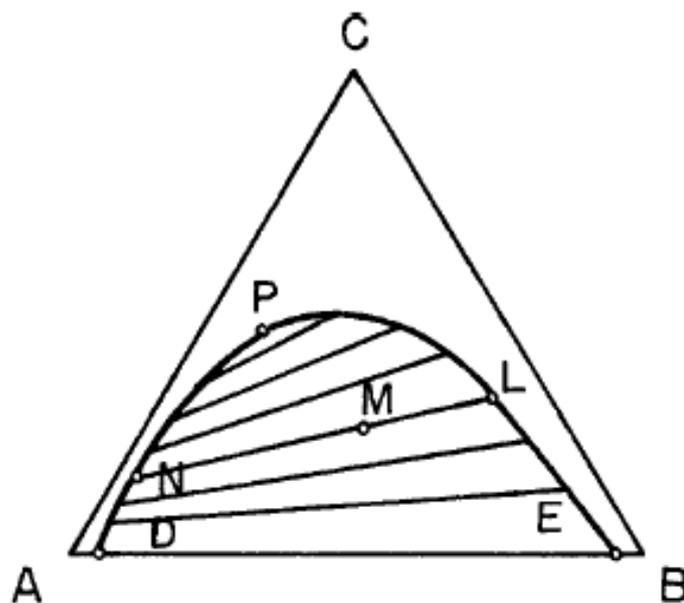


Figura 4.5. Equilibrio liquido-liquido de un sistema ternario tipo 1.

A y B es el par de líquidos parcialmente miscibles a la temperatura de trabajo T, siendo D y E las composiciones binarias saturadas o solubilidades mutuas. La curva DNPLE representa soluciones ternarias saturadas y se la conoce como curva de solubilidad o binodal. Cualquier punto M dentro de dicha curva (llamado punto de composición global de partida) se separa en dos fases líquidas cuyas composiciones de equilibrio corresponden a los puntos N y L sobre el diagrama, siendo sus masas dependientes de la ubicación del punto de composición global M seleccionado en la línea de unión respectiva, en virtud de la regla de la palanca, mientras que para puntos fuera de ella se tiene una única fase líquida. La recta que une los puntos N y L se denomina línea de unión y en general no será paralela a la base, cambiando su pendiente al seleccionar otro punto de composición global dentro de la curva binodal como se puede observar en el diagrama ternario. El punto P es el punto de pliegue, que es, en sí mismo, una línea de unión y vincula dos fases de igual composición. La regla de las fases aplicada a este tipo de sistemas indica que fuera de la curva binodal el sistema es bivariante ( $v=2; \pi=1; m=3$ ) y dentro de ella es mono variante, mientras que en el punto de pliegue es invariante. Se pueden citar como ejemplo de estos sistemas: agua + etanol + benceno y agua + diacetonalcohol + clorobenceno, entre otros muchos.

### **INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE SISTEMAS TERNARIOS DE TIPO 1.**

Para estudiar cómo varía la solubilidad con la temperatura para un dado sistema de este tipo frecuentemente se utiliza un prisma de base triangular, en el cual cada vértice representa un componente puro y la altura del prisma a la temperatura. Para sistemas de tipo 1 se pueden presentar dos casos:

#### **SISTEMAS QUE NO PRESENTAN TCDS TERNARIA.**

La figura 4.6 muestra como ejemplo de este al sistema agua+ diacetonalcohol+ alcohol bencílico.

La curva en la cara anterior del prisma que contiene al par parcialmente miscible es la curva de solubilidad del binario agua + alcohol bencílico, con una TCDS binaria en el punto  $P_7$ , mientras que  $P_1$  a  $P_6$  representan los puntos de pliegue de las distintas isotermás a la temperatura de trabajo correspondiente. Se puede apreciar que existe una curva continua que vincula todos los puntos de pliegue sin presentar máximo dentro del espacio definido por la

superficie del prisma, cuyo máximo valor corresponde a la TCDS del binario parcialmente miscible. Esta es la máxima temperatura compatible con un sistema bifásico, desde que a temperaturas mayores el sistema permanece homogéneo a cualquier composición.

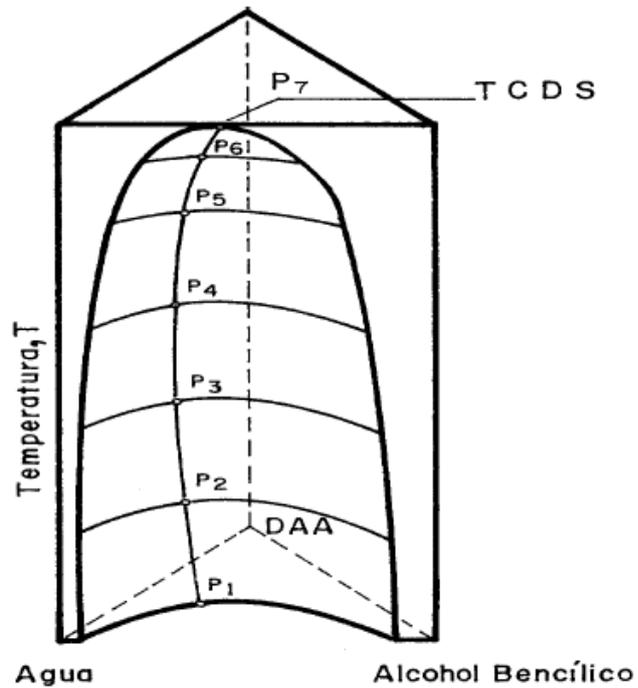


Figura 4.6. Prisma de base triangular para sistemas tipo 1 sin TCD ternaria.

La figura 4.7 muestra las proyecciones sobre las base del prisma de las curvas binodales a las diferentes temperaturas, donde se aprecia que no aparecen curvas binodales cerradas o “islas”, con lo cual se infiere que este sistema no presenta TCDS ternaria.

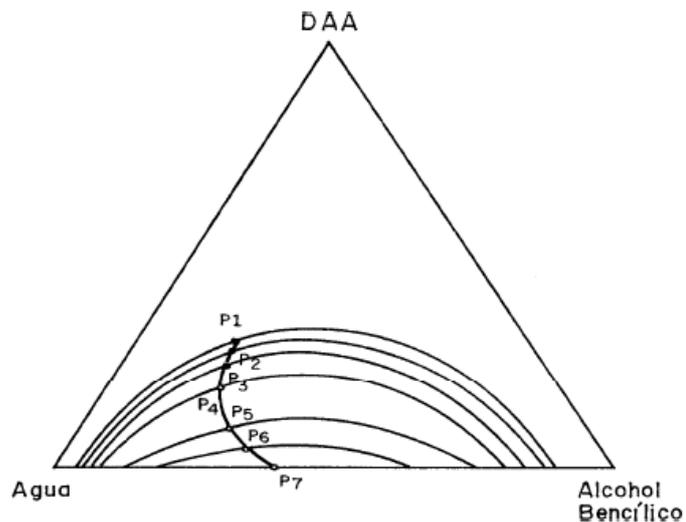


Figura 4.7. Proyecciones de las isótermas en un sistema de tipo 1 sin TCD ternaria.

### SISTEMAS QUE POSEEN TCDS TERNARIA.

En este caso, la curva que une los puntos de pliegue de las diferentes isoterías alcanza un valor máximo que se ubica en un punto interior al prisma triangular y representa la TCDS ternaria como puede observarse en la figura 4.8 (punto  $P_6$ ). Luego, esta curva continua pasando por  $P_5$  hasta terminar en  $P_7$  que corresponde a la TCDS del binario A+B.

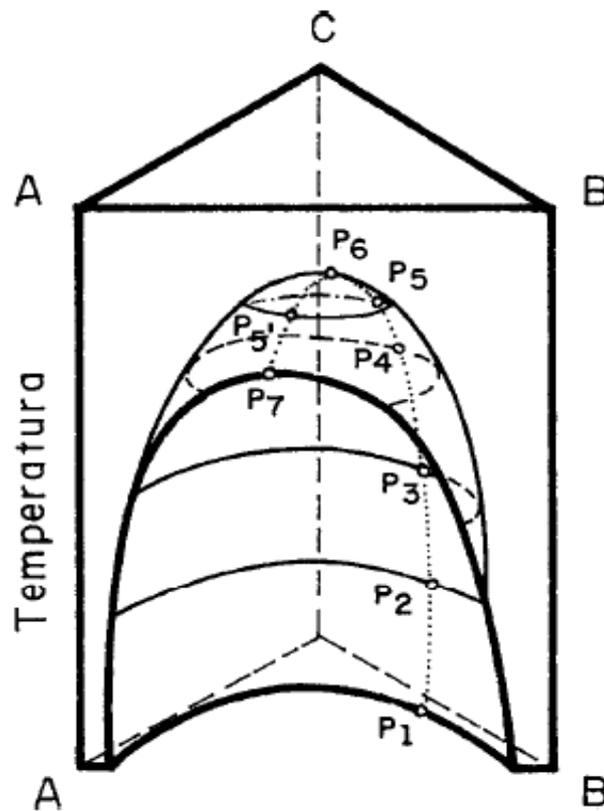


Figura 4.8. Prisma de base triangular para sistemas tipo 1 con TCD ternaria.

En la figura 4.9 se puede observar la proyección de las diferentes isoterías. Para la temperatura entre  $P_6$  y  $P_7$ , tal como  $t_5$ , existen isoterías cerradas con dos puntos de pliegue  $P_5$  y  $P_5'$ . La temperatura a la que aparecen curvas binodales cerradas o "islas" es siempre superior a la TCDS del binario A + B.

Un ejemplo de tales sistemas es agua + fenol + acetona, con TCDS ternaria a 92 °C y TCDS binaria a 66 °C.

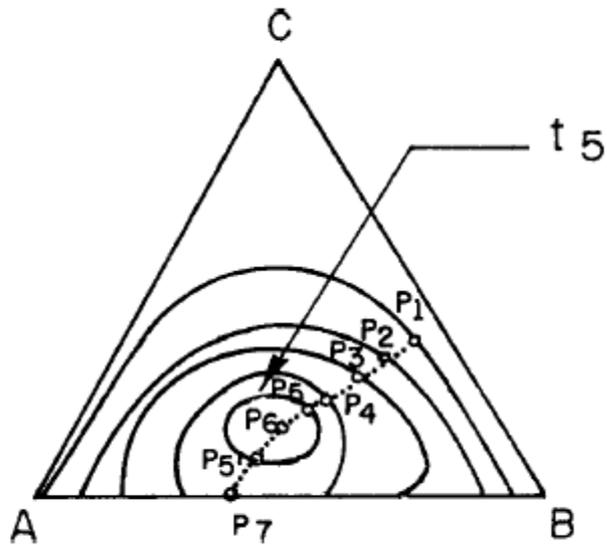


Figura 4.9. Proyecciones de las isothermas en un sistema de tipo 1 con TCD ternaria.

#### SISTEMAS TIPO 2:

En sistemas de este tipo entre los tres componentes líquidos existen dos pares de ellos parcialmente miscibles, presentándose diferentes diagramas según sea su comportamiento. Así tendremos:

- a) DOS CURVAS BINODALES SEPARADAS, como se aprecia en la figura 4.10 para el sistema metanol+ nitrobenceno+ isooctano a 20°C.

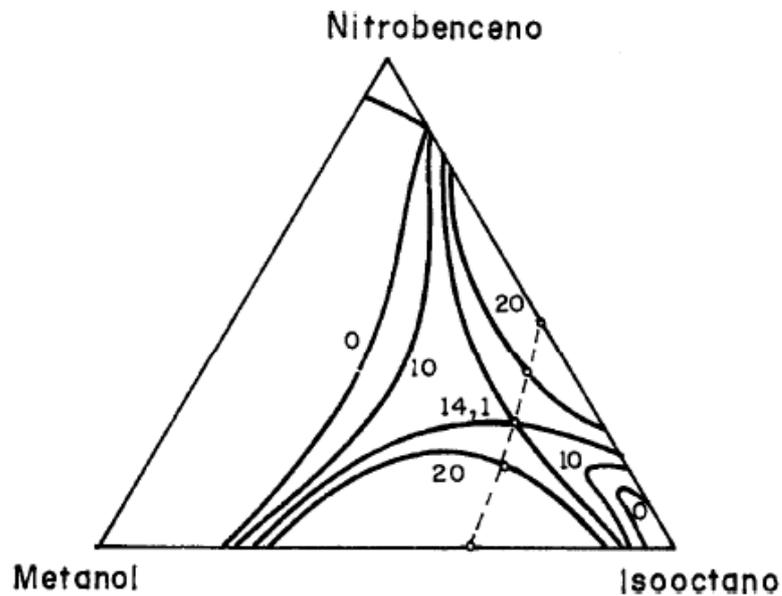


Figura 4.10. Equilibrio liquido-liquido en sistemas de tipo 2, con curvas binodales separadas.

b) UNA REGION DE MISCIBILIDAD PARCIAL TIPO BANDA, tal como se aprecia en la Fig. 4.11 para el sistema agua + 1-butanol + benceno a 25°C. La banda atraviesa dos lados del triángulo no existiendo punto de pliegue real y las líneas de unión próximas a los lados del triángulo son casi paralelas a ellos. Las dos ramas de la banda son parte de una única curva binodal.

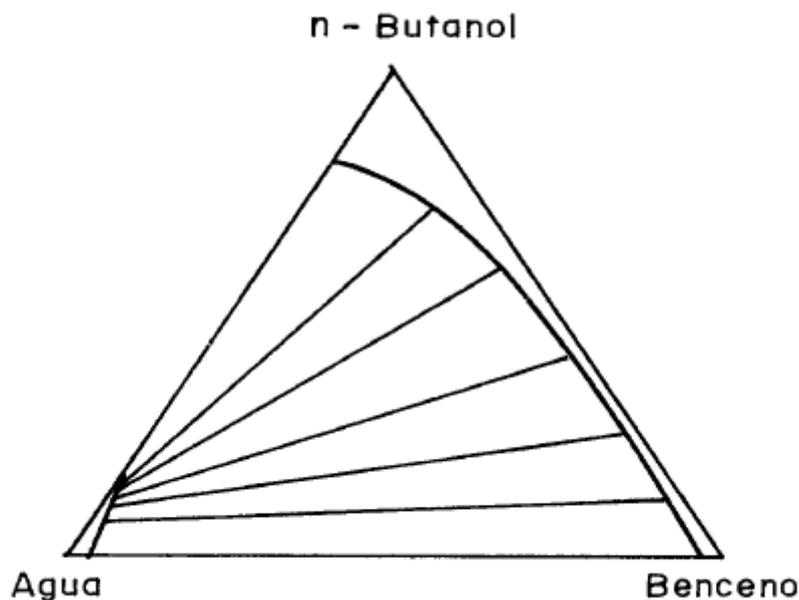


Figura 4.11. Equilibrio liquido-liquido en sistemas de tipo 2, con curva binodal en forma de banda.

La aplicación de la regla de las fases a este tipo de sistemas (1 y 2) indica que a P y T constantes:

(1) Para un punto fuera de la región binodal, el sistema es bivariante por la presencia de tres componentes y una fase.

(2) Para puntos interiores a la región binodal, el sistema es mono variante por tener tres componentes y dos fases.

(3) En los sistemas de tipo 1, el punto de pliegue constituye un sistema invariante debido a la restricción adicional de que las composiciones de las fases conjugadas son iguales.

En los sistemas ternarios el punto crítico de disolución o punto de pliegue está definido a presión y temperatura determinada, a diferencia de los sistemas binarios donde la presión era la única variable fijada externamente.

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE SISTEMAS TERNARIOS DE TIPO 2.

Al igual que para los sistemas de tipo 1, para estudiar cómo varía la solubilidad con la temperatura para sistemas de tipo 2 también se utiliza un prisma de base triangular, en el cual cada vértice representa un componente puro y la altura del prisma a la temperatura.

Supongamos que A y B son dos especies químicas miscibles en todas proporciones y para todo el rango de temperatura y C es otra especie química parcialmente miscible con A y con B, aumentando sus solubilidades con el incremento de la temperatura. Es decir, los dos binarios parcialmente miscibles presentan TCDS con  $TCDS_1 > TCDS_2$ . En este caso el prisma tendrá dos de sus caras conteniendo las curvas de solubilidad de cada par de líquidos parcialmente miscible y la superficie binodal en el espacio es un túnel a través del prisma que conecta esas dos curvas. Se pueden presentar aquí también dos casos:

a) SI A Y B SON QUIMICAMENTE SIMILARES, el túnel aumenta su altura de forma prácticamente lineal desde la  $TCDS_2$  hasta  $TCDS_1$ . Por lo tanto se puede imaginar el máximo de la bóveda como una recta con una dada pendiente. La figura 3.12 muestra un diagrama típico para estos casos.

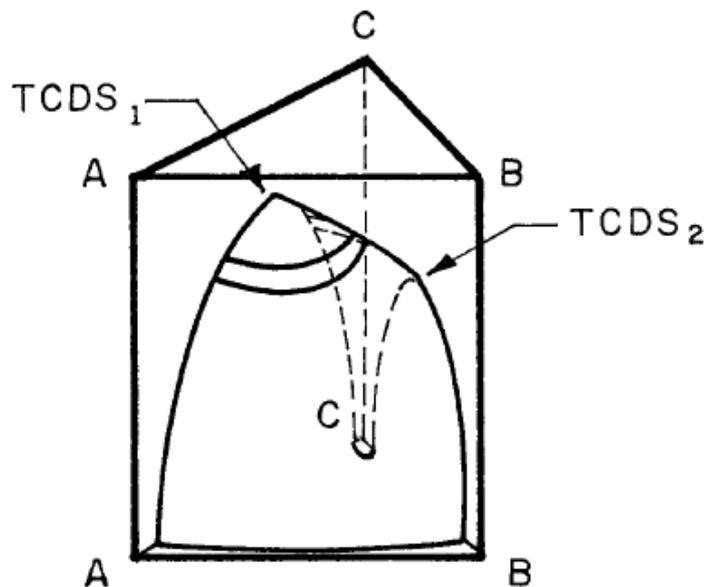


Figura 4.12. Prisma de base triangular para sistemas tipo 2 son TCDS ternaria.

La figura 4.13 representa la proyección de algunos planos a temperatura constante obtenidos a partir de la figura 4.12, los cuales son paralelos a la base del prisma e interceptan

la superficie binodal en el espacio dando diferentes diagramas según sea el valor de la temperatura.

- Por encima de la  $TCDS_1$  habrá una fase líquida a toda composición.
- Entre  $TCDS_1$  y  $TCDS_2$  (correspondiente a  $T_3$  en la Fig. 4.13) habrá sistemas de tipo I.
- Disminuyendo la temperatura hasta  $TCDS_2$  en la Fig.4.12, la curva binodal toca la arista del triángulo y a partir de ahí se hace tipo banda (corresponde a  $T_2$  en la Fig. 4.13).
- Debajo de la  $TCDS_2$  se tendrán sistemas tipo 2 con región binodal en forma de banda (correspondiente a  $T_1$  en la Fig. 4.13).

Un ejemplo de este tipo es: n-hexano + anilina + metilciclopentano, con  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$  igual a 298,15K; 307,65K y 318,15K, respectivamente

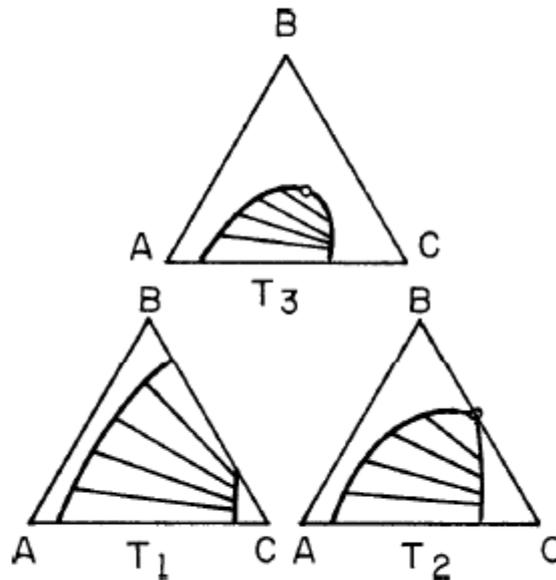


Figura 4.13. Formación de sistemas de tipo 2 a partir de tipo 1 para sistemas sin TCDS ternaria, donde  $T_1 < T_2 < T_3$ .

b) SI A Y B SON QUIMICAMENTE DISTINTOS, el túnel presenta concavidad, que puede ser;

b.1.) CONVEXO HACIA ARRIBA: tal como en la figura 4.14, con TCD ternaria.

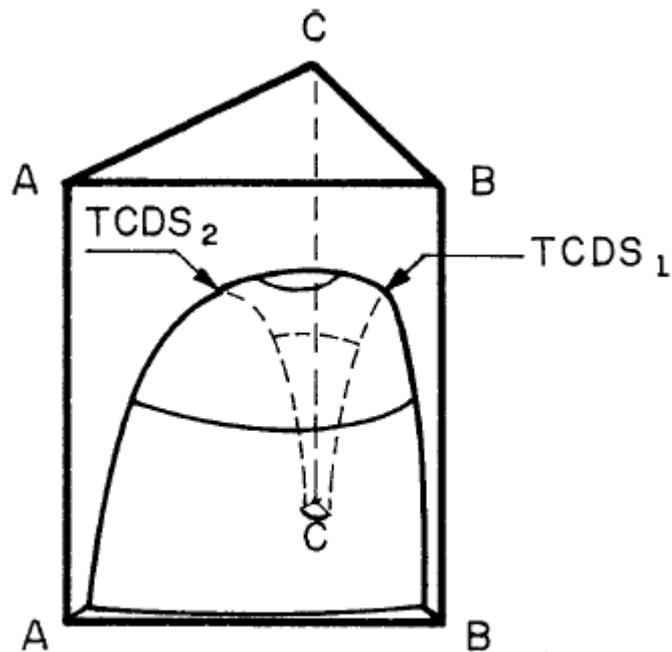


Figura 4.14. Prisma de base triangular para sistemas tipo 2 con TCDS ternaria.

Los planos a temperatura constante al interceptar la superficie darán diferentes diagramas según sea el valor de la temperatura. Así, como se aprecia en la Fig. 4.15:

- Para  $T > \text{TCDS ternaria}$ , el sistema será totalmente homogéneo.
- Para  $T > \text{TCDS}_1$  pero menor que TCDS ternaria, habrá curvas tipo “islas” (correspondiente a  $T_3$  en la Fig. 4.15).
- Para temperaturas comprendidas entre  $\text{TCDS}_1$  y  $\text{TCDS}_2$ , el sistema será de tipo 1 (correspondiente a  $T_2$  en la Fig. 4.15).
- Para temperatura menor que la  $\text{TCDS}_2$ , el sistema será de tipo 2 con región binodal en forma de banda (correspondiente a  $T_1$  en la Fig. 4.15).

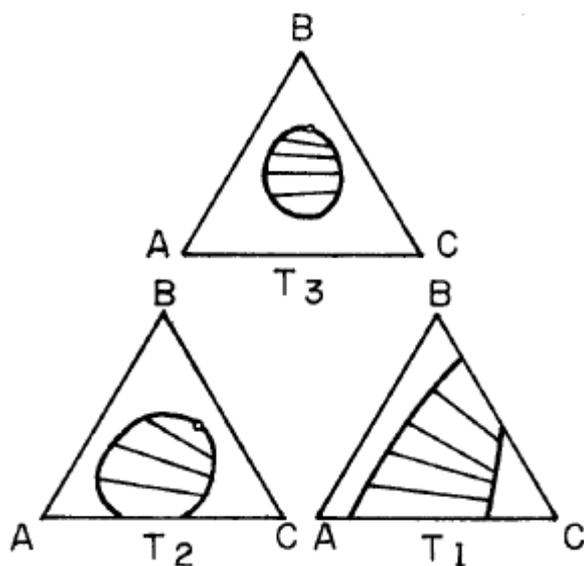


Figura 4.15. Formación de curvas tipo “isla” en sistemas tipo 2, donde  $T_1 < T_2 < T_3$ .

Un ejemplo de estos sistemas lo ofrece el agua+ acetona+ fenol.

b.2.) CONCAVA HACIA ARRIBA: como se aprecia en la figura 4.16 se presentará un concavidad que, por analogía con una silla de montar, se denomina “saddle point” y corresponde al punto más bajo de la silla de montar o de la bóveda del túnel. Este punto también se denomina “col”.

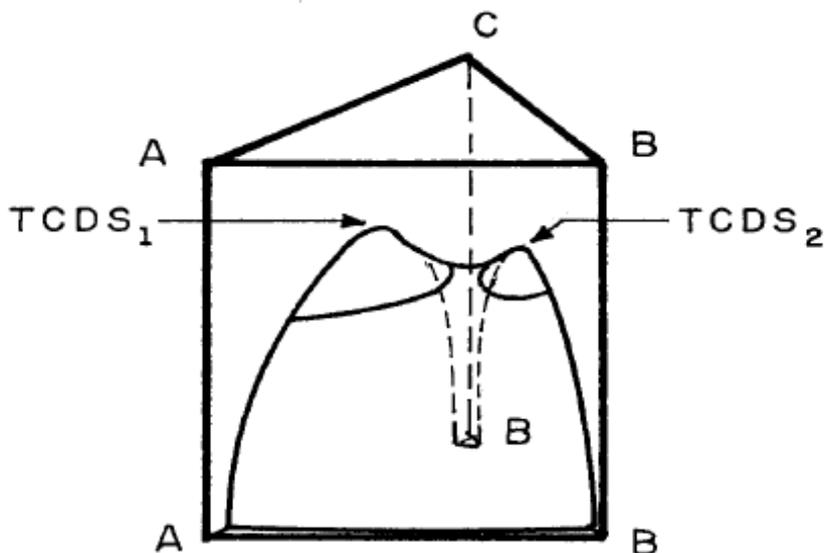


Figura 4.16. Prisma de base triangular para sistemas tipo 2 mostrando la formación de dos curvas binodales separadas.

La figura 4.17 muestra la intersección del prisma con planos isotermos dando diferentes diagramas según el valor de T, a saber:

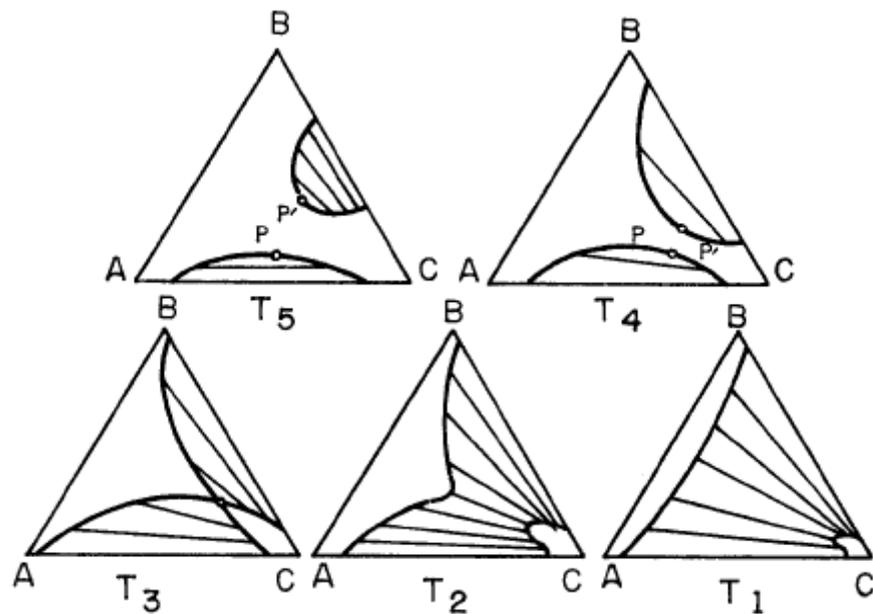


Figura 4.17. Formación de curvas binodales separadas en un sistema de tipo II, donde

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5.$$

- ❖ Para  $T > TCDS_1$ , el sistema será homogéneo.
- ❖ Para  $TCDS_2 < T < TCDS_1$ , el sistema será tipo I (no mostrado en Fig. 4.17)
- ❖ Para  $T_{col} < T < TCDS_2$ , el sistema será de tipo II con curvas binodales separadas (correspondiente a  $T_4$  y  $T_5$  en la Fig. 4.17).
- ❖ Si se sigue disminuyendo la temperatura se llega a  $T = T_3$  en la Fig. 4.17, llamado punto de cuello ("col"), que es el punto inicial de contacto de las curvas binodales separadas y representa la fusión de los puntos de pliegue P y P'.
- ❖ Para  $T < T_{col}$ , el sistema será de tipo 2 con región binodal en forma de banda (correspondiente a  $T_1$  y  $T_2$  en la Fig. 4.17).

Un ejemplo de este tipo de sistemas es el metanol + nitrobenceno + isooctano con  $T_1, T_2, T_3, T_4$  y  $T_5$  iguales a 283,15K; 287,15K; 287,25K; 288,15K y 298,15K, respectivamente.

### **SISTEMAS TIPO 3.**

Los sistemas de tipo 3 están constituidos por tres pares de líquidos con miscibilidad parcial. No trataremos estos sistemas en esta tesis.

### **SISTEMAS TIPO 4.**

Poseen fases sólidas en equilibrio con fases líquidas. Estos sistemas pueden ser muy complejos en cuanto al número de equilibrios existentes ya que, a las alternativas de combinación de fases líquidas vistas anteriormente, se presenta la posibilidad que el sólido forme hidratos, compuestos binarios y/o ternarios. Un ejemplo de este tipo de sistemas con formación de hidrato son los sistemas ternarios agua + ácido oxálico + (metil-isobutil cetona o + acetato de isobutilo o + 1-pentanol) a 303,15 K. Otro ejemplo de este tipo de sistemas, pero sin formación de hidratos, son los sistemas ternarios agua + ácido aconítico + (metil-isobutil cetona o + acetato de isobutilo o + 1-pentanol) a 303,15 K.

La Figura 4.18 presenta un sistema ternario con formación de fase sólida, donde el diagrama varía según la temperatura de trabajo (es el caso del sistema anilina + isooctano + naftaleno).

A la temperatura  $t_1$ , A y B son líquidos sólo parcialmente solubles y C es un sólido.

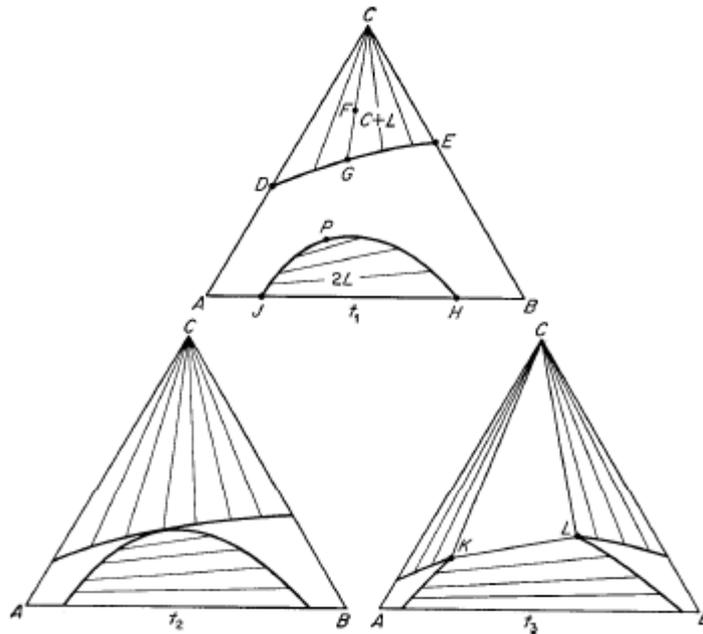


Fig. 4.18. Equilibrios involucrando una fase sólida.

Las solubilidades de C en A y B puros están dadas por los puntos D y E, respectivamente, pero la solubilidad del sólido se modifica cuando están presentes los dos líquidos A y B como muestra la curva DE.

Las mezclas ternarias, como la correspondiente al punto F forman soluciones saturadas de composición dada por el punto G y cristales del sólido C puro. La región de equilibrio de dos líquidos, limitada por la curva JPH, es similar a la representada para sistemas de tipo 1. Una región que contiene sólo una fase líquida separa las dos áreas heterogéneas. Un ejemplo de este tipo de sistema es el ternario agua (A) + ácido maleico (C) + 1-butanol (B) a 303,15 K.

A una temperatura inferior  $t_2$ , las solubilidades mutuas pueden volverse menores y las regiones de heterogeneidad se expanden una hacia la otra hasta llegar a tomar contacto. Si esta es la tendencia, a temperatura aún más baja  $t_3$ , la curva binodal de equilibrio líquido-líquido es interrumpida por la curva de solubilidad del sólido. Todas las mezclas ternarias que se encuentran dentro del triángulo CKL forman tres fases: C puro sólido y las fases líquidas saturadas de composición dadas por los puntos K y L. Un ejemplo de esta situación es el ternario agua (A) + ácido maleico (C) + tributil fosfato (B) a 303,15 K.

En algunos sistemas, el área de dos líquidos no se extiende hasta el lado AB de la gráfica, como en la Figura 4.19. La disminución de la temperatura podría aumentar el tamaño de la región de dos líquidos y extenderla hasta que el punto de pliegue P toque el lado AB, lo que daría lugar a un diagrama similar al mostrado en la Figura 4.18 a la temperatura  $t_3$ .



Figura 4.20. Representación esquemática del sistema Carbonato de Potasio + Agua + Etanol.

Si se continúa agregando más carbonato para llevar el sistema a la composición representada por el punto H, las fases en equilibrio son carbonato anhidro sólido, hidrato sólido y solución saturada J. La evaporación de la solución de composición J para liberar el sistema del carbonato, produce vapores de composición K y, como J está en realidad mucho más cerca de P de lo que indica el diagrama esquemático, K es alcohol casi puro. El proceso que se acaba de describir es el de “salinación”, usado frecuentemente para deshidratar líquidos orgánicos.

***Bibliografía adicional para el capítulo IV:***

- 1) *Liquid-Liquid Equilibriums*, de A. W. Francis, Interscience Publishers (1963).
- 2) *Liquid Extraction*, de R.E. Treybal, McGraw-Hill Book Co., Inc. 2da. Edición (1963).
- 3) *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*, Editada por J.D. Thornton, Volumen 1, Oxford Science Publishing (1992).

## **CAPITULO V**

### **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

## CAPITULO V

### Introducción:

Como se ha visto en los capítulos anteriores, este trabajo experimental pretende, por un lado, investigar la transferencia de masa de los constituyentes de una nafta reformulada entre las dos fases en equilibrio formadas por hidrocarburos representativos de la nafta cuando ésta contenga como antidetonante compuestos oxigenados, tales como etanol o metanol y, por otro, profundizar la comprensión e interpretación de diagramas y resultados experimentales de equilibrios líquido-líquido (ELL) en sistemas cuaternarios, menos frecuentes en la literatura, aunque con interés creciente en los últimos años.

A medida que el número de componentes aumenta, las complicaciones experimentales y de interpretación en los diagramas de fase aumentan considerablemente. Esto justifica, en buena medida, que el número de sistemas estudiados con más de tres componentes sea reducido y con más de cuatro componentes sea realmente escaso.

Tan así es, que los diagramas de ELL de sistemas ternarios pueden representarse en coordenadas triangulares sobre un plano a temperatura y presión constante, mientras que los sistemas cuaternarios deben ser representados espacialmente empleando un tetraedro regular en iguales condiciones de temperatura y presión. Por el contrario, los sistemas con más de cuatro componentes, genéricamente denominados multicomponentes, requerirían para su representación de un espacio de  $n$  dimensiones y, por tanto, sus diagramas de fase no pueden ser visualizados como ocurre con los sistemas binarios, ternarios y cuaternarios.

Sistemas de tal magnitud de complejidad resultan poco prácticos para estudios sistemáticos. Afortunadamente, es posible "sintetizar" una nafta empleando unos pocos hidrocarburos sin perder, por ello, las características esenciales en lo que a su equilibrio de fases se refiere cuando esta mezcla sintética se encuentra en presencia de un compuesto oxigenado.

Con tal motivo, los sistemas a estudiar estarán siempre formados por dos hidrocarburos representativos de la nafta [aromático + parafínico (o aromático + nafténico)], un antidetonante oxigenado (alcohol).

Dichos estudios comprenderán el conocimiento con detenimiento de los respectivos diagramas de fases líquido-líquido cuaternarios, así como de cada uno de los equilibrios ternarios que constituyan las caras parcialmente miscibles del tetraedro, caracterizando su superficie binodal a través de planos seccionales cuaternarios. Por último, se correlacionarán los datos experimentales con los modelos UNIQUAC y UNIFAC.

## METODOLOGIA APLICADA

- a) Selección de los componentes a utilizar, de acuerdo a los objetivos perseguidos, y análisis de sus respectivas purezas.
- b) Preparación de mezclas ternarias o cuaternarias de composición global conocidas.
- c) Obtención de las condiciones para alcanzar el equilibrio liquido-liquido.
- d) Determinación de la composición de las fases conjugadas por medio de cromatografía en fase gaseosa empleando el método del estándar interno para la cuantificación.
- e) Procesamiento de los resultados experimentales.
- f) Procesamiento de resultados experimentales con programas computacionales Ad-Hoc para los modelos UNIQUAC, NRTL.
- g) Representación de composiciones en diagramas ternarios o cuaternarios.

### SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES Y ANALISIS DE SU PUREZA:

Se particularizo este capítulo para el sistema Metanol + Tolueno + Metilciclohexano.

Los reactivos utilizados en el presente trabajo se indican en la tabla 5.1. Sus respectivas purezas fueron analizadas por cromatografía en fase gaseosa aplicando el mismo método cromatográfico empleado para el estudio de los sistemas ternarios.

Esta metodología resulto ser útil desde que determino simultáneamente la pureza de los reactivos y sus tiempos de retención cromatográfico. Las purezas indicadas en la tabla 5.1 siempre fueron superiores a 99,8% en masa. En consecuencia, los productos químicos fueron utilizados sin ulterior tratamiento, ya que se consideró que dicha pureza era apropiada para este tipo de estudios.

Tabla 5.1. Componentes empleados, indicando su fórmula molecular, proveedor, pureza, función que cumple en la nafta sintética y densidad.

compone ntes	Tipo de compone ntes	Formu la molec ular	provee dor	pur eza	Funci ón que cumpl e en la nafta	Densi dad# a 25°C Kg.m <sup>-3</sup>
<b>Metanol</b>	Alcohol	CH <sub>4</sub> O	Merck Aleman ia, p.a.	>0, 998	Antidet onante	786,37
<b>Tolueno</b>	Hidrocarb	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Merck	>0,	Comp	862,19

	uro aromático		Aleman ia, p.a.	998	onente aromát ico	
<b>Metilciclo hexano</b>	Hidrocarb uro parafínico	$C_7H_{14}$	Merck Aleman ia, p.a.	>0, 998	Comp onente nafteni co	3400
<b>Acetona</b>	Cetona	$C_3H_6O$	Merck Aleman ia, p.a.	>0, 998	Estánd ar interno	784,40

#Organic Solvents. Physical Properties and Method of Purification, J.A Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, IV Edition, Arnold Weissberger (Editor), 1986.

### PREPARACION DE MEZCLAS TERNARIAS DE COMPOSICION GLOBAL CONOCIDAS:

La obtención de los diagramas de equilibrio se llevó a cabo en un único experimento hallándose simultáneamente la curva binodal y las líneas de unión para los sistemas ternarios.

A tal fin, se requiere de la preparación de mezclas de composición global conocidas dentro de la región heterogénea. La preparación y composición de estas mezclas es de suma importancia para lograr una buena generación de datos. Los criterios a seguir son los siguientes: a) que cada composición global genere dos fases de aproximadamente volúmenes iguales (centro de la línea de unión) y b) que los nodos de las líneas de unión se distribuyan de manera tal que la curva binodal pueda ser trazada sin dificultad. Esto se logra con información bibliográfica sobre solubilidades mutuas, con diagramas de fases similares a los trabajados o, en último caso, determinando experimentalmente algunos puntos de la curva o superficie binodal del sistema bajo estudio con el método del punto de niebla.

Todas las mezclas se prepararon pesando cada componente puro a medida que estos se iban colocando en viales de 16 mL, que en su interior contenían una barra agitadora recubierta con Teflón y provistos de tapa roscada con septa de silicona y Teflón. Para la determinación de las masas se utilizó una balanza analítica marca Mettler Toledo, modelo AG-245, con campo dual de pesada, y una exactitud de  $\pm 0,0001$  g. En esta operación se tuvo cuidado de colocar y pesar primero los componentes menos volátiles para disminuir las pérdidas por evaporación.

## OBTENCION DE LAS CONDICIONES PARA ALCANZAR EL EQUILIBRIO LIQUIDO LIQUIDO

Los viales con las mezclas de composición global así obtenidas se introducen en las perforaciones Ad-Hoc de dos cajas construidas en acrílico y conectadas en serie, por las que circula agua a temperaturas constantes

$\{(278,15\pm 0,05), (283,15\pm 0,05), (288,15\pm 0,05), (293,15\pm 0,05), (298,15\pm 0,05), (303,15\pm 0,05)\}K$

provenientes de termostatos marca Haake, modelo K10, con bomba de circulación y con rango de trabajo desde temperatura ambiente hasta  $150^{\circ}C$ , con una exactitud  $\Delta T = \pm 0,02^{\circ}C$  ( ver figura 6.4) y colocadas cada caja sobre agitadores magnéticos de seis puntos marca S.B.S.

Intruments S.A., modelo A-04 (ver figura 5.1). El cierre hermético entre los viales y las cajas está garantizado por el uso de o' rings en cada uno de los orificios. Este dispositivo permitió obtener información de 6 líneas de unión simultáneamente.

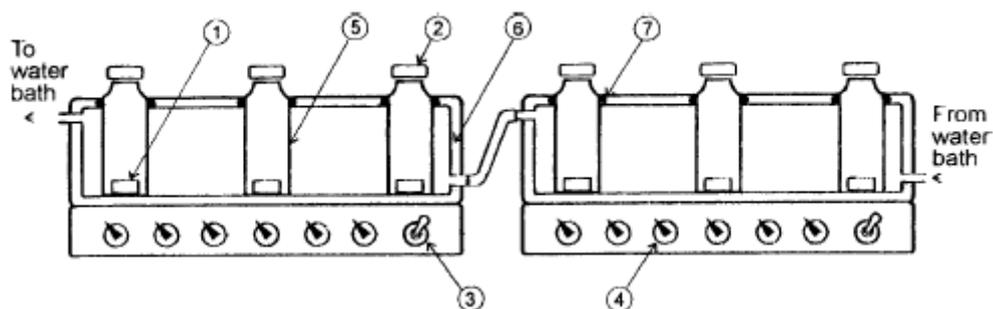


Figura 5.1. Vista esquemática del dispositivo experimental para alcanzar el ELL. 1: barra magnética; 2: tapa roscada con septa de silicona; 3: interruptor general; 4: interruptor de cada punto de agitación; 5: vial cromatografico de 16 mL; 6: caja acrílica y 7: o'ring de Vitón.

Un punto crítico a tener en cuenta cuando no se dispone de información previa, es el tiempo mínimo de agitación para alcanzar el equilibrio de fases. En el caso de los sistemas estudiados en esta tesis, dicho tiempo fue de un día y medio con intensa agitación en el dispositivo mostrado en la figura 6.3. Sólo después de ese tiempo se lograba la alineación de los nodos de las líneas de unión ternarias con la composición global de la mezcla de partida, prueba de que el equilibrio había sido alcanzado, garantizando el balance de masa.

Al final de cada ensayo se detuvo la agitación dejando reposar los sistemas durante 24 horas para alcanzar una buena separación de fases.

### DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE LAS FASES CONJUGADAS:

La determinación de la concentración de cada componente en ambas fases conjugadas es un mero problema analítico, en algunos casos muy simples y en otros muy complejos. Se trata de cuantificar todas las especies de interés presentes en una dada mezcla (fase conjugada), o todas menos una. Para ello, se puede emplear métodos químicos clásicos o métodos fisicoquímicos instrumentales. Los métodos clásicos tienen en cuenta las propiedades químicas del análito e incluyen: gravimetría, volumetría de diversos tipos, etc. Mientras que los métodos instrumentales se basan en la medición de alguna propiedad físico-química y se clasifican según el tipo de propiedad que se mide en: espectroscópicos, electro analíticos, cromatográfico, térmicos, etc.

En esta tesis, dado la naturaleza de los compuestos a analizar, la cantidad de análisis a llevar a cabo y la disponibilidad de un cromatógrafo en fase gaseosa de última generación, esta fue la opción adoptada. En primer término, porque permite determinar las concentraciones de cada especie química involucrada en ambas fases conjugadas en un único experimento, reduciendo de esta manera el tiempo de cada ensayo y, en segundo, porque posee buena repetitividad y exactitud en las determinaciones.

Para llevar a cabo los análisis cromatográfico ternarios se tomaron muestras de ambas fases conjugadas cuando estas estuvieron completamente límpidas. Para tal cometido se emplearon jeringas hipodérmicas, colocándose las muestras en viales de 2 mL con tapa rosca con septa de silicona y Teflón. La masa de cada fase conjugada colocada en el vial fue determinada con la misma balanza empleada para pesar los componentes de la mezcla de composición global, pero, ahora, con exactitud de  $\Delta m = \pm 0,00001 \text{ g}$ . En primer término, se retira la fase superior, para luego hacer lo mismo con la inferior. Para prevenir la contaminación de esta última fase con la superior durante su extracción, la aguja de la jeringa hipodérmica se introdujo a través de la fase superior mientras se sopla aire presionando suavemente su pistón. El mismo procedimiento fue adoptado al retirar la aguja. Antes de introducir la muestra de cada fase en los viales de análisis (2mL) se tuvo la precaución de secar la aguja con papel absorbente para retirar el líquido que normalmente la moja externamente.

### **CROMATÓGRAFO EN FASE GASEOSA:**

Desde que, como se dijera, la determinación de la concentración de cada especie química en ambas fases conjugadas se llevo a cabo mediante cromatografía en fase gaseosa, se presentara a continuación una breve descripción del sistema cromatografico empleado, las

características del método desarrollado y las justificaciones de los por qué de cada aspecto involucrados en dichos análisis.

El laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología se dispone de un cromatógrafo en fase gaseosa, marca Hewlett Packard, modelo 6890 Plus<sup>1</sup> con dos detectores que pueden utilizarse indistintamente: a) conductividad térmica (TCD) y b) ionización de llama (FID), también posee un sistema de inyección automática marca Agilent Serie 7683 (Agilent G2613A) y una torreta con ocho posiciones para alojar viales de muestra de 2 mL, 2 posiciones para viales de lavado de la jeringa y una posición para alojar un vial de desechos.

A través de un cable HPIB el sistema cromatografico está conectado a una computadora personal que posee incorporado un software cromatografico (G2070AA) para adquisición y procesamiento de datos (ChemStation)<sup>2</sup>. Una vista panorámica del sistema cromatografico empleado puede observarse en la figura 5.2



Figura.5.2. Vista de conjunto del sistema cromatografico, mostrando el cromatógrafo en fase gaseosa HP6890, la torreta del inyector automático y la ChemStation acoplada.

### **BREVE DESCRIPCION DE LA CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA:**

Como es bien conocido, la cromatografía es una técnica de análisis basad en la separación de los componentes de una mezcla y su posterior detección y cuantificación. En particular, la cromatografía en fase gaseosa está basada en la distribución de los componentes de la mezcla

entre dos fases inmiscibles: una fija (o estacionaria) y otra móvil. En esta técnica y en las condiciones de operación empleada en esta tesis, a fase móvil es nitrógeno gaseoso (puede ser también: helio o nitrógeno) que fluye a través de una columna capilar de sílice fundida que soporta a la fase fija sobre su pared en la forma de una película líquida delgada constituida por un líquido orgánico de alta temperatura de ebullición (por ejemplo: polietilenglicol). El proceso que produce la separación de los componentes de la mezcla es la partición de cada uno de ellos entre las fases estacionaria y móvil (gaseosa). Desde que cada especie química interactúa de distinta forma con ambas fases, los componentes de la mezcla a analizar atraviesan la columna a distintas velocidades y se van separando, llegando cada análisis al detector a tiempos diferentes y generando una señal cuya intensidad depende del análisis censado y de su concentración. El tiempo que demora el análisis desde que es inyectado hasta que llega al detector se denomina "tiempo de retención" y es una característica tanto del análisis como del método cromatográfico empleado en el análisis.

#### **SELECCIÓN DEL TIPO DE INYECCIÓN:**

La inyección de la muestra se puede llevar a cabo en forma manual o automática. En esta tesis se utilizó un inyector automático por tres razones esenciales: a) porque la repetitividad y confianza de las inyecciones automáticas es superior a aquellas de las inyecciones manuales, b) porque disminuye sensiblemente los tiempos requeridos en los ensayos, por la posibilidad de analizar simultáneamente hasta 8 muestras y c) porque trabajando con inyección automática es posible utilizar el Macro "Batch" provisto por la ChemStation, que permite transferir un archivo de datos cromatográficos a un archivo Microsoft Excel que facilita y agiliza el procesamiento de la información generada.

#### **SELECCIÓN DEL DETECTOR EMPLEADO:**

Entre los detectores disponibles se seleccionó el TCD, utilizando nitrógeno como gas portador o carrier. De esta manera, se obtuvo la concentración de todas las especies químicas en un único experimento disminuyendo el tiempo de análisis. Esto se hizo a expensas de una menor sensibilidad y un límite de detección más alto en el TCD (1 µg en inyecciones de 1 µl) respecto al FID (1 ng, equivalente a 1 ppm en inyecciones de 1 µl).

#### **SELECCIÓN DE LA COLUMNA CROMATOGRAFICO**

La columna cromatográfica es una de las partes más importantes del cromatógrafo, pues en ella se separan los componentes de la muestra. De la elección de esta dependerá, en buena medida, el éxito del análisis.

En la presente tesis se utilizó para todos los análisis una columna capilar de sílice fundida, marca Hewlett Packard, tipo INNOWax (HP 19091N-233) de las siguientes dimensiones: 30 m de largo x 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor del film. La fase estacionaria de dicha columna es polietilenglicol entrecruzado (crosslinked polyethylene glycol) que puede calificarse como una columna polar y está recomendada por el fabricante para el análisis de alcoholes y compuestos aromáticos, entre otros. Desde que todos los componentes empleados en esta tesis, enumerados en la tabla 5.1, están incluidos en la lista indicada por el fabricante, la elección de esta columna aparece justificada.



Figura 5.3. Representación esquemática de la columna cromatográfica

### OBTENCION DEL CROMATOGRAMA:

La señal eléctrica generada en el detector es transportada a la ChemStation a través del cable HPIB, manifestándose como un pico cuya área resulta ser proporcional a la concentración del analito. La figura 5.4 muestra el cromatograma genérico<sup>3</sup> en donde puede apreciarse no sólo algún pico cromatografico sino también toda la información que puede obtenerse del cromatograma, así como los diferentes significados de los términos empleados en cromatografía en fase gaseosa.

### SISTEMA DE ADQUISICION DE DATOS (ChemStation):

Sin este módulo, los trabajos no rutinarios y sobre todo los de investigación resultarían de compleja y difícil resolución.

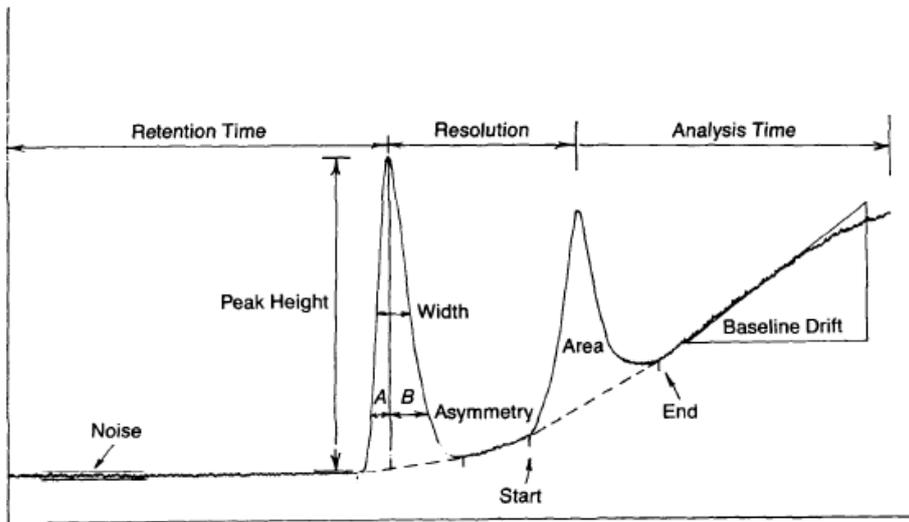


Figura 5.4 Cromatograma genérico, parámetros básicos.

En este trabajo se utilizó un software específico almacenado en la "ChemStation" que realiza el control, adquisición y evaluación de datos del sistema para el cromatógrafo de gases HP 6890. Este software está diseñado para correr en computadoras compatibles con IBM, bajo Microsoft Windows.

Puede trabajar en dos formas: a) "ON LINE", conectada con el cromatógrafo para automatizar todas las operaciones a realizar y b) "OFF LINE", sin establecer conexión con el cromatógrafo. Contiene los parámetros para establecer el método cromatográfico, el control del instrumento, la adquisición y evaluación de datos incluyendo integración, cuantificación, reporte y modulo de control del inyector automático.

El estado de las operaciones programadas y realizadas por el HP 6890 es continuamente controlado, mostrándose en la pantalla de la computadora los datos obtenidos durante el análisis "On line" que se almacena en archivos de datos que el sistema crea automáticamente y que luego puede ser procesados y analizados "Off line" posteriormente.

Básicamente está estructurado en tres pantallas:

- I. "METHOD AND RUN CONTROL": para el control y adquisición de datos del instrumento.
- II. "DATA ANALYSIS": para revisión y reevaluación de datos.
- III. "REPORT LAYOUT": para el diseño específico de reportes.

Cada pantalla consiste de un grupo de elementos de uso estándar que incluyen el menú y barra de herramientas, que se detallaran en oportunidad de la descripción del método específico utilizado en este estudio.

Así, en la figura 5.5 se muestra la pantalla principal "METHOD AND RUN CONTROL".

En su parte superior sobresale dos recuadros desplegables donde se selecciona el método a utilizar (TCDAECHB.M, en este caso) y la secuencia asociada de inyección (AMBC.S) almacenados en el sistema para realizar una corrida cromatográfica o, en caso de ser necesario, para modificarlos a través de los iconos que representan a los distintos módulos que conforman al cromatógrafo.

En el rectángulo central de la pantalla, estos iconos se disponen mostrando su disposición física en el instrumento. En la figura 5.5, el primer icono indica que se trabaja con un inyector automático, el segundo representa al “inlet” (puerto de inyección) para columnas capilares conectado por una línea a la columna 2 y al detector TCD, todos ellos ubicados en la posición “Back” del cromatógrafo.

Estos iconos permiten, a su vez, abrir pantallas auxiliares en donde se pueden seleccionar o digitar los parámetros que definen a cada módulo en particular. Los conjuntos de parámetros adoptados conforman el método cromatografico, el cual se almacena en el programa con un nombre adoptado por el operador.

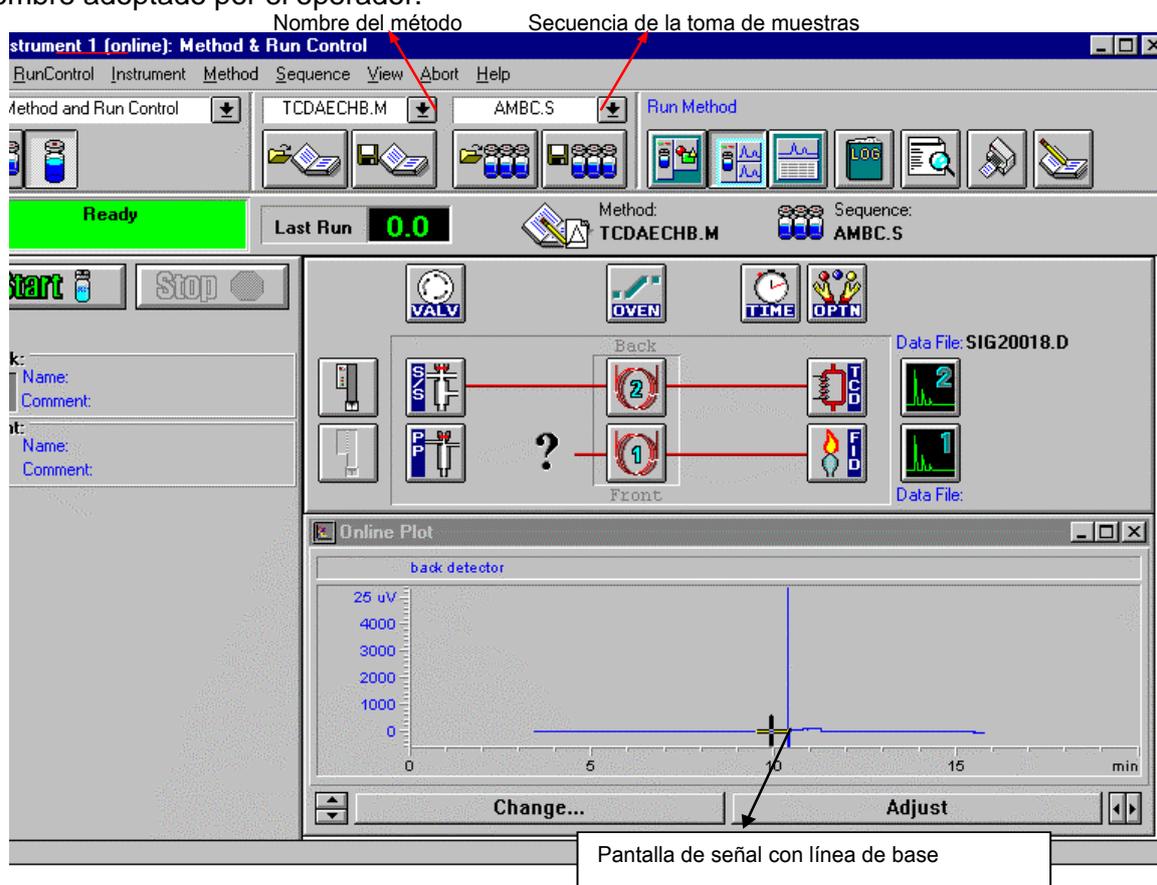


Figura 5.5. Pantalla Principal “RUN AND CONTROL”.

En la zona inferior de la pantalla (online Plot) se grafica el cromatograma a medida que el detector distingue la señal producida por el análito. Al finalizar la corrida, esta señal puede ser impresa o almacenada digitalmente para un posterior proceso o análisis.

En la figura 5.6 se presenta a modo ilustrativo la pantalla auxiliar del Horno "Oven", en el cual pueden observarse los principales parámetros elegidos para el método TCDAECHB.M:

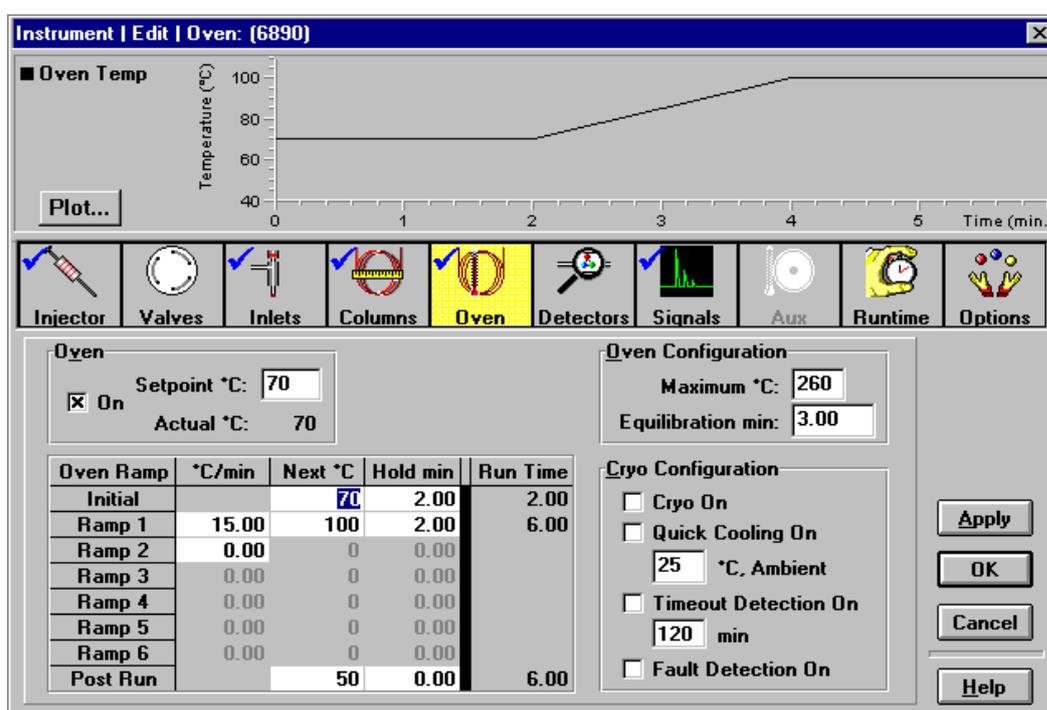


Figura 5.6. Pantalla para seleccionar los parámetros del horno

Todos los parámetros que configuran al módulo del cromatógrafo seleccionado se digitan manualmente en las celdas destinadas a tal fin y/o se presionan los botones que se visualizan en la pantalla.

En este ejemplo se ha seleccionado un "setpoint °C" de 70°C, que indica la temperatura a la cual debe llegar el horno antes de comenzar el análisis de la muestra. Así mismo, muestra la máxima temperatura permitida (260°C) para la columna elegida para correr el método que ingresa el operador según sus características.

La principal ventaja del software frente a las teclas del cromatógrafo, es la facilidad de configurar el instrumento en sus diversos parámetros: rampa de temperatura, caudales de gas, etc.

La figura muestra que el método seleccionado mantendrá la temperatura del horno en 70°C durante 2 minutos, luego crecerá hasta los 100°C con un incremento de 15°C.min<sup>-1</sup> y permanecerá constante a 100°C otros 2 minutos. La rampa de temperatura permite modificar los tiempos de retención de los análitos según los requerimientos del cromatograma a obtener. Por último, el equipo permite aplicar un “Post Run” con una temperatura superior a la del análisis con la finalidad de limpiar la columna de otros compuestos presentes en la muestra inyectada (opción no seleccionada en la pantalla de la figura 5.6). La parte superior de la pantalla muestra el perfil de las temperaturas seleccionadas en función del tiempo.

Trabajando de manera similar con todos los módulos cromatográficos; es decir, con los parámetros del inyector, del Detector, de la Señal y de la Secuencia, se configura el Método cromatográfico, que se archiva en el sistema con un nuevo nombre o se lo mantiene, pero ahora trabajara con las modificaciones realizadas.

El correr el método se obtiene una salida por la pantalla “Data Analisis” similar a la mostrada en la figura. Además de mostrar el cromatograma, esta pantalla construye una tabla que indica para cada componente el tiempo de retención, área, altura, ancho y simetría de cada pico cromatografico. También muestra los eventos de integración, que permite seleccionar las áreas y alturas por debajo de las cuales no se cuantificara y otros aspectos más específicos. Esta información permite al investigador decidir si el método cromatografico establecido es adecuado para su trabajo.

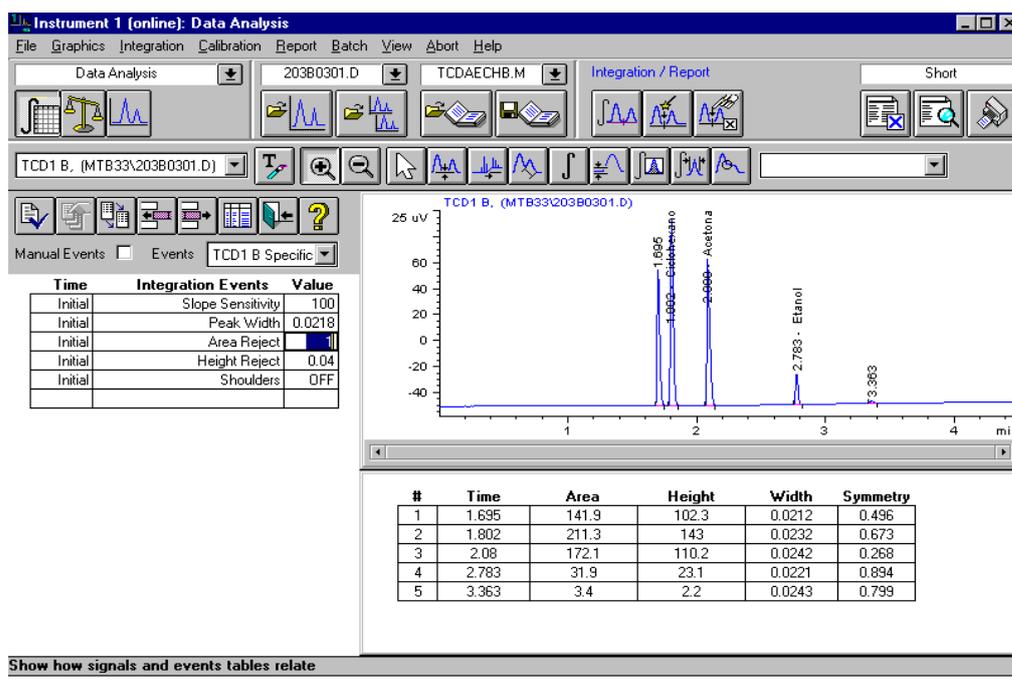


Figura 5.7. Pantalla “Data Analisis”, mostrando el cromatograma y “Manual Events” para

modificar los "Integration Events".

A esta altura del trabajo, el investigador posee la capacidad de establecer el tiempo de retención de cada componente y determinar la pureza de los que participaron en el ELL.

#### **CUANTIFICACION DE LOS COMPONENTES EN LAS FASES CONJUGADAS:**

En este trabajo se utilizó la técnica del estándar interno para la cuantificación. Para ello se construye curvas de calibración que permiten determinar las concentraciones de cada uno de los componentes presentes en las fases conjugadas.

Esta técnica consiste, básicamente, en preparar mezclas por pesada de los componentes a estudiar, conociéndose así la masa de cada uno de ellos ( $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ ) a la que se agrega una cantidad constante ( $m_{SI}$ ) de otro componente seleccionado como testigo o estándar interno.

Para lograr una adecuada precisión, es importante la elección de la composición de estas muestras, ya que deben ubicarse dentro de la zona miscible pero lo más cerca posible a la curva binodal. Además, el pico cromatografico del estándar debe estar bien resuelto, cualidad que no es fácil encontrar cuando se requiere cuantificar mezclas de muchos componentes.

Al obtener los cromatogramas de cada una de estas muestras se conocen las áreas de cada uno de los componentes ( $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ ) y la del estándar interno ( $A_{SI}$ ), con lo que se encuentra la función:  $(A_1/A_{SI}) = f(m_1/m_{SI})$  que permitirá determinar la composición de las muestras incógnitas.

Para obtener la curva de calibración, el software cromatografico, operado "Off line" provee diversas ecuaciones para ajustar los resultados y construir distintas curvas de calibración con la finalidad de verificar la calidad de cada una de ellas.

La comparación entre las concentraciones obtenidas con las masas surgidas del análisis cromatografico y las obtenidas con la balanza, define las ecuaciones más adecuadas a emplear.

En la figura 5.8 está desplegada, a modo de ilustración, la pantalla de "Data Analysis" correspondiente a la carga de datos para obtener la curva de calibración con la ChemStation para un sistema ternario, mostrando la curva de calibración únicamente para el ciclo hexano y los diferentes niveles de calibración que se han seleccionado (equivalente al número de muestras que se prepararon por pesada para obtener las curvas de calibración de cada componente en la mezcla ternaria).

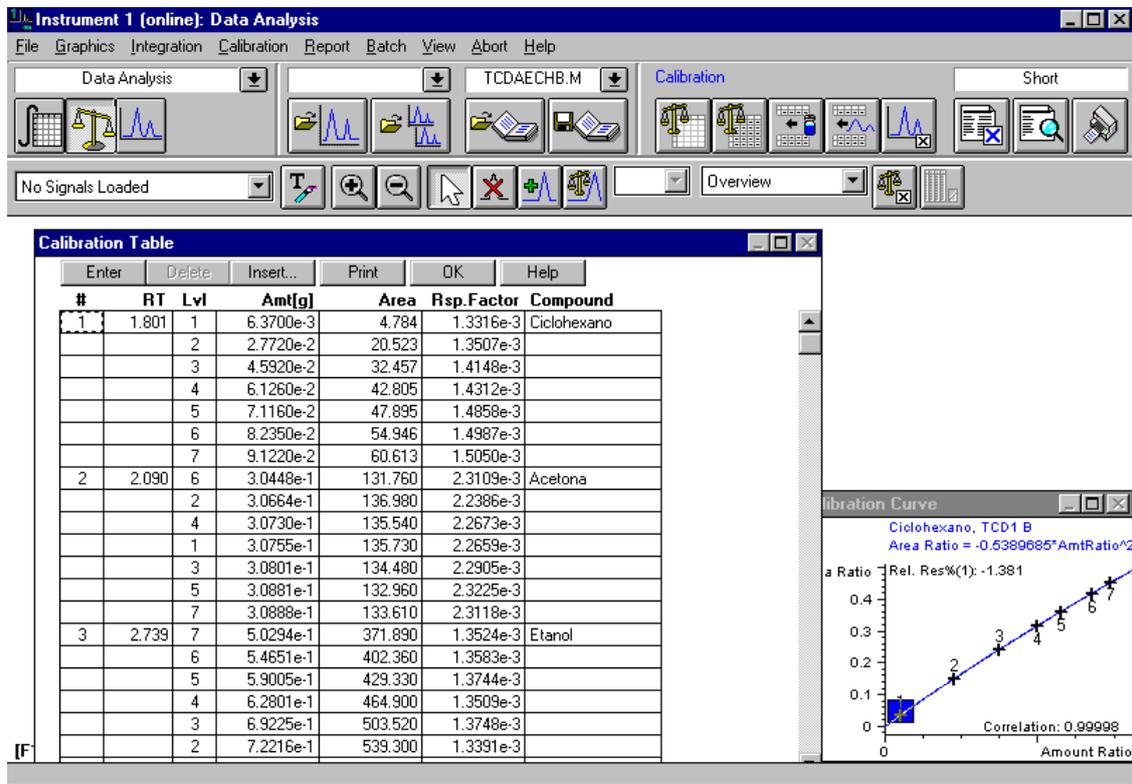


Figura 5.8. Pantalla para obtener las curvas de calibración. Se manifiestan 7 niveles de calibración y la curva correspondiente al ciclohexano.

### PROCESAMIENTO E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES:

Una vez que se ha efectuado la corrida de una secuencia cromatográfica, toda la información adquirida por el sistema se almacena automáticamente en la ChemStation, pero, al utilizar la opción "Batch", los datos seleccionados por el investigador son capturados y presentados en una planilla de cálculo Microsoft Excel para un posterior proceso. En este trabajo de tesis interesa obtener los valores de fracciones en masa de cada componente en cada fase conjugada, ya sea para la construcción de los diagramas de ELL o para correr modelos de correlación y predicción.

El Macro "Batch" provisto por la ChemStation tiene la particularidad que sólo puede capturar los datos de aquellos componentes que han sido calibrados y además los toma por lotes (Batch) de todas las muestras que han sido corridas en una misma secuencia, lo cual dependerá de la capacidad de la torreta de alimentación automática (8 viales en el equipo utilizado, aunque es posible instalar una bandeja con capacidad para 100 viales).

Como en este trabajo es necesario conocer las fracciones en masa de cada componente en cada fase " $W_{ij}$ " ( $i$ = tres componentes y  $j$ = dos fases).

Una vez calculadas las fracciones en masa de cada componente en cada fase se los ordena en una planilla Microsoft Excel. La figura 5.9 muestra la planilla utilizada en este trabajo de tesis. Se observa que las columnas en verde muestran la suma de fracciones en masa de los tres componentes en cada mezcla y que esta es 1 o muy próxima a 1 (0,9999) que muestra la conservación de la masa.

Sistema Ternario metanol(1)-Tolueno(2)-MCicloHexano(3) a 5°C

Composicion Global			F.Inferior (metanol)			F.Superior (mch)					
Wmetanol	Wto	WMCH	Wmetano	Wto	WMCH	Wmetanol	Wto	WMCH			
0,3881	0,0000	0,6119	1,0000	0,7276	0,0000	0,2724	1,0000	0,0421	0,0000	0,9579	1,0000
0,3549	0,0284	0,6167	1,0000	0,6936	0,0268	0,2795	0,9999	0,0412	0,0299	0,9289	1,0000
0,3460	0,0497	0,6043	1,0000	0,6741	0,0410	0,2849	1,0000	0,0450	0,0578	0,8972	1,0000
0,3432	0,0756	0,5812	1,0000	0,6400	0,0635	0,2964	0,9999	0,0550	0,0874	0,8576	1,0000
0,3180	0,0915	0,5905	1,0000	0,6107	0,0782	0,3111	1,0000	0,0599	0,1033	0,8368	1,0000
0,3284	0,1026	0,5690	1,0000	0,6000	0,0870	0,3130	1,0000	0,0633	0,1182	0,8184	0,9999
0,3099	0,1324	0,5576	1,0000	0,5630	0,1110	0,3260	1,0000	0,0795	0,1523	0,7682	1,0000
0,3108	0,1512	0,5381	1,0000	0,5325	0,1279	0,3396	1,0000	0,0891	0,1744	0,7365	1,0000
0,2667	0,1807	0,5525	1,0000	0,4800	0,1600	0,3600	1,0000	0,1187	0,1950	0,6863	1,0000
0,2623	0,2107	0,5271	1,0000	0,3918	0,1918	0,4164	1,0000	0,1626	0,2252	0,6122	1,0000

Figura 5.9. Planilla Microsoft Excel con datos de las líneas de unión.

Posteriormente, con estos datos, se procede a efectuar un balance global de masa de cada fase con los valores producidos por la balanza y los compara con los calculados por la suma de los promedios determinados cromatográficamente, tanto en forma global como para cada componente.

Posteriormente, con estos datos, se procede a efectuar un balance global de masa de cada fase con los valores producidos por la balanza y los compara con los calculados por la suma de los promedios determinados cromatográficamente, tanto en forma global como para cada componente.

El proceso de cálculo es el siguiente:

1. Se prepara la mezcla global por pesada, para conocer la fracción en masa de cada componente ( $W_{ij}$ ).

2. Separadas las fases en cada vial de análisis (2 mL) se pesa cada una de ellas ( $m.f_{sup}$ ) y ( $m.f_{inf}$ ).
3. Se analiza con el G.C. la composición de cada fase y se determina la masa de cada componente en la fase respectiva: ( $m.i.f_{sup}$ ) y ( $m.i.f_{inf}$ ).
4. Se calcula la masa de cada componente extraído de la mezcla global determinada con la balanza:  $(m.i.Bza) = (W_{ig}) \times [(m.f_{sup}) + (m.f_{inf})]$
5. Se determina la masa de cada componente por el G.C.:  $(m.i.G.C.) = (m.f_{sup}) + (m.f_{inf})$ .
6. Se calcula el error relativo porcentual entre el valor suministrado por el G.C. y la balanza digital:  $E_i \% = [(m.i.Bza) - (m.i.G.C.)] / (m.i.Bza)$

Los resultados de este último cálculo se muestran en la siguiente planilla (figura 5.10) de Microsoft Excel.

Brazo de palanca  
 $(W_{i1} - W_{ig}) / (W_{ig} - W_{i2}) = \text{constante}$   
 $i = 1, 2, \dots, n$

brazo de palanca				error			valores absolutos			promedio del U
metanol	To	MCH	promedio	metanol	To	MCH	metanol	To	MCH	
1,080	1,095	1,080	1,085	-0,45	0,90	-0,44	0,45	0,90	0,44	0,60
1,090	1,080	1,090	1,087	0,29	-0,63	0,34	0,29	0,63	0,34	0,42
1,030	1,025	1,030	1,028	0,14	-0,34	0,19	0,14	0,34	0,19	0,22
1,134	1,120	1,134	1,129	0,41	-0,85	0,44	0,41	0,85	0,44	0,57
1,025	1,000	1,026	1,017	0,75	-1,68	0,94	0,75	1,68	0,94	1,12
1,099	1,080	1,100	1,093	0,52	-1,18	0,66	0,52	1,18	0,66	0,79
1,000	1,001	1,000	1,000	-0,04	0,07	-0,03	0,04	0,07	0,03	0,05
1,441	1,449	1,440	1,443	-0,15	0,42	-0,26	0,15	0,42	0,26	0,28
1,300	1,303	1,300	1,301	-0,09	0,17	-0,08	0,09	0,17	0,08	0,11

Figura 5.10. Análisis con brazo de palanca.

La regla de la palanca, es verificar si el cociente  $(W_{i1} - W_{ig}) / (W_{ig} - W_{i2})$  es constante para todos los componentes que pertenecen a una misma línea de unión.

Indudablemente los valores obtenidos por este cálculo presentan dispersiones entre los experimentales y su promedio, como lo indica la Figura 5.10. Si algunos de estos valores difieren en un 5% del promedio la planilla lo señala coloreando la celda que se encuentra fuera de ese rango (queda a criterio del investigador repetir el análisis de ese punto o desechar la línea de unión).

Con los datos así verificados se precede a graficar la curva binodal experimental y con estos datos también se corren los modelos de correlación UNIQUAC y NRTL.

**Referencias bibliográficas:**

1. Operating Manual, HP 6890 Series Gas Chromatograph, Hewlett–Packard Company **1996**.  
Vol 1: General Information, Vol 2: Inlets, Vol 3: Detectors.
2. Understanding Your ChemStation, HP ChemStation, Hewlett–Packard Company **1994**.
3. N. Dyson. Chromatographic Integration Method. Editor R.M. Smith, U. Tech. Loughborough, U.K. **1990**.

## **CAPITULO VI**

### **MODELOS TERMODINAMICOS**

## **CAPITULO VI**

### **PREDICCIÓN DE EQUILIBRIOS DE FASE LIQUIDO-LIQUIDO**

Cuando se encara un proceso de extracción en fase líquida no siempre es posible disponer del diagrama de fases correspondiente obtenido en forma experimental.

La determinación experimental de dichos equilibrios es lenta y tediosa y requiere del concurso tanto de un buen laboratorio como personal entrenado para tal fin.

Por ello, en ausencia de datos experimentales, es deseable poder obtener los equilibrios por medio del análisis del menor número de datos posibles que puedan encontrarse en la literatura.

Sin lugar a dudas, cuanto mayor sea el número de datos experimentales sobre los cuales basar las predicciones tanto mejor serán las concordancias entre los equilibrios predichos y los observados. En última instancia, una indicación cualitativa de la dirección de la distribución de un soluto entre dos solventes es de gran valor en ciertas ocasiones.

En el proceso de extracción las soluciones que forman fases líquidas inmiscibles son extremadamente no ideales y el grado en que dichas soluciones se desvían de la idealidad nos permitirá, en cierta medida, predecir su comportamiento en las operaciones de extracción.

La desviación de la idealidad en soluciones líquidas puede analizarse por medio de diversas propiedades tal como la presión de vapor, la fugacidad, la actividad, el coeficiente de actividad, etc. De todas estas propiedades, quizás la más interesante de estudiar sea el coeficiente de actividad el cual está asociado con la energía libre molar de Gibbs de exceso. Prácticamente todos los modelos modernos están basados en este hecho de una u otra manera.

### **EQUILIBRIO ENTRE DOS O MÁS FASES HOMOGÉNEAS**

Para obtener el diagrama de fases de un sistema particular, el problema que se suscita es el de relacionar cuantitativamente las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que intercambian libremente energía y materia. Es decir, necesitamos describir el estado de equilibrio de dos o más fases que están interactuando libremente y que han llegado a un estado de equilibrio. El próximo paso es: dadas algunas de las propiedades del equilibrio de dos fases se deben predecir las restantes.

La figura 6.1 ilustra esquemáticamente el tipo de problema que se pretende resolver por medio de la termodinámica del equilibrio de fases.

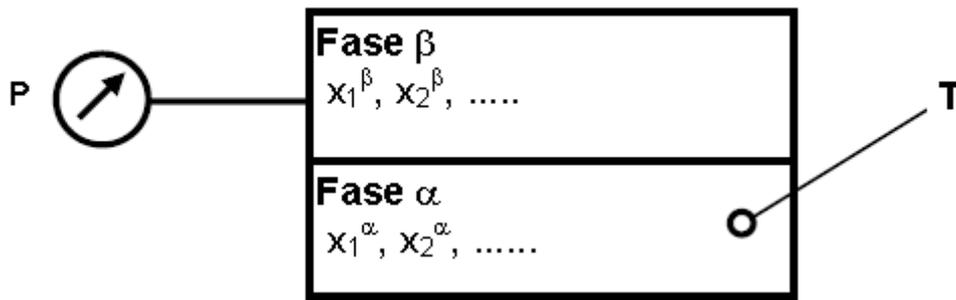


Figura 6.1. Esquema del problema planteado.

Supongamos dos fases multicomponentes  $\alpha$  y  $\beta$  que han llegado a un estado de equilibrio, siendo conocidas la temperatura  $T$  del sistema y las fracciones molares de las fases  $\alpha$ :  $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$

El problema es ahora encontrar la composición de la fase  $\beta$ :  $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$  y la presión  $P$  del sistema.

Alternativamente, se puede conocer la composición de la fase  $\alpha$  y la presión  $P$  del sistema y pretender conocer la composición de la fase  $\beta$  y la temperatura  $T$  del sistema.

La pregunta que surge es: ¿Cómo se resuelve el problema en el equilibrio de fases? Para ello debe hacerse uso de la termodinámica con su matemática asociada.

En ciertos casos es posible obtener soluciones simples en términos de cantidades matemáticas en lugar de hacerlo en término de realidades físicas; estas cantidades matemáticas son sugeridas por la descripción abstracta del problema real.

La introducción del concepto de potencial químico hecho por Gibbs en 1875 que postula que “en el equilibrio, el potencial químico de cada componente debe ser el mismo en todas las fases”.

El problema ahora es ¿Cómo relacionar cuantitativamente el potencial químico con las variables primarias: temperatura, presión y composición?

Para resolver el problema debemos transferir el concepto de potencial químico a información cuantitativa respecto a las variables del sistema ( $T$ ,  $P$  y composición).

A partir de Gibbs, la distribución en equilibrio de algún componente  $i$  entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  debe partir de la relación:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \tag{6.1}$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico. Adicionalmente, ¿Cómo es que  $\mu_i^\alpha$  está relacionado con  $T$ ,  $P$  y  $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$ ? Y simultáneamente ¿Cómo  $\mu_i^\beta$  está relacionado con  $T$ ,  $P$  y  $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$ ?

Para visualizar convenientemente como se encara la resolución del problema del equilibrio de fases desde un punto de vista termodinámico, se incorporan funciones auxiliares tales como la fugacidad y la actividad.

Lewis introduce dichas funciones al sustituir la presión parcial del gas por la fugacidad en la expresión del potencial químico para un sistema constituido por una mezcla de gases ideales, obteniendo después de integrar la ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (6.2)$$

En la cual  $\frac{f_i}{f_i^0} = a_i$  (actividad del componente i en la mezcla), donde  $\mu_i^0$  y  $f_i^0$  son arbitrarios. Sin embargo, si uno de ellos es fijado el otro queda determinado automáticamente.

Aplicando (6.2) a un sistema compuesto por dos fases en equilibrio  $\alpha$  y  $\beta$  y teniendo en cuenta (6.1) se obtiene la expresión:

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}}$$

Es posible demostrar que, independientemente de la elección de los estados de referencia en ambas fases, se cumple la relación:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (6.3)$$

en definitiva, es posible reemplazar las condiciones del equilibrio dado por la ecuación (6.1) en termino de potenciales químicos, por otra en termino de fugacidades que resulta más conveniente a los fines perseguidos.

Si se escoge el mismo estado de referencia en ambas fases, las actividades de las respectivas especies químicas en cada fase son iguales en el equilibrio. Para un sistema ternario tendremos:

$$\begin{array}{lll} a_{3\alpha} = a_{3\beta} & a_{1\alpha} = a_{1\beta} & a_{2\alpha} = a_{2\beta} \\ a_{3\alpha} = Y_{3\alpha} X_{3\alpha} & a_{1\alpha} = Y_{1\alpha} X_{1\alpha} & a_{2\alpha} = Y_{2\alpha} X_{2\alpha} \\ a_{3\beta} = Y_{3\beta} X_{3\beta} & a_{1\beta} = Y_{1\beta} X_{1\beta} & a_{2\beta} = Y_{2\beta} X_{2\beta} \end{array}$$

denominadas "condiciones de isoactividad".

Para establecer valores de los coeficientes de actividad, se deben obtener ecuaciones de la forma:

$$\begin{array}{l} \phi_i = F_\phi(T, P, Y_1, Y_2, \dots) \\ Y_i = F_Y(T, P, X_1, X_2, \dots) \end{array}$$

Que vinculen los coeficientes de fugacidad ( $\phi_i$ ) y actividad ( $\gamma_i$ ) con las variables físicas del sistema.

Encontrar las funciones  $F_\phi$  y  $F_\gamma$  es el problema central de la termodinámica del sistema.

En equilibrio termodinámico en un sistema heterogéneo, teniendo en cuenta (6.3), puede ser descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \dots \text{(equilibrio térmico)} \\ P^\alpha &= P^\beta = \dots \text{(equilibrio mecánico)} \\ f^\alpha &= f^\beta = \dots \text{(equilibrio químico)} \end{aligned}$$

Por lo tanto, es necesario evaluar las fugacidades de cada componente en todas las fases, pudiendo estas estar descritas por una ecuación en función de las variables independientes T y P, o por el contrario por las variables T y V.

Se puede demostrar que adoptando como variables independientes a T y P <sup>(1)</sup>, la expresión que relaciona la fugacidad de cada componente con dichas variables es de la forma:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{Y_i P} = \int_0^P \left[ \bar{V}_i - \left( \frac{RT}{P} \right) \right] dP \quad (6.5)$$

donde

$\bar{V}_i$  = volumen parcial molar del componente i

$\phi_i$  = coeficiente de fugacidad del componente i  $\left( = \frac{f_i}{Y_i P} \right)$

$Y_i$  = fracción molar del componente i en la fase vapor.

La ecuación (6.5) permite obtener la fugacidad del componente i en una mezcla siempre que dispongamos de información sobre el comportamiento volumétrico, expresado por:

$$V = F(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (6.6)$$

Para evaluar la integral de la ecuación (6.5) se precisa conocer el comportamiento volumétrico en todo el rango de presiones; es decir, entre 0 y P. Si estos datos están disponibles la ecuación (6.5) no reviste mayores problemas para el cálculo de las fugacidades. Sin embargo, la ecuación que en general presenta dificultades es la ecuación de estado (6.6) debido a que la función F no necesariamente es una función analítica.

Generalmente lo que se hace es estimar el comportamiento volumétrico a través de datos experimentales limitados. Desafortunadamente no hay ecuaciones de estado validas para un gran número de especies químicas puras y sus mezclas. Por otro lado, las ecuaciones de

estado útiles para una clase limitada de especies son siempre explícitas en P, en lugar de serlo en V como lo requiere la ecuación (6.6).

Por los motivos apuntados, sería deseable disponer de una ecuación que permita calcular las fugacidades como función de las variables independientes V y T surge <sup>(1)</sup>

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{Y_i P} = \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \left( \frac{RT}{V} \right) \right] dV - RT \ln Z \quad (6.7)$$

donde  $Z = \frac{PV}{RT}$  = coeficiente de compresibilidad generalizada de la mezcla

Para poder calcular la fugacidad del componente i en la mezcla necesitamos disponer ahora de una ecuación de estado de la forma:

$$P = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad (6.8)$$

La ecuación (6.7) es similar a la ecuación (6.5); sin embargo, se diferencian no solo en la elección de las variables independientes sino que, además, en esta última ecuación el término clave es  $\bar{V}_i$  (el volumen parcial molar del componente i) mientras que en (6.7) lo es  $\left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)$  que no debe confundirse con una propiedad parcial molar ya que se está derivando una propiedad intensiva como la presión.

En resumen, el problema del equilibrio de fases queda resuelto con cualquiera de estas dos ecuaciones - (6.5) o (6.7) -, el auxilio de una ecuación de estado - (6.6) o (6.8) - y con las ecuaciones del equilibrio de fases.

El cálculo del equilibrio de fases a través de datos volumétricos requiere un gran esfuerzo computacional, lo cual en la actualidad no presenta dificultades insalvables. El mayor problema es encontrar una ecuación de estado satisfactoria para aplicarla a la mezcla en el rango de densidad deseable.

Para determinar los datos volumétricos requeridos con el necesario grado de precisión se requiere de un gran trabajo experimental. Por otro lado, datos volumétricos confiables son escasos para mezclas binarias y muy raras para mezclas conteniendo más de dos componentes. Considerando que hay un número prácticamente infinito de mezclas ternarias para dar una adecuada descripción empírica de las propiedades volumétricas de las mezclas líquidas.

La exactitud de la fugacidad calculada con las ecuaciones (6.5) y/o (6.7) depende directamente de la validez de la ecuación de estado utilizada, con lo cual se debe disponer de

una gran cantidad de datos experimentales o de una sólida base teórica para predecir las propiedades volumétricas.

En virtud de las dificultades arriba señaladas, normalmente no se emplea esta metodología para la predicción y/o ajuste de los equilibrios de fases, recurriendo a modelos termodinámicos que hacen uso de la energía libre de Gibbs y/o modelos de contribución de grupos.

### **MODELOS TERMODINAMICOS PARA LA PREDICION DE EQUILIBRIOS DE FASE UTILIZANDO LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS Y MODELOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS.**

Condiciones para el equilibrio liquido-liquido:

Consideremos que tenemos una mezcla liquida constituida por  $n_T$  moles totales que posee N componentes a temperatura y presión constante.

La condición de equilibrio necesaria y suficiente es que la energía libre de mezcla de Gibbs sea mínima.

Supongamos que la mezcla ha alcanzado el equilibrio y se ha separado en dos fases.

Entonces:

$$n_T \Delta g = n^I \Delta g^I(n_1^I, n_2^I, \dots) + n^{II} \Delta g^{II}(n_1^{II}, n_2^{II}, \dots) \quad (6.9)$$

Siendo  $n_i^j$  con  $(j=I, II)$  el número de moles del componente  $i$  en la fase  $j$ ; y  $\Delta g^j$ , la energía libre molar de Gibbs de mezcla correspondiente a  $n^j$  moles de la fase  $j$ .

Puesto que la energía molar de Gibbs de mezcla  $\Delta g$  es mínima, un cambio diferencial de composición producido en el equilibrio a  $T$  y  $P$  constantes no producirá un cambio de  $\Delta g$ ; y por lo tanto:

$$d(\Delta g)_{P,T} = 0 \quad (6.10)$$

Esta condición es necesaria pero no suficiente ya que (6.10) no nos dice si los puntos sobre la superficie de energía que cumplan esta condición se encuentran en un mínimo, un máximo o en un punto de inflexión.

La condición usual de equilibrio que se deriva de (6.10) es que:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (6.11)$$

Donde  $\mu_i^j$  es el potencial químico del componente  $i$  en la fase  $j$  (I o II).

Esta ecuación se escribe normalmente en término de las fugacidades y/o de las actividades:

$$\left. \begin{aligned} f_i^I &= f_i^{II} \\ a_i^I &= a_i^{II} \\ a_i &= X_i \gamma_i \end{aligned} \right\}$$

(6.12)

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del componente i.

Ya que en los equilibrios liquido-líquido no es posible determinar por medios independientes las fugacidades de cada uno de los componentes, no existe un test de consistencia termodinámica como en el caso de los equilibrios liquido-vapor.

En una mezcla, el coeficiente de actividad del componente i está relacionado con la energía de exceso molar de Gibbs  $g^E$  por las relaciones:

$$\left. \begin{aligned} n_T g^E &= RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \\ G^E &= RT \sum_i X_i \ln \gamma_i \\ RT \ln \gamma_i &= \left( \frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \end{aligned} \right\}$$

(6.13)

Siendo  $G^E$  y  $g^E$  las energías molares de exceso de Gibbs total y por mol, respectivamente. A bajas presiones o presiones moderadas, podemos sustituir la energía libre de Gibbs a temperatura y presión constante por la energía libre de exceso de Helmholtz de la mezcla a la misma temperatura y volumen constante.

Las ecuaciones (6.10) y (6.12) son las más utilizadas en el cálculo de equilibrio liquido-liquido.

En síntesis, para poder realizar la predicción debemos disponer de:

- a) Un modelo que proporcione  $g^E$  o equivalentemente  $\gamma_i$  como función de la composición y temperatura.
- b) Un método para calcular las composiciones de equilibrio liquido-liquido utilizando el modelo anterior.

Hasta el presente, sin contar con las predicciones a partir de ecuaciones de estado, se han usado dos tipos de modelos para el estudio de los equilibrios liquido-liquido.

## 1. MODELOS PARA LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD O LAS FUNCIONES DE EXCESO DE GIBBS.

## 2. MODELOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS.

### MODELOS PARA EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD O FUNCIONES DE EXCESO DE GIBBS.

Dentro de este grupo se encuentran los modelos NRTL y UNIQUAC que describiremos con algún detalle.

#### ECUACION NRTL: NON-RANDOM, TWO –LIQUID.

El modelo NRTL toma la idea básica de la derivación de Wilson del concepto de composición local para representar la energía de exceso de Gibbs de mezclas líquidas, estando basado en el modelo de dos líquidos de Scott<sup>(2)</sup> y sobre la hipótesis de distribución no aleatoria de las moléculas en mezclas líquidas similar a la que utilizó Wilson<sup>(3)</sup>.

Esta nueva ecuación contiene un parámetro no aleatorio  $\alpha_{12}$  el cual la hace aplicable a una gran variedad de mezclas por una apropiada selección de dicho parámetro. La ventaja de este modelo sobre el de Wilson es que permite predecir los equilibrios ternarios líquidos-líquidos basado solo en datos binarios y es aplicable tanto a sistemas total como parcialmente miscibles.

En 1964 Wilson<sup>(3)</sup> mostro que la energía libre de Gibbs de exceso podía ser convenientemente expresada por una función algebraica en término de composiciones locales y en cuya ecuación final usa la fracción de volumen local.

#### ECUACION DE WILSON

Para mezclas de moléculas químicamente similares (soluciones atómicas), las cuales difieren solamente en tamaño, Flory-Huggins<sup>(4,5)</sup> derivaron una expresión simple para el coeficiente de actividad. Veinte años después, Wilson considera el caso donde los componentes en una mezcla difieren no solamente en el tamaño molecular sino también en fuerzas intermoleculares, sugiriendo una relación entre las fracciones molares locales  $X_{11}$  de la molécula de tipo 1 y la  $X_{21}$  de la molécula del tipo 2.

El concepto de composición local es analizado en la figura 6.2, donde se tiene un sector de mezcla de dos componentes en el cual hay 15 moléculas del tipo 1 y 15 moléculas del tipo 2; luego,  $X_1=X_2=0,5$

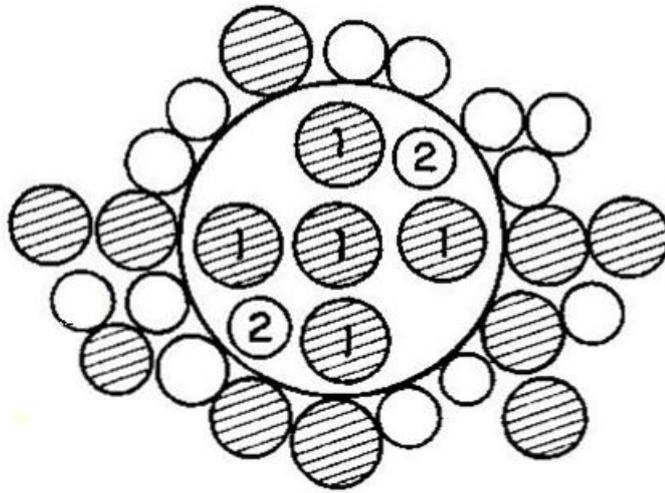


Figura 6.2. Esquematización del concepto de composición local.

Se considera una molécula de tipo 1 central circuncidada por sus próximos vecinos, que queda encerrada dentro del círculo. En el cálculo de la fracción molar local solo se cuentan las moléculas vecinas a la central que en este ejemplo son 6, de las cuales 4 son de tipo 1. Luego:

$$X_{11} = 4/6 \quad X_{21} = 2/6$$

Debiéndose cumplir que:  $X_{11} + X_{21} = 1$

Donde la primera cifra en el subíndice se refiere a la molécula vecina y el segundo a la molécula central.

Para tomar en cuenta el carácter no aleatorio de la distribución de las moléculas del tipo 1 y 2 alrededor de la molécula central de tipo 1 (probabilidad de encontrar una molécula de tipo 1 y 2 próximas vecinas a la molécula de tipo 1) Wilson<sup>(3)</sup> sugiere la siguiente relación:

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2 e^{\frac{g_{21}}{RT}}}{X_1 e^{\frac{g_{11}}{RT}}}$$

(6.14)

donde  $g_{21}$  y  $g_{11}$  son, respectivamente, las energías libres de interacción entre el par de moléculas 1-2 y 1-1; y en las cuales:

$$g_{21} = g_{12}$$

Siendo  $X_1$  y  $X_2$  las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente en la solución.

Wilson<sup>(3)</sup> obtiene una expresión para la energía de Gibbs de exceso (para mezclas atómicas) por analogía con la de Flory-Huggins<sup>(4,5)</sup>, donde reemplaza todas las fracciones de volumen por fracciones de volumen local:

$$g^E/RT = X_1 \ln(\xi_{11}/X_1) + X_2 \ln(\xi_{22}/X_2) \quad (6.15)$$

Donde las fracciones de volúmenes locales  $\xi_{11}$  y  $\xi_{22}$  son derivadas de la ecuación (6.14):

$$\xi_{11} = \frac{V_1 X_{11}}{V_1 X_{11} + V_2 X_{21}} = \frac{V_1 X_1 e^{\frac{g_{11}}{RT}}}{V_1 X_1 e^{\frac{g_{11}}{RT}} + V_2 X_2 e^{\frac{g_{21}}{RT}}}$$

La que al reordenarla nos proporciona:

$$\xi_{11} = \frac{X_1}{X_1 + X_2 (V_2/V_1) e^{\frac{(g_{21}-g_{11})}{RT}}} \quad (6.16)$$

Y análogamente para  $\xi_{22}$ :

$$\xi_{22} = \frac{X_2}{X_2 + X_1 (V_1/V_2) e^{\frac{(g_{12}-g_{22})}{RT}}} \quad (6.17)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes molares de ambos componentes.

Estas ecuaciones contienen dos parámetros ajustables por binario  $(g_{21}-g_{11})$  y  $(g_{12}-g_{22})$  y son fácilmente generalizadas para soluciones que contienen cualquier número de componentes.

### ECUACION NRTL

Renon y Praunsnitz<sup>(6)</sup> introducen una modificación en la ecuación (6.14) al incorporar una constante que caracteriza la distribución no aleatoria de la molécula del tipo 1 alrededor de la molécula del tipo 2,  $\alpha_{12}$ , obteniéndose las siguientes expresiones:

$$\frac{X_{12}}{X_{22}} = \frac{X_1 e^{\frac{\alpha_{12} g_{12}}{RT}}}{X_2 e^{\frac{\alpha_{12} g_{22}}{RT}}} \quad (6.18)$$

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2 e^{\frac{\alpha_{12} g_{21}}{RT}}}{X_1 e^{\frac{\alpha_{12} g_{11}}{RT}}}$$
(6.19)

donde las fracciones molares locales están relacionadas por:

$$X_{11} + X_{21} = 1$$
(6.20)

$$X_{12} + X_{22} = 1$$
(6.21)

Para mostrar la similitud de esta suposición con la teoría quiasiquimica de Guggenheim tomamos el producto de la ecuación (6.18) y (6.19) notando que  $g_{12} = g_{21}$  con lo cual se obtiene:

$$X_{21} X_{12} / X_{11} X_{22} = e^{\frac{\alpha_{12} (2g_{12} - g_{11} - g_{22})}{RT}}$$
(6.22)

y, además introduciendo las ecuaciones (6.20) y (6.21) en esta última ecuación, tendremos:

$$X_{21} X_{12} = (1 - X_{21})(1 - X_{12}) e^{\frac{\alpha_{12} (2g_{12} - g_{11} - g_{22})}{RT}}$$
(6.23)

Por otro lado la suposición de la no aleatoriedad en la teoría quiasiquimica<sup>(7)</sup> puede ser escrita de la siguiente manera:

$$X_{21} X_{12} = (1 - X_{21})(1 - X_{12}) \exp \left[ -\frac{(1/z)(2W_{12} - W_{11} - W_{22})}{RT} \right]$$
(6.24)

donde z es el numero de coordinación de la red y  $W_{12}$ ,  $W_{11}$  y  $W_{22}$  son, respectivamente las energías potenciales molares de interacción de los pares 1-2, 1-1 y 2-2.

La comparación de las ecuaciones (6.23) y (6.24) muestra la similaridad entre las dos suposiciones, donde  $\alpha_{12}$  es sustituido por  $1/z$ .

Sin embargo, las energías  $g_{ij}$  en la ecuación (6.23) son energías de Gibbs, mientras que las energías  $W_{ij}$  son energías potenciales.

En particular, la teoría de Guggenheim subestima el efecto de la distribución no aleatoria en las moléculas de la solución.

Aunque la similaridad entre las ecuaciones (6.23) y (6.24) sugiere una base teórica para el modelo NRTL, en realidad las hipótesis de un modelo nada tiene que ver con las del otro, ya que mientras el de Guggenheim utiliza un modelo de red el NRTL considera  $\alpha_{12}$  como un parámetro empírico independiente de la temperatura.

Como el número de coordinación,  $z$ , es del orden de 6-12 esperaríamos que  $\alpha_{12}$  sea del orden de 0,1 a 0,3. Sin embargo, para soluciones asociadas donde el modelo de red no es aplicable, los valores de  $\alpha_{12}$  exceden de 0,3 y en estos casos el significado físico de dicho parámetro se hace oscuro.

Retomando la ecuación (6.22) y reemplazando en ella la ecuación (6.23) se halla la fracción molar local:

$$X_{21} = \frac{X_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT]}{X_1 + X_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT]} \quad (6.25)$$

y similarmente, tomando la ecuación (6.17) y reemplazando en ella la ecuación (6.20)

$$X_{12} = \frac{X_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT]}{X_2 + X_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT]} \quad (6.26)$$

Ahora se introducen las ecuaciones (6.25) y (6.26) en la teoría de dos líquidos de Scott<sup>(2)</sup> el cual asume que hay dos clases de celdas en una mezcla binaria: una para moléculas del tipo 1 y otra para moléculas de tipo 2, como lo muestra la figura 6.3:



Figura 6.3. Dos tipos de celdas acorde a la teoría de Scott de dos líquidos para mezclas binarias.

Para la celda que contiene la molécula del tipo 1 en su centro la energía residual (que se compara con la del gas ideal a la misma temperatura, presión y composición) es la suma de todas las energías de Gibbs residuales para la interacción entre dos cuerpos, experimentada con la molécula central del tipo 1. Por lo tanto, la energía residual para una celda conteniendo moléculas del tipo 1,  $[g^{(1)}]$ , central vendrá dada por:

$$g^{(1)} = X_{11}g_{11} + X_{21}g_{21} \quad (6.27)$$

Si ahora se considera el liquido 1 puro,  $X_{11}=1$  y  $X_{21}=0$ . en este caso, la energía residual de Gibbs para una celda conteniendo una molécula 1 central,  $g_{\text{puro}}^{(1)}$ , es:

$$g_{\text{puro}}^{(1)} = g_{11} \quad (6.28)$$

Similarmente, para una celda conteniendo una molécula 2 central:

$$g^{(2)} = X_{12}g_{12} + X_{22}g_{22} \quad (6.29)$$

y

$$g_{\text{puro}}^{(2)} = g_{22} \quad (6.30)$$

La energía molar de exceso de Gibbs para una solución binaria es la suma de dos cambios en la energía de Gibbs residual: 1) aquel resultante de transferir  $X_1$  moléculas desde una celda con el componente 1 central en la solución,  $(g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)}) X_1$ , y 2) aquel resultante para igual situación en el componente 2. Por lo tanto:

$$g^E = X_1 [g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)}] + X_2 [g^{(2)} - g_{\text{puro}}^{(2)}]$$

que puede ser colocada en una forma más familiar:

$$g^E = g^{\text{real}} - g^{\text{ideal}} = [X_1 g^{(1)} + X_2 g^{(2)}] - [X_1 g_{\text{puro}}^{(1)} + X_2 g_{\text{puro}}^{(2)}] \quad (6.31)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.20), (6.21), (6.27), (6.30) en esta última ecuación se obtiene:

$$g^E = X_1 X_{21} (g_{21} - g_{11}) + X_2 X_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (6.32)$$

donde  $X_{21}$  y  $X_{12}$  e están dados por las ecuaciones (6.25) y (6.26).

Llamamos a la ecuación (6.32) acoplada con las ecuaciones (6.25) y (6.26) la ecuación NRTL.

Los coeficientes de actividad para la ecuación NRTL son encontrados diferenciando apropiadamente la ecuación (6.32), resultando ser de la forma:

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left[ \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})}{[X_1 + X_2 \exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})}{[X_2 + X_1 \exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})]^2} \right] \quad (6.33)$$

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 \left[ \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})}{[X_1 + X_2 \exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})}{[X_2 + X_1 \exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})]^2} \right] \quad (6.34)$$

donde

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22}) / RT \quad (6.35)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11}) / RT \quad (6.36)$$

con  $g_{21} = g_{12}$ .

La tarea esencial del cálculo es la determinación de estos dos parámetros  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$  por cada binario, de tal forma que en un sistema ternario es necesario calcular tres pares de parámetros; es decir, seis en total.

Cuando se dispone de datos experimentales de equilibrio de fases en un rango de composiciones, estos parámetros pueden evaluarse por ajuste de cuadrados mínimos como lo indica Praunsnitz<sup>(8)</sup>.

Por el contrario, si se dispone de datos de coeficientes de actividad a dilución infinita o de datos de solubilidad mutua a una dada temperatura de sistemas parcialmente miscible, Renon y Praunsnitz<sup>(9)</sup> los calculan en forma gráfica.

Sin embargo, disponiéndose de datos experimentales de composiciones de equilibrio de fases conjugadas (líneas de unión) es posible calcular los parámetros de interacción para cada binario.

La pregunta que surge en forma inmediata es: ¿cómo podemos utilizar toda la información de los datos ternarios de líneas de unión para realizar el ajuste de los parámetros binarios y reproducir con el mínimo error el diagrama ternario que represente al sistema en estudio?

## ESTIMACION DE PARAMETROS BINARIOS EN LOS EQUILIBRIOS LIQUIDOS-LIQUIDOS

Para contestar la pregunta formulada es necesario disponer de una función objetivo y emplear algún procedimiento de minimización adecuado ya que de dicha elección dependerá la rapidez de convergencia y el tiempo empleado en el cálculo.

Existen dos alternativas que se pueden utilizar para la obtención de los parámetros a partir de datos de equilibrio liquido-liquido,  $(X_1^I, X_2^I, \dots, X_1^{II}, X_2^{II}, \dots)$ , a temperatura y presión constantes empleando cuadrados mínimos. Ellos son:

- a) Minimización de las diferencias de actividad según el criterio de isoactividad.

$$\sum_k \sum_i W_{ik} [X_{ik}^I \gamma_{ik}^I(X_{ik}^I, \tau) - X_{ik}^{II} \gamma_{ik}^{II}(X_{ik}^{II}, \tau)]^2 \quad (6.37)$$

donde

$i=1,2,\dots,N$  (componentes)

$k=1,2,\dots,M$  (líneas de unión)

$W_{ik}$  es el peso asociado con el componente  $i$  en la línea de unión  $k$ .

- b) Minimización de la distancia entre las fracciones molares experimentales y las fracciones molares calculadas  $\hat{x}_{ijk}$ .

$$\sum_k \sum_i \sum_j W_{ijk} [x_{ijk} - \hat{x}_{ijk}(\tau)]^2 \quad (6.38)$$

donde

$i=1,2,\dots,N$  (componentes)

$j=I,II$  (fases)

$k=1,2,\dots,M$  (líneas de unión)

$W_{ijk}$  es el peso asociado con el componente  $i$  en la fase  $j$  y la línea de unión  $k$ .

El programa de cálculo fue desarrollado por Sørensen<sup>(10)</sup> en Fortran IV y permite obtener los valores de los parámetros utilizando dos funciones objetivos.

- a) Función objetivo en termino de actividades:

$$F_a(\tau) = \sum_k \sum_i [(a_{ik}^I - a_{ik}^{II}) / (a_{ik}^I + a_{ik}^{II})]^2 + Q \sum_n P_n^2 \quad (6.39)$$

con  $a_{ik} = \gamma_{ik} X_{ik}$ , donde:  $a$  = actividad obtenida directamente del modelo utilizado a partir de las concentraciones experimentales.

$i=1,2,3$  (componentes)

$j=I,II$  (fases)

$k=1,2,\dots,M$  (líneas de unión)

b) Función objetivo en termino de fracciones molares:

$$F_X(T) = \sum_k \min \sum_i \sum_j [X_{ijk} - \hat{X}_{ijk}]^2 + Q \sum_n P_n^2 \quad (6.40)$$

donde:

$X$  = fracción molar experimental.

$\hat{X}$  = fracción molar de la línea de unión calculada más próxima a la línea de unión experimental considerada.

$Q$  = contante.

$P_n$  = valor del parámetro.

$n=1,2,\dots, NP$  (parámetros).

No se pretende aquí hacer una descripción detallada y rigurosa del programa desarrollado por Sørensen para la obtención de los mejores valores de los parámetros de interacción binaria, sino más bien, un enfoque general del procedimiento llevado a cabo para obtener tanto la curva binodal como las composiciones de las líneas de unión y los parámetros asociados.

Observando las ecuaciones (6.35) y (6.36), llamaremos:

$$A(ij) = (g_i - g_j) / R$$

a los parámetros binarios a calcular, expresados en  $k$ .

El primer paso consiste en utilizar la función objetivo en término de actividades asignándole el valor cero a todos los parámetros  $A(ij)$  minimizando dicha función [ec(6.39)]. La ventaja de utilizar esta función objetivo para iniciar el cálculo reside en que no requiere de una elección acertada de los parámetros. Una vez lograda la convergencia, los valores de los parámetros obtenidos se utilizan para iniciar el cálculo con la función objetivo en termino de concentraciones [ec(6.40)]. En ambos casos se utiliza el procedimiento de Marquardt<sup>(11)</sup> para el ajuste de los parámetros.

El termino  $Q \sum_n P_n^2$  que aparece en las ecuaciones (6.39) y (6.40) se denomina función de penalización y el objetivo de su introducción es disminuir el valor numérico de los parámetros

para evitar soluciones múltiples. Según Sørensen<sup>(10)</sup>, el riesgo de que aparezcan soluciones múltiples surge cuando los valores numéricos de los parámetros del modelo son elevados.

Los valores empleados son  $Q=10^{-6}$  y  $Q=10^{-10}$  para las funciones objetivos en términos de actividades y concentraciones, respectivamente.

La calidad de las correlaciones realizadas con el programa empleando se cuantifica mediante el residual F, en moles %, (que en alguna manera mide la bondad del ajuste sobre la curva de solubilidad) y el error medio sobre el coeficiente de distribución del soluto,  $\Delta m$ :

$$F=100 \left[ \sum_k \min \sum_i \sum_j (X_{ijk} - \hat{X}_{ijk})^2 / 6M \right]^{1/2} \quad (6.41)$$

$$\Delta m=100 \left[ \sum_k [(\hat{m}_k - m_k) / m_k]^2 / M \right]^{1/2} \quad (6.42)$$

donde:  $\hat{m}_k$  y  $m_k$  son los coeficientes de distribución calculados y experimental, respectivamente.

### ECUACION UNIQUAC-UNIVERSAL QUASI-CHEMICAL EQUATION.

Abrams y Prausnitz<sup>(12)</sup> han demostrado para algunos sistemas que el modelo UNIQUAC funciona razonablemente bien en la predicción de diagrama ternarios a partir de información exclusivamente binaria.

Anderson y Prausnitz<sup>(13)</sup> demostraron que este modelo predice muy bien los diagramas ternarios a partir de información binaria cuando están correlacionados los datos de equilibrio liquido-liquido y liquido-vapor con unas pocas líneas de unión.

Para obtener la expresión analítica asociada al modelo UNIQUAC es necesario recurrir a la termodinámica estadística. Para ello, nuestro problema esencial será encontrar la expresión para la función de partición que relacione la energía libre de Helmholtz y/o la de Gibbs, para luego obtener las expresiones de los coeficientes de actividad de cada componente.

Este modelo es aplicable a soluciones no electrolíticos exclusivamente.

### FUNCION DE PARTICION DEL MODELO.

Consideraremos el líquido como representado por un enrejado tridimensional de sitios igualmente espaciados; y llamaremos celda al volumen en la vecindad de un sitio.

Además supondremos que cada molécula se divide en segmentos unidos de manera tal que cada segmento ocupa una celda, las cuales están todas ocupadas.

La función de partición configuracional  $Q^{(14)}$  es:

$$Q = Q_{\text{enrejado}} Q_{\text{celda}} \quad (6.43)$$

donde  $Q_{\text{enrejado}}$  se refiere al caso donde coincide el centro de cada segmento con un sitio del enrejado y  $Q_{\text{celda}}$  a aquellas contribuciones a la función de partición que están producidas por los movimientos de un segmento alrededor de su posición de equilibrio.

Para una mezcla binaria constituida por  $N_1$  moléculas del componente 1 y  $N_2$  moléculas del componente 2, la expresión para la energía libre de Helmholtz de la mezcla tiene la forma:

$$\Delta F = -kT \ln \left[ \frac{Q_{\text{enr}}(N_1, N_2)}{Q_{\text{enr}}(N_1, 0) Q_{\text{enr}}(0, N_2)} \right] \quad (6.44)$$

Por lo tanto, asumiendo que para fases condensadas la diferencia entre las energías libres de Gibbs y de Helmholtz no son importantes, podemos escribir que:

$$g^E \cong f^E = [\Delta F / (n_1 - n_2)] - RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (6.45)$$

donde  $n_i$  y  $X_i$  son el número de moles y la fracción molar del componente  $i$ , respectivamente.

De acuerdo con Guggenheim<sup>(7)</sup>, la función de partición del enrejado está dada por:

$$Q_{\text{enr}} = \sum W(\theta) \exp[-U_o(\theta)/kT] \quad (6.46)$$

donde  $W(\theta)$  es el factor combinatorio que tiene en cuenta el número de formas en que pueden ordenarse las moléculas en el espacio (formas de ocupar los sitios del enrejado).

$U_o$  es la energía potencial del enrejado, o sea, la energía necesaria para extraer todas las moléculas del enrejado. Por lo tanto, está relacionada con la energía de vaporización isotérmica desde el estado líquido al de gas ideal.

$W(\theta)$  y  $U_o$  dependen de la configuración de la mezcla designada por la variable  $\theta$ .

## FRACCION DE AREA LOCAL

Sea  $r_i$  el número de segmentos para la molécula del componente  $i$  ( $i=1,2$ ).

Si bien los segmentos tienen por definición el mismo tamaño, ellos difieren en su área externa de contacto.

Para una molécula del componente  $i$ , el número de próximos vecinos está dado por  $Zq_i$ , siendo  $z$  el número de coordinación del enrejado y  $q_i$  es un parámetro proporcional al área de la superficie al área de la superficie externa de la molécula.

La fracción de área local  $\theta_{ij}$  es la fracción de sitios externos alrededor de la molécula  $j$  que está ocupada por segmentos de la molécula  $i$ , donde  $i,j=1,2$ .

Para un sistema binario se verifican las relaciones:

$$\theta_{11} + \theta_{21} = 1 \quad (6.47)$$

$$\theta_{12} + \theta_{22} = 1 \quad (6.48)$$

La energía de interacción del enrejado  $U_0$  es la suma de las energías de interacción entre pares de segmentos no enlazados:

$$-U_0 = (Z/2)q_1N_1(\theta_{11}U_{11} + \theta_{21}U_{21}) + (Z/2)q_2N_2(\theta_{22}U_{22} + \theta_{12}U_{12}) \quad (6.49)$$

siendo  $U_{ij}$  la energía de interacción entre los sitios  $i$  y  $j$ .

Hagamos ahora:

$$u_{ij} = (Z/2)U_{ij}$$

luego

$$-U_0 = q_1N_1(\theta_{11}u_{11} + \theta_{21}u_{21}) + q_2N_2(\theta_{22}u_{22} + \theta_{12}u_{12}) \quad (6.50)$$

donde el signo negativo surge de la conveniencia de que la energía potencial cero corresponde al estado de gas ideal.

## FACTOR COMBINATORIO, $W(\theta)$

El problema es calcular el número de configuraciones posibles que corresponden a un dado conjunto de fracciones de área local, para una mezcla binaria constituida por  $N_1$  moléculas del tipo 1 y  $N_2$  moléculas de tipo 2.

Debido a que no hay un método exacto para resolver el problema se utiliza la aproximación de Guggenheim<sup>(7)</sup>.

Suponemos que:

$$W(\theta) = W_1 W_2 h(N_1, N_2) \quad (6.51)$$

donde  $W_i$  se refiere al número de configuraciones distinguibles asociadas con un sitio ocupado por un segmento de la molécula  $i$  ( $i=1,2$ ).

$h(N_1, N_2)$  es un factor de normalización para asegurar que  $W(\theta)$  satisfaga una condición de frontera razonable.

Utilizando como condición de borde el factor combinatorio de Staverman<sup>(15)</sup> para mezclas de moléculas de tamaño y forma arbitraria sin fuerzas de atracción, que es similar a la de Flory-Huggins:

$$W_1 = \frac{(q_1 N_1 \theta_{11} + q_2 N_2 \theta_{12})!}{(q_1 N_1 \theta_{11})! (q_2 N_2 \theta_{12})!} \quad (6.52)$$

$$W_2 = \frac{(q_2 N_2 \theta_{22} + q_1 N_1 \theta_{21})!}{(q_2 N_2 \theta_{22})! (q_1 N_1 \theta_{21})!} \quad (6.53)$$

Para encontrar  $h(N_1, N_2)$  minimizamos el término máximo de la suma (6.46) con respecto a  $\theta_{11}, \theta_{22}$  considerando el caso atómico donde todos los  $u_{ij}=0$  y por lo tanto  $U_0=0$ .

Por lo tanto las fracciones de área local para una mezcla atómica son:

$$\theta_{11}^{(0)} = \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (6.54)$$

$$\theta_{22}^{(0)} = \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (6.55)$$

donde el exponente (0) indica la aproximación cero o atómica.

Sustituyendo las ecuaciones (6.52) a (6.55) en la ecuación (6.51) obtenemos:

$$h(N_1, N_2) = \frac{W^{(0)} (q_1 N_1 \theta_{11}^{(0)})! (q_1 N_1 \theta_{21}^{(0)})! (q_2 N_2 \theta_{22}^{(0)})! (q_2 N_2 \theta_{12}^{(0)})!}{(q_1 N_1 \theta_{11}^{(0)} + q_2 N_2 \theta_{12}^{(0)})! (q_2 N_2 \theta_{22}^{(0)} + q_1 N_1 \theta_{21}^{(0)})!} \quad (6.56)$$

donde  $W^{(0)}$  es el factor combinatorio dado por Staverman.

### PROMEDIO DE LAS FRACCIONES DE AREA LOCAL EN MEZCLAS TERMICAS

En este caso consideraremos que los  $u_i \neq 0$  y por lo tanto  $U_0 \neq 0$ .

De manera análoga a la realización anteriormente, minimizando el término máximo de (6.46) para  $\theta_{11}$  y  $\theta_{22}$  obteniendo las siguientes expresiones:

$$\theta_{11}^{(1)} = \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \exp[-(u_{21} - u_{11})/RT]} \quad (6.57)$$

$$\theta_{22}^{(1)} = \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \exp[-(u_{12} - u_{22})/RT]} \quad (6.58)$$

donde el exponente (1) indica la primera aproximación y  $\theta_i (i=1,2)$  es la fracción de área promedio definida en las ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \\ \theta_2 &= \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \end{aligned} \right\} \quad (6.59)$$

reemplazando las ecuaciones (6.44), (6.46), (6.50), (6.51) a (6.53) y (6.56) a (6.58) en la ecuación (6.45) obtenemos:

$$g^E = g_{\text{combinatorio}}^E + g_{\text{residual}}^E \quad (6.60)$$

donde:

$$\frac{g_{\text{combinatorio}}^E}{RT} = X_1 \ln(\phi_1/X_1) + X_2 \ln(\phi_2/X_2) + (Z/2) [q_1 X_1 \ln(\theta_1/\phi_1) + q_2 X_2 \ln(\theta_2/\phi_2)] \quad (6.61)$$

$$\frac{g_{\text{residual}}^E}{RT} = -q_1 X_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 T_{21}) - q_2 X_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 T_{12}) \quad (6.62)$$

donde:

$$\left. \begin{aligned} \tau_{21} &= \exp[-(u_{21}-u_{11})/RT] \\ \tau_{12} &= \exp[-(u_{12}-u_{22})/RT] \end{aligned} \right\} \quad (6.63)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{X_1 r_1}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \\ \phi_2 &= \frac{X_2 r_2}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \end{aligned} \right\} \quad (6.64)$$

Las ecuaciones (6.60) a (6.64) contienen los parámetros estructurales  $r_i$  y  $q_i$ , los cuales se calculan a partir de los ángulos y distancias de enlace.

Hasta aquí hemos obtenido una expresión para la energía libre de Gibbs ( $g^E$ ) haciendo uso de la termodinámica estadística, la cual permite relacionar las características moleculares de sistemas binarios a través de los parámetros estructurales  $r_i$  y  $q_i$ , apareciendo dos parámetros ajustables en el modelo:

$$(u_{21}-u_{11}) \quad \text{y} \quad (u_{12}-u_{22})$$

Para algunas especies químicas, los valores de los parámetros estructurales están tabulados. En caso de no hallarse en la bibliografía dichos valores podrán ser calculados por medio de los parámetros (Por ejemplo, UNIFAC).

### EXPRESION PARA EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Utilizando la ecuación (6.13) es posible encontrar las expresiones para los coeficientes de actividad de un sistema binario. Así tenemos:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln(\phi_1/X_1) + (Z/2)q_1 \ln(\theta_1/\phi_1) + \phi_2 [l_1 - (r_1/r_2)l_2] - \\ &\quad - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left[ \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \end{aligned} \quad (6.65)$$

donde:

$$l_1 = (Z/2)(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (6.66)$$

siendo que para obtener la expresión para el coeficiente de actividad del otro componente se hacen rotar los subíndices:  $1 \rightarrow 2$ .

Los resultados numéricos de  $\ln \gamma_i$  no son sensibles a la elección del número de coordinación  $z$ , siempre y cuando se elija un valor comprendido entre 6 y 12. Por el contrario, los parámetros  $T_{12}$  y  $T_{21}$  si dependen de esta elección.

Para el caso de sistemas multicomponentes, las ecuaciones (6.61) y (6.62) toman la forma:

$$g_{\text{comb.}}^E / RT = \sum_i X_i \ln(\phi_i / X_i) + (Z/2) \sum_i q_i X_i \ln(\theta_i / \phi_i) \quad (6.67)$$

$$g_{\text{res.}}^E / RT = - \sum_i q_i X_i \ln \left( \sum_j \theta_j T_{ji} \right) \quad (6.68)$$

donde:

$$T_{ji} = \exp[-(u_{ji} - u_{ii}) / RT] \quad (6.69)$$

con:

$$T_{ii} = T_{jj} = 1$$

Consecuentemente, la expresión para el coeficiente de actividad del componente  $i$  será:

$$\ln \gamma_i = \ln(\phi_i / X_i) + (Z/2) q_i \ln(\theta_i / \phi_i) + l_i - (\phi_i / X_i) \sum_j X_j l_j - q_i \ln \left[ \sum_j \theta_j T_{ji} \right] + q_i - q_i \sum_j \left[ \theta_j T_{ji} / \sum_k \theta_k T_{kj} \right] \quad (6.70)$$

donde:

$$l_j = (Z/2) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (6.71)$$

y donde las fracciones de área y de segmento promedio están definidas por las ecuaciones (6.72) y (6.73), respectivamente:

$$\theta_i = \frac{q_i N_i}{\sum_j q_j N_j} = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (6.72)$$

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{\sum_j r_j N_j} = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (6.73)$$

La ventaja del uso de la ecuación UNIQUAC, al igual que la NRTL, es que se trata de un modelo aplicable a sistemas parcialmente miscibles utilizando dos parámetros ajustables por binario, siendo válido para sistemas no electrolíticos.

Esto significa que la predicción del equilibrio puede hacerse con pocos datos experimentales, pudiendo utilizar para tal fin la solubilidad mutua de cada binario parcialmente miscible y obtener así los dos parámetros del modelo, ya que los resultados no son sensibles a los valores de los parámetros del binario completamente miscible. Esto es una gran ventaja para sistemas del tipo II y III; sin embargo, para sistemas del tipo I los resultados dependen de la elección de los parámetros de los dos binarios completamente miscibles.

Es posible obtener los valores de los parámetros de interacción del modelo a través de resultados experimentales de equilibrio liquido-vapor. Sin embargo, la predicción de equilibrios líquidos - líquidos ternarios del tipo I con estos parámetros ha resultado en ajustes pobres.

Consecuentemente, es menester disponer de datos de equilibrio liquido-liquido para hallar valores de los parámetros de interacción que ajusten razonablemente a los resultados experimentales. Para ello se recurre a la misma metodología analizada en ocasión del estudio del modelo NRTL a través de la minimización de las funciones objetiva en término de las actividades y de las fracciones molares utilizando el criterio de isoactividad.

### **MODELO UNIFAC- (UNIQUAC FUNCTIONAL-GROUP ACTIVITY COEFFICIENTS)<sup>(16)</sup>**

Es un método de predicción de coeficientes de actividad para mezclas líquidas no electrolíticas. Combina el concepto de solución por grupos funcionales con el modelo UNIQUAC para los coeficientes de actividad. El resultado UNIFAC provee un procedimiento simple para calcular los coeficientes de actividad en término de constantes que reflejan el tamaño y el área superficial de cada grupo funcional y parámetros que representan las energías de interacción entre grupos.

El tamaño y el área de los grupos fueron evaluados para los componentes puros con datos de estructuras moleculares, en tanto los parámetros de interacción de grupos fueron evaluados con datos de equilibrio de fases para mezclas conteniendo parafinas, olefinas, hidrocarburos aromáticos, etc.

La utilidad de este método radica en que provee de una herramienta eficaz para el cálculo de las composiciones de equilibrio liquido-vapor donde la información experimental no es evaluable, dado que el UNIFAC es aplicable a un gran rango de mezclas tanto con

desviaciones positivas como negativas de la ley de Raoult. Se encuentran tabulados alrededor de 83 grupos diferentes en un rango de temperatura de 275 a 400K.

En los casos más típicos el coeficiente de actividad predicha a dilución infinita se desvía a menos del 20% de los valores experimentales lo cual es altamente satisfactorio.

La predicción del coeficiente de actividad de fase líquida fue demostrado para una gran variedad de mezclas binarias y ternarias, aun aquellas que contenían alcohol, agua u otros componentes polares.

El concepto de contribución de grupos ha sido usado satisfactoriamente para estimar propiedades tales como: densidad, capacidad calorífica y constante crítica de una gran variedad de componentes puros.

La idea básica es que hay cientos de compuestos químicos de interés tecnológico pero el número de grupos funcionales que los constituyen es mucho menor; por lo tanto, si asumimos que las propiedades físicas de un fluido es la sumatoria de las contribuciones hechas por los grupos funcionales de la molécula, obtendremos una posible técnica para correlacionar las propiedades de un gran número de compuestos en termino de un número más pequeño de parámetros que caracterizan la contribución de cada grupo en forma individual.

Todos los métodos de contribución de grupos son necesariamente aproximados ya que la contribución de grupo en una molécula no es necesariamente la misma que en otra molécula. Al asumir que el método es aditivo estamos asumiendo que la contribución hecha por cada grupo es independiente de la hecha por otros grupos, lo cual es válido sólo cuando su influencia en la molécula no es afectada por la naturaleza de los otros grupos dentro de ella.

Por ejemplo, no podemos esperar que la contribución de un grupo carbonilo en una cetona (supongamos la acetona) sea la misma que en un ácido orgánico (digamos ácido acético). La experiencia sugiere que la contribución de un grupo carbonilo en la acetona es similar (no idéntica) a la del mismo grupo en otra cetona (por ejemplo, la butanona).

La precisión en la correlación crece con el aumento en la distribución de grupos. Así por ejemplo, con los alcoholes alifáticos, en una primera aproximación no se hace distinción sobre la posición del grupo oxhidrilo; sin embargo, en un posterior análisis, esta disquisición es deseable. En el límite, cuantas más y más distinciones sean hechas podríamos llegar a la molécula en si misma pero en este caso la ventaja del método se perdería. En la práctica se asume una actitud de compromiso entre el número de distinciones, que debe ser mantenido teniendo en cuenta los efectos significativos de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de la molécula.

Extender la idea de la contribución de grupos a mezclas es extremadamente atractivo porque mientras el número de componentes puros de interés tecnológico es muy grande, el

número de mezclas diferentes es aun mayor todavía y un gran número de mezclas multicomponentes de interés pueden ser constituidas a partir de unos 100 grupos funcionales como máximo.

El método implica una adecuada reducción de los datos de coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente para obtener parámetros que caractericen las interacciones entre pares de grupos estructurales en sistemas no- electrolíticos y el uso de estos parámetros para predecir los coeficientes de actividad en otros sistemas que no fueron estudiados experimentalmente, pero que contienen los mismos grupos funcionales.

Derr y Deal<sup>(17)</sup> factorizan el coeficiente de actividad molecular en dos partes: a) una parte provee la contribución debida a la diferencia de tamaño molecular y b) la otra provee la contribución debido a la interacción molecular. La primera parte es arbitraria estimada utilizando la ecuación de Flory-Huggins<sup>(4,5)</sup> y la segunda parte con la ecuación de Wilson<sup>(3)</sup> aplicando a los grupos funcionales.

Abrams y Prausnitz<sup>(12)</sup> mostraron que la ecuación UNIQUAC brindan una buena representación tanto de los equilibrios liquido-vapor como de los equilibrios liquido-líquido para mezclas binarias y multicomponentes para una gran variedad de no-electrolitos.

El modelo UNIQUAC contiene una parte combinatorial debida esencialmente a la diferencia de tamaño y de forma de la molécula y otra parte residual debida a la energía de interacción.

Consecuentemente, podemos escribir para el UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^r \quad (6.73)$$

donde:

$$\ln \gamma_i^C = \ln(\phi_i/X_i) + (Z/2)q_i \ln(\theta_i/\phi_i) + l_i - (\phi_i/X_i) \sum_j X_j \quad (6.74)$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j r_{ji} \right) - \sum_j \left( \theta_j r_{ji} / \sum_k \theta_k r_{kj} \right) \right] \quad (6.75)$$

$$l_i = (Z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1); \text{ con } Z=10 \quad (6.76)$$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (6.77)$$

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (6.78)$$

$$r_{ij} = \exp[-(u_{ij} - u_{ii})/RT] \quad (6.79)$$

donde:

$X_i$  = fracción molar de  $i$

$\theta_i$  = fracción de área.

$\phi_i$  = fracción de segmento, equivalente a fracción en volumen.

Las sumatorias de las ecuaciones (6.74) y (6.75) se toman sobre todos los componentes, incluido "i". Los parámetros  $r_i$  y  $q_i$  de los componentes puros son medidas del volumen molecular de Van del Waals y del área superficial molecular, respectivamente.

Los parámetros binarios  $r_{ij}$  y  $r_{ji}$  deben ser evaluados a partir de datos experimentales de equilibrio de fase.

Aun cuando la mezcla contenga tres o más componentes, la ventaja del método es que no se requiere parámetros ternarios o de orden superior.

En el UNIFAC, la parte combinatorial del UNIQUAC [ec (6.74)] se usa sin modificaciones ya que incluye propiedades de los componentes puros y dependen solo del tamaño y forma de las moléculas presentes.

Los parámetros  $r_i$  y  $q_i$  son calculados como la sumatoria de los volúmenes de grupo y los parámetros de área  $r_k$  y  $q_k$  que están tabulados.

$$r_i = \sum_k V_k^{(i)} r_k \quad \text{y} \quad q_i = \sum_k V_k^{(i)} q_k$$

donde:

$V_k^{(i)}$  es el número de grupos de tipo  $k$  en la molécula  $i$ .

Para un gran número de moléculas la relación  $q_i/r_i \rightarrow 1$ .

La ecuación (6.75) es reemplazada en el método UNIFAC por el concepto de solución de grupos, quedando de la forma:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k V_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (6.80)$$

donde  $\Gamma_k$  es el coeficiente de actividad residual del grupo y  $\Gamma_k^{(i)}$  es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una solución de referencia que contiene solo moléculas del tipo i.

El coeficiente de actividad  $\Gamma_k$  se encuentra a partir de una ecuación similar a la (6.75):

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \theta_m \psi_{km} / \sum_n \theta_n \psi_{nm} \right) \right] \quad (6.81)$$

esta ecuación también es válida para  $\Gamma_k^{(i)}$ .

donde:

$\theta_m$  = fracción de área del grupo m:

$$\theta_m = q_m X_m / \sum_n q_n X_n$$

$X_m$  = fracción molar del grupo m en la mezcla.

$\psi_{mn}$  = parametro de interacción de grupo:

$$\psi_{mn} = \exp[-(u_{mn} - u_{nn})/RT] = \exp[-a_{mn}/T] \quad (6.82)$$

$u_{mn}$  = medida de la energía de interacción entre grupos m y n.

Los parámetros de interacción de grupos son los que deben ser evaluados mediante datos experimentales de equilibrio de fases.

Los parámetros de interacción cumplen con la condición que  $a_{mn} \neq a_{nm}$ , los que han sido obtenidos de una base de datos usando un amplio rango de resultados experimentales, sus unidades son grados Kelvin (K).

Los grupos funcionales están tabulados teniendo cada grupo sus propios valores de r y q. Cada grupo funcional principal está dividido en sub-grupos y los valores de los parámetros de interacción de estos sub-grupos son idénticos con aquel que corresponde al del grupo principal. Así por ejemplo, Grupo Principal  $\text{CH}_2$  (alcano) posee los siguientes sub-grupos:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  y  $\text{C}$ , teniendo cada uno un dado valor de r y q, pero sus respectivos parámetros de interacción son todos iguales al  $\text{CH}_2$

### PARAMETROS DE INTERACCIÓN DE GRUPOS:

Para que el UNIFAC sea un método útil para el diseño de procesos, es necesario evaluar un gran número de parámetros de interacción de grupos, ampliando la base de datos con respecto

a la temperatura y a las especies moleculares, con lo cual se aumenta la confiabilidad de los parámetros de interacción de grupos y se mejora la predicción de los coeficientes de actividad.

Para obtener los parámetros de interacción se calcula primero los coeficientes de actividad para la base de datos. Solo a bajas presiones los datos de equilibrio de fases fueron usados, no habiendo sido tomada en cuenta la no idealidad de la fase vapor. Los parámetros de interacción de grupos  $a_{mn}$  fueron calculados, en lo posible, usando un esquema de reducción de datos no lineales de mínima desviación.

En muchos casos uno de los dos parámetros que describen la interacción en un par de grupos tiende a ser muy grande. Por razones de programación se fija el límite superior de  $a_{mn}$  en 3000 K,  $\psi_{mn}$  es próxima a  $\exp(-10)$ , o sea próximo a cero. En la mayoría de estos casos, el método UNIFAC representa bastante bien los valores experimentales, habiendo pocos casos en los que el método UNIFAC no representa adecuadamente estos valores.

Las operaciones numéricas llevadas a cabo por el computador consisten directamente en adiciones y multiplicaciones. No se requiere de iteraciones y el tiempo de cálculo es bastante pequeño. Se puede hacer la discusión del modelo dividiendo su análisis en tres partes: a) coeficiente de actividad a dilución infinita, b) sistemas binarios y c) sistemas ternarios.

a) el coeficiente de actividad a dilución infinita provee un test especialmente severo al método UNIFAC, dado que el correspondiente cálculo de este es muy sensitivo a los parámetros de interacción.

Teniendo en cuenta que en esta región el coeficiente de actividad está sujeto a errores experimentales relativamente grandes, el coeficiente de actividad a dilución infinita calculado y experimental concuerdan satisfactoriamente.

b) sistemas binarios: al aplicar el método a alcoholes primarios, incluido el metanol, los resultados no son buenos. Se piensa que el problema puede radicar en que se asume que los parámetros de interacción de grupos para MCOH (alcohol primario) son considerados idénticos a aquellos de COH. Para el metanol pareciera que  $r_{MCOH}$  y  $q_{MCOH}$  deberían ser cambiados o bien ser tratados como un grupo separado con sus propios parámetros. Tanto en alcanos como en alcoholes secundarios los resultados son bastantes satisfactorios.

Los datos experimentales son escasos para sistemas que contienen muchos grupos diferentes. Una de las principales ventajas del UNIFAC es su capacidad para predecir coeficientes de actividad de sistemas de este tipo a partir de información de sistemas normales, esto es, aquellos con solo unos pocos grupos distintos.

En el cálculo cuantitativo de equilibrio líquido-líquido son necesario datos de coeficientes de actividad altamente confiables, proporcionando el UNIFAC para este tipo de sistemas resultados aproximados, lo cual ya es satisfactorio dado la escasez de datos experimentales.

Por la naturaleza semi teórica del UNIQUAC y el amplio rango de temperatura de la base de datos, el UNIFAC generalmente predice la dependencia correcta con la temperatura del coeficiente de actividad.

c) Sistemas ternarios: UNIFAC es directamente aplicable a sistemas multicomponentes con una excelente aproximación entre los valores calculados y los valores experimentales en la mayoría de los sistemas estudiados hasta ahora, excepto cuando la curva binodal penetra poco en el [diagrama de fases](#)<sup>(18)</sup>.

Un dado sistemas multicomponentes contiene un número de sistemas binarios que lo constituyen. En la mayoría de los casos los coeficientes de actividad experimentales para alguno de estos sistemas son evaluables pero no para todos. En este caso UNIFAC será usado para predecir coeficientes de actividad de cada uno de los componentes en los binarios desconocidos, estos coeficientes de actividad pueden ser usados para generar parámetros binarios en cualquier modelo de energía de exceso de Gibbs. El equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes puede ser rápidamente estimado cuando todos los binarios que los constituyen están caracterizados.

Para efectuar la predicción de los equilibrios líquido-líquido por el método UNIFAC se utiliza un programa de computación que funciona de la siguiente manera:

- 1) se arma un archivo de entrada con los datos de los grupos principales y secundarios que las diversas especies posean, indicando la cantidad de cada uno de ellos.
- 2) se arma otro archivo de entrada con los datos de los parámetros de interacción de todos y cada uno de los grupos intervinientes.
- 3) se introduce para iniciar el cálculo, la composición (en número de moles) de una mezcla dentro de la zona de miscibilidad parcial.
- 4) el programa divide estos moles en dos partes en forma arbitraria, de tal forma de constituir dos fases de una dada composición.
- 5) con estas composiciones y las ecuaciones UNIFAC se calculan los coeficientes de actividad de los diversos componentes, con los cuales se podrán calcular las actividades de cada componente en ambas fases.
- 6) ahora se compara las actividades de cada componente en las fases conjugadas. Si resultan ser iguales (todos y cada uno de los pares) se dice que el sistema está en equilibrio y se imprimen los resultados.

7) en caso contrario, el programa cambia las concentraciones y vuelve a hacer la comparación anterior hasta que se cumpla el test de isoactividad, con lo cual el cálculo queda concluido.

8) también es posible hacer que el programa vaya realizando en forma automática el cálculo de las líneas de unión, iniciando el cálculo desde la base del triangulo y asignándole “un paso” determinando para incrementar el número de moles del componente superior.

Se indica, a modo de ejemplo, la configuración de una planilla de ingreso y salida de datos para una línea de unión corrida con este programa para el sistema (metanol + tolueno + metilciclohexano), con acetona como estándar interno.

### PLANILLA DE ENTRADA y SALIDA UNIFAC CUATERNARIO

#### ENTRADA

#### Metanol(1) –Tolueno(2) – Metilciclohexano(3)

**0 0 1 0** Esta línea de programa indica: (0) programa “Flash”, (0) Modelo a emplear, en este caso UNIFAC,(0) imprime sólo los resultados, (1) salida por pantalla e impresora, (0) no incluye fase vapor en el cálculo. “Flash” significa que el programa solo corre una línea de unión por vez y hay que repetirlo tanta veces como líneas de unión existan.

**3** Esta línea de programa indica: Cantidad de componentes.

**0 0** Esta línea de programa indica: 1er (0), que utiliza el modelo UNIFAC; 2do. (0), el programa emplea los parámetros de su base de datos.

#### **B B' B B' B B' B B' Subgrupos de las especies químicas involucradas**

**21 1 14 1** CH<sub>3</sub> OH ( metanol)

**29 5 11 1** 5AnilloCH CH<sub>3</sub> ( tolueno)

**31 1 2 5 3 1** 5CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH C (metilciclohexano)

**303.15** Temperatura de trabajo en K.

0      2                      *Esta línea de programa indica: Fracción molar porcentual de la composición global experimental, para la cual el programa calcula los nodos de una línea de unión en el ELL*

*La columna A indica la cantidad de subgrupos diferentes que forman la molécula. La columna B indica el subgrupo presente en la molécula y permite que el programa busque y seleccione los valores de los parámetros estructurales (r y q) y los de interacción ( $a_{mn}$  y  $a_{nm}$ ) en su base de datos. La columna B' indica la cantidad de subgrupos del tipo B presentes en la molécula.*

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos de aclarar lo que representa cada campo de datos (negrita), pero no forman parte de la planilla.

Este cálculo por ser "Flash" se realiza para cada línea de unión.

## **SALIDA**

**Sistema Ternario Metanol + Tolueno + metilciclohexano.**

**\*\*\*\* FLASH CALCULATION \*\*\*\***

**MODEL USED FOR LIQUID PHASE NON-IDEALITY: UNIFAC**

**COMPONENTS: metanol -tolueno - metilciclohexano**

**SUB GROUPS 1 2 3 9 11 14**

**MAIN GROUPS: 1 1 1 3 4 5**

**COMPONENT**

**1 1 0 0 0 0 1**

**2 0 0 0 5 1 0**

**3 1 5 1 0 0 0**

*a) la primera columna indica el n° del compuesto en el orden en que fueron escritos. b) las columnas de la matriz 4 x 8 indican la cantidad de subgrupos presentes en la molécula. Su tipo, lo identifica por la posición en la fila.*

**GROUP R- AND Q-VALUES**

(valores

*almacenados dentro del mismo programa)*

r	q	
1	0.9011	0.8480
2	0.6744	0.5400
3	0.4469	0.2280
9	0.5313	0.4000
11	1.2663	0.9680
14	1.0000	1.2000

**INTERACTION PARAMETERS**

0	-114.8	-115.7	644.6	
156.5	0		167.0	703.9
104.4		-146.8	0	4000.0
328.2	-9.210		1.270	0

Valores que el programa toma de su base de datos en función de la información del tipo de grupos principales que participan en el sistema, especificados en la entrada del programa.

**UNIFAC MOLECULAR R AND Q**

r	q
1	1.9011 2.048
2	3.9228 2.968
3	4.7200 3.7760

(Valores de parámetros estructurales moleculares calculados por el programa como  $\sum r_i$  y  $\sum q_i$ )

**TEMPERATURE = 303.15 K**

**\*\* BINODAL CURVE, CONCENTRATIONS IN MOLE PERCENT \*\***

	COMP. 1	COMP. 2	COMP. 3
1 6	90.1114 19.9350	00.0000 00.0000	9.8886 80.0650
2 2	89.4434 19.9943	0.6277 2.0000	9.9289 78.0057
3 1	88.7487 20.0617	1.2799 4.0000	9.9714 75.9383
4 1	88.0250 20.1380	1.9587 6.0000	10.0163 73.8
5 1	87.2700 20.2241	2.6661 8.0000	10.0640 71.7
6 1	86.4807 20.3213	3.4047 10.0000	10.1146 69.6
7 1	85.6540 20.4306	4.1773 12.0000	10.1687 67.5
8 1	84.7862 20.5537	4.9872 14.0000	10.2266 65.4
9 1	83.8729 20.6923	5.8382 16.0000	10.2888 63.3
10 1	82.9091 20.8484	6.7348 18.0000	10.3560 61.2
11 1	81.8888 21.0247	7.6823 20.0000	10.4290 58.1

(La tabla obtenida se debe entender del siguiente modo: la primera columna es la fracción en peso del componente 1 en la fase 1; la segunda columna es la fracción en peso del componente 1 en la fase 2; la tercera columna es la fracción en peso del componente 2 en la fase 1, y así sucesivamente)

12	1	80.8046	21.2242	8.6868	22.0000	10.5086	56.7758
13	1	79.6477	21.4510	9.7562	24.0000	10.5961	54.5490
14	1	78.4072	21.7101	10.8998	26.0000	10.6931	52.2899
15	2	77.0690	22.0079	12.1296	28.0000	10.8015	49.9921
16	2	75.6150	22.3533	13.4609	30.0000	10.9241	47.6467
17	2	74.0207	22.7582	14.9146	32.0000	11.0647	45.2418
18	2	72.2517	23.2403	16.5192	34.0000	11.2291	42.7597
19	2	70.2568	23.8263	18.3174	36.0000	11.4258	40.1737
20	1	68.0000	24.5456	20.3353	37.9623	11.6647	37.4921
21	1	66.0000	25.2357	22.1074	39.4552	11.8926	35.3091
22	1	64.0000	25.9781	23.8623	40.7328	12.1377	33.2890
23	1	62.0000	26.7766	25.5978	41.8075	12.4022	31.4159
24	1	60.0000	27.6352	27.3111	42.6892	12.6889	29.6755
25	1	58.0000	28.5592	28.9993	43.3853	13.0007	28.0555
26	2	56.0000	29.5544	30.6584	43.9008	13.3416	26.5448
27	1	54.0000	30.6279	32.2839	44.2385	13.7161	25.1336
28	2	52.0000	31.7881	33.8701	44.3988	14.1299	23.8131
29	1	50.0000	33.0447	35.4100	44.3797	14.5900	22.5757
30	2	48.0000	34.4092	36.8951	44.1765	15.1049	21.4142
31	1	46.0000	35.8956	38.3143	43.7818	15.6857	20.3225
32	2	44.0000	37.5202	39.6537	43.1848	16.3463	19.2950
33	2	42.0000	39.3027	40.8951	42.3709	17.1049	18.3263
34	0	40.6290	40.6290	41.6780	41.6777	17.6930	17.6933

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos de aclarar lo que representa cada campo de datos (negrita), pero no forma parte de la planilla.

También se predijeron datos del equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios estudiados utilizando el modelo UNQUAC.

Se indica, a modo de ejemplo, una planilla de ingreso y salida de datos para una línea de unión corrida con este programa para el sistema (metanol + tolueno + metilciclohexano), con acetona como estándar interno.

## PLANILLA DE ENTRADA y SALIDA UNQUAC PREDICTIVO TERNARIO

### ENTRADA

#### Metanol(1) –Tolueno(2) – Metilciclohexano(3)

**1 0 1 0** *Esta línea de programa indica: (0) programa "Flash", (1) Modelo empleado, en este caso UNQUAC, (0) muestra los resultados finales, (1) salida por pantalla e impresora, (0) no incluye fase vapor en el cálculo. "Flash" significa que el programa solo corre una línea de unión por vez y hay que repetirlo tanta veces como líneas de unión existan.*

**3** *Esta línea de programa indica: Cantidad de componentes.*

*Parámetros estructurales: Valores de parámetros de interacción binarios. De bibliografía (DECHEMA)*

	<b>r</b>		<b>q</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>1.4311 1.432</b>	1	<b>0.0</b>	<b>3.609</b>	<b>-30.557</b>	<b>92.09</b>		
<b>3.9228 2.968</b>	2	<b>136.63</b>	<b>0.0</b>	<b>-215.406</b>	<b>887.93</b>		
<b>4.7200 3.776</b>	3	<b>738.15</b>	<b>-27.655</b>	<b>0.0</b>	<b>978.76</b>		

**303.15** *Temperatura de trabajo en K.*

82.240	0.3700	25.380	1.4600	<i>Fracción molar porcentual de la composición global experimental, para la cual el programa calcula los nodos de las líneas de unión en el ELL</i>
78.200	1.9100	32.090	3.6400	
70.19	3.9900	38.530	6.3000	

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos de aclarar lo que representa cada campo de datos (negrita), pero no forman parte de la planilla.

Este cálculo por ser "Flash" se realiza para cada línea de unión.

## SALIDA

### SISTEMA TERNARIO UNIQUAC

\*\*\*\*FLASH CALCULATION\*\*\*\*

MODEL USED FOR LIQUID PHASE NON-IDEALITY: UNIQUAC

COMPONENTS: metanol -tolueno - metilciclohexano

INTERACTION PARAMETERS (*muestra los valores de los parámetros de interacción con los que ha efectuado el cálculo*)

0.000	3.609	-30.557	192.09
136.63	0.000	-215.406	887.93
738.15	-27.655	0.000	978.76
-613.5	605.24	-42.248	0.000

SPECIFIED UNIQUAC R AND Q (*muestra los valores de los parámetros estructurales con los que ha efectuado el cálculo*)

	r	q
1	1.4311	1.432
2	3.2280	2.968
3	4.7200	3.776

TEMPERATURE = 303.15 K

FEED COMPOSITION (MOLE PERCENT):

82.240	0.3700	25.380	1.4600
78.200	1.9100	32.090	3.6400
70.19	3.9900	38.530	6.3000

(*Muestra los valores de la composición globales con los que efectúa el cálculo*)

EXPERIMENTAL DATA FOR DATA SET NUMBER 2000 .

LEFT COMPONENT = metanol  
UPPER COMPONENT = tolueno  
RIGHT COMPONENT = metilciclohexano

TEMPERATURE = 30.00 DEG C TYPE OF SYSTEM = 1

### EXPERIMENTAL TIE LINES IN MOLE PCT

EXP	-----					
	TIE LINE NUMBER	LEFT COMPONENT		UPPER COMPONENT		RIGHT COMPONENT
	PHASE 1	PHASE 2	PHASE 1	PHASE 2	PHASE 1	PHASE 2
1	<b>82.2400</b>	<b>25.3800</b>	<b>0.3700</b>	<b>1.4600</b>	<b>17.3900</b>	<b>73.1600</b>
2	<b>78.2000</b>	<b>32.0900</b>	<b>1.9100</b>	<b>3.6400</b>	<b>19.8900</b>	<b>64.2700</b>
3	<b>70.1900</b>	<b>38.5300</b>	<b>3.9900</b>	<b>6.3000</b>	<b>25.8200</b>	<b>55.1700</b>

*Las columnas 1 y 2 indican la composición de la fase orgánica y acuosa en fracción molar para cada componente, respectivamente.*

Nota: el texto en cursiva se da a los efectos de aclarar lo que representa cada campo de datos (negrita), pero no forma parte de la planilla.

Con las composiciones en equilibrio obtenidas por los modelos se calculan los residuales F% y Δm% que indican la bondad del ajuste del modelo respecto a los resultados experimentales.

El residual F% representa la desviación cuadrática media entre los valores de las concentraciones experimentales de cada una de las líneas de unión expresadas en fracción molar frente a las calculadas por el modelo. Este valor representa la desviación entre la curva binodal experimental y la calculada por el modelo.

El valor Δm% representa la desviación cuadrática media entre los valores del coeficiente de distribución experimental (m) y los calculados por el modelo, definiéndose el coeficiente de distribución como el cociente entre las fracciones en masa del componente 2 en la fase orgánica y en la fase acuosa ( $m = w_{23}/w_{21}$ ). Este valor representa la desviación de las pendientes de las líneas de unión experimentales frente a las calculadas por el modelo.

Los cálculos de estos residuales se llevaron a cabo en planilla Microsoft Excel utilizando las siguientes ecuaciones:

$$F=100 \left[ \sum_k \sum_i \sum_j \frac{(x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2}{z_M} \right]^{1/2}$$

(6.83)

con  $z = 6$  para los sistemas ternarios y  $z = 8$  para los cuaternarios.

$$\Delta m = 100 \sum_k \left\{ \frac{[(m_k - \hat{m}_k) / m_k]^2}{M} \right\}^{1/2}$$

(6.84)

el subíndice  $k$  indica una línea de unión particular,  $i$  indica el componente y  $j$  indica la fase, mientras que  $M$  es el número de líneas de unión analizadas.

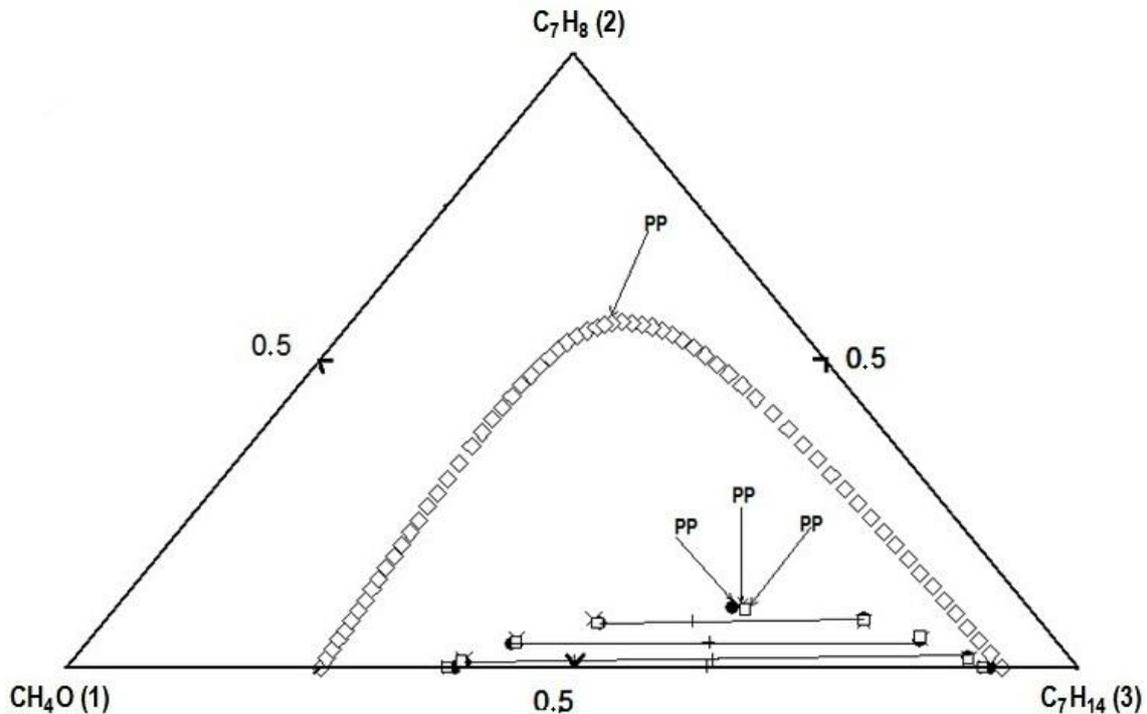
Los residuales  $F\%$

y  $\Delta m\%$  de los sistemas ternarios y cuaternarios, como así también los parámetros de interacción binarios  $a_{ij}$   $a_{ji}$ , se informan en tablas que se presentan en cada sistema estudiado en capítulos posteriores.

### REPRESENTACION DE COMPOSICIONES EN DIAGRAMAS TERNARIOS:

La metodología descripta permite obtener datos experimentales para cada sistema en equilibrio líquido-líquido estudiado en este trabajo de tesis, con los cuales se han confeccionado tablas expresadas en fracciones en masa de las composiciones globales de partida y las correspondientes a sus fases conjugadas.

Con dicha información se confeccionaron los diagramas ternarios con el "software" Origin.8.0<sup>(19)</sup> como se muestra a modo de ejemplo en Figura 6.4, donde también se incluyen los resultados obtenidos con los modelos UNIQUAC, NRTL y UNIFAC.



**Figura 6.4** Equilibrio (ELL) del sistema ternario ( $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> +  $w_3$  C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>) a T = 303.15 K ●—●, Experimental; x, NRTL; □, UNIQUAC; +, composición global. PP, punto de pliegue.

#### Referencias bibliográficas:

1. Beattie, J.A.; Chem.Phys., 44, 141 (1949).
2. Scott, R.L.; J.Chem.Phys., 25, 193 (1956).
3. Wilson, G.M.; J. Am.Chem.Soc., 86, 127 (1964).
4. Flory, P.J.; J.Chem.Phys., 9, 660 (1941); 10, 51 (1942).
5. Huggins, M.L.; J.Phys.Chem., 9, 440 (1941).
6. Renon.H y J. M. Prausnitz, AIChE J., 14, 135-144 (1968).
7. Guggenheim.E.A.; Mixtures. Oxford University Press, (1952).
8. Prausnitz, J.M.; Eckert, C.A., Orye, R.V. y O'Connell, J.P.; " Computers Calculations of Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1967).
9. Renon.H y J. M. Prausnitz, ; Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 8, 413 (1969)
10. Sørensen, J.M.; Ph.D. Tesis, The Technical University of Denmark (1979); MAN 8106 „ESTM: Estimation of UNIQUAC and NRTL Parameters from Ternary LLE Data“ (1980).
11. Marquardt, D.W.; Soc.Ind.Appl.Math., 11, 431 (1963).
12. Abrams, D.S. y J.M. Prausnitz; AlchE Journal, 21, 116 (1975).
13. Anderson, T.F. y J.M. Prausnitz; Ing.Eng.Chem.Process Des.Dev., 17, 561 (1978).

14. Prausnitz, J.M, R.N. Lichtenthaler y E. Gomez de Azevedo; "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 2da. Edicion (1986). Apendice II, pag 504. Hill, T.L. "Introduccion a la termodinámica Estadística", Paraninfo (1979), pag. 28 a 35.
15. Staverman, A.J.; Rec.Trav.Chim.Pays.Bas., 69, 163 (1959).
16. Fredenslund Aa., J. Gmehling y P. Rasmussen; "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam (1977).
17. Dee, E.L. y C.H. Deal; Ind.Eng.Chem.Symp.Ser., N° 32, 3, 40 (1969).
18. Solimo, H.N. y J.L. Zurita ; Phys.Chem.Liq., 22, 65 (1990).
19. Origin Version 8.0, User's Manual, Microcal Software, Inc., G73S4-9478-7065314, (2006)

## **ASPECTOS COMUNES PARA LOS CAPÍTULOS VII-IX**

## Aspectos comunes para los capítulos VII-IX

### . Introducción:

En los capítulos VII se estudia cuatro sistemas ternarios parcialmente miscibles compuestos por dos hidrocarburos y metanol; en el capítulo VIII se estudia un sistema cuaternario con sus respectivos subsistemas ternarios parcialmente miscibles compuestos por tres hidrocarburos representativos de naftas comerciales más la adición de metanol y por último en el capítulo IX se estudian dos sistemas cuaternarios y sus correspondientes subsistemas ternarios parcialmente miscibles, los cuales están compuestos por dos hidrocarburos y dos aditivos oxigenados muy utilizados en las naftas comerciales.

Desde que la metodología empleada para su estudio es siempre la misma para todos los sistemas, así como el equipamiento empleado, se expondrá en esta sección todos los aspectos comunes para no repetir innecesariamente en cada capítulo textos similares, en mérito a la brevedad.

En cada capítulo y para cada sistema estudiado, se resaltarán sólo aquellos aspectos que sean diferentes a los vertidos en esta sección. Por el contrario, si nada se dice, se entenderá que la metodología y la tarea experimental se adaptan perfectamente a lo aquí vertido.

El objetivo perseguido en estos capítulos es estudiar el comportamiento del metanol, etanol y/o MTBE en los equilibrio de fases, en el afán de encontrar un aditivo oxigenado o mezcla de aditivos oxigenados que actúe como antidetonante en la formulación de naftas para motores de combustión interna que sea menos contaminante que aquellos que actualmente se utilizan en las naftas reformuladas

Para tener una visión global de los equilibrios en los sistemas cuaternarios, también se estudian sus subsistemas ternarios parcialmente miscibles en condiciones similares que, a su vez, constituyen las caras de los tetraedros regulares que representan a cada sistema cuaternario.

Los resultados experimentales ternarios fueron correlacionados con las ecuaciones NRTL (para algunos sistemas) y UNIQUAC y predichos con el modelo de contribución de grupos UNIFAC usando los parámetros de interacción reportados por Magnussen *et al.* que fueron, a su vez, obtenidos de resultados de estudios de ELL. Este último modelo también fue utilizado para predecir los datos de equilibrio de todos los sistemas cuaternarios.

Tal como fuera explicitado en el Capítulo VI, estos modelos permiten calcular los coeficientes de actividad de cada especie en equilibrio en los sistemas estudiados y emplean el “test de isoactividad” para concluir las iteraciones y obtener los resultados calculados.

### **Metodología experimental:**

Los detalles acerca de la metodología experimental para obtener los datos de equilibrio, tanto ternarios como cuaternarios, son los que se indican en el Capítulo V de esta tesis, a cuya lectura habrá que remitirse para una información completa.

### **Instrumental empleado.**

- ❖ Balanza: Mettler Toledo, modelo AG-245, con campo dual de pesada.  
Campo grueso. Rango: 0-210 g.  $\Delta m = \pm 0,0001$  g.  
Campo fino. Rango: 0-41 g.  $\Delta m = \pm 0,00001$  g.
- ❖ Termostatos: Haake, modelos K10 y D8 con bomba de circulación.  
Rango de temperatura: ambiente hasta 150 °C, con una exactitud de  $\pm 0,02$  °C.
- ❖ Agitadores: magnéticos de seis puntos de agitación independientes, S.B.S. Instruments S. A., modelo A-04.
- ❖ Cromatógrafo en fase gaseosa: Hewlett Packard 6890, operado desde una ChemStation Hewlett Packard modelo HP G2070AA e inyector automático de muestras con torreta de 8 posiciones para viales de 2 mL.

### **Experimentación.**

La metodología utilizada en el estudio de los equilibrios líquido-líquido fue la siguiente:

*1- Estudio de los equilibrios líquido-líquido de los sistemas ternarios parcialmente miscibles correspondientes a cada una de las caras que componen el tetraedro cuaternario (ver capítulo V).*

Los datos de equilibrio ternarios fueron obtenidos preparando mezclas de composición global conocida por pesada dentro de la región heterogénea. La preparación y composición de estas mezclas es de suma importancia para lograr una buena generación de datos. Los criterios a seguir son los siguientes: **a)** que cada composición global genere dos fases de aproximadamente volúmenes iguales (centro de las líneas de unión); **b)** que los nodos de las líneas de unión se distribuyan de manera tal que la curva binodal pueda ser trazada sin dificultad. Esto se logra con información bibliográfica sobre solubilidades mutuas o, en último

caso, determinando experimentalmente la curva binodal del sistema ternario empleando el método del punto de niebla.

Todas las mezclas se prepararon en viales de 16 mL (HP 5183-4535) cuya tapa es roscada en el vial y posee septa de silicona y Teflón. En el interior de cada vial se coloca una barra agitadora magnética recubierta con Teflón. En esta operación se tuvo cuidado de colocar primero los componentes menos volátiles para disminuir las pérdidas por evaporación.

Los viales con las mezclas de composición global así obtenidas se colocaron en las perforaciones *ad-hoc* de dos cajas construidas en acrílico transparente por las que circula agua a temperatura constante proveniente de un termostato. Este dispositivo permitió obtener información de 12 líneas de unión simultáneamente, que alcanzaron el equilibrio al cabo de 7 días de intensa agitación en el baño térmico. Este tiempo fue seleccionado para garantizar el balance de masa.

Al final de cada ensayo se dejó reposar las muestras durante 24 horas en el baño térmico hasta alcanzar una buena separación de fases. Luego se tomaron muestras de ambas fases conjugadas con la ayuda de jeringas hipodérmicas, extrayendo en primer término la fase superior y a continuación la inferior. Cada fase es colocada en viales de 2 mL (HP 5182-0714) que contienen 0,5 mL del estándar interno para determinar su composición por cromatografía en fase gaseosa.

## ***2- Caracterizar la superficie binodal cuaternaria a través del equilibrio líquido-líquido de planos cuaternarios que seccionan al tetraedro.***

Después que los datos de ELL de los sistemas ternarios fueron determinados experimentalmente, la superficie binodal cuaternaria de cada sistema estudiado pudo ser caracterizada completamente. Para este propósito, fueron determinados datos de ELL en cuatro planos cuaternarios (nombrados  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$ ). Uno de los vértices del triángulo generado por la intersección de estos planos con el tetraedro, representa la mezcla de dos componentes (en nuestro caso, los hidrocarburos representativos de la nafta) cuya composición se ubica en la arista que une los vértices de estos dos hidrocarburos en el tetraedro, mientras que el segundo vértice corresponde al compuesto oxigenado (metanol o etanol) y el tercero al agua.

Las composiciones seleccionadas de las mezclas de hidrocarburos para establecer los vértices binarios de estos planos seccionadores del tetraedro son tabuladas en cada uno de los capítulos.

Los datos de equilibrio cuaternarios fueron obtenidos de la misma manera que los ternarios,

preparando mezclas de composición global conocida, dentro de la región heterogénea cuaternaria.

Como los nodos de las líneas de unión estudiadas no se encuentran sobre el plano cuaternario y únicamente sobre éste se ubica la mezcla de composición global de partida, para constatar gráficamente la alineación de dichos nodos con la composición global de la mezcla, fue necesario expresar las concentraciones a base libre de uno de los componentes.

### **Método cromatográfico adoptado**

**Columna:** Capilar de 30 m × 0,25 mm × 0,5 μm (INNOWax, crosslinked polyethylene glycol, HP 19091N-233). Máxima temperatura de trabajo: 260 °C.

**Programa de temperatura del horno:** Temperatura inicial: 70 °C durante 2 minutos; Rampa de Temperatura: 15 °C/minuto; Temperatura final: 100 °C durante 2 minutos.

**Detector:** TCD (Detector de Conductividad Térmica). Temperatura: 250 °C, efectuando 3 inyecciones por muestra.

**Gas de transporte:** Nitrógeno a flujo constante.

**Inyector:** Temperatura: 180 °C; Presión del gas de transporte: 12,25 psi.

**Relación de split:** 20:1.

**Flujo total:** 23,2 mL/min

### **Curvas de Calibración:**

Para la cuantificación de las especies intervinientes en el equilibrio, se utilizó el método del estándar interno (acetona). Se construyeron curvas de calibración para cada componente que permitieron determinar sus concentraciones, tanto en la fase orgánica como en la acuosa de los distintos sistemas estudiados.

Este método consiste, básicamente, en preparar mezclas por pesada de los componentes a estudiar, conociéndose así la masa de cada uno de ellos ( $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ ) a las que se agrega una cantidad constante ( $m_{SI}$ ) de otro componente seleccionado como testigo o estándar interno.

La elección de la composición de estas muestras es importante y debe ubicarse dentro de la zona miscible, lo más cerca posible a la curva binodal para lograr una adecuada precisión y exactitud en los resultados obtenidos.

Al obtener los cromatogramas de cada una de estas muestras, se conocen las áreas de cada

componente ( $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ ) y la del estándar interno ( $A_{SI}$ ), con lo que se encuentran funciones de la forma:  $(A_1/A_{SI}) = f(m_1/m_{SI})$  que permiten determinar la concentración de cada especie en las muestras incógnitas.

### **Adquisición y Procesamiento de Datos**

La señal eléctrica generada en el detector es transportada a través de un cable GPIB a una computadora personal (ChemStation) que dispone de un software cromatográfico (G2070AA) que permite establecer los parámetros del método cromatográfico, el control del instrumento, la adquisición y la evaluación de datos que incluye integración, cuantificación y reporte.

Durante el análisis "on line", el software continuamente controla el estado de las operaciones programadas y realizadas por el HP 6890, mostrándose en la pantalla de la computadora la información del proceso y los datos obtenidos.

Una vez que se ha efectuado la corrida de una secuencia cromatográfica, toda la información adquirida por el sistema se almacena automáticamente en la ChemStation, pero, al utilizar la opción "Batch" prevista en el software, los datos de interés para la construcción de los diagramas de ELL o para correr los modelos de correlación y predicción (fracciones en masa de cada componente en cada fase conjugada), son capturados y presentados en una planilla de cálculo Microsoft Excel para un posterior proceso "off line". Los datos generados en esta planilla del software, son transportados a otra planilla de cálculo *ad-hoc*, diseñada en esta tesis, para procesar la información automáticamente y, de esta manera, agilizar el trabajo.

La exactitud de los valores de las fracciones en masa en las composiciones globales ( $\pm 0,0001$ ) es proporcionada por la balanza utilizada, mientras que para las fases conjugadas viene dada por la exactitud del método cromatográfico ( $\pm 0,001$ ). Adicionalmente, en las tablas donde se reportan los resultados ternarios y cuaternarios experimentales, puede notarse que la suma de las fracciones en masa de los componentes en cada fase conjugada no necesariamente es igual a 1, en razón que la concentración de cada componente ha sido determinada individualmente.

A partir del Capítulo X, los resultados cuaternarios del equilibrio fueron predichos tanto por el método UNIQUAC como por el método de contribución de grupos UNIFAC, ejecutando el mismo programa de computadora utilizado para los sistemas ternarios.

Con la finalidad de obtener un único conjunto de parámetros binarios para la predicción del ELL con el modelo UNIQUAC de los sistemas cuaternarios que fueron predichos con este modelo, se promediaron todos los parámetros de interacción binarios obtenidos de los

subsistemas ternarios que componen cada uno de los sistemas cuaternarios.

Aunque este procedimiento no se justifica totalmente, puesto que los valores de estos parámetros son muy diferentes, los resultados logrados con la predicción UNQUAC son asombrosamente buenos como puede verse al analizar los residuales  $F\%$  y  $\Delta m\%$  para el modelo UNQUAC reportados en cada caso específico.

Por otro lado, cada uno de los capítulos que se presentan a continuación ha sido objeto de publicaciones en revistas con referato internacional. La referencia exacta se reporta en cada caso.

## CAPÍTULO VII

### EQUILIBRIOS LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS SISTEMA TERNARIOS: METANOL + TOLUENO + METILCICHOHEXANO<sup>a</sup>; METANOL + TOLUENO + HEXANO<sup>b</sup>; METANOL + BENZENO + ISOOCTANO<sup>c</sup> Y METANOL + P-XYLENO + ISOOCTANO<sup>d</sup>.

Los resultados reportados en este capítulo se basan en la siguiente publicación:

<sup>a</sup>M. B. Gramajo, J.H. Veliz, M. C. Lucena y D.A. Gonzalez. "Liquid-Liquid Equilibria of Methanol + Toluene + Methylcyclohexane Ternary System at 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K". **J. of Solution Chemistry**, 42, 2025-2033 (2013).

<sup>B</sup>J. H. Veliz, A.M. Cases, C. G. Varas Gutierrez y M.B. Gramajo "Influence of Temperature on Liquid – Liquid Equilibrium of Methanol + Toluene + Hexane Ternary Systems at Atmospheric Pressure". **J. of Solution Chemistry**, 47, 1529-1538 (2018).

<sup>C</sup>J. H. Veliz y M. B. Gramajo "Phase equilibrium of methanol + benzene + 2,2,4- trimethylpentane ternary system at 303.15 and 308.15K". **J. of Chem. & Eng. Data**, Enviado (2018).

<sup>d</sup>J. H. Veliz y M.B. Gramajo "Phase equilibrium of metanol + p-xylene + isooctane ternary system at 303.15K and 308.15K at atmospheric pressure". **AIChE Journal**, Enviado (2018).

## CAPÍTULO VII

### EQUILIBRIOS LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS SISTEMAS TERNARIOS: METANOL + TOLUENO + METILCICLOHEXANO; METANOL + TOLUENO + HEXANO; METANOL + BENZENO + ISOCTANO Y METANOL + P-XYLENO + ISOCTANO.

#### Introducción:

En este capítulo se estudia los Equilibrios Líquido-Líquido (ELL) de los sistemas ternarios: metanol + tolueno + metilciclohexano, sistema 1; metanol + tolueno + hexano, sistema 2; metanol + benceno + isooctano, sistema 3 y metanol + p-xileno + isooctano, sistema 4, que será individualizado a lo largo de esta tesis a través de sus fórmulas químicas y de sus respectivas fracciones en masa, indicando el subíndice al componente respectivo.

En este trabajo, la gasolina está representada por: en el sistema 1, tolueno como representativo de los aromáticos y el metilciclohexano es representativo de los naftenos; en el sistema 2, tolueno es representativo de los hidrocarburos aromáticos y el hexano es representativo de las parafinas; en el sistema 3, el benceno es representativo de los aromáticos y el isooctano de las isoparafinas; en el sistema 4, el p-xileno es un hidrocarburo de la familia de los hidrocarburos aromáticos y el isooctano es una isoparafina. El metanol es el aditivo oxigenado que se adiciona a la nafta y es parcialmente miscible con las parafinas e isoparafinas. Los sistemas ternarios estudiados en este capítulo se muestran en la Tabla 7.1., indicándose la clasificación que Treybal le atribuye a cada uno de ellos.

Tabla 7.1. Clasificación de Treybal de los sistemas ternarios.  $w_i$  representa la fracción en masa del componente  $i$ .

Sistema n°	Tipo	Sistemas
1	1	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{C}_7\text{H}_{14}$
2	1	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{C}_6\text{H}_{14}$
3	1	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_6\text{H}_6 + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18}$
4	1	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_8\text{H}_{10} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18}$

### Metodología experimental:

Para el estudio de los sistemas reportados en este capítulo, se empleó acetona proanalysis como estándar interno a los fines de la cuantificación cromatográfica.

La tabla 7.2 muestra los datos experimentales del sistema 1 a las diferentes temperaturas estudiadas aquí, expresadas en fracción en masa. Se incluyen los puntos de pliegue calculados con los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL.

Tabla 7.2. Resultados del ELL del sistema  $\{ w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{ C}_7\text{H}_{14} \}$  a 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 y 303.15 K.  $w_i$  indica fracción en masa

T/K	composición global			fase rica en metanol			fase rica en metilciclohexano		
	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
<b>278.15</b>									
	0.3881	0.0000	0.6119	0.735	0.000	0.265	0.038	0.000	0.962
	0.3549	0.0284	0.6167	0.694	0.027	0.280	0.041	0.030	0.929
	0.3460	0.0497	0.6043	0.674	0.041	0.285	0.045	0.058	0.897
	0.3432	0.0756	0.5812	0.640	0.064	0.296	0.055	0.087	0.858
	0.3180	0.0915	0.5905	0.611	0.078	0.311	0.060	0.103	0.837
	0.3284	0.1026	0.5690	0.600	0.087	0.313	0.063	0.118	0.818
	0.3099	0.1324	0.5576	0.563	0.111	0.326	0.080	0.152	0.768
	0.3108	0.1512	0.5381	0.533	0.128	0.340	0.089	0.174	0.737
	0.2667	0.1807	0.5525	0.480	0.160	0.360	0.119	0.195	0.686
	0.2623	0.2107	0.5271	0.392	0.192	0.416	0.163	0.225	0.612
PP <sup>a</sup>				0.264	0.240	0.496	0.264	0.240	0.496
PP <sup>b</sup>				0.269	0.231	0.500	0.269	0.231	0.500

**283.15**

	0.4502	0.0000	0.5498	0.722	0.000	0.278	0.040	0.000	0.960
	0.4300	0.0135	0.5565	0.705	0.012	0.283	0.044	0.016	0.940
	0.3984	0.0362	0.5654	0.675	0.031	0.295	0.050	0.044	0.907
	0.3799	0.0473	0.5728	0.650	0.044	0.306	0.048	0.051	0.900
	0.2911	0.0584	0.6505	0.636	0.049	0.315	0.061	0.065	0.874
	0.3682	0.0807	0.5511	0.605	0.068	0.328	0.071	0.097	0.832
	0.3552	0.1116	0.5332	0.556	0.099	0.345	0.087	0.128	0.785
	0.3116	0.1490	0.5394	0.480	0.134	0.386	0.120	0.166	0.714
PP <sup>a</sup>				0.267	0.207	0.526	0.267	0.207	0.526
PP <sup>b</sup>				0.279	0.196	0.524	0.279	0.196	0.524

**288.15**

	0.3816	0.0000	0.6184	0.704	0.000	0.296	0.047	0.000	0.953
	0.3480	0.0403	0.6117	0.637	0.035	0.328	0.058	0.046	0.896
	0.3549	0.0591	0.5860	0.622	0.051	0.328	0.067	0.068	0.865
	0.3590	0.0794	0.5616	0.590	0.069	0.342	0.074	0.092	0.833
	0.3961	0.1056	0.4983	0.532	0.098	0.370	0.102	0.123	0.776
	0.3221	0.1412	0.5367	0.430	0.131	0.439	0.155	0.157	0.688
PP <sup>a</sup>				0.275	0.176	0.550	0.275	0.176	0.550
PP <sup>b</sup>				0.279	0.169	0.552	0.279	0.169	0.552

**293.15**

	0.3812	0.0000	0.6188	0.678	0.000	0.322	0.055	0.000	0.946
	0.3483	0.0384	0.6133	0.633	0.033	0.334	0.066	0.044	0.890
	0.3504	0.0633	0.5863	0.591	0.053	0.357	0.088	0.075	0.837
	0.3469	0.0785	0.5746	0.544	0.069	0.386	0.096	0.090	0.814
	0.3221	0.1093	0.5686	0.469	0.101	0.430	0.129	0.121	0.750
	0.3113	0.1297	0.5590	0.387	0.124	0.489	0.188	0.139	0.674
PP <sup>a</sup>				0.274	0.147	0.579	0.274	0.147	0.579
PP <sup>b</sup>				0.278	0.141	0.5803	0.278	0.141	0.583

**298.15**

	0.4096	0.0000	0.5904	0.663	0.000	0.337	0.065	0.000	0.935
	0.3533	0.0366	0.6101	0.601	0.034	0.365	0.086	0.039	0.875
	0.3656	0.0544	0.5800	0.575	0.048	0.378	0.102	0.063	0.835
	0.3495	0.0767	0.5738	0.503	0.069	0.428	0.128	0.088	0.785
PP <sup>a</sup>				0.263	0.130	0.608	0.263	0.130	0.608
PP <sup>b</sup>				0.280	0.115	0.605	0.280	0.115	0.605

**303.15.**

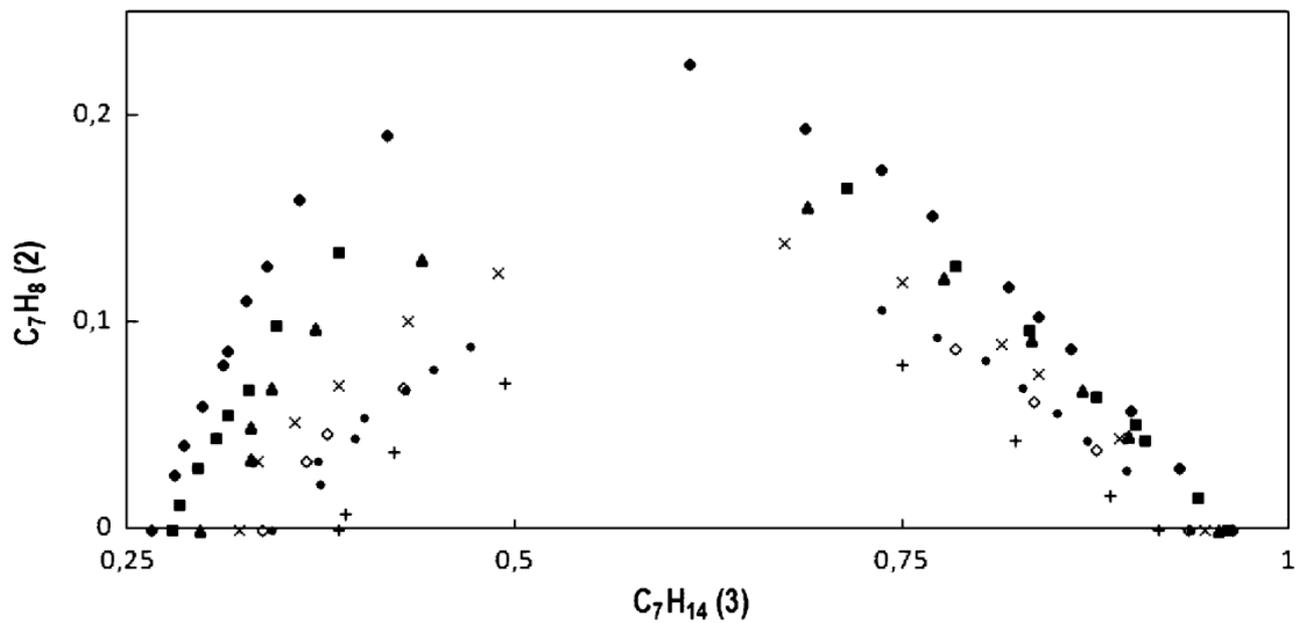
	0.3660	0.0000	0.6340	0.615	0.000	0.385	0.086	0.000	0.914
	0.3542	0.0121	0.6337	0.602	0.008	0.390	0.100	0.017	0.883
	0.3438	0.0408	0.6154	0.541	0.038	0.421	0.134	0.044	0.822
	0.3436	0.0745	0.5819	0.437	0.071	0.492	0.171	0.080	0.749
PP <sup>a</sup>				0.281	0.094	0.625	0.281	0.094	0.625
PP <sup>b</sup>				0.285	0.099	0.616	0.285	0.099	0.616

---

<sup>a</sup> Estimated plait point by UNIQUAC.

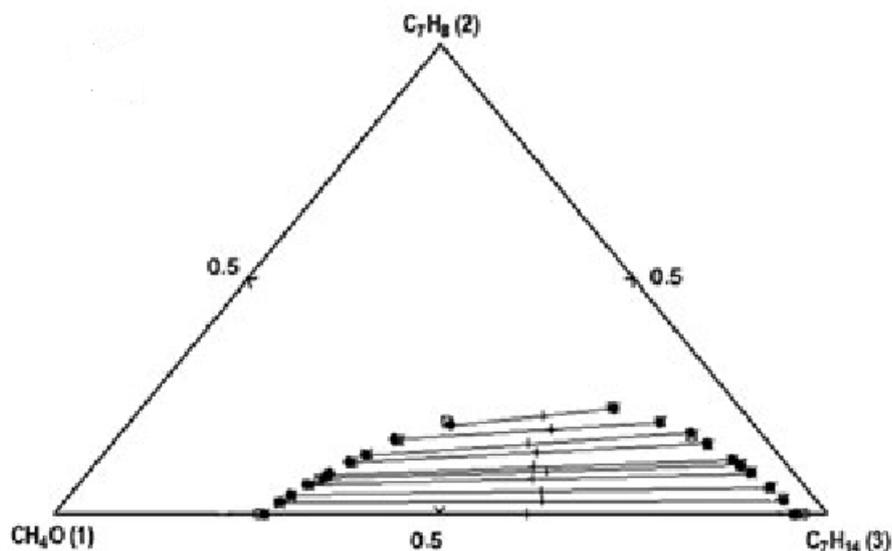
<sup>b</sup>. Estimated plait point by NRTL.

La figura 7.1 muestra los datos experimentales de equilibrio para todas las temperaturas estudiadas aquí. Como se puede apreciar, este sistema ternario muestra que la solubilidad aumenta cuando la temperatura aumenta. Por consiguiente, la región heterogénea se reduce cuando la temperatura aumenta. En esta gráfica la curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.



**Figura 7.1.** Datos experimentales de equilibrio del Sistema ternario ( $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> +  $w_3$  C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>),  $\blacklozenge$ , 278.15 K;  $\blacksquare$ , 283.15 K;  $\blacktriangle$ , 288.15 K;  $\times$ , 293.15K,  $\diamond$ , 298.15K;  $+$ , 303.15K. PP, punto de pliegue, curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.

En la figura 7.2 se compara los resultados experimentales con los calculados con los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL a 278.15K, iguales graficos se obtienen para las otras temperaturas por lo cual son omitidas.



**Figure 7.2.** ELL del Sistema ternario ( $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> +  $w_3$  C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>) a  $T = 278.15$  K. ●—●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQUAC; +, composición global.

La Tabla 7.3 reporta los residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como los parámetros UNIQUAC y NRTL calculados. A su pie, se indican los parámetros estructurales para los componentes puros tomados de literatura para *correr* los programas UNIQUAC y NRTL. Con las concentraciones de equilibrio obtenidas por estos modelos se calculan los residuales F% y  $\Delta m\%$  que indican la calidad del ajuste de dichos modelos respecto a los resultados experimentales.

El residual F% representa la desviación cuadrática media entre los valores de las concentraciones experimentales de cada una de las líneas de unión expresadas en fracción molar frente a las calculadas por el modelo. Este valor representa la desviación entre la curva binodal experimental y la calculada por el modelo.

El valor  $\Delta m\%$  representa la desviación cuadrática media entre los valores del coeficiente de distribución experimental ( $m$ ) y los calculados por el modelo, definiéndose el coeficiente de distribución como el cociente entre las fracciones en masa del componente 2 en la fase orgánica y en la fase acuosa ( $m = w_{23}/w_{21}$ ). Este valor representa la desviación de las pendientes de las líneas de unión experimentales frente a las calculadas por el modelo.

Tabla 7.3. Residuales  $F\%$  y  $\Delta m\%$ , así como parámetros optimizados de las ecuaciones UNIQUAC y NRTL para el sistema 1.

$F\%$	$\Delta m\%$	$i,j$	$a_{ij}^b/K$	$a_j^b/K$	$\alpha_{ij}$
<b>278.15 K</b>		UNIQUAC			
0.3	11.0	1,2	-27.702	307.44	
		1,3	6.9133	658.79	
		2,3	-207.19	273.83	
<b>283.15 K</b>					
0.3	9.1	1,2	-146.77	209.60	
		1,3	6.6078	645.50	
		2,3	379.50	-406.95	
<b>288.15 K</b>					
0.2	4.9	1,2	41.156	166.37	
		1,3	3.7999	657.20	
		2,3	339.04	-244.58	
<b>293.15 K</b>					
0.3	3.3	1,2	-285.10	148.61	
		1,3	6.4520	641.42	
		2,3	502.56	-642.87	
<b>298.15 K</b>					
0.2	12.7	1,2	391.77	163.19	
		1,3	7.3864	606.31	
		2,3	522.45	15.858	
<b>303.15 K</b>					
0.3	21.7	1,2	-688.24	639.04	
		1,3	8.4033	556.02	
		2,3	-262.42	-284.94	
<b>278.15 K</b>	NRTL				

0.2	12.5	1,2	286.01	277.02	0.4
		1,3	623.84	646.13	
		2,3	-82.173	20.768	
<b>283.15 K</b>					
0.3	7.9	1,2	340.65	260.17	0.4
		1,3	628.01	632.30	
		2,3	-104.68	128.59	
<b>288.15 K</b>					
0.2	7.7	1,2	74.769	229.72	0.4
		1,3	619.43	629.54	
		2,3	-152.64	-174.63	
<b>293.15 K</b>					
0.3	3.9	1,2	183.64	255.37	0.4
		1,3	627.63	610.31	
		2,3	-203.43	36.121	
<b>298.15 K</b>					
0.2	11.6	1,2	-215.26	308.84	0.4
		1,3	619.88	575.47	
		2,3	-282.98	-314.40	
<b>303.15 K</b>					
0.4	29.7	1,2	-718.95	-1023.5	0.1
		1,3	587.86	173.09	
		2,3	-1400.4	483.59	

<sup>a</sup> Los siguientes parametros de estructura UNIQUAC fueron utilizados: para el metanol,  $r = 1.4311$  y  $q = 1.4320$ ; para el tolueno,  $r = 3.9228$  y  $q = 2.9680$ ; para el metilciclohexano,  $r = 4.7200$  y  $q = 3.7760$ .

<sup>b</sup>  $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/R$  para la ecuacion UNIQUAC, donde  $u_{ij}$  es el parametron de interaccion binario UNIQUAC ( $J \cdot mol^{-1}$ ).  $R = 8.31451 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .  $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/R$  para la ecuacion NRTL, donde  $g_{ij}$  es la energia de interaccion entre el par molecular  $i-j$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ).

La bondad del ajuste para los residuales  $F$  y  $\Delta m$  fueron satisfactorios para los modelos UNIQUAC y NRTL, aunque en este ultimo muestra un valor relativamente alto de los residuales

para altas temperaturas debido al error relativo grande asociado con la baja concentración de algunos compuestos en ambas fases.

Para el sistema 2, la tabla 7.4 muestra los datos experimentales a las diferentes temperaturas estudiadas aquí, expresadas en fracción en masa. Se incluyen los puntos de pliegue calculados con los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL.

Tabla 7.4. Resultados del ELL del sistema  $\{ w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{C}_6\text{H}_{14} \}$  a 278.15, 283.15, 288.15 y 293.15.  $w$ , indica fracción en masa

T/K	composicion global			fase rica en metanol			fase rica en hexano		
	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
<b>278.15</b>									
	0.4603	0	0.5397	0.775	0	0.225	0.049	0	0.951
	0.4294	0.0421	0.5285	0.717	0.036	0.247	0.058	0.050	0.892
	0.4213	0.0580	0.5207	0.703	0.046	0.251	0.069	0.073	0.858
	0.4119	0.0809	0.5072	0.669	0.065	0.266	0.083	0.101	0.816
	0.3895	0.1233	0.4872	0.577	0.116	0.307	0.113	0.134	0.753
	0.3550	0.1530	0.4920	0.520	0.145	0.335	0.148	0.163	0.689
PP <sup>a</sup>				0.296	0.202	0.502	0.296	0.202	0.502
PP <sup>b</sup>				0.303	0.201	0.496	0.303	0.201	0.496
<b>283.15</b>									
	0.3354	0	0.6646	0.731	0	0.269	0.062	0	0.938
	0.3042	0.0362	0.6595	0.696	0.023	0.281	0.076	0.044	0.880
	0.2886	0.0645	0.6469	0.674	0.037	0.290	0.098	0.079	0.823
	0.2657	0.0947	0.6396	0.588	0.067	0.346	0.113	0.109	0.779
	0.2536	0.1232	0.6232	0.533	0.108	0.359	0.119	0.131	0.750
	0.2414	0.1540	0.6046	0.440	0.143	0.418	0.167	0.158	0.675
PP <sup>a</sup>				0.267	0.184	0.549	0.267	0.184	0.549
PP <sup>b</sup>				0.271	0.168	0.561	0.271	0.168	0.561

**288.15**

	0.3111	0	0.6889	0.702	0	0.298	0.074	0	0.926
	0.3184	0.0347	0.6469	0.660	0.023	0.317	0.093	0.043	0.864
	0.2939	0.0660	0.6401	0.625	0.045	0.330	0.119	0.076	0.805
	0.2937	0.0918	0.6145	0.582	0.071	0.347	0.145	0.103	0.752
	0.2725	0.1236	0.6039	0.503	0.106	0.391	0.189	0.130	0.681
PP <sup>a</sup>				0.327	0.151	0.522	0.327	0.151	0.522
PP <sup>b</sup>				0.328	0.151	0.521	0.328	0.151	0.521

**293.15**

	0.3237	0	0.6763	0.660	0	0.340	0.084	0	
	0.916								
	0.3031	0.0244	0.6725	0.628	0.017	0.355	0.098	0.029	0.873
	0.2995	0.0451	0.6554	0.587	0.036	0.377	0.116	0.051	0.833
	0.2778	0.0540	0.6682	0.570	0.042	0.388	0.130	0.060	0.810
	0.2976	0.0782	0.6242	0.493	0.071	0.436	0.169	0.083	0.748
PP <sup>a</sup>				0.310	0.105	0.585	0.310	0.105	0.585
PP <sup>b</sup>				0.307	0.106	0.587	0.307	0.106	0.587

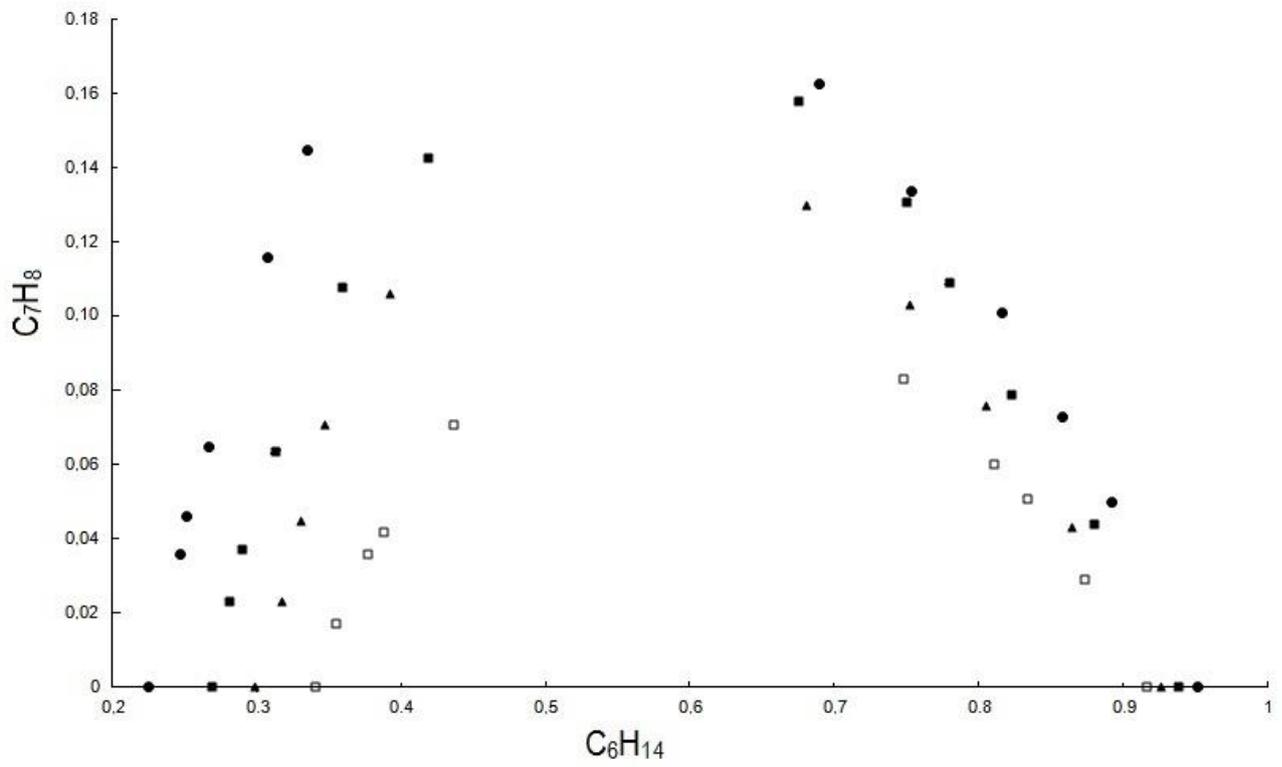
---

“Zero” means that the component is absent.

<sup>a</sup> Estimated plait point by the UNIQUAC model.

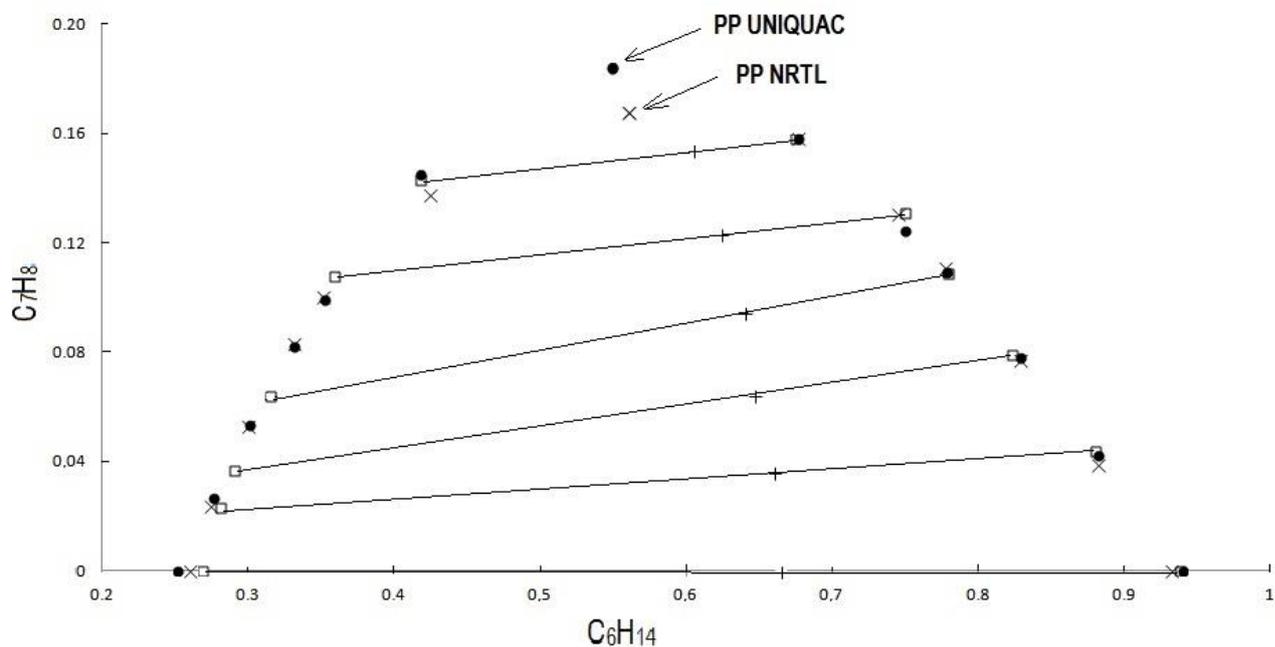
<sup>b</sup> Estimated plait point by the NRTL model

La figura 7.3 muestra los datos experimentales de equilibrio del sistema 2. Como se puede apreciar, este sistema ternario muestra que la solubilidad aumenta cuando la temperatura aumenta. Por consiguiente, la región heterogénea se reduce cuando la temperatura aumenta. En esta gráfica la curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.



**Figura 7.3.** Datos experimentales de equilibrio del Sistema ternario ( $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> +  $w_3$  C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), ●, 278.15 K; ■, 283.15 K; ▲, 288.15 K; □, 293,15K. PP, punto de pliegue, curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.

En la figura 7.4 se compara los resultados experimentales con los calculados con los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL a 278.15K, iguales graficos se obtienen para las otras temperaturas por lo cual son omitidas.



**Figure 7.4.** ELL del Sistema ternario ( $w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_8 + w_3 \text{C}_6\text{H}_{14}$ ) a  $T = 278.15 \text{ K}$ . ●—●, Experimental; ×, NRTL; □, UNIQUAC; +, composicion global.

La Tabla 7.5 reporta los residuales  $F\%$  y  $\Delta m\%$ , así como los parámetros UNIQUAC y NRTL calculados. A su pie, se indican los parámetros estructurales para los componentes puros tomados de literatura para *correr* los programas UNIQUAC y NRTL. Con las concentraciones de equilibrio obtenidas por estos modelos se calculan los residuales  $F\%$  y  $\Delta m\%$  que indican la calidad del ajuste de dichos modelos respecto a los resultados experimentales.

Tabla 7.5. Residuales  $F\%$  y  $\Delta m\%$ , así como parámetros optimizados de las ecuaciones UNIQUAC y NRTL para el sistema 2.

$F\%$	$\Delta m\%$	$i, j$	$a_{ij}^b / \text{K}$	$a_{ji}^b / \text{K}$	$\alpha_{ij}$
T=(278.15 ±0.05)K					
UNIQUAC					
0.3	9.8	1.2	216.42	98.078	

		1.3	21.889	636.69	
		2.3	224.34	-31.410	
			NRTL		
0.2	11.5	1.2	552.60	-1141.3	0.1
		1.3	394.45	424.43	
		2.3	-856.88	-658.88	

T=(283.15±0.05)K

			UNIQUAC		
0.6	18.4	1.2	274.31	205.19	
		1.3	21.601	586.20	
		2.3	1301.4	-123.13	
			NRTL		
0.6	18.0	1.2	-68.795	2506.4	0.3
		1.3	515.76	430.57	
		2.3	-569.32	372.79	

T= ( 288.15±0.05)K

			UNIQUAC		
0.1	5.7	1.2	-428.31	114.27	
		1.3	9.5820	593.57	
		2.3	-211.16	-302.51	
			NRTL		
0.1	7.8	1.2	49.276	-482.29	0.2
		1.3	450.80	367.88	
		2.3	-772.96	-109.00	

T= (293.15 ±0.05)K

			UNIQUAC		
0.1	2,6	1.2	-352.42	133.69	
		1.3	5.2664	601.32	
		2.3	-262.20	-84.490	

NRTL					
0.1	7.7	1.2	-1047.9	-1.3223	0.3
		1.3	484.92	435.17	
		2.3	-548.73	-738.08	

<sup>a</sup> Los siguientes parametros de estructura UNIQUAC fueron usados: para CH<sub>4</sub>O. r = 1.4311 y q = 1.4320; para C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. r = 3.9228 y q = 2.9680; para C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. r = 4.4998 y q = 3.8560

<sup>b</sup>  $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/(R/K)$  para la ecuacion UNIQUAC, donde  $u_{ij}$  es el parametro binario UNIQUAC (J·mol<sup>-1</sup>). R = 8.31451 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.  $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/(R/K)$  para la ecuacion NRTL, donde  $g_{ij}$  es la energia de interaccion entre el par molecular i-j (J·mol<sup>-1</sup>)

La bondad del ajuste para los residuales F y  $\Delta m$  fueron satisfactorios para los modelos UNIQUAC y NRTL, aunque en este ultimo muestra un valor relativamente alto de los residuales para altas temperaturas debido al error relativo grande asociado con la baja concentración de algunos compuestos en ambas fases.

Para el sistema 3, la tabla 7.6 muestra los datos experimentales a las diferentes temperaturas estudiadas aquí, expresadas en fracción en masa. Se incluyen los puntos de pliegue calculados con los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL.

Tabla 7.6. Resultados del ELL del sistema {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> } a 303.15 y 308.15 K.  $w_i$  indica fracción en masa

T/K	composicion global			fase rica en metanol			fase rica en isooctano		
	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_{23}$	$w_3$

### 303.15

0.2961	0	0.7039	0.680	0	0.320	0.124	0	0.876
0.2962	0.0134	0.6903	0.635	0.013	0.353	0.130	0.014	0.856

	0.3001	0.0306	0.6693	0.603	0.027	0.370	0.141	0.032	0.826
	0.3013	0.0468	0.6519	0.582	0.043	0.375	0.189	0.048	0.762
	0.3039	0.0532	0.6429	0.562	0.049	0.389	0.216	0.054	0.730
	0.3032	0.0667	0.6301	0.514	0.062	0.424	0.256	0.068	0.676
PP <sup>a</sup>				0.384	0.079	0.536	0.384	0.079	0.536
PP <sup>b</sup>				0.353	0.106	0.541	0.353	0.106	0.541

### 308.15

	0.3003	0	0.6997	0.678	0	0.322	0.135	0	0.865
	0.2986	0.0115	0.6899	0.636	0.010	0.354	0.165	0.012	0.823
	0.3000	0.0266	0.6734	0.584	0.028	0.387	0.242	0.026	0.732
PP <sup>a</sup>				0.422	0.051	0.527	0.422	0.051	0.527
PP <sup>b</sup>				0.392	0.072	0.536	0.392	0.072	0.536

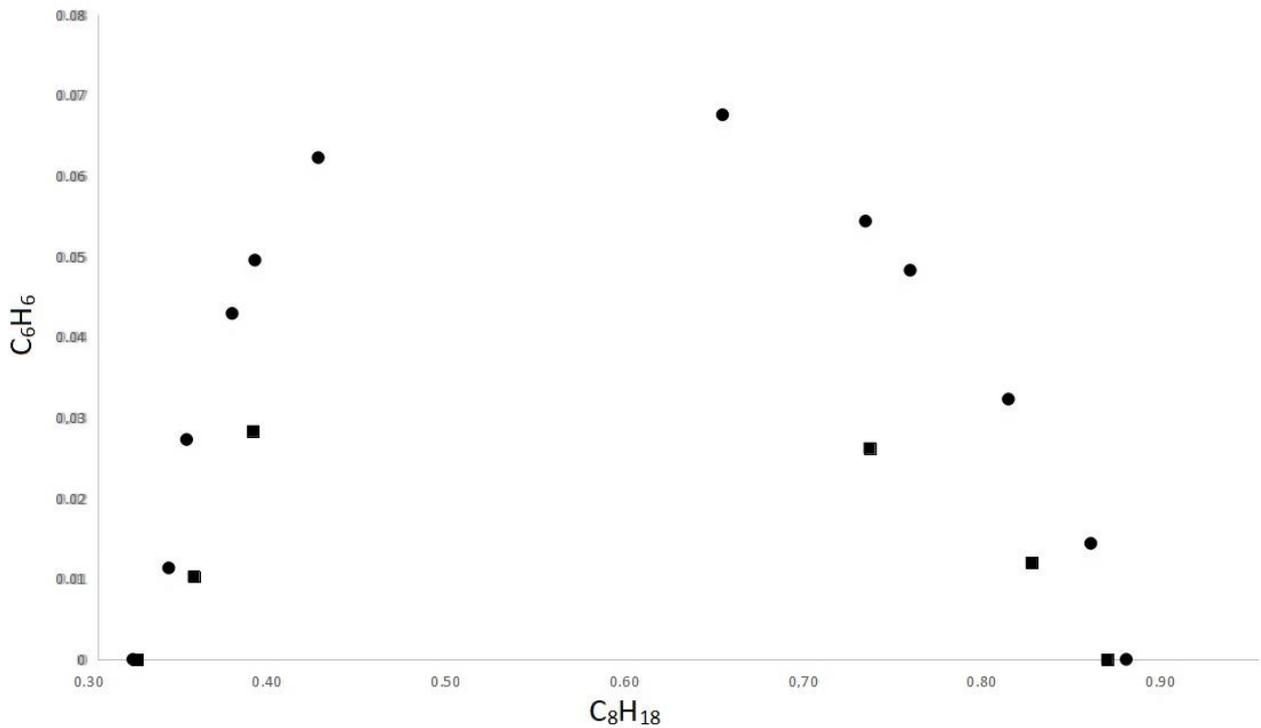
---

“Zero” means that the component is absent.

<sup>a</sup> Estimated plait point by the UNIQUAC model.

<sup>b</sup> Estimated plait point by the NRTL model.

La figura 7.5 muestra los datos experimentales de equilibrio del sistema 3. Como se puede apreciar, este sistema ternario muestra que la solubilidad aumenta cuando la temperatura aumenta. Por consiguiente, la región heterogénea se reduce cuando la temperatura aumenta. En esta gráfica la curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.



**Figura 7.5.** Datos experimentales de equilibrio del Sistema ternario ( $w_1 CH_4O + w_2 C_6H_6 + w_3 C_8H_{18}$ ), ●, 303.15 K; ■, 308.15 K. PP, punto de pliegue, curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.

La comparación entre los resultados experimentales con los calculados por los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL fueron similares a los obtenidos en los sistemas 1 y 2 por lo cual son omitidas.

La Tabla 7.7 reporta los residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como los parámetros UNIQUAC y NRTL calculados. A su pie, se indican los parámetros estructurales para los componentes puros tomados de literatura para *correr* los programas UNIQUAC y NRTL. Con las concentraciones de equilibrio obtenidas por estos modelos se calculan los residuales F% y  $\Delta m\%$  que indican la calidad del ajuste de dichos modelos respecto a los resultados experimentales.

Tabla 7.7. Residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como parámetros optimizados de las ecuaciones UNIQUAC y NRTL para el sistema 3.

$F\%$	$\Delta m\%$	$i,j$	$a_{ij}^b/K$	$a_{ji}^b/K$	$\alpha_{ij}$
T=(303.15 $\pm$ 0.05)K					
UNIQUAC					
0.5	46.3	1.2	67.653	-31.604	
		1.3	1.5237	557.37	
		2.3	-106.75	-61.715	
NRTL					
1.2	46.8	1.2	-126.48	106.23	0.1
		1.3	1033.7	-207.47	
		2.3	-531.78	171.29	
T=(308.15 $\pm$ 0.05)K					
UNIQUAC					
0.4	83.1	1.2	105.01	-120.12	
		1.3	11.898	515.98	
		2.3	-142.41	-99.186	
NRTL					
1.0	58.1	1.2	-158.01	-16.577	0.2
		1.3	815.51	31.427	
		2.3	-562.05	179.12	

<sup>a</sup> Los siguientes parámetros de estructura UNIQUAC fueron usados: para CH<sub>4</sub>O. r = 1.4311 y q = 1.4320; para C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. r = 3.1878 y q = 2.400; para C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. r = 5.8463 y q = 5.008.

<sup>b</sup>  $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/(R/K)$  para la ecuación UNIQUAC, donde  $u_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria UNIQUAC ( $J \cdot mol^{-1}$ ).  $R = 8.31451 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .  $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/(R/K)$  para la ecuación NRTL, donde  $g_{ij}$  es la energía de interacción entre el par molecular  $i-j$  ( $J \cdot mol^{-1}$ )

La bondad del ajuste para los residuales  $F$  y  $\Delta m$  fueron satisfactorios para los modelos UNIQUAC y NRTL, aunque en este último muestra un valor relativamente alto de los residuales para altas temperaturas debido al error relativo grande asociado con la baja concentración de algunos compuestos en ambas fases.

Para el sistema 4, la tabla 7.8 muestra los datos experimentales a las diferentes temperaturas estudiadas aquí, expresadas en fracción en masa. Se incluyen los puntos de pliegue calculados con los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL.

Tabla 7.8. Resultados del ELL del sistema  $\{ w_1 CH_4O + w_2 C_8H_{10} + w_3 C_8H_{18} \}$  a 303.15 y 308.15 K.  $w$ , indica fracción en masa

T/K	composición global			fase rica en metanol			fase rica en isoctano		
	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_{23}$	$w_3$
<b>303.15</b>									
	0.2967	0	0.7033	0.710	0	0.290	0.054	0	0.946
	0.2949	0.0181	0.6870	0.660	0.013	0.326	0.093	0.021	0.886
	0.2988	0.0397	0.6614	0.616	0.031	0.353	0.127	0.044	0.828
	0.2974	0.0567	0.6460	0.597	0.045	0.358	0.149	0.063	0.788
	0.2969	0.0719	0.6312	0.579	0.058	0.363	0.163	0.079	0.758
	0.2974	0.0815	0.6210	0.538	0.060	0.402	0.180	0.092	0.727
	0.2968	0.0919	0.6113	0.530	0.076	0.394	0.212	0.097	0.690
PP <sup>a</sup>				0.361	0.118	0.522	0.361	0.118	0.522
PP <sup>b</sup>				0.342	0.134	0.523	0.342	0.134	0.523

**308.15**

	0.2969	0	0.7031	0.695	0	0.305	0.131	0	0.867
	0.2949	0.0172	0.6879	0.670	0.012	0.317	0.138	0.019	0.843
	0.2970	0.0400	0.6630	0.615	0.031	0.353	0.165	0.047	0.792
	0.2987	0.0596	0.6416	0.437	0.055	0.508	0.229	0.062	0.709
PP <sup>a</sup>				0.326	0.079	0.595	0.326	0.079	0.595
PP <sup>b</sup>				0.319	0.111	0.570	0.319	0.111	0.570

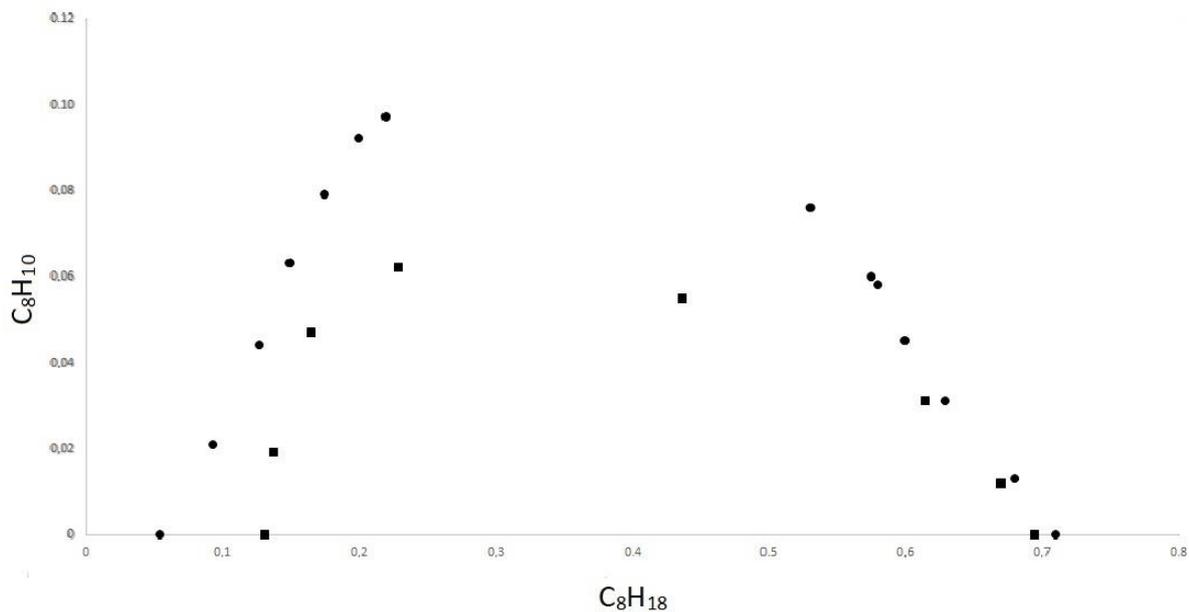
---

“Zero” means that the component is absent.

<sup>a</sup> Estimated plait point by the UNIQUAC model.

<sup>b</sup> Estimated plait point by the NRTL model.

La figura 7.6 muestra los datos experimentales de equilibrio del sistema 4. Como se puede apreciar, este sistema ternario muestra que la solubilidad aumenta cuando la temperatura aumenta. Por consiguiente, la región heterogénea se reduce cuando la temperatura aumenta. En esta gráfica la curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.



**Figura 7.6.** Datos experimentales de equilibrio del Sistema ternario ( $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), ●, 303.15 K; ■, 308.15 K. PP, punto de pliegue, curva binodal y las líneas de unión fueron omitidas para evitar confusión.

La comparación entre los resultados experimentales con los calculados por los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL fueron similares a los obtenidos en los sistemas 1 y 2 por lo cual son omitidas.

La Tabla 7.9 reporta los residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como los parámetros UNIQUAC y NRTL calculados. A su pie, se indican los parámetros estructurales para los componentes puros tomados de literatura para *correr* los programas UNIQUAC y NRTL. Con las concentraciones de equilibrio obtenidas por estos modelos se calculan los residuales F% y  $\Delta m\%$  que indican la calidad del ajuste de dichos modelos respecto a los resultados experimentales.

Tabla 7.9. Residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como parámetros optimizados de las ecuaciones UNIQUAC y NRTL para el sistema 4.

$F\%$	$\Delta m\%$	$i,j$	$a_{ij}^b/K$	$a_{ji}^b/K$	$\alpha_{ij}$
T=(303.15 ±0.05)K					
UNIQUAC					
0.3	4.5	1.2	48.894	62.011	
		1.3	-2.8094	601.84	
		2.3	-43.882	-36.984	
NRTL					
0.6	8.1	1.2	154.59	-181.42	0.3
		1.3	628.02	306.67	
		2.3	-368.85	-117.54	
T=(308.15±0.05)K					
UNIQUAC					
0.7	53.4	1.2	133.28	-78.212	
		1.3	19.765	527.57	
		2.3	89.954	-33.196	
NRTL					
1.0	60.2	1.2	-78.635	-65.847	0.2
		1.3	781.32	67.339	
		2.3	-229.21	68.362	

<sup>a</sup> Los siguientes parametros de estructura UNIQUAC fueron usados: para CH<sub>4</sub>O. r = 1.4311 y q = 1.4320; para C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>. r = 4.6578 y q = 3.536; para C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. r = 5.8463 y q = 5.008.

<sup>b</sup>  $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/(R/K)$  para la ecuacion UNIQUAC, donde  $u_{ij}$  es el parametro de interaccion binaria UNIQUAC (J·mol<sup>-1</sup>).  $R = 8.31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/(R/K)$  para la ecuacion NRTL, donde  $g_{ij}$  es la energia de interaccion entre el par molecular i-j (J·mol<sup>-1</sup>)

La bondad del ajuste para los residuales F y  $\Delta m$  fueron satisfactorios para los modelos UNIQUAC y NRTL, aunque en este ultimo muestra un valor relativamente alto de los residuales

para altas temperaturas debido al error relativo grande asociado con la baja concentración de algunos compuestos en ambas fases.

## **CAPÍTULO VIII**

### **EQUILIBRIO LÍQUIDO–LÍQUIDO DEL SISTEMA CUATERNARIO: METANOL + METILCICCLOHEXANO + ISOOCCTANO + BENCENO.**

**Los resultados reportados en este capítulo se basan en la siguiente publicación:**

M. B. Gramajo, J. H. Veliz y A. M. Cases. "LLE of methanol – methylcyclohexane – isooctane – benzene quaternary system". **International Journal of Petrochemical Science & Engineering**. 1, 4, (2016)

## CAPÍTULO VIII

### EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DEL SISTEMA CUATERNARIO: METANOL + METILCICLOHEXANO + ISOCTANO + BENCENO

#### Introducción:

En este capítulo se estudia el Equilibrio Líquido-Líquido (ELL) del sistema cuaternario metanol + metilciclohexano + isooctano + benceno, que será individualizado a lo largo de esta tesis a través de sus fórmulas químicas y de sus respectivas fracciones en masa, indicando el subíndice al componente respectivo:  $\{w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_{14} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} + w_4 \text{C}_6\text{H}_6\}$ , a 303,15 K y presión atmosférica.

En este sistema a diferencia de los anteriores está representada por tres hidrocarburos representativos de las naftas con la adición del metanol como aditivo oxigenado. En este sistema el Metilciclohexano es un hidrocarburo naftaleno, el isooctano es una isoparafina y el benceno es un hidrocarburo aromático, respectivamente. Los sistemas ternarios y cuaternarios estudiados se muestran en la Tabla 8.1., indicándose la clasificación que Treybal le atribuye a cada uno de ellos.

Tabla 8.1. Clasificación de Treybal del sistema cuaternario estudiado y de sus subsistemas ternarios.  $w_i$  representa la fracción en masa del componente  $i$ .

nº	Tipo	Sistemas
1	1	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_{14} + w_3 \text{C}_6\text{H}_6$
2	2	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_{14}\text{C}_6\text{H}_6 + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} + w_4 \text{C}_6\text{H}_6$

Los sistemas metanol + isooctano + benceno y metanol + isooctano + metilciclohexano fueron sacados de literatura mientras que el sistema metilciclohexano + isooctano + benceno es completamente miscible.

#### Metodología experimental:

Para el estudio de los sistemas reportados en este capítulo, se empleó acetona como estándar

interno a los fines de la cuantificación cromatográfica.

Las concentraciones reales de las mezclas de hidrocarburos de los planos seccionadores del tetraedro son reportadas en la Tabla 8.4.

### Resultados experimentales obtenidos:

Las Tablas 8.2 y 8.3 muestran los resultados experimentales del ELL del sistema ternario parcialmente miscibles pertenecientes al sistema 1 y las desviaciones con respecto a los modelos, respectivamente. El sistema 1 fue estudiado a 303,15 K y a presión atmosférica.

Tabla 8.2. Datos del ELL del sistema  $\{ w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_7\text{H}_{14} + w_3 \text{ C}_6\text{H}_6 \}$  a 303,15 K.  $w$ , indica fracción en masa y n.d., no detectable cromatográficamente.

Composicion global		fase rica en metanol			fase rica en benceno			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w'_1$	$w'_2$	$w'_3$	$w''_1$	$w''_2$	$w''_3$
CH <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>								
0.3537	0.6462	0	0.677	0.323	0	0.067	0.933	0
0.3479	0.6485	0.0236	0.651	0.328	0.021	0.072	0.902	
0.026								
0.3379	0.6199	0.0422	0.607	0.354	0.039	0.079	0.875	
0.046								
0.3245	0.6111	0.0643	0.560	0.380	0.060	0.133	0.799	
0.069								
0.3076	0.6098	0.0826	0.510	0.415	0.075	0.191	0.722	
0.087								
PP <sup>a</sup>			0.340	0.567	0.092	0.340	0.567	
		0.092						
PP <sup>b</sup>			0.338	0.571	0.091	0.338	0.571	
		0.091						

<sup>a</sup> Punto de pliegue estimado por el modelo UNIQUACI.

<sup>b</sup> Punto de pliegue estimado por el modelo NRTL.

En las Figuras 8.1 se muestra el respectivo diagrama ternario en el cual se han ubicado los puntos que representan las composiciones en fracción en masa de cada fase conjugada obtenidas experimentalmente. En estas representaciones gráficas, también se incluyen los puntos de pliegue los cuales son el resultado de las correlaciones con las ecuaciones NRTL y UNIQUAC obtenidas con el programa computacional iterativo (ESTM) desarrollado por Sørensen.

La Tabla 8.3 reporta los residuales F% y  $\Delta m\%$  que indican la calidad del ajuste de dichos modelos respecto a los resultados experimentales, así como los parámetros estructurales para los componentes puros tomados de la literatura, para *correr* los programas UNIQUAC y NRTL. Los significados físicos de los residuales F% y  $\Delta m\%$  son los mismos que han sido indicados en el capítulo VII, a cuya lectura habrá que remitirse.

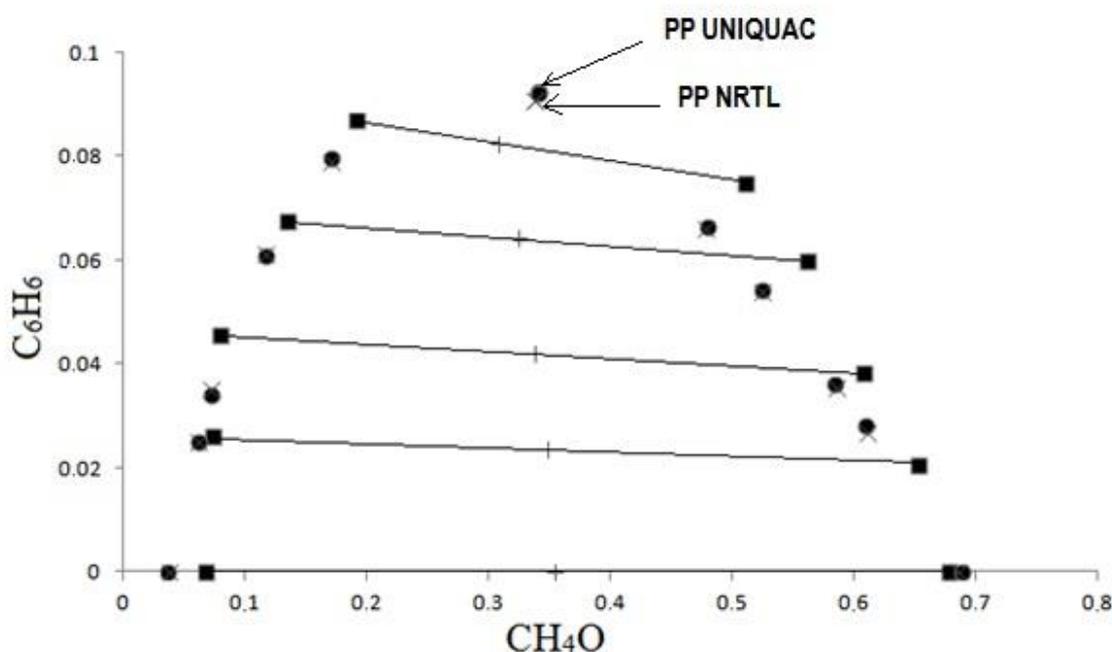


Fig. 8.1. ELL del sistema  $\{ w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_{14} + w_3 \text{C}_6\text{H}_6 \}$  a 303,15 K. ■—■, Experimental; X, ecuación NRTL; ●, ecuación UNIQUAC; PP, punto de pliegue.

Tabla 8.3. Residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como parámetros optimizados de las ecuaciones UNIQUAC y NRTL para el sistema ternarios 1 a 303,15 K.

F%	$\Delta m\%$	$i,j$	$a_{ij}^b$	$a_{ji}^b$	$\alpha_{ij}$
			UNIQUAC		
0.4	17.9	1.2	-1.5929	706.08	
		1.3	345.14	-98.318	
		2.3	606.45	-274.16	
			NRTL		
0.3	50.7	1.2	499.24	564.43	0.3
		1.3	995.17	-440-75	
		2.3	1021.7	-562.30	

<sup>a</sup> Los siguientes parametros de estructura UNIQUAC fueron usados: para CH<sub>4</sub>O,  $r = 1.4311$  y  $q = 1.4320$ ; para C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>,  $r = 4.7200$  y  $q = 3.7760$ ; para C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $r = 3.1878$  y  $q = 2.4000$

<sup>b</sup>  $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/(R/K)$  para la ecuacion UNIQUAC, donde  $u_{ij}$  es el parametro de interaccion binario UNIQUAC (J·mol<sup>-1</sup>).  $R = 8.31451$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.  $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/(R/K)$  para la ecuacion NRTL, donde  $g_{ij}$  es la energia de interaccion entre el par molecular  $i-j$  (J·mol<sup>-1</sup>).

La Tabla 8.4. reporta los resultados de equilibrio para los cuatro planos seccionales estudiados en el sistema cuaternario {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> +  $w_4$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>} a (303,15 ± 0,05) K, cuyas concentraciones también se indican. Estos resultados son graficados en la Figura 8.2 que representa el diagrama de fases completo de dicho sistema cuaternario a la temperatura de estudio.

Tabla 8.4. Resultados experimentales de solubilidad del sistema cuaternario {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> +  $w_4$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>} a (303,15 ± 0,05) K.  $w$  indica la fracción en masa.

Composición global				Fase rica en Metanol				Fase rica en Hidrocarburos			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1'$	$w_2'$	$w_3'$	$w_4'$	$w_1''$	$w_2''$	$w_3''$	$w_4''$
CH <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub>
$P_1 = (0.8067 C_7H_{14} + 0.1933 C_9H_{18})$											
0.3803	0.4999	0.1198	0	0.636	0.296	0.068	0	0.056	0.760	0.184	0
0.3957	0.4775	0.1144	0.0124	0.615	0.303	0.070	0.012	0.085	0.723	0.179	0.013
0.3626	0.4833	0.1167	0.0374	0.514	0.364	0.086	0.036	0.133	0.663	0.165	0.039
0.3678	0.4707	0.1136	0.0479	0.452	0.406	0.096	0.046	0.155	0.635	0.157	0.053
$P_2 = (0.6026 C_7H_{14} + 0.3974 C_9H_{18})$											
0.3848	0.3707	0.2445	0	0.602	0.248	0.150	0	0.090	0.535	0.375	0
0.3811	0.3653	0.2412	0.0124	0.578	0.254	0.156	0.012	0.092	0.531	0.364	0.013
0.3715	0.3553	0.2343	0.0389	0.510	0.273	0.180	0.037	0.135	0.497	0.326	0.042
0.3649	0.3542	0.2338	0.0471	0.484	0.283	0.187	0.046	0.152	0.482	0.318	0.048
0.3754	0.3445	0.2263	0.0538	0.435	0.304	0.203	0.053	0.192	0.452	0.298	0.057
$P_3 = (0.3996 C_7H_{14} + 0.6004 C_9H_{18})$											
0.3706	0.2515	0.3779	0	0.616	0.153	0.231	0	0.078	0.368	0.554	0
0.3730	0.2408	0.3619	0.0243	0.539	0.174	0.262	0.025	0.105	0.348	0.524	0.023
0.3763	0.2359	0.3545	0.0333	0.527	0.175	0.263	0.035	0.108	0.344	0.517	0.031
0.3593	0.2377	0.3571	0.0459	0.482	0.189	0.283	0.046	0.126	0.331	0.497	0.046
0.3741	0.2288	0.3437	0.0534	0.448	0.199	0.298	0.055	0.153	0.319	0.479	0.049
$P_4 = (0.2009 C_7H_{14} + 0.7991 C_9H_{18})$											
0.3673	0.1219	0.5108	0	0.600	0.077	0.323	0	0.098	0.174	0.728	0
0.3845	0.1168	0.4897	0.0090	0.583	0.079	0.329	0.009	0.100	0.172	0.720	0.008
0.3852	0.1136	0.4763	0.0249	0.563	0.079	0.331	0.027	0.125	0.164	0.689	0.022
0.3688	0.1145	0.4800	0.0367	0.520	0.086	0.360	0.034	0.150	0.156	0.653	0.041

La representación gráfica de los resultados reportados en la Tabla 8.4 se muestra esquemáticamente en la Figura 8.2, que representa el ELL del sistema cuaternario estudiado.

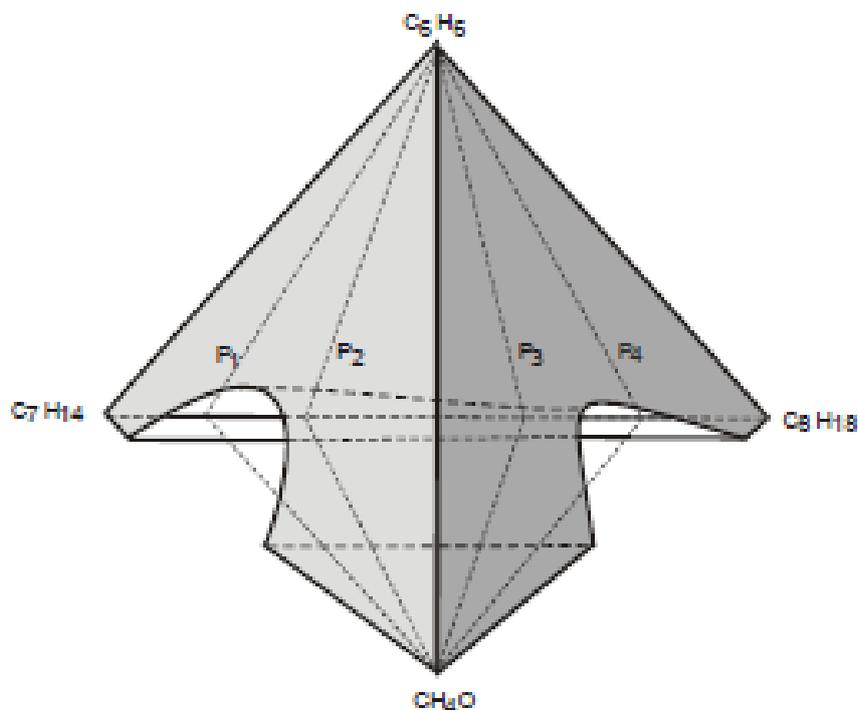


Fig. 8.2. Representación esquemática del ELL para el sistema cuaternario  $\{ w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_7\text{H}_{14}\text{C}_6\text{H}_6 + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} + w_4 \text{C}_6\text{H}_6 \}$  a 303,15 K. Los planos seccionales  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  han permitido determinar la superficie binodal. (La superficie binodal ha sido sombreada para su mejor visualización).

Los resultados cuaternarios del equilibrio fueron predichos solamente por el método de contribución de grupos UNIFAC y por la ecuación UNIQUAC ajustada con datos experimentales.

Para poder *correr* este programa computacional, llamado LLECAL, es necesario asignar “subgrupos” en los se subdividen las moléculas de los componentes involucrados en el ELL.

El método UNIFAC no ajusta bien a la superficie binodal del sistema cuaternario con un F% entre 11 y 17%, pero es pobre para la predicción del cociente de distribución del benceno,  $\Delta m\%$ , como puede observarse en la Tabla 8.5 para los cuatro planos estudiados. En tanto el modelo UNIQUAC ajusta mucho mejor a los resultados experimentales.

Tabla 8.5. Residuales F% y  $\Delta m\%$  de la ecuación UNIFAC y UNIQUAC para el sistema

cuaternario: {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> +  $w_4$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>} a 303,15 K. <sup>a</sup>

Planos	F%	$\Delta m\%$
UNIFAC		
P <sub>1</sub>	17.2	39.5
P <sub>2</sub>	16.4	34.6
P <sub>3</sub>	14.6	40.6
P <sub>4</sub>	11.7	33.6
UNIQUAC		
P <sub>1</sub>	3.4	46.7
P <sub>2</sub>	4.6	74.0
P <sub>3</sub>	3.0	81.1
P <sub>4</sub>	1.5	66.5

<sup>a</sup> Los valores de  $\Delta m$  fueron calculados solo para el C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. El coeficiente de distribución para este componente esta definido como  $m = \text{fraccion en masa de C}_6\text{H}_6 \text{ en la fase rica en metanol} / \text{fraccion en masa en la fase rica en C}_8\text{H}_{10}$ .

#### V.4. Conclusiones:

Si se analizan los resultados obtenidos para los sistemas ternarios con los modelos NRTL y UNIQUAC se aprecia, particularmente, que en términos de  $\Delta m\%$  la correlación es pobre debido al alto error relativo asociado a concentraciones muy bajas de algunos compuestos en ambas fases, particularmente para la ecuación NRTL.

Por otra parte, la calidad del ajuste en términos de F% es satisfactoria, como puede verse en la Tabla 8.3.

Por otra parte, el método de la contribución de grupos UNIFAC y la ecuación UNIQUAC para la predicción de la superficie binodal de este sistema cuaternario es adecuado, pero conduce solamente a resultados cualitativos para los datos del equilibrio como se observa en Tabla 8.5.

## CAPÍTULO IX

### EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS SISTEMAS CUATERNARIOS: METANOL + ETILBENCENO + ISOOCTANO + ETANOL<sup>a</sup> y METANOL + ETILBENCENO + ISOOCTANO + MTBE<sup>b</sup>.

**Los resultados reportados en este capítulo se basan en la siguiente publicación:**

<sup>a</sup>M. B. Gramajo, J. H. Veliz y A. C. Cases. "Liquid-liquid phase equilibrium of methanol + ethylbenzene + isooctane + ethanol system at 303K" Russian Journal of Physical Chemistry A, 91, 3, 531-537 (2017).

<sup>b</sup>M.B. Gramajo and J.H. Veliz "(Liquid + liquid) Equilibria of Methanol +Ethylbenzene + Isooctane + MTBE Quaternary System at T=303.15K" Russian Journal of General Chemistry, 86, 6, 1389-1395, (2016).

## CAPÍTULO IX

### EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS SISTEMAS CUATERNARIOS: METANOL + ETILBENCENO + ISOCTANO + ETANOL y METANOL + ETILBENCENO + ISOCTANO + MTBE.

#### Introducción:

En este capítulo se estudia el Equilibrio Líquido-Líquido (ELL) de dos sistemas cuaternarios. Estos sistemas tienen la particularidad de tener mezclas de aditivos oxigenados, como normalmente se puede encontrar en una nafta comercial. Se eligió trabajar con las mezclas de aditivos usualmente encontradas: metanol + etanol y metanol + MTBE, que serán individualizados a lo largo de esta tesis a través de sus fórmulas químicas y de sus respectivas fracciones en masa.

Para tener una visión global de los equilibrios de estos dos sistemas cuaternarios, también se han estudiado sus subsistemas ternarios parcialmente miscibles en condiciones similares que, a su vez, constituyen las caras de los tetraedros regulares que representan a los sistemas cuaternarios. Todos los sistemas ternarios y cuaternarios estudiados se muestran en la Tabla 9.1., indicándose la clasificación que Treybal le atribuye a cada uno de ellos.

Los resultados experimentales ternarios fueron correlacionados con la ecuación UNIQUAC, NRTL y predichos con el modelo de contribución de grupos UNIFAC, usando los parámetros de interacción de ELL reportados por Magnussen et al. Este último modelo fue utilizado para predecir los datos de equilibrio de los sistemas cuaternarios.

Tabla 9.1. Clasificación de Treybal de los sistemas cuaternarios estudiados y de sus subsistemas ternarios.  $w_i$  representa la fracción en masa del componente  $i$ .

n°	tipo	Sistemas
1	1	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18}$
2	2	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_8\text{H}_{10} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} + w_4 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
3	1	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18}$
4	2	$w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_8\text{H}_{10} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} + w_4 \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$

Los subsistemas ternarios: metanol + etilbenceno + isooctano fue encontrado de literatura, los

otros subsistemas son completamente miscibles.

### Metodología experimental:

Para el estudio de los sistemas reportados en este capítulo, se empleó acetona como estándar interno a los fines de la cuantificación cromatográfica.

### Resultados experimentales obtenidos:

En las Tablas 9.2 y 9.3 se presentan los datos determinados experimentalmente del Equilibrio Líquido-Líquido de los subsistemas ternarios pertenecientes a los cuaternarios en estudio a 303,15 K y a presión atmosférica.

Tabla 9.2. Datos del ELL del sistema  $\{ w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} + w_3 \text{ C}_8\text{H}_{18} \}$  a 303,15 K.  $w_i$  indica fracción en masa.

Composicion Global			Fase rica en metanol			Fase rica en hidrocarburo		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1'$	$w_2'$	$w_3'$	$w_1''$	$w_2''$	$w_3''$
CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
0.3834	0	0.6166	0.628	0	0.372	0.069	0	0.931
0.3195	0.0080	0.6725	0.601	0.017	0.382	0.074	0.000	0.926
0.3096	0.0240	0.6725	0.528	0.041	0.430	0.111	0.009	0.879
0.3157	0.0437	0.6406	0.430	0.059	0.511	0.134	0.020	0.846
PP <sup>a</sup>			0.2506	0.0499	0.6995	0.2506	0.0499	0.6995
PP <sup>b</sup>			0.2665	0.0459	0.6876	0.2665	0.0459	0.6876

<sup>a</sup> Estimated plait point by the UNIQUAC model.

<sup>b</sup> Estimated plait point by the NRTL model.

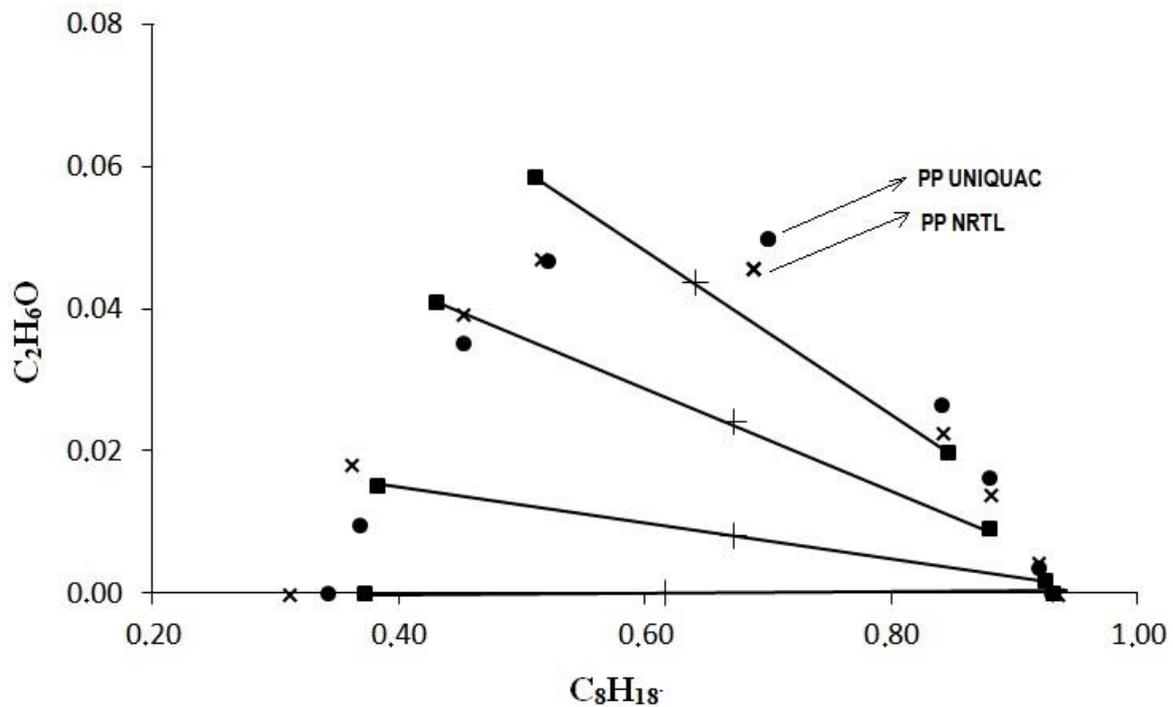


Fig. 9.1. ELL del sistema  $\{ w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} \}$  a 303,15 K. (■), Experimental; (●), ecuación UNIQUAC; x, ecuación NRTL; (+), composición global línea de unión. PP, punto de pliegue.

Tabla 9.3. Datos del ELL del sistema  $\{ w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} \}$  a 303,15 K. w, indica fracción en masa.

Composicion Global			fase rica en metanol			fase rica en hidrocarburo		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1'$	$w_2'$	$w_3'$	$w_1''$	$w_2''$	$w_3''$
$\text{CH}_4\text{O}$		$\text{C}_7\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$
	$\text{C}_6\text{H}_6$							
0.3920		0	0.6080	0.649	0	0.351	0.066	0
	0.934							
0.3837		0.0081	0.6082	0.620	0.009	0.371	0.065	0.007
	0.928							

0.3692	0.0147	0.6161	0.565	0.016	0.419	0.087	0.013
0.900							
0.3790	0.0181	0.6029	0.555	0.020	0.424	0.095	0.015
0.890							
PP <sup>a</sup>			0.378	0.022	0.599	0.378	0.022
			0.599				
PP <sup>b</sup>			0.404	0.029	0.566	0.404	0.029
			0.566				

<sup>a</sup> Estimated plait point by the UNIQUAC model.

<sup>b</sup> Estimated plait point by the NRTL model.

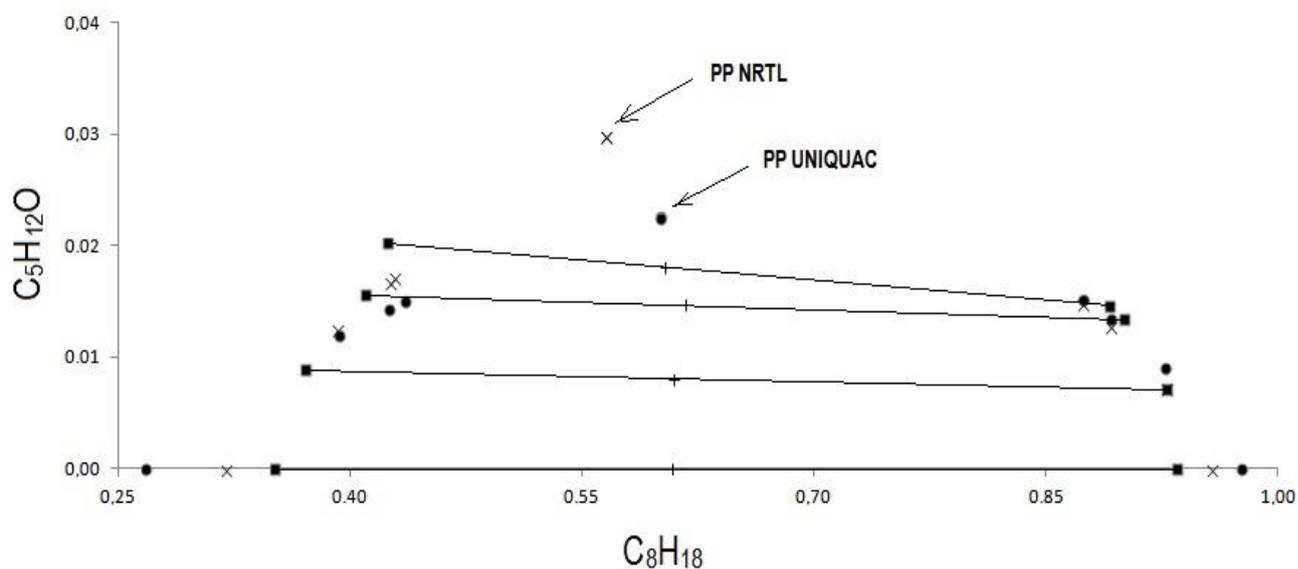


Fig. 9.2. ELL del sistema  $\{ w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} \}$  a 303,15 K. (■), Experimental; (●), ecuación UNIQUAC; (x), ecuación NRTL; (+), composición global línea de unión.

En las Figuras 9.1 a 9.2 se muestran los respectivos diagramas ternarios en los cuales se han ubicado los puntos que representan las composiciones en fracción en masa de cada fase

conjugada obtenidas experimentalmente (reportadas en las Tablas 9.2. a 9), que han generado los nodos de las líneas de unión o de distribución que caen sobre la curva de solubilidad, llamada también curva binodal.

La Tabla 9.4. y la tabla 9.5 muestran los residuales F% y  $\Delta m\%$  calculados para ambos modelos, UNIQUAC y NRTL, así como los parámetros optimizados de la ecuación UNIQUAC para el sistema 1 y 3 de la tabla 9.1.

Tabla 9.4. Residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como parámetros optimizados de la ecuación UNIQUAC para los sistemas 1 referenciados en la Tabla 9.1 a 303,15 K .

F%	$\Delta m\%$	i,j	$a_{ij}^b$	$a_{ji}^b$	$\alpha_{ij}$
UNIQUAC					
1.0	68.9	1.2	147.80	-184.92	
		1.3	-12.983	644.83	
		2.3	-74.649	155.37	
NRTL					
1.0	39.9	1.2	-2110.6	1713.3	0.4
		1.3	602.53	286.03	
		2.3	-376.04	-188.96	

<sup>a</sup> The following UNIQUAC structural parameters were used [14]: for CH<sub>4</sub>O.  $r = 1.4311$  and  $q = 1.4320$ ; for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.  $r = 2.1055$  and  $q = 1.972$ ; for C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.  $r = 5.8463$  and  $q = 5.0080$

<sup>b</sup>  $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/(R/K)$  for the UNIQUAC equation. where  $u_{ij}$  is the UNIQUAC binary interaction parameter (J·mol<sup>-1</sup>).  $R = 8.31451$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.  $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/(R/K)$  for the NRTL equation. where  $g_{ij}$  is the energy of interaction between an  $i$ - $j$  pair of molecules (J·mol<sup>-1</sup>).

Tabla 9.5. Residuales F% y  $\Delta m\%$ , así como parámetros optimizados de la ecuación UNIQUAC para los sistemas 3 referenciados en la Tabla 9.1 a 303,15 K .

F%	$\Delta m\%$	$i,j$	$a_{ij}^b$	$a_{ji}^b$	$\alpha_{ij}$
UNIQUAC					
0.2	20.2	1.2	353.67	-513.74	
		1.3	-18.738	808.03	
		2.3	-463.00	7.6018	
NRTL					
0.1	16.2	1.2	-578.50	-532.05	0.4
		1.3	665.45	635.34	
		2.3	-10.871	-510.85	

<sup>a</sup> The following UNIQUAC structural parameters were used [14]: for CH<sub>4</sub>O,  $r = 1.4311$  and  $q = 1.4320$ ; for C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O,  $r = 4.0678$  and  $q = 3.6320$ ; for C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>,  $r = 5.8463$  and  $q = 5.0080$

<sup>b</sup>  $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/(R/K)$  for the UNIQUAC equation, where  $u_{ij}$  is the UNIQUAC binary interaction parameter (J·mol<sup>-1</sup>).  $R = 8.31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $a_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/(R/K)$  for the NRTL equation, where  $g_{ij}$  is the energy of interaction between an  $i$ - $j$  pair of molecules (J·mol<sup>-1</sup>).

Los parámetros de interacción binaria  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$  que genera el modelo UNIQUAC, pueden utilizarse para predecir los ELL de los sistemas ternarios y cuaternarios estudiados, cuando no se dispone de resultados experimentales. (Estos valores de  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$  son un aporte adicional relevante de este trabajo de tesis).

Las Tablas 9.6 y 9.7 reportan los resultados de equilibrio de los sistemas cuaternarios estudiados en este capítulo a 303,15 K y presión atmosférica.

Tabla 9.6. Resultados experimentales de solubilidad del sistema cuaternario: {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> +  $w_4$  C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O } a (303,15 ± 0,05) K.  $w_i$  indica la fracción en masa del  $i$ th.

Composición global				fase rica en metanol				fase rica en hidrocarburos			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1'$	$w_2'$	$w_3'$	$w_4'$	$w_1''$	$w_2''$	$w_3''$	$w_4''$
CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
P <sub>1</sub> = (0.9768 CH <sub>4</sub> O + 0.0232 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)											
0.3217	0.0076	0.6707	0	0.947	0.000	0.053	0	0.737	0.000	0.263	0
0.3096	0.0073	0.6565	0.0265	0.938	0.000	0.058	0.003	0.777	0.001	0.214	0.007
0.3083	0.0072	0.6385	0.0460	0.936	0.000	0.059	0.005	0.779	0.002	0.207	0.012
0.3075	0.0071	0.6193	0.0660	0.916	0.000	0.075	0.009	0.819	0.002	0.165	0.015
P <sub>2</sub> = (0.9542 CH <sub>4</sub> O + 0.0453 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)											
0.3193	0.0151	0.6655	0	0.9437	0.000	0.056	0	0.764	0.000	0.236	0
0.2956	0.0140	0.6644	0.0260	0.934	0.000	0.062	0.003	0.769	0.003	0.221	0.008
0.2903	0.0134	0.6510	0.0453	0.932	0.000	0.062	0.005	0.769	0.003	0.214	0.014
P <sub>3</sub> = (0.9342 CH <sub>4</sub> O + 0.0658 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)											
0.3207	0.0226	0.6568	0	0.940	0.000	0.059	0	0.741	0.000	0.259	0
0.3024	0.0213	0.6504	0.0259	0.936	0.000	0.061	0.003	0.795	0.003	0.194	0.007
0.3019	0.0213	0.6307	0.0461	0.901	0.000	0.092	0.007	0.847	0.003	0.139	0.010
P <sub>4</sub> = (0.9164 CH <sub>4</sub> O + 0.0836 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)											
0.3282	0.0299	0.6418	0	0.938	0.000	0.062	0	0.760	0.000	0.239	0
0.2989	0.0268	0.6407	0.0336	0.899	0.000	0.097	0.004	0.798	0.004	0.191	0.007

Tabla 9.7. Resultados experimentales de solubilidad del sistema cuaternario: {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>+  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> +  $w_4$  C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O } a (303,15 ± 0,05) K.  $w_i$  indica la fracción en masa del  $i$ th.

Composición global				fase rica en metanol				fase rica en hidrocarburos			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1'$	$w_2'$	$w_3'$	$w_4'$	$w_1''$	$w_2''$	$w_3''$	$w_4''$
CH <sub>4</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	CH <sub>4</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	CH <sub>4</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
P <sub>1</sub> = (0.9880 CH <sub>4</sub> O + 0.0119 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O)											
0.3447	0	0.6511	0.0042	0.632	0	0.363	0.005	0.060	0	0.936	0.004
0.3173	0.0283	0.6503	0.0041	0.579	0.025	0.392	0.004	0.063	0.032	0.902	0.004
0.3119	0.0479	0.6363	0.0039	0.534	0.041	0.421	0.004	0.109	0.054	0.832	0.004
P <sub>2</sub> = (0.9842 CH <sub>4</sub> O + 0.0158 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O)											
0.3462	0	0.6482	0.0056	0.623	0	0.371	0.006	0.070	0	0.925	0.005
0.3448	0.0283	0.6214	0.0056	0.564	0.025	0.405	0.006	0.070	0.033	0.893	0.005
0.3307	0.0484	0.6155	0.0055	0.547	0.042	0.405	0.006	0.063	0.056	0.876	0.005
P <sub>3</sub> = (0.9790 CH <sub>4</sub> O + 0.0209 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O)											
0.3304	0	0.6625	0.0071	0.619	0	0.373	0.008	0.086	0	0.908	0.007
0.3210	0.0273	0.6448	0.0069	0.564	0.024	0.405	0.008	0.093	0.030	0.870	0.006
0.2965	0.0455	0.6517	0.0063	0.530	0.039	0.425	0.007	0.096	0.052	0.846	0.006
0.3236	0.0631	0.6071	0.0063	0.4632	0.057	0.473	0.006	0.155	0.070	0.769	0.006
P <sub>4</sub> = (0.9756 CH <sub>4</sub> O + 0.0243 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O)											
0.3370	0	0.6546	0.0084	0.6027	0	0.388	0.009	0.081	0	0.911	0.009
0.3401	0.0280	0.6230	0.0089	0.545	0.024	0.421	0.009	0.097	0.033	0.862	0.008

Los resultados reportados en las Tablas 9.6 y 9.7. se muestran esquemáticamente en las Figuras 9.3 y 9.4, respectivamente que representan los ELL de los sistemas cuaternarios estudiados.

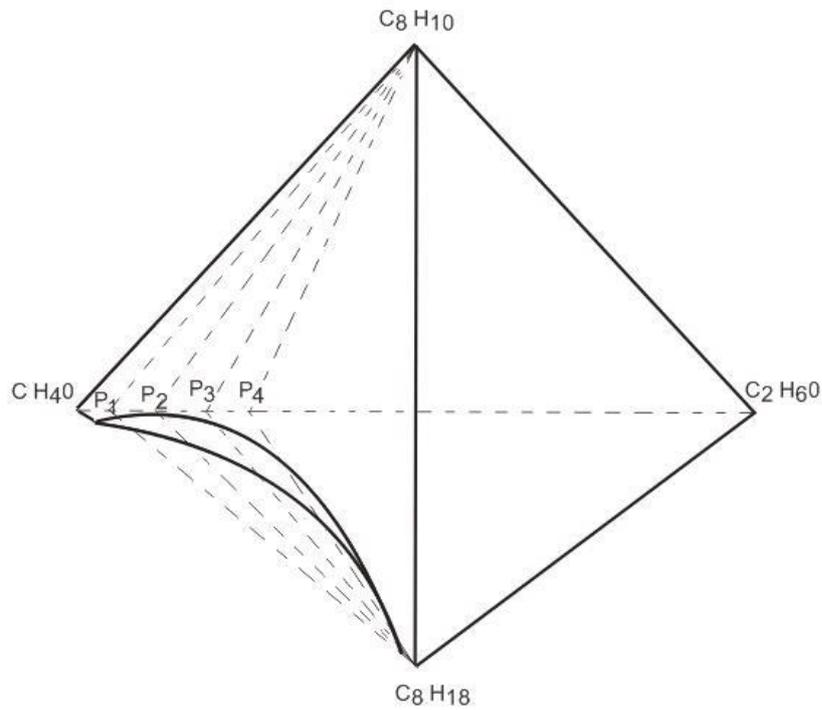


Fig. 9.3. Representación esquemática del ELL para el sistema cuaternario  $\{ w_1 CH_4O + w_2 C_8H_{10} + w_3 C_8H_{18} + w_4 C_2H_6O \}$  a 303,15 K. Los planos seccionales  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  han permitido determinar la superficie binodal. (La superficie binodal ha sido sombreada para su mejor visualización).

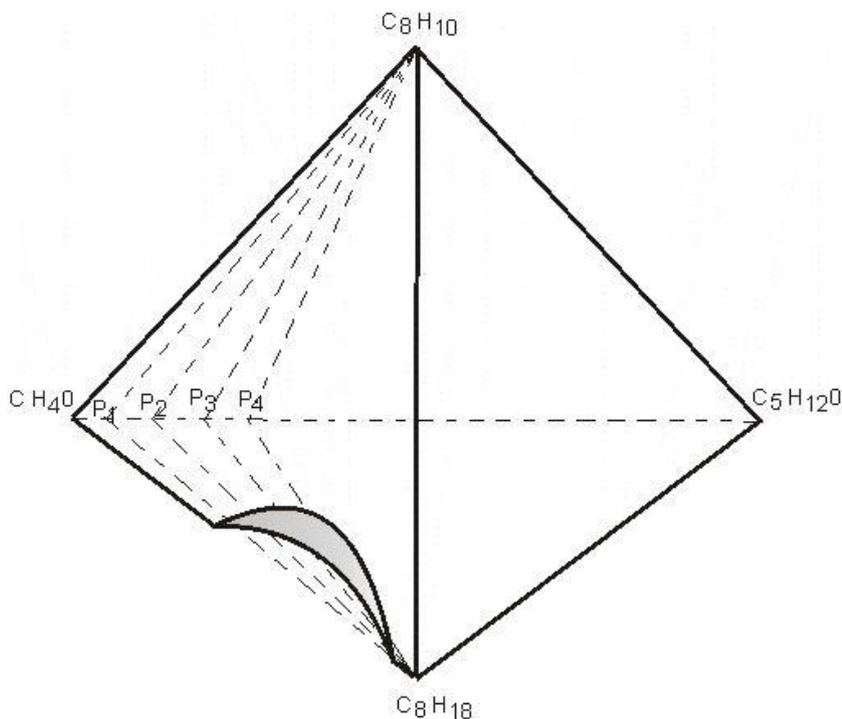


Fig. 9.4. Representación esquemática del ELL para el sistema cuaternario  $\{ w_1 \text{CH}_4\text{O} + w_2 \text{C}_8\text{H}_{10} + w_3 \text{C}_8\text{H}_{18} + w_4 \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} \}$  a 303,15 K. Los planos seccionales  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  han permitido determinar la superficie binodal. (La superficie binodal ha sido sombreada para su mejor visualización).

Los resultados cuaternarios del equilibrio fueron predichos por el método. Se ejecutó el mismo programa de computadora utilizado para los sistemas ternarios.

Con la finalidad de obtener un único conjunto de parámetros binarios para la predicción del ELL con el modelo UNIQUAC de los sistemas cuaternarios estudiados, se promediaron todos los parámetros de interacción binarios obtenidos de los subsistemas ternarios que componen cada uno de los sistemas cuaternarios.

Aunque este procedimiento no se justifica totalmente, puesto que los valores de estos parámetros son muy diferentes, los resultados logrados con la predicción UNIQUAC son asombrosamente buenos como puede verse al analizar los residuales  $F\%$  y  $\Delta m\%$  para el modelo UNIQUAC mostrados en la Tabla 9.8.

La Tabla 9.8. reporta los residuales  $F\%$  y  $\Delta m\%$  calculados con las ecuaciones UNIFAC y

UNIQUAC para los sistemas cuaternarios estudiados.

Tabla 9.8. Residuales F% y  $\Delta m\%$  de las ecuaciones UNIFAC y UNIQUAC para los sistemas cuaternarios: n° 2 {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> +  $w_4$  C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O } y n° 4 {  $w_1$  CH<sub>4</sub>O +  $w_2$  C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> +  $w_3$  C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> +  $w_4$  C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O } a 303,15 K. <sup>a</sup>

Planos	F%	$\Delta m\%$
UNIQUAC – sistema 2		
P <sub>1</sub>	23.4	27.8
P <sub>2</sub>	18.5	40.1
P <sub>3</sub>	14.9	22.6
P <sub>4</sub>	9.6	5.7
UNIQUAC – sistema 3		
P <sub>1</sub>	1.2	6.8
P <sub>2</sub>	1.9	4.6
P <sub>3</sub>	1.0	5.4
P <sub>4</sub>	1.9	3.9

<sup>a</sup> Los valores de  $\Delta m$  fueron calculados solo para el C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>. El coeficiente de distribución para este compuesto está definido como  $m = \text{fracción en masa de C}_8\text{H}_{10} \text{ en la fase II } (w_4'') / \text{fracción en masa de C}_8\text{H}_{10} \text{ en la fase I } (w_4')$ .

### Conclusiones:

De ambos sistemas cuaternarios estudiados aquí se puede notar que la adición del MTBE en el sistema cuaternario metanol + etilbenceno + isooctano + MTBE y del Etanol en el sistema cuaternario metanol + etilbenceno + isooctano + Etanol no produce cambios significativos en la distribución del etilbenceno.

En los sistemas ternarios la ecuación NRTL ajustó mejor a los datos experimentales que la ecuación UNIQUAC teniendo en cuenta ambos residuales, F y  $\Delta m$ . Para el caso de los sistemas cuaternarios la ecuación UNIQUAC ajusta muy bien a los datos experimentales salvo eventualmente en el sistema 2, en el cual el valor del residual  $\Delta m$  es relativamente alto.

## **CAPÍTULO X**

## **CAPÍTULO X**

### **ESTUDIO SOBRE LA EXTRACCION DE HIDROCARBUROS NO VOLATILES CON ETANOL SUPERCRITICO**

#### **Introducción:**

Tal como se ha explicitado en el capítulo I, el objetivo de este trabajo de tesis es: "Investigar el efecto que produce la presencia de aditivos oxigenados en nafta reformulada, provenientes del petróleo, para ajustarlas a normativas internacionales" Por otro lado, la explotación del petróleo ocasiona una gran cantidad de residuos con alto contenido de hidrocarburos, conocidos como residuos peligrosos. Estos residuos deben ser tratados de una manera adecuada para evitar que ocasionen problemas de contaminación al ambiente, tanto al aire como a los mantos freáticos.

En este capítulo se tratará de establecer la posibilidad de aplicar la extracción supercrítica para recuperar los hidrocarburos presentes en los residuos producidos por las refinerías. Para ello se armará y calibrará un equipo de extracción supercrítica, esto en el Instituto Mexicano del Petroleo.

#### **CALIBRACION Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE EQUIPO DE EXTRACCION SUPERCRITICA.**

##### **Objetivos**

- I. Análisis de literatura sobre los fenómenos de solubilidad y extracción de compuestos químicos de baja volatilidad por medio de disolventes que se encuentran a condiciones de temperatura y presión supercríticas.
- II. Funcionamiento del equipo que se emplea para realizar experimentos con fluidos supercríticos.
- III. Calibración de equipo de extracción supercrítica
- IV. Obtención de resultados experimentales para la solubilidad de compuestos de baja volatilidad con un disolvente a condición supercrítica, a diferentes condiciones de temperatura y presión.

##### **Introducción al tema**

##### **FLUIDO SUPERCRITICO**

Son bien conocidos los tres estados típicos de la materia: el gas, el líquido y el sólido. No obstante, al someter un fluido a altas presiones y temperaturas se obtiene un estado diferente: el supercrítico.

Los fluidos supercríticos (FSC) poseen propiedades híbridas entre un líquido y un gas: capacidad para disolver solutos, miscibilidad con gases permanentes, alta difusividad y baja viscosidad, lo cual los convierte en sustancias muy adecuadas para muchos procesos.

En el gráfico de equilibrio de fases se observa que los tres estados de la materia están separados por líneas que representan los equilibrios sólido-líquido o de fusión, sólido-gas o de sublimación y líquido-gas o de vaporización; el punto triple, es donde coexisten los tres estados. También se puede ver que no existe línea que delimite la zona del estado supercrítico; al calentar una mezcla líquido vapor a volumen constante, la densidad del líquido disminuye y la del gas aumenta hasta que en el punto crítico estas se vuelven iguales y la inter fase que las separa desaparece. Cuando la mezcla se aproxima al punto crítico comienzan a producirse fluctuaciones en la densidad de ambas fases en regiones de dimensiones microscópicas dando lugar a un fenómeno de dispersión lumínica típico conocido como “opalescencia crítica”.

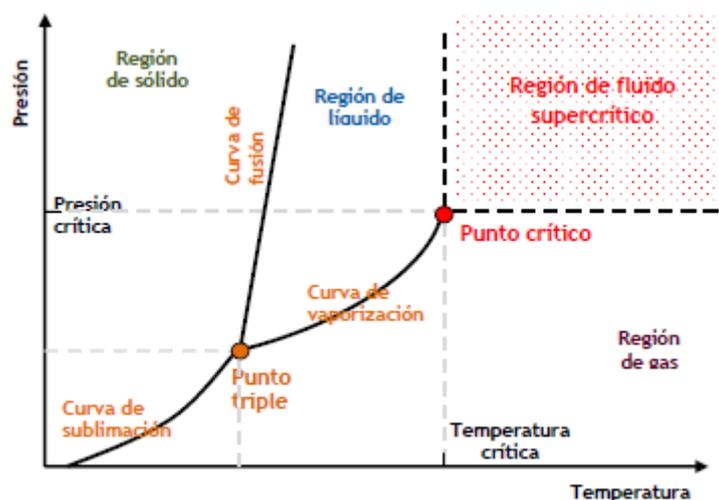


Figura 10.1. Esquema representativo diagrama P-T correspondiente a una sustancia pura

El punto crítico es la presión y la temperatura a las cuales el gas y el líquido son indistinguibles, por encima de éste los fluidos presentan características de ambas fases, propiedades similares a las de los gases como su gran difusividad (capacidad de difundir a través de un medio), y otras que los asemejan más a los líquidos como su alta densidad. Cada fluido tiene un punto crítico característico, existiendo para cada uno un valor de presión y de temperatura a partir de los cuales se comporta como fluido supercrítico. Los más interesantes desde un punto de vista

industrial son aquellos que no requieren presiones ni temperaturas demasiado elevadas, y por lo tanto costosas de alcanzar.

Tabla 10.1. Propiedades Físicas de algunos solventes

Solvente	Masa Molecular (g/mol)	Temperatura Crítica (K)	Presión Crítica (MPa)	Densidad Crítica (g/cm <sup>3</sup> )
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	44.01	304.1	7.38	0.469
Metano (CH <sub>4</sub> )	16.04	190.4	4.60	0.162
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	30.07	305.3	4.87	0.203
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	44.09	369.8	4.25	0.217
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	32.04	512.6	8.09	0.272
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46.07	513.9	6.14	0.276

### PROCESO DE EXTRACCION POR FLUIDO SUPERCRITICO

La extracción con FSC es una técnica de separación de sustancias disueltas o incluidas dentro de una matriz, que se efectúa por encima del punto crítico del solvente, basada en la capacidad que tienen determinados fluidos en estado supercrítico de modificar su poder de disolución.

Es posible variar en un amplio rango el poder disolvente de dichos fluidos, modificando su densidad con pequeños cambios de presión o temperatura; de esta forma se lo puede ajustar para disolver selectivamente ciertas sustancias o separar aquellas ya disueltas en la etapa de purificación

VENTAJAS	LIMITACIONES
<ul style="list-style-type: none"> <li>Se usa temperaturas moderadas, lo que evita el deterioro de los componentes térmicamente débiles del producto natural</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>El equilibrio de fase entre soluto y solvente puede ser complicado</li> <li>Cuando se necesitan utilizar co-disolventes para alterar la polaridad</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• La alta volatilidad de estos fluidos facilita su eliminación y asegura niveles muy bajos de solvente residual en el producto final. Esto, sumado a que generalmente se utilizan como fluidos supercríticos solventes no nocivos, los hace atractivos para el desarrollo de procesos sustentables.</li> <li>• La extracción se realiza sin cambios de fase</li> <li>• Se mejoran las propiedades de transporte, lo que facilita el proceso de extracción</li> <li>• Pueden extraerse en forma diferencial compuestos volátiles y no volátiles, ajustando la densidad del fluido para variar su poder solvente también puede ayudar a mejorar la selectividad en la separación</li> </ul>	<p>del fluido, estos pueden quedar en el extracto, requiriendo una operación de separación posterior.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Las altas presiones dificultan la adición continua de sólido al extracto</li> <li>• Los costos de operación son elevados, se necesita de una inversión inicial alta</li> <li>• Baja disponibilidad de equipos y reducido desarrollo de diseño</li> <li>• Costos de mantenimiento elevado</li> </ul>
--	--

**Tareas desarrolladas en el periodo**  
**BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA**

Mientras se armaba el equipo a utilizar se comenzó a revisar bibliografía porque una vez armado el equipo este debía ser calibrado. En la búsqueda bibliográfica se encontró diversos artículos sobre solubilidad en fluidos supercríticos (1-5). Se decidió utilizar como referencia el artículo de R.J. LEE (3), el cual utiliza 1-metil naftaleno como soluto y etano supercrítico como disolvente de extracción. Dicha elección se justifica por el rango de T y P alcanzables por el equipo, y la disponibilidad del soluto y el disolvente.

En la tabla 10.2 se muestran los datos experimentales de solubilidad para el sistema 1-Metil naftaleno en Etano supercrítico.

Tabla 10.2. Datos experimentales de equilibrio gas-líquido para el sistema Etano (1) + 1-Metil Naftaleno (2).

P (bar)	$y_2$	P (bar)	$y_2$	P (bar)	$y_2$
T=308.2K		T=318.2K		T=328.2K	
15.0	0.000051	15.0	0.000085	15.0	0.000116
30.0	0.000063	30.0	0.000088	30.0	0.000131
45.0	0.000269	45.0	0.000225	45.0	0.000292
53.0	0.0186	60.0	0.00316	60.0	0.000998
60.0	0.0259	80.0	0.0312	80.0	0.0157
80.0	0.0425	100.0	0.0511	100.0	0.0366
100.0	0.0608	120.0	0.0755	120.0	0.0609
120.0	0.0852	130.0	0.0916	130.0	0.0762
130.0	0.1033	140.0	0.1213	140.0	0.0991
134.0	0.1115			145.0	0.1204

Donde  $y_2$  representa la fracción molar del 1-metil naftaleno en Etano supercrítico.

En la figura 10.2 se representa las curvas de solubilidad a 308.2K, 318.2K y 328.2K con respecto a la presión del Equilibrio.

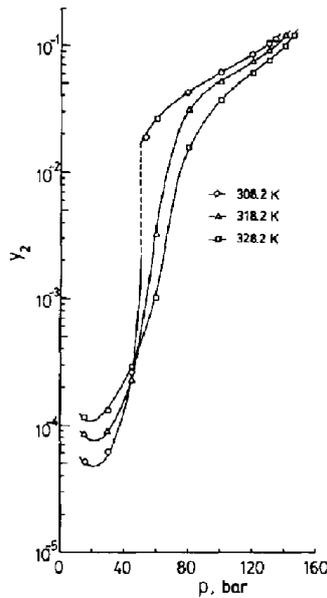


Figura 10.2 Grafica de solubilidad de 1-metil naftaleno en etano supercrítico

### DESCRIPCION DEL EQUIPO

Dicho equipo se construyó para evaluar la capacidad de extracción de solutos de baja volatilidad con disolventes supercríticos.

El aparato consta de tres secciones: Alimentación, Equilibrio y Recuperación. Cada una tiene una función específica para el buen funcionamiento del sistema.

A grandes rasgos, la sección de alimentación sirve para incrementar la presión del disolvente y almacenarlo.

La sección de Equilibrio está aislada por medio de una campana de acrílico recubierta por aluminio. Evitando el intercambio de energía entre el interior y el medio ambiente. En esta celda no existe fluctuaciones apreciables de temperatura, debido a que es controlada por una fuente de calor, regulada por un equipo YSI modelo 72. Se mantiene una temperatura uniforme en todo el recinto utilizando un ventilador y se controla por un termómetro conectado al equipo SYSTEMTEKNIK AB. El soluto es introducido en la celda de equilibrio junto con una pastilla de agitación magnética y sellada. El disolvente supercrítico fluye a través de la sección a T y P constante en equilibrio termodinámico.

En la sección de recuperación se lleva a cabo la separación de la mezcla disolvente/soluto. Una vez que el disolvente sale de la sección de equilibrio, lo hace a presión atmosférica produciéndose la separación del soluto y el solvente. El solvente se cuantifica en el medidor de vía húmeda (MVH) donde se controla la temperatura ambiente y la presión atmosférica. El soluto es recolectado en la celda de extracción a una temperatura constante, regulada por un criostato marca NESLAB RTE-4. Finalmente, con los datos de soluto extraído y solvente utilizado se calcula la solubilidad.

### **Sección de Alimentación**

Esta sección consta de los siguientes componentes: 1) Cilindro comercial de gas Etano; 2) Cilindro de almacenamiento. Construido en acero inoxidable 316 para altas presiones; 3) Cilindro de almacenamiento; 4) Compresor Mecánico marca WHITEY CO Serial N°6934. Aumenta la presión del gas etano; 5) Quemador. Debido a que este equipo no se reutiliza el etano utilizado, y al ser este inflamable y toxico, se quema para evitar riesgos; 6) Sección de Equilibrio; v1) válvula de paso del cilindro comercial de etano al sistema; v2) válvula de paso entre el compresor mecánico y el sistema; v3) válvula entre celdas de almacenamiento. Permite el aumento de la presión en el cilindro 2; v4) válvula de aislamiento. Permite el aumento de la presión en el cilindro 3; v5) válvula sección de almacenamiento-quemador. Permite evacuar una sección grande sin necesidad de vaciar todo el sistema; v6) válvula micrométrica, regula el flujo de entrada la sección de equilibrio y ayuda a mantener el equilibrio termodinámico en el sistema.

En la figura 10.3 se muestra un diagrama de la sección de almacenamiento.

En la figura 10.4 se muestra la celda de almacenamiento utilizada. Estas celdas fueron fabricadas en acero inoxidable 316 en los talleres del Instituto Mexicano del Petróleo. Ambas celdas se diseñaron para trabajar a una presión máxima de 40 MPa, por lo que se realizó una prueba hidráulica de hermeticidad de las celdas mediante una bomba de líquidos de alta presión obteniéndose un resultado completamente satisfactorio.

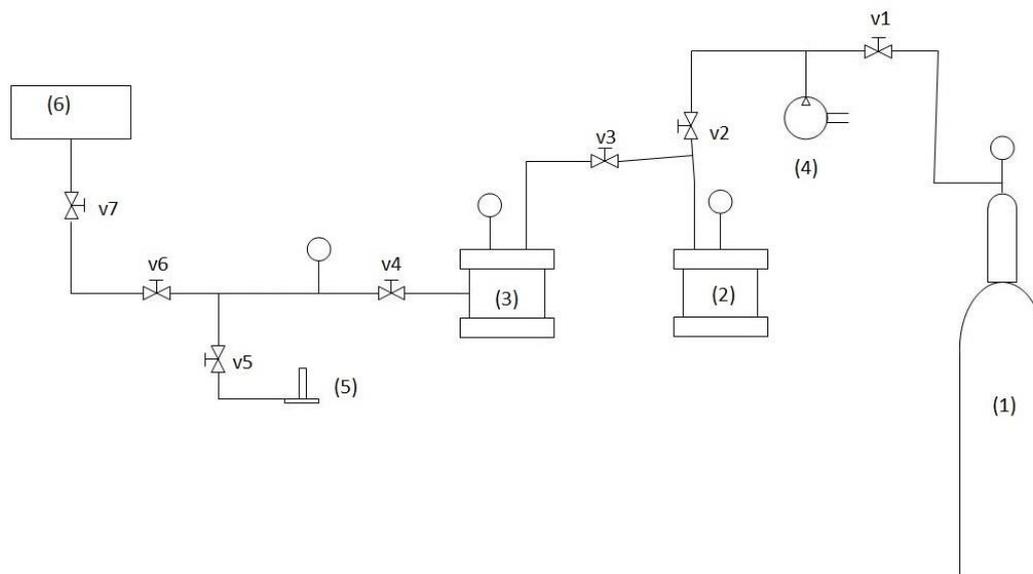


Figura 10.3. Diagrama Sección de Almacenamiento.



Figura 10.4. Celda de Almacenamiento

### Sección de Equilibrio

Esta sección consta de los siguientes componentes: 1) Sección de Almacenamiento; 2) serpentín de tubing. Funciona como termorregulador; 3) Celda de Equilibrio. Es donde se ponen en contacto el soluto y el disolvente supercrítico por primera vez. Esta celda tiene dos ventanas de zafiro, estas son resistentes a altas temperaturas y presiones.; 4) Agitador

magnético marca PMC; 5) Ventilador. Ayuda a mantener la temperatura uniforme en toda la sección de Equilibrio; 6) Fuente de calor. Mantiene la temperatura de estudio constante controlada por el equipo YSI modelo 72; 7) Termómetro del equipo SYSTEMTEKNIK AB. Registra la temperatura dentro de la sección de equilibrio; 8) Medidor de presión controlado por el equipo DRUCK DPI 145. Registra la presión dentro de la celda de Equilibrio; 9) Celda de Acrílico. Encierra toda la sección de Equilibrio y funciona como un aislante con el ambiente; 10) Sección de Recuperación; v8) válvula de seguridad. Tiene un límite de 5000 psi.

En la figura 10.5 se muestra un diagrama de la sección de Equilibrio.

En la figura 10.6 se muestra la celda de Equilibrio. La celda de equilibrio está construida en acero inoxidable y cuenta con dos ventanas de zafiro, estas son resistentes a altas presiones y temperaturas, tiene la función de permitir observar la condición supercrítica del etano y solubilidad del 1-metil naftaleno.

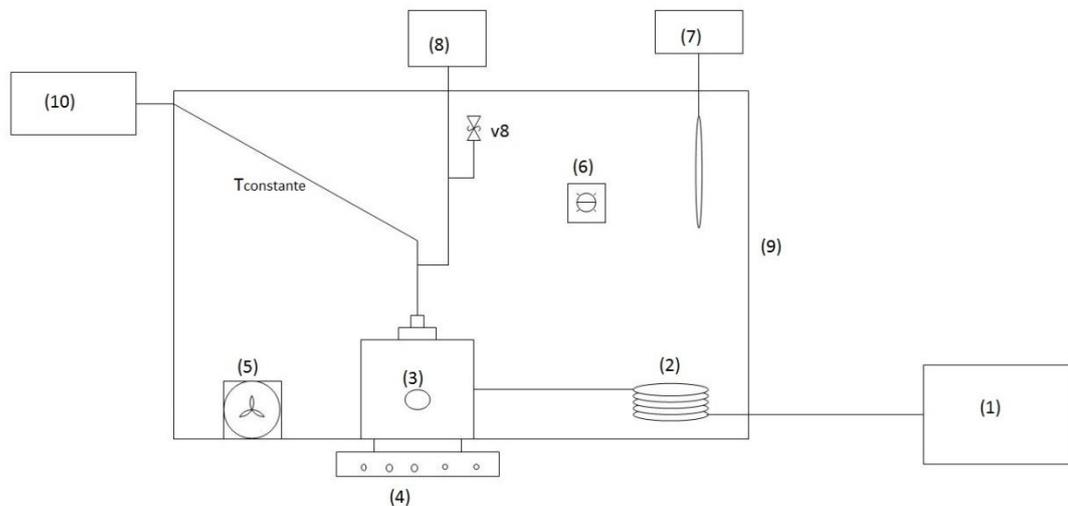


Figura 10.5. Diagrama sección de Equilibrio

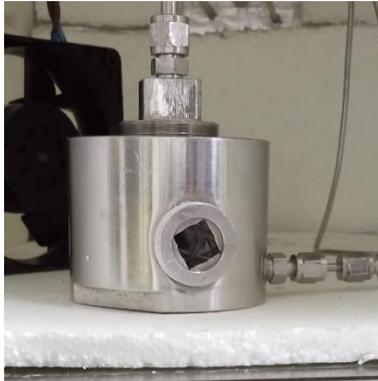


Figura 10.5. Celda de Equilibrio

### Sección de Recuperación

Esta sección consta de los siguientes componentes: 1) Sección de Equilibrio; 2) Celda de recuperación. Fabricada de vidrio, aquí se recolecta el 1-metil naftaleno solubilizado en el equilibrio; 3) celda de acrílico. Contenedor de líquido, en este caso agua, donde se sumerge la celda de recuperación. La temperatura del líquido es constante; 4) Medidor de vía húmeda (MVH). Este indica el volumen de etano utilizado en cada corrida experimental; 5) Criostato marca NESLAB RTE-4. Su función es bombear líquido a la celda de acrílico y mantener la temperatura del baño constante; 6) Quemador; v9) válvula que comunica la sección de equilibrio con la sección de recuperación, v10) válvula micrométrica, regula el flujo de salida de la sección de equilibrio y ayuda a mantener el equilibrio termodinámico en el sistema.

En la figura 10.6 se muestra el diagrama de la sección de Recuperación.

En la figura 10.7 se muestra la celda de recolección. Esta es una celda de vidrio con una espiral interna donde se recupera el soluto disuelto en el etano supercrítico por los cambios de condición de presión y temperatura, la presión es atmosférica y la temperatura es la temperatura del baño.

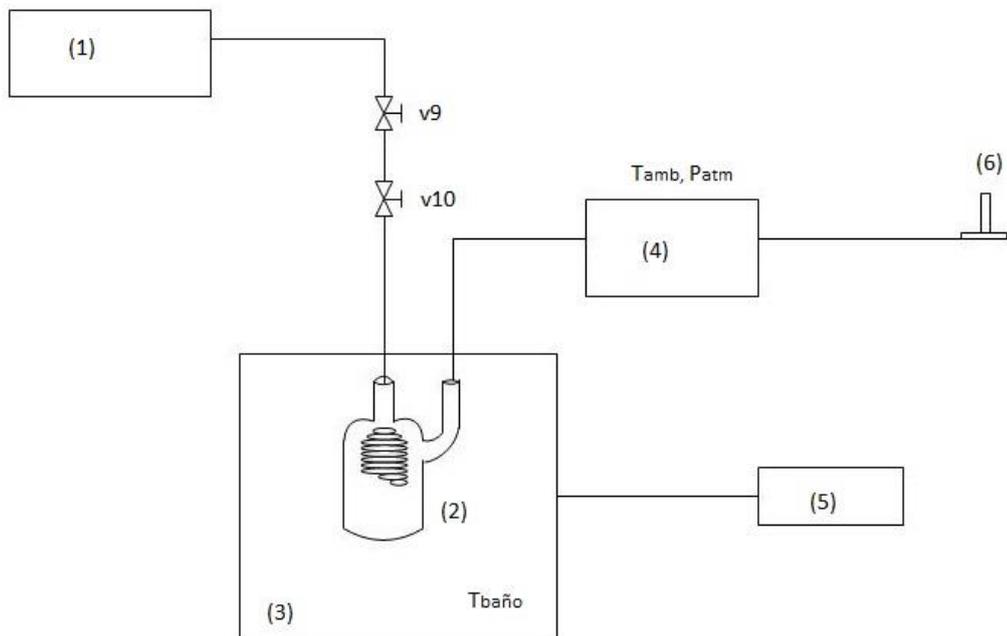


Figura 10.6. Diagrama sección de Recuperación.



Figura 10.7. Celdas de extracción

### Calibración de Equipamiento

La calibración de los instrumentos involucrados en el arreglo experimental es muy importante para que se tenga confianza en los resultados experimentales.

### Calibración del indicador de presión DRUCK PSI 145

Este indicador digital (DRUCK) de presión tiene hoja de calibración en fechas recientes, lo que significa que las lecturas se tomen de él estarán dentro de parámetros aceptables.

### Calibración de los termómetros SYSTEMTEKNIK AB modelo S1120

Los termómetros utilizados para registrar la temperatura en la sección de equilibrio, celda de separación y la temperatura de laboratorio pertenecen a un termómetro digital SYSTEMTEKNIK AB, modelo S1220 adaptado con un sensor de resistencia de platino calibrado por comparación con un termómetro de resistencia de platino cuya calibración es trazable al National Institute of Standards and Technology de Estados Unidos (NIST). Los termómetros del equipo Systemtechnik fueron calibrados por comparación directa en el intervalo de (277.15-323.15)K.

En la figura 10.8 y 10.9 se muestran las gráficas de calibración de los termómetros A y B del equipo SYSTEMTEKNIK AB con el sistema de referencia.

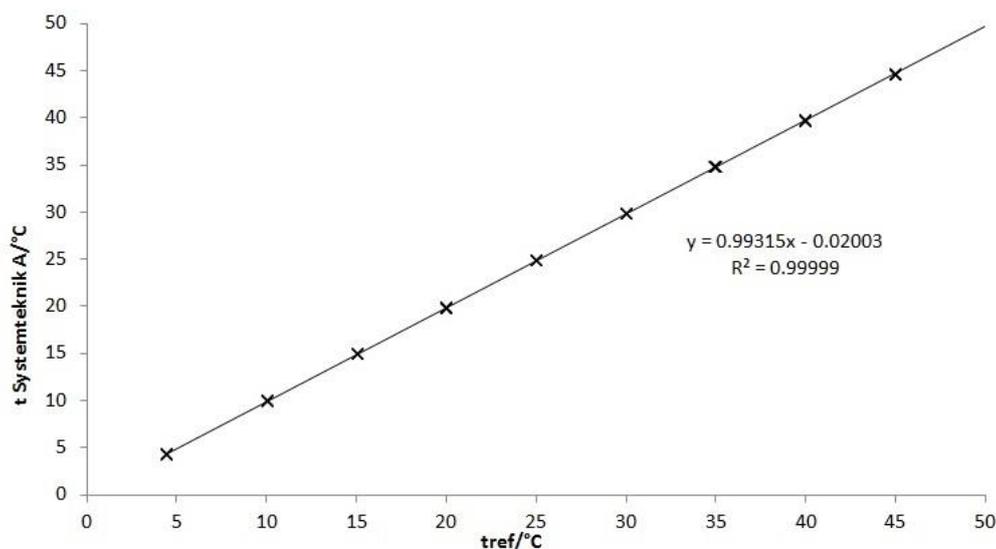


Figura 10.8. Comparación termómetro Systemtechnik A con sistema de referencia

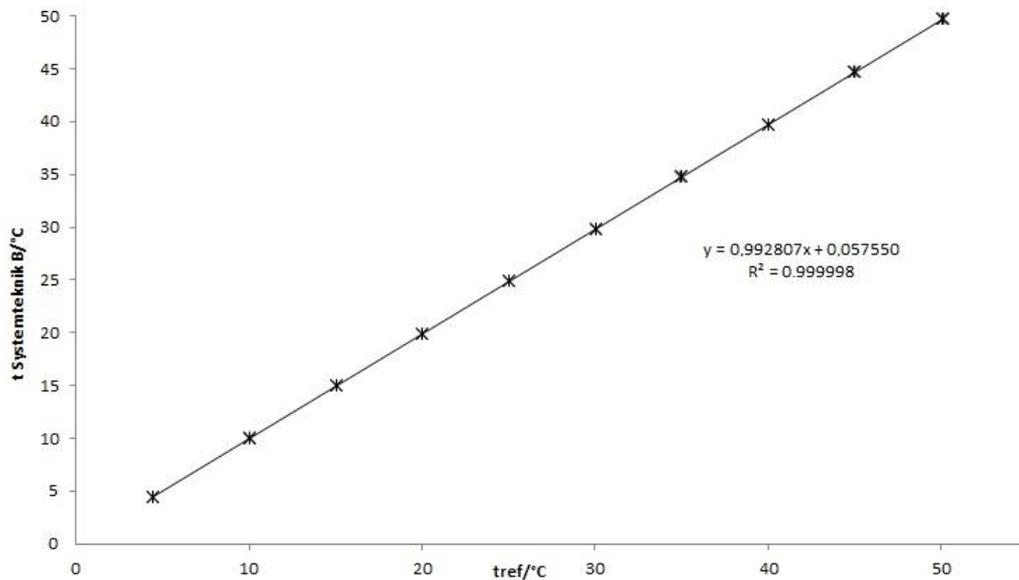


Figura 10.9. Comparación termómetro Systemtechnik B con sistema de referencia

#### Calibración del medidor de vía húmeda

La calibración del medidor de vía húmeda (MVH) se hizo de la siguiente manera: Se arma el arreglo experimental mostrado en la figura 10.10. El líquido fluye del recipiente 1 al recipiente 2. El volumen de aire desplazado en el recipiente 2 se mide directamente con el medidor de flujo. El recipiente 2 tiene un volumen de calibración de  $(20.01 \pm 0.01)$  Litros. El volumen medido con el MVH se compara directamente con el volumen medido con el recipiente 2 y de esta manera se conoce el error en la medición del medidor de flujo.

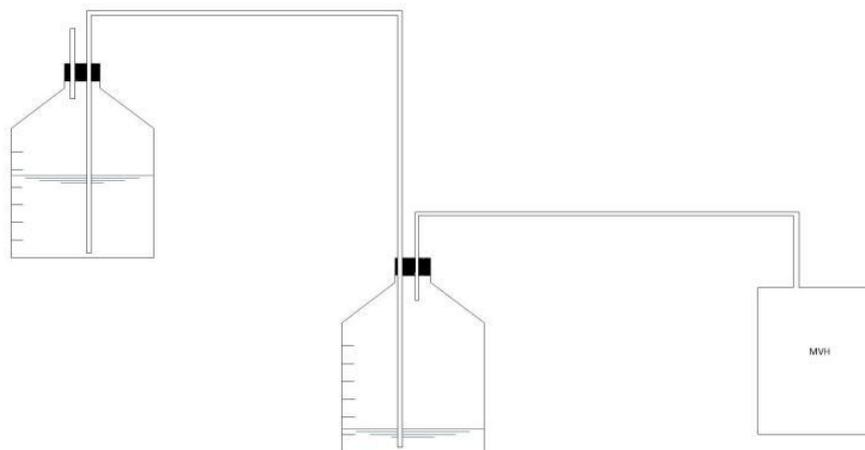


Figura 10.10. Arreglo experimental para la calibración del medidor de vía húmeda por desplazamiento de aire

Los resultados obtenidos durante la calibración del instrumento se muestran en la Tabla 10.3.

Tabla 10.3. Comparación datos experimentales del MVH con sistema de referencia.

Volumen acumulado (L)	Volumen MVH (L)	Volumen acumulado (L)	Volumen MVH (L)
1	1	11	11.02
2	1.99	12	12.06
3	2.97	13	13.07
4	3.98	14	14.05
5	4.97	15	15.08
6	6.01	16	16.06
7	7.03	17	17.03
8	8.00	18	18.04
9	9.02	19	19.04
10	10.04	20	20.03

En la figura 10.11 se muestra el ajuste polinomio de los datos reportados en la tabla 10.4

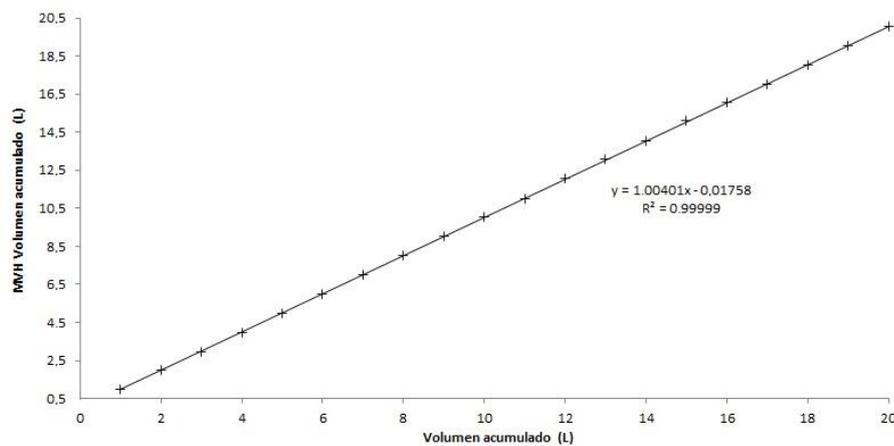


Figura 10.11. Comparación volumen acumulado MVH con respecto a referencia

### Metodología Experimental

Antes de iniciar la extracción se procedió a verificar que el equipo no tuviese fugas para ello se verificó que todas las válvulas estén cerradas, posteriormente se abren y empleando gas nitrógeno se llenó el sistema hasta alcanzar una presión de 1000 psi, luego se cierran todas las válvulas y se dejó presurizado por un día para observar que no disminuyera la presión y por lo tanto no existieran fugas en el sistema. Posteriormente en la conexión de la válvula 2 se conectó una bomba de vacío, con su respectiva trampa, para eliminar todos los residuos de gas

que existieran en el sistema. La purga se hizo en el periodo de un día. Una vez realizado este procedimiento fue posible empezar a realizar las extracciones con etano bajo condiciones supercríticas.

Antes de iniciar el proceso de extracción es menester preparar el equipo:

- 1) Se separa la celda de equilibrio de dicha sección, posteriormente se desarma completamente, y se introduce el soluto, previamente cuantificado, junto con una pastilla de agitación magnética. Se sella, y se reconecta a la sección de equilibrio.
- 2) En la sección de recuperación, se conecta una celda de vidrio que servirá en primera instancia de recolector de residuo posteriormente, cuando se establezcan las condiciones de equilibrio termodinámico en la celda de equilibrio, se cambiará a una celda de recuperación previamente masada y comenzará así la cuantificación del gas.
- 3) Se cierra la celda de acrílico. Se enciende el ventilador y se regula la temperatura de la fuente de calor a la temperatura de trabajo, de esta manera se establece el equilibrio térmico al transcurrir un par de horas.
- 4) Se enciende el criostato a una temperatura constante por debajo de los 6 grados y por encima del punto de congelamiento del agua. Se introduce un termopar dentro de la celda de acrílico (3) controlando que no haya fluctuaciones importantes de temperatura.
- 5) Se coloca un termopar cercano al MVH debido a que esta temperatura es de fundamental importancia para el cálculo de la solubilidad, esto es la temperatura ambiente. La presión atmosférica se mide a través del equipo DPI PSI 145 y se verifica por estaciones de monitoreo, Tacubaya en este caso.
- 6) Se reconecta el cilindro comercial de etano. Una vez armado y conectado el equipo se abrieron todas las válvulas, manteniendo cerradas las válvulas 5 y 9, con todo esto se alcanzó en todo el sistema la presión del cilindro. Se cierran las válvulas 2 y 4. Posteriormente se enciende el compresor y se abre ligeramente la válvula 2 hasta alcanzar una presión muy por encima de la de trabajo. Luego alcanzado esta presión se cierra la válvula 2 y se apaga el compresor.
- 7) Se abren las válvulas 4 y 7 completamente manteniendo las válvulas 5 y 6 cerradas. Lentamente se abre la válvula 6, la válvula micrométrica. Entra gas etano progresivamente a la celda de equilibrio hasta llegar a la presión deseada. Se cierra las válvulas 4 y 7, finalmente se cierra la válvula 6 cuidadosamente.
- 8) Se deja el sistema así dispuesto por un par de horas. Transcurrido este tiempo se considera que el sistema alcanzo el equilibrio termodinámico.

#### **Inicio del proceso de extracción**

Se parte del supuesto que hay suficiente cantidad de gas etano a una presión mucho mayor que la de trabajo, de tal manera que no exista un problema asociado.

Se abren las válvulas 4 y 7, el gas etano llega hasta la válvula 6. Se abre la válvula 9, y lentamente la válvula 10. Se observa disminución de presión en el DPI PSI 145 aunque esta no debe ser apreciable, condición de equilibrio termodinámico, entonces se abre lentamente la válvula 6 hasta compensar el flujo de salida. Se registra la lectura inicial del medidor de vía húmeda. El gas entra por la válvula 6 a la sección de equilibrio donde se encuentra con un serpentín de tubing que funciona como termorregulador, este serpentín fue construido con tubing 1/4 de pulgada. Tiene la finalidad de que el disolvente supercrítico sea introducido a la celda de equilibrio a la temperatura de estudio y permita un control adecuado de la temperatura del sistema. Al entrar a la celda de equilibrio interactúa con el soluto, ayudado por la pastilla de agitación. El etano supercrítico con partículas de soluto sale a la sección de recuperación, lo hacen a presión atmosférica y por ende, dejan de ser miscibles y se separan. La última parte de la sección de tubing de la sección de equilibrio tiene una pendiente para evitar que si hubiere condensación, esta quede en las paredes del tubing y en vez de ello vuelva a la celda de equilibrio. Se coloca una malla de calentamiento entre la salida de la SE y las válvulas 9 y 10 para evitar este problema. Una vez llegado a la celda de recuperación, el solvente y el soluto se separan ayudados por la temperatura del baño. El soluto es recolectado en la celda y el solvente pasa al medidor de vía húmeda para su cuantificación. Luego se quema en un mechero.

La extracción dura dos horas que es el tiempo en el que se recolecta entre 15 y 25 litros de gas etano. Se debe registrar los valores de temperatura y presión del sistema. Una vez terminada la extracción, se cierran las válvulas 7 y 9 y se permite que se evacue todo el etano presente en la zona de separación. Se registra el valor final en el medidor de vía húmeda, con lo cual se conocerá el volumen de etano empleado a condiciones ambiente, por lo que es muy importante contar con la temperatura y la presión del laboratorio, para que posteriormente mediante la ecuación de gases ideales, se obtenga el volumen total corregido empleado en la extracción. Una vez que se han vaciado ambas zonas, se apaga el criostato que alimenta el baño de la celda de separación. Esta última se desconecta, se seca y se pesa, registrando el valor que indica la balanza. Se coloca la celda de vidrio que funciona como recolector de residuo y se abre completamente la válvula 10 y se deja que evacue todo el soluto que pudiera haber quedado remanente por condensación.

La celda de separación, así como las tuberías de la sección de extracción se lavan con acetona para eliminar los residuos que no se logran colectar.

En este estudio se realizaron tres determinaciones de la masa del soluto extraído a condiciones de temperatura y presión constantes, con el fin de obtener un valor promedio confiable de solubilidad.

Dos consideraciones importantes deben de tenerse en cuenta en el uso de este método: 1) que el equilibrio sea alcanzado en la celda de extracción, y 2) que todo el soluto precipitado sea colectado.

La capacidad de extracción que presenta un disolvente supercrítico por un soluto se determina a partir de la masa de soluto extraído y de la cantidad de solvente empleado para la extracción.

La cantidad de etano en moles que se emplea en cada experimento se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Moles de solvente utilizado (SU)} = \frac{PV}{zRT}$$

Donde P es la presión atmosférica; V es el volumen de solvente utilizado; z es el factor de compresibilidad; T es la temperatura del MVH, y R es la constante universal de los gases. Esta ecuación es válida para el cálculo de propiedades PVT a baja presión. El factor de compresibilidad (z) se calcula mediante:

$$z = \frac{PV}{RT} + \frac{B_{12}P}{RT}$$

Donde P es la presión atmosférica; V es el volumen de solvente utilizado; R la constante universal de los gases;  $B_{12}$  es el segundo coeficiente del virial para el solvente.

Para calcular la cantidad de soluto extraído por el disolvente supercrítico se deben considerar tanto el soluto condensado como el soluto vaporizado, de acuerdo a:

$$\text{Moles de soluto condensado} = \text{masa condensada} / \text{Masa molecular del soluto}$$

La cantidad de soluto vaporizado (SV) se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Moles SV} = \frac{P_{\text{vap}}V}{RT}$$

Donde  $P_{\text{vap}}$  es la presión de vapor del soluto; V es el volumen de gas liberado; R es la constante universal de los gases y T es la temperatura del soluto (temperatura del baño).

La cantidad total de soluto extraído es:

$$\text{Moles de soluto extraído (SE)} = \text{moles de SV} + \text{moles de SC}$$

La fracción molar del soluto en el solvente es

$$X = \frac{\text{moles de SE}}{\text{moles de SE} + \text{moles de SU}}$$

### **Calibración del equipo de extracción supercrítica**

La confiabilidad de los resultados de cualquier dispositivo experimental debe comprobarse mediante la reproducibilidad de estudios realizados por otros investigadores, cuyos resultados deben ser preciso y altamente confiables por ello se utilizan sistemas de referencia publicados en revistas con referato e indexadas. Como sistema de referencia se seleccionó el sistema 1-metil naftaleno + Etano. Este sistema se encuentra reportado a 308.2K, 318.2K y 328.2K, en el intervalo de (15.0-145.0) psi por R.J. Lee y K.C. Chao (3).

### Pureza y procedencia de los reactivos

Se empleó gas Etano suministrado por la compañía Praxair (México), grado extracción supercrítica, con una pureza de 99,998%. Contenido de oxígeno menor a 2 partes por millón (ppm), contenido de agua menor a 3 ppm, contenido de nitrógeno menor a 10 ppm, contenido de hidrogeno menor a 0.5 ppm y contenido de monóxido de carbono menor a 0.5 ppm. El reactivo 1-metil naftaleno fue provisto por Aldrich con una pureza del 99,8%. En la ficha técnica del reactivo se especifica que el reactivo es altamente toxico. Las características de este reactivo son color amarillo, punto de fusión menor a -30 grados Celsius, entre otros. En ambos casos se trabajó siguiendo normas de seguridad propias del IMP bajo supervisión de la Dra. Rebolledo Libreros.

### Resultados

Con el fin de establecer en este trabajo una fracción molar satisfactoria del soluto se realizaron 3 determinaciones experimentales a cada presión estudiada a una dada temperatura de trabajo, a diferentes volúmenes recogidos de etano.

Tabla 10.4. Fracción molar de 1-metil naftaleno en etano supercrítico a (15.0 y 134.0) Psi, a 308.15K

T=308.15K

15.0 bar		30.0 bar		45.0 bar	
Vol. MVH (L)	$y_2$	Vol. MVH (L)	$y_2$	Vol. MVH (L)	$y_2$
19.969	0.00004693	25.497	0.00006629	17.529	0.00028271
20.667	0.00005020	19.571	0.00006392	17.928	0.00027744
18.226	0.00004983	19.621	0.00006540	16.782	0.00028039

Solubilidad prom.	0.000049	solubilidad prom.	0.0000652	solubilidad prom.	
	0.0002802				
S. literatura	0.000051	S. literatura	0.000063	S. literatura	0.000269
	53.0 bar		60.0 bar		80.0 bar
Vol. MVH (L)	$y_2$	Vol. MVH (L)	$y_2$	Vol. MVH (L)	$y_2$
15.238	0.018956	17.629	0.026672	16.434	0.041293
17.928	0.017787	18.824	0.024670	20.169	0.042000
20.019	0.017788	19.920	0.024780	17.679	0.044180
Solubilidad prom.	0.01818	solubilidad prom.	0.02537	solubilidad prom.	
	0.04249				
S. literatura	0.0186	S. literatura	0.0259	S. literatura	0.0425
	100.0 bar		120.0 bar		130.0 bar
Vol. MVH (L)	$y_2$	Vol. MVH (L)	$y_2$	Vol. MVH (L)	$y_2$
15.189	0.063078	16.035	0.083106	14.989	0.101202
15.189	0.062600	19.073	0.082510	18.924	0.102102
20.667	0.058610	20.019	0.082280	18.924	0.105157
Solubilidad prom.	0.06143	solubilidad prom.	0.08263	solubilidad prom.	
	0.10283				
S. literatura	0.0608	S. literatura	0.0852	S. literatura	0.1033

	134.0 bar
Vol. MVH (L)	$y_2$
15.189	0.113991
15.736	0.115920
13.645	0.109700
Solubilidad prom.	0.11320
S. literatura	0.1115

De la tabla 10.4 se observa que existe un buen ajuste a los datos de literatura. Se procede de la misma forma con las otras temperaturas obteniendo también buena concordancia entre los valores promedios y los de literatura. Estos resultados se muestran en la tabla 10.5.

Tabla 10.5. Solubilidad de 1-metil naftaleno en etano supercrítico a (308.15, 318.15 y 328.15)K

**T=308.15K**

P (bar)	$Y_2$ (literatura)	$Y_2$ (experimental)
---------	--------------------	----------------------

15.0	0.000051	0.00004899
30.0	0.000063	0.00006520
45.0	0.000269	0.00028018
53.0	0.0186	0.018177
60.0	0.0259	0.025374
80.0	0.0425	0.042491
100.0	0.0608	0.061429
120.0	0.0852	0.082632
130.0	0.1033	0.102834
134.0	0.1115	0.113203

**T=318.15K**

P (bar)	Y <sub>2</sub> (literatura)	Y <sub>2</sub> (experimental)
15.0	0.000085	0.0000808
30.0	0.000088	0.0000912
45.0	0.000225	0.000232
60.0	0.00316	0.002987
80.0	0.0312	0.0322
100.0	0.0511	0.05296
120.0	0.0755	0.0746
130.0	0.0916	0.0935
140.0	0.1213	0.12125

**T=328.15K**

P (bar)	Y <sub>2</sub> (literatura)	Y <sub>2</sub> (experimental)
15.0	0.000116	0.000118
30.0	0.000131	0.000137
45.0	0.000292	0.000304
60.0	0.000998	0.000951
80.0	0.0157	0.01603
100.0	0.0366	0.0362
120.0	0.0609	0.060895
130.0	0.0762	0.07592
140.0	0.0991	0.09945
145.0	0.1204	0.12085

Una comparación entre los datos reportados en literatura y los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en la figura 10.12 a 10.14. En esta figura se puede

observar que fue posible reproducir el comportamiento experimental de la solubilidad del 1-metil naftaleno en el disolvente supercrítico. Por lo que es posible establecer que fue posible reproducir de manera aceptable los datos de solubilidad del 1-metil naftaleno en etano supercrítico, en el intervalo de presión estudiado.

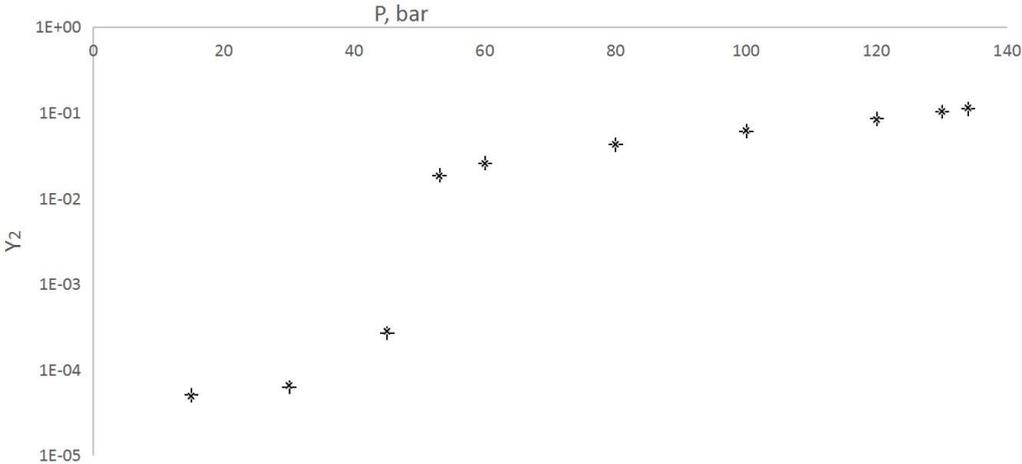


Figura 10.12. Solubilidad de 1-metil naftaleno en etano a distintas presiones y a temperatura constante 308.15K

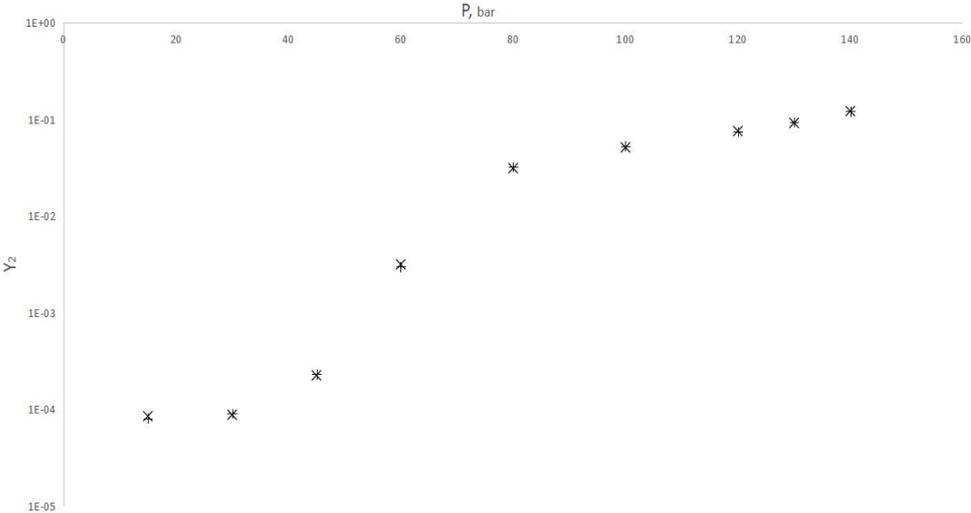


Figura 10.13. Solubilidad de 1-metil naftaleno en etano a distintas presiones y a temperatura constante 308.15K

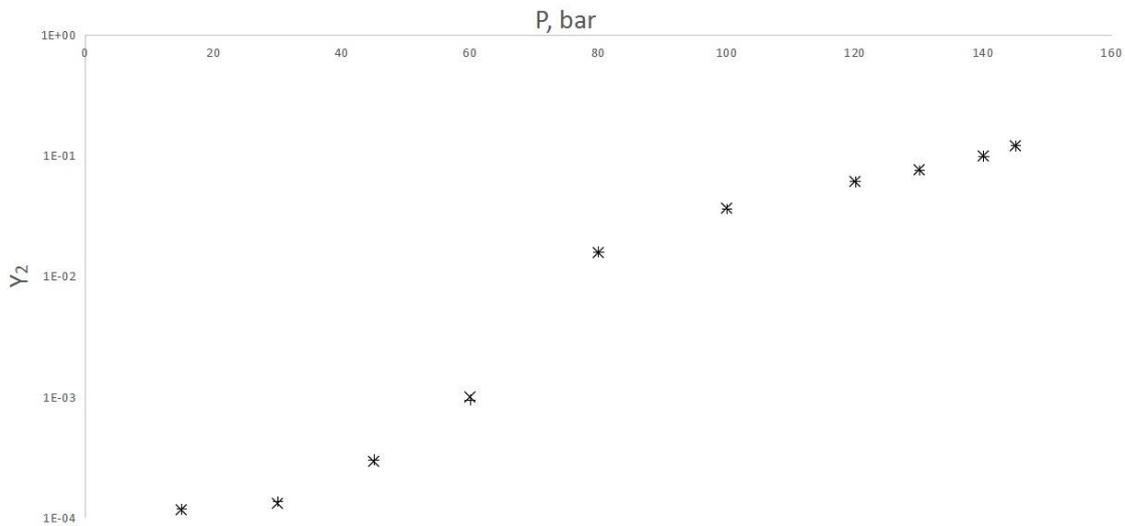


Figura 10.14. Solubilidad de 1-metil naftaleno en etano a distintas presiones y a temperatura constante 308.15K

### Conclusiones

- 1) Se logró rediseñar el equipo existente en el laboratorio del IMP descrito en (5). Con esta nueva modificación se logró mayor estabilidad en la variación de la presión dentro de la celda de Equilibrio, y de esta forma conservar el equilibrio termodinámico.
- 2) Se logró estudiar un amplio intervalo de presión y temperatura. Sin embargo, se recomienda: 1) reducir el tamaño de la celda de acrílico en la sección de equilibrio y hacer un recubrimiento extra de aluminio en las paredes, esto para disminuir el intercambio de energía del sistema al medio; 2) Conseguir una fuente de calor más potente para lograr trabajar a mayores temperaturas y alcanzarlas en menor tiempo.
- 3) Se logró determinar experimentalmente la solubilidad un hidrocarburo de alta masa molecular en etano supercrítico. A groso modo se puede decir que hay mayor precisión en la medida de solubilidad, esto es la dispersión es pequeña con respecto al valor de literatura. De un análisis de errores se concluye que se aumentó la exactitud de la medida de la solubilidad.
- 4) De los resultados obtenidos para el sistema reportado anteriormente es posible determinar que el equipo experimental tiene un funcionamiento óptimo para realizar estudios de solubilidad de soluto-disolvente supercrítico, de sistemas originales.

## Bibliografía

- (1) S. Sako ,K. Ohgaki, and T. Takashi. *Solubilities of Naphthalene and Indole in Supercritical Fluids*. The Journal of Supercritical Fluid 1988, 1, 1-16.
- (2) J. Gregorowicz. *Solubility of eicosane in supercritical ethane and ethylene*. Journal of Supercritical Fluids 2003, 26, 95-113.
- (3) R.J. Lee and K.C. Chao. *EXTRACTION OF 1-METHYLNAPHTHALENE AND m-CRESOL WITH SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AND ETHANE* . Fluid Phase Equilibria 1988, 43, 329-340.
- (4) Chylinski, K. and Gregorowicz, J. 1998. *Solubilities of 1-propanol and 1,2-propanediol in supercritical carbón dioxide. New analytical procedure and measurement*. Fluid Phase Equilibria, 143: 163-172.
- (5) Marcos Avila-Chavez y colaboradores. *Extraction of Hydrocarbons from Crude Oil Tank Bottom Sludges using Supercritical Ethane*. Separation Science and technology.42: 2327–2345, 2007
- (6) Rafael Eustaquio Rincon. TESIS. *Estudio sobre la extraccion de hidrocarburos no volátiles con disolventes supercriticos*. UNAM. 2003
- (7) Laura Dominguez. *Tecnologias para la industria alimentaria. Fluidos supercriticos*. Ministerio de Agricultura de la Republica Argentina
- (8) S. D. HAMANN AND W. J. MCMANAMEY . *THE SECOND VIRIAL COEFFICIENT OF ETHANE*. Trans. Faraday Soc. 49, 149 (1953)
- (9) A. Brian Macknick and John M. Prausnitz. *Vapor Pressures of High-Molecular-Weight Hydrocarbons* . Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 24, No. 3,175-178.

## **Capítulo XI**

### **Conclusiones Generales y líneas futuras de investigación en el tema**

## Capítulo XI

### Conclusiones Generales y líneas futuras de investigación en el tema

#### 11.1. Conclusiones alcanzadas

El estudio sistemático de los ELL a diferentes temperaturas y presión atmosférica constante de sistemas ternarios y cuaternarios que simulen una nafta en presencia de compuestos oxigenados es de fundamental importancia para conocer la distribución de dichos compuestos oxigenados entre las dos fases que se forman.

Por tal motivo, en esta Tesis se han estudiado varios sistemas formados por hidrocarburos (uno aromático y uno parafínico o nafténico) característicos de la nafta, un alcohol de baja masa molecular (metanol y particularmente etanol) tal como recomienda la USEPA (Environmental Protection Agency de Estados Unidos de Norteamérica) como compuesto oxigenado para incrementar el octanaje y al mismo tiempo reducir las emisiones perjudiciales para el medio ambiente. Este contaminante, aún en pequeñas cantidades (tal como se presenta generalmente en los tanques de almacenamiento), produce separación de fases como consecuencia de su baja solubilidad en hidrocarburos.

Por otro lado, en este tipo de sistemas, una considerable masa de los alcoholes seleccionados será transferida desde la fase rica en hidrocarburos a la fase rica en metanol

A continuación se compendian las conclusiones más significativas

#### a) Sistemas ternarios

- ✓ El metanol produce separación de Fases con la mezcla de hidrocarburos, estos se debe principalmente a que el metanol es parcialmente miscible con hidrocarburos naftenicos, parafinas, isoparafinas. Estos tipos de hidrocarburos siempre están presentes por lo cual es fundamental el estudio de separación de fases por el agregado del metanol.
- ✓ En todos los sistemas estudiados en el capítulo VII se observa que, al aumentar la temperatura, la región parcialmente miscible disminuye. Con lo cual si estas naftas así formuladas serian acordes a climas subtropicales o tropicales.
- ✓ En ninguno de los sistemas estudiados en el capítulo VII se observó Temperatura Critica Superior ni Inferior Ternaria.
- ✓ Si bien en el capítulo I hablamos sobre diversos aditivos utilizados actualmente, en el capítulo VII solo se estudiaron sistemas con un solo aditivo, esto es metanol. Esto se debe a que Etanol o MTBE son complemente miscibles con hidrocarburos.

- ✓ En general puede sostenerse que los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL correlacionan muy bien los datos experimentales. Este es un comportamiento que se dio en todos los sistemas ternarios estudiados en el capítulo VII.
- ✓ Se observa que el residual  $\Delta m$  que compara los datos experimentales con los correlacionados por los modelos termodinámicos UNIQUAC y NRTL en algunos casos no son buenos, pero esto se debe a las bajas concentraciones de los hidrocarburos aromáticos en las fases conjugadas. Aún así se puede decir que los resultados obtenidos por las ecuaciones UNIQUAC y NRTL son muy buenos.

#### **b) Sistemas Cuaternarios formados por tres hidrocarburos y metanol:**

En este sistema a diferencia de los anteriores está representada por tres hidrocarburos representativos de las naftas con la adición del metanol como aditivo oxigenado. En este sistema el Metilciclohexano es un hidrocarburo naftaleno, el isooctano es una isoparafina y el benceno es un hidrocarburo aromático, respectivamente.

- ✓ En el sistema ternario se observa un comportamiento similar a los sistemas ternarios estudiados en el capítulo VII.
- ✓ Si se analizan los resultados obtenidos para los sistemas ternarios con los modelos NRTL y UNIQUAC se aprecia, particularmente, que en términos de  $\Delta m\%$  la correlación es pobre debido al alto error relativo asociado a concentraciones muy bajas de algunos compuestos en ambas fases, particularmente para la ecuación NRTL.
- ✓ La Tabla 8.4. reporta los resultados de equilibrio para los cuatro planos seccionales estudiados en el sistema cuaternario  $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_7\text{H}_{14}\text{C}_6\text{H}_6 + w_3 \text{ C}_8\text{H}_{18} + w_4 \text{ C}_6\text{H}_6\}$  a  $(303,15 \pm 0,05)$  K, cuyas concentraciones también se indican. Estos resultados son graficados en la Figura 8.2 que representa el diagrama de fases completo de dicho sistema cuaternario a la temperatura de estudio.
- ✓ Por otra parte, el método de la contribución de grupos UNIFAC y la ecuación UNIQUAC para la predicción de la superficie binodal de este sistema cuaternario es adecuado, pero conduce solamente a resultados cualitativos para los datos del equilibrio como se observa en Tabla 8.5.

#### **c) Sistemas Cuaternarios formados por dos hidrocarburos con mezcla de aditivos oxigenados:**

se estudia el Equilibrio Líquido–Líquido (ELL) de dos sistemas cuaternarios. Estos sistemas

tienen la particularidad de tener mezclas de aditivos oxigenados, como normalmente se puede encontrar en una nafta comercial. Se eligió trabajar con las mezclas de aditivos usualmente encontradas: metanol + etanol y metanol + MTBE, que serán individualizados a lo largo de esta tesis a través de sus fórmulas químicas y de sus respectivas fracciones en masa.

- ✓ En los sistemas ternarios se observa que la región parcialmente miscible es extremadamente muy pequeña. Con lo cual trajo aparejada una serie de dificultades experimentales que no se mencionaron en el capítulo IX.
- ✓ En los sistemas ternarios la ecuación NRTL ajustó mejor a los datos experimentales que la ecuación UNIQUAC teniendo en cuenta ambos residuales,  $F$  y  $\Delta m$ . Para el caso de los sistemas cuaternarios la ecuación UNIQUAC ajusta muy bien a los datos experimentales salvo eventualmente en el sistema 2, en el cual el valor del residual  $\Delta m$  es relativamente alto.
- ✓ De ambos sistemas cuaternarios estudiados aquí se puede notar que la adición del MTBE en el sistema cuaternario metanol + etilbenceno + isooctano + MTBE y del Etanol en el sistema cuaternario metanol + etilbenceno + isooctano + Etanol no produce cambios significativos en la distribución del etilbenceno.

#### **d) Calibración de equipo de extracción supercrítica**

Por encargo del Instituto Mexicano del Petróleo en la Ciudad de México se procedió a “poner a punto” un equipo para extracción de hidrocarburos de alta masa molecular por medio de fluidos en condiciones supercríticas.

- ✓ Se logró rediseñar el equipo existente en el laboratorio del IMP descrito en (5). Con esta nueva modificación se logró mayor estabilidad en la variación de la presión dentro de la celda de Equilibrio, y de esta forma conservar el equilibrio termodinámico.
- ✓ Se logró estudiar un amplio intervalo de presión y temperatura. Sin embargo, se recomienda: 1) reducir el tamaño de la celda de acrílico en la sección de equilibrio y hacer un recubrimiento extra de aluminio en las paredes, esto para disminuir el intercambio de energía del sistema al medio; 2) Conseguir una fuente de calor más potente para lograr trabajar a mayores temperaturas y alcanzarlas en menor tiempo.
- ✓ Se logró determinar experimentalmente la solubilidad un hidrocarburo de alta masa molecular en etano supercrítico. A grosso modo se puede decir que hay mayor precisión en la medida de solubilidad, esto es la dispersión es pequeña con respecto al valor de literatura. De un análisis de errores se concluye que se aumentó la exactitud de la medida de la solubilidad.

- ✓ De los resultados obtenidos para el sistema reportado anteriormente es posible determinar que el equipo experimental tiene un funcionamiento óptimo para realizar estudios de solubilidad de soluto-disolvente supercrítico, de sistemas originales.

## **11.2. Líneas futuras de investigación en el tema**

### **OBJETIVOS GENERALES:**

El Plan Argentina Innovadora 2020, área Energía, sugiere la construcción de una alianza estratégica entre el sistema Universitario Nacional y el Sistema Productivo. En la década del 90, debido a la venta de YPF se rompió esa alianza entre el sistema científico y la empresa YPF, este plan estratégico propone líneas de acción muy positivas y necesarias. Entre las líneas de acción propuestas esta la promoción de la investigación científica universitaria al servicio de YPF

A través del tiempo se han realizado modificaciones en la composición de las naftas para motores de combustión interna, conduciendo a una mejor calidad del aire y acompañando la evolución de los motores. Los compuestos oxigenados como los alcoholes pueden emplearse para lograr estos requerimientos. Pero, la concentración del alcohol varía con la composición de la nafta base y con la presencia de agua.

Una de las principales dificultades encontradas con el uso de naftas reformuladas con etanol surge cuando, aún con pequeñas cantidades de agua, el sistema se separa en dos fases. Al ponerse en contacto estas dos fases, se obtiene: i) una fase superior rica en hidrocarburos constitutivos de la nafta mezclados con parte del etanol con que fue reformulada y muy pequeñas cantidades de agua; ii) una fase inferior acuosa que puede llegar a tener una concentración importante de etanol y algunos hidrocarburos, principalmente aromáticos solubles en etanol. Esto es muy importante, ya que esta separación de fases modifica la composición de las naftas y puede tener efectos altamente indeseables durante su combustión si la modificación sufrida es apreciable.

Esto es particularmente importante cuando se piensa en los tanques de almacenamiento de combustibles en las estaciones de servicio. En anteriores trabajos de este grupo de investigación se determinó que en el caso de la concentración de agua en la fase hidrocarburo sea pequeña, menor al 0.05% Vol. su presencia no afectará al combustible en el tanque de almacenamiento, pero cuando el tanque contiene inicialmente 0.5% Vol. de su capacidad con agua, la concentración de etanol en la fase orgánica disminuye a medida que este se vacía.

Una limitante en ese estudio fue no contar con celdas de capacidad adecuado para simular tanques de abastecimiento en las estaciones de servicios, y dado que la presencia de agua es pequeña no se pudo obtener muestras de la fase acuosa.

Una vez construidas las celdas que simulen el tanque de almacenamiento en las estaciones de servicio y puestas a punto se estudiará el Equilibrio Líquido Líquido de sistemas compuestos por naftas comerciales YPF en presencia de concentraciones iniciales de agua iguales a 0,5% en volumen respecto al volumen total del tanque de almacenamiento suponiendo el tanque  $\frac{3}{4}$  de su capacidad, para una vez alcanzado el equilibrio termodinámico, analizar la fase superior (nafta) y la inferior (Acuosa). Luego se retira parte de la fase superior hasta que la celda se encuentre llena hasta  $\frac{5}{8}$  de su capacidad y se vuelven a analizar ambas fases una vez alcanzado el nuevo equilibrio y así sucesivamente para  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{8}$  y  $\frac{1}{4}$ .

Por lo tanto, el objetivo general de este plan de investigación es el estudio Test Fuel Properties (TFP) (RON, MON, Density, Aromatics%, Olefins%, saturates%, RVP, Heat of combustión) y equilibrio de fases de mezclas etanol con diferentes naftas YPF en presencia de agua. Además, se aplicará y se cuantificará el TFP in situ en las estaciones de servicios YPF Tucumán

En el Norte Argentino y particularmente en Tucumán hasta donde este grupo de investigación conoce, no se está realizando este tipo de estudios de investigación básica y aplicada y menos aún la formación de RRHH en dicha temática que tuvo un importante crecimiento a partir de la Sanción de la Ley 26.093 en el año 2010 en Argentina que promueve la reformulación de naftas con aditivos oxigenados.

#### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO:**

Para alcanzar dicho objetivo, se propone como objetivos específicos los siguientes:

- a) Construir celdas de vidrio, con camisas termostáticas y agitadores magnéticos apropiados, con capacidad suficiente para simular Tanques de almacenamiento en estaciones de servicio de tal forma que puedan extraerse muestras de ambas fases en presencia agua y en las condiciones descritas.
- b) Estudiar TFP, y equilibrio de fases de mezclas etanol y/o metanol con diferentes naftas YPF mediante motores patrones, equipo comercial líquido vapor, densímetro, calorímetro, Kart Fischer y cromatografía en fase gaseosa permitiendo conocer el comportamiento de naftas reformuladas con la variación de la concentración del alcohol y con la composición base de la nafta en condiciones no deseables en presencia de agua y establecer la tolerancia de agua de dicha nafta en esas condiciones.
- c) Aplicar el TFP en naftas in situ de las Estaciones de Servicios YPF de Tucumán, para comparar los resultados de sistemas en equilibrio termodinámico con sistemas en no equilibrio.

d) Consolidar la alianza estratégica con PLAPIQUI perteneciente a CONICET, haciendo una pasantía de investigación dedicada a capacitarse en modelos termodinámicos UNQUAC, UNIFAC con Asoc., NRTL y GCA-AoS. Un trabajo complementario sobre el modelado matemático/físico de las propiedades termodinámicas y de mecanismos de combustión de los sistemas nafta + agua + etanol servirían de perfecto complemento para el análisis de los resultados experimentales.

En consecuencia, se espera obtener:

(1) datos experimentales saber: (a) el comportamiento del etanol con la composición de la base nafta, de lo cual dependerá la eficiencia de los motores de combustión interna. (b) el comportamiento del etanol con la composición de la base nafta en presencia de agua. Por tal motivo, el presente Plan de Trabajo encarará nuevas determinaciones experimentales (RON, MON, RVP) utilizando reactores en mayor escala que simulen tanques de almacenaje de estaciones de servicio. Conociendo de esta manera a ciencia cierta cómo debe ser el manejo de los tanques de almacenaje de combustibles de las estaciones de servicio para expender nafta con las especificaciones adecuadas para motores de combustión interna, evitando la separación de fases.

(2) Todos estos estudios tienen una fuerte componente experimental, pero en ambos abordajes, se podrá hacer uso de modelos termodinámicos de correlación de los resultados experimentales obtenidos y/o de predicción (UNQUAC, NRTL, UNIFAC). En el grupo de investigación ya se utilizó modelos de predicción UNIFAC e UNQUAC para sistemas multicomponentes obteniendo desviaciones cuadráticas medias del 2% en masa respecto a los datos experimentales.

(3) Actualmente la Universidad Nacional de Tucumán posee Convenio de Reciprocidad con la Empresa YPF, la cual proveerá de nafta reformulada a la investigación de este plan de trabajo y de las dependencias de las estaciones de servicios. Se aprovechará este convenio para aplicar TFP en las estaciones de servicios YPF utilizando el equipo portátil Miniscan IRXpert. Intelligent portable multi-fuel analyzer, ASTM D2699, 2700, 613, D86, D6378, D5191, D323, EN13016. ISO 5163, 5164, 5165.