

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**ANALISIS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A 141,3 kPa
DE MEZCLAS BINARIAS QUE CONTIENEN METANOL CON
n-ALCANOS (C₅,C₆) Y CON ESTERES ALQUILICOS**

AUTOR: ANA MARIA BLANCO MARIGORTA
DIRECTOR: JUAN ORTEGA SAAVEDRA

**MEMORIA PRESENTADA PARA
OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS QUIMICAS**

JUAN ORTEGA SAAVEDRA, CATEDRÁTICO DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA EN LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA.

AUTORIZA a la Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad de Valladolid, **Doña Ana María Blanco Marigorta**, a presentar la Memoria titulada **ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A 141,3 kPa DE MEZCLAS BINARIAS QUE CONTIENEN METANOL CON n-ALCANOS (C₅, C₆) Y CON ÉSTERES ALQUÍLICOS** que, para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas realizó bajo mi dirección en los laboratorios de Termodinámica y Fisicoquímica de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Y para que conste firmo el presente en Las Palmas de Gran Canaria, a uno de Octubre de mil novecientos noventa y siete.

INDICE

Resumen	6
Abstract	6
1. INTRODUCCION	7
1.1. Antecedentes bibliográficos	12
1.2. Comparación de datos bibliográficos de ELV para las mezclas con metanol ..	20
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL	26

I. PARTE TEORICA

3. EQUILIBRIO ENTRE FASES	31
3.1. Introducción	31
3.2. Potencial químico. Ecuación de Gibbs-Duhem	32
3.3. Otras magnitudes de uso en el equilibrio entre fases	35
3.3.1. Fugacidad. Coeficiente de fugacidad	36
3.3.2. Actividad. Coeficiente de actividad	38
3.4. Caracterización del equilibrio entre fases. Equilibrio líquido-vapor	38
3.4.1. Determinación de volúmenes de líquidos a temperaturas-saturación...	42
3.4.2. Determinación de coeficientes de virial. Correlación de Tsonopoluos	43
4. CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LOS DATOS DE ELV	45
5. MODELOS DE CORRELACION DE DATOS DE ELV	52
5.1. Correlaciones basadas en desarrollos en serie de potencias	54
5.1.1. Ecuación de Margüles	54
5.1.2. Ecuación de van Laar	55
5.1.3. Ecuación de Redlich-Kister	56
5.1.4. Ecuación de las “zetas”. Propuesta de modificación	57

5.2. Modelos de composición local	60
5.2.1. Modelo de Wilson	60
5.2.2. Modelo NRTL	61
5.2.3. Modelo UNIQUAC	63
6. MODELOS DE PREDICCIÓN DEL ELV. CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.....	65

II. PARTE EXPERIMENTAL

7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS	75
8. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ELV	78
8.1. Descripción del equipo principal o ebulómetro	78
8.2. Equipos auxiliares	82
8.2.1. Equipo de presurización (medida y control)	82
8.2.2. Medida de la temperatura	84
8.8. Determinación de las composiciones del equilibrio líquido-vapor	85
8.3.1. Equipo de densimetría	86
9. ESTIMACIÓN DE ERRORES EXPERIMENTALES	89
9.1. Errores obtenidos en el cálculo de los volúmenes de exceso	91
9.2. Errores de las composiciones de las fases líquida y vapor	92
10. VERIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DEL ELV	92
10.1. Datos de composición-densidad-volumen de exceso para la mezcla metanol+agua. Correlaciones	94
10.2. Equilibrio líquido-vapor para la mezcla metanol+agua	97

III. PRESENTACIÓN, TRATAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

11. RESULTADOS EXPERIMENTALES	107
11.1. Presiones de vapor de compuestos puros. Correlaciones	108

11.2. Miscibilidad de la mezcla metanol+n-hexano	124
11.3. Resultados de composición-densidad-volumen de exceso. Correlaciones .	127
11.3.1. Mezclas metanol+n-alcano	128
11.3.2. Mezclas metanol+éster de alquilo	131
11.4. Datos de equilibrio líquido-vapor. Test de consistencia. Correlaciones ..	144
11.4.1. Datos de ELV isobárico para las mezclas metanol+alcanos	151
11.4.2. Datos de ELV isobárico para las mezclas metanol+ésteres de alquilo.	158
11.5. Azeótropos	192
11.5.1. Azeótropos en las mezclas metanol+n-alcanos	194
11.5.2. Azeótropos en las mezclas metanol+ésteres de alquilo	197
12. ANALISIS DE RESULTADOS DE ELV	201

IV. MODELIZACION DE LAS MEZCLAS METANOL+ESTER

13. APLICACION DE MODELOS DE PREDICCION DEL ELV	217
13.1. Estimación del ELV en sistemas binarios metanol+n-alcanos	218
13.2. Estimación del ELV en sistemas binarios metanol+ésteres de alquilo	219

V. CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA

14. CONCLUSIONES	227
15. BIBLIOGRAFIA	231

VI. APENDICES

16. APENDICES	241
---------------------	-----

Resumen

En esta Memoria de investigación se presenta un estudio experimental y teórico realizado sobre los equilibrios líquido-vapor, en condiciones isobáricas de $141,3 \text{ kPa}$, de diecisiete mezclas binarias formadas por el *metanol* y dos *alcanos* (C5, C6) y un conjunto de quince *alcanoatos* (desde el *metanoato al butanoato*) de *alquilo* (desde el *metilo al butilo*), con la excepción del *metanoato de metilo*. La parte experimental consiste en la determinación de los datos de equilibrio, verificando previamente el procedimiento experimental con la mezcla *metanol+agua*. Para todos los sistemas estudiados se obtienen las curvas patrones de densidad-concentración, cuya calidad se comprobó con las de volúmenes de exceso, los cuales también clarificaron el comportamiento de las mezclas.

En el tratamiento de los datos de equilibrio, la fase vapor fue considerada como no-ideal y los resultados muestran una desviación positiva de la ley de Raoult; las mezclas *metanol+alcano* son altamente no-ideales. La consistencia de los valores encontrados se verifica con diversos métodos y la correlación de las magnitudes procedentes de los equilibrios líquido-vapor se realiza con los modelos de composición local *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*, así como con la ecuación de las *zetas*, que se modifica en este trabajo utilizando coeficientes dependientes de la temperatura. La modificación efectuada produce buenos resultados en la correlación de datos de equilibrio.

Las mezclas formadas por *metanol+(pentano, hexano, etanoato de metilo, propanoato de metilo, metanoato de etilo, etanoato de etilo, metanoato de propilo)* presentan azeótropo mínimo a la presión de trabajo.

La modelización teórica se realiza mediante la aplicación de las teorías de contribución de grupos *ASOG* y *UNIFAC* en dos de sus versiones. La predicción de los coeficientes de actividad realizada con dichos modelos es aceptable con los modelos de *ASOG* y el *UNIFAC-modificado*, si bien las diferencias aumentan en las mezclas con ésteres de alto peso molecular.

Abstract

In this research Report an experimental and theoretical study on vapor-liquid equilibrium is presented at isobaric conditions of 101.3 kPa , for seventeen binary mixtures formed by *methanol* and two *alkanes* (C5, C6) and a set of fifteen *alkyl* (from *methyl* to *butyl*) *alkanoates* (from *methanoate* to *butanoate*), with the exception of *methyl methanoate*. Experimental part consists of measuring the equilibrium values, previously checking the experimental procedure for *methanol+water* mixture. For all systems studied the standard curves of density-concentration are obtained, and are those checked with the excess volumes which also clarified the behaviour of the mixtures.

In the treatment of equilibrium data, the vapor phase was considered as non-ideal and the results show a positive deviation from Raoult's law; the *methanol+alkane* mixtures are highly non-ideal. The consistency of the obtained values is checked using several methods and the correlations of the different magnitudes from vapor-liquid equilibria are carried out using the local composition models, *Wilson*, *NRTL* and *UNIQUAC* and the *zetas* equation which is modified for this work using temperature depending coefficients. The modification carried out give place to good results in correlation of equilibrium data.

The mixtures formed by *methanol+(n-pentane, n-hexane, methyl ethanoate, methyl propanoate, ethyl methanoate, ethyl ethanoate, propyl methanoate)* show a minimum azeotrope at the working pressure.

Theoretical modelisation is carried out by using some group contribution models, *ASOG* and *UNIFAC* using two of its versions. The prediction of the activity coefficients made by those models is acceptable with the *ASOG* and *modified-UNIFAC* models although the differences increase when the high molecular weight esters are in the mixture.

INTRODUCCION

En los últimos cincuenta años, el estudio de las propiedades de los fluídos ha experimentado un enorme desarrollo. Como consecuencia de ello se han incrementado notablemente las publicaciones y recopilaciones de datos experimentales acerca de las propiedades de compuestos puros y de mezclas; asimismo, se ha producido una rápida evolución en la tecnología utilizada, tanto en las determinaciones experimentales como en los cálculos utilizando potentes computadoras y algoritmos matemáticos. En este terreno y de forma paralela se viene trabajando con intensidad en la obtención de correlaciones y modelos capaces de predecir el comportamiento de fluídos con el fin de evitar el siempre costoso trabajo experimental. Uno de los motivos de este rápido crecimiento responde a la demanda de la Ingeniería Química, que utiliza multitud de propiedades en el diseño de los diferentes procesos industriales. En concreto, los procesos de separación que intervienen de uno u otro modo en la mayoría de los procedimientos industriales, se apoyan en la Termodinámica y más concretamente en el *equilibrio de fases*; los resultados alcanzados por dicha materia han permitido un cambio profundo en la dinámica de trabajo correspondiente al desarrollo de dichos procesos. Mientras en el pasado se utilizaban casi exclusivamente métodos experimentales, en laboratorio, en escala semi-industrial y en plantas piloto, hoy día se prefieren los métodos de cálculo basados en modelos de predicción o estimación.

Otra de las razones que contribuyen a la importancia del estudio de los fluídos es puramente científica y se refiere a la posibilidad de interpretar y simular el comportamiento de las fases a partir de las propiedades involucradas. En este sentido, las teorías

de fluidos han experimentado una evolución progresiva. En lo que se refiere al equilibrio líquido-vapor (*ELV*), objeto de este trabajo de Tesis Doctoral, cabe mencionar, por ejemplo, los modelos empíricos basados en el concepto de composición local, el de *Wilson*, el *NRTL* y el *UNIQUAC* que, debido a sus fundamentos fisicoquímicos, son capaces incluso de predecir el equilibrio de fases en mezclas multicomponentes a partir de los datos experimentales proporcionados por los correspondientes equilibrios binarios.

Con referencia a la modelización, y basándose en algunos de los modelos empíricos ya citados, también han alcanzado importancia creciente los modelos de contribución de grupos, como el *ASOG*, *Analytical Solution Of Groups*, de Kojima y Tochigi (1979) y el *UNIFAC*, *UNIversal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficients*, de Fredenslund y col. (1975) en sus distintas versiones. En ellos, a partir de ciertos datos de *ELV* seleccionados previamente, se determinan un conjunto de parámetros que caracterizan las interacciones entre parejas de grupos. Con dichos parámetros de interacción puede predecirse el *ELV* de mezclas similares que contengan a los grupos escogidos, tanto si son binarias como multicomponentes. El problema se presenta cuando faltan valores para los parámetros de interacción que corresponden a algún grupo funcional o cuando existen cantidades dudosas para algunos de ellos, determinados a partir de datos experimentales escasos o de baja calidad.

A pesar de los avances logrados, todavía no se ha conseguido una teoría generalizada que permita su utilización en todos los casos ni la adecuada exactitud en la predicción del comportamiento de los fluidos, en particular del equilibrio de fases en sistemas multicomponentes. Por ello, sigue siendo imprescindible la obtención experimental de datos cualificados y por tanto, la modificación técnica de los equipos, de forma que

se puedan determinar con precisión las magnitudes termodinámicas involucradas en el equilibrio de fases, como son la *presión*, la *temperatura* y las *composiciones* de las fases coexistentes.

Nuestro grupo de trabajo viene desarrollando desde hace varios años un amplio proyecto de investigación dirigido al estudio del comportamiento de mezclas líquidas formadas fundamentalmente por *alcanos*, *alcanoles* y *ésteres alquílicos*. En el campo del *ELV* de sistemas binarios, se han publicado bastantes artículos sobre mezclas de *ésteres* con *alcanoles*, tanto normales como isoméricos, a diferentes presiones. Sin embargo, en todos ellos siempre fue excluido el *metanol* con objeto de concederle un tratamiento diferenciado. Este trabajo presenta el análisis del comportamiento en equilibrio a presión constante, de las fases líquida y vapor para un conjunto de sistemas binarios formados por *metanol*, como componente común a todos, con *alcanos* (C_5 y C_6) y *alcanoatos* (del *metanoato* al *butanoato*) de *alquilo* (de *metilo* a *butilo*), todos de bajo peso molecular y respondiendo a la fórmula empírica genérica $C_{u-1}H_{2u-1}COOC_vH_{2v+1}$, en particular con $u, v=1, 2, 3, 4$, con la excepción del *metanoato de metilo*, por la alta volatilidad, dificultad de manipulación y carestía económica. El trabajo experimental fue realizado isobáricamente para todas las mezclas a $141,3 \text{ kPa}$, ligera sobrepresión de la atmosférica normal que facilita el trabajo experimental por su alta volatilidad del *metanol*, no encontrándose datos en la literatura en esas condiciones para mezclas con *alcanos* que podrían verificar el comportamiento del ebulómetro de vidrio a esa presión de trabajo.

La exclusividad planteada en este trabajo con el *metanol*, además de las razones mencionadas y otras que se expondrán en esta Memoria, es claro que presenta un interés especial en la Industria Química. Por un lado, destacar su facilidad de síntesis a través

de distintos métodos, el más ampliamente utilizado emplea *fuel-oil residual* para la obtención de *gas de síntesis* ($CO+H_2$); luego, con este gas y en determinadas condiciones de presión y temperatura y con la presencia de un catalizador adecuado, se sintetiza el *metanol*. Por otro, como materia prima, es el punto de partida en la manufacturación de innumerables compuestos químicos e importante por su utilización como fuente de energía alternativa, empleándose en la mejora de ciertos combustibles (junto con el *etanol* y algunas mezclas de hidrocarburos) e incluso directamente para tal fin. El conocimiento exhaustivo de cómo influye la presencia de este *alcanol* en el comportamiento de mezclas fluídas es de capital interés en la modelización, sobre todo lo que concierne a un exacto conocimiento del comportamiento de las mezclas donde interviene dicho compuesto y su relación en las propiedades termodinámicas utilizadas en los cálculos de la Industria Química. La modelización termodinámica de los sistemas en los que interviene el *metanol* se caracteriza por el carácter fuertemente polar de esta sustancia, con gran capacidad para formar/destruir enlaces por puentes de hidrógeno. Más concretamente, las mezclas binarias *alcanol+alcano*, altamente no-ideales, son sistemas *estandar o modelos* para el tratamiento termodinámico y estadístico de este tipo de mezclas así como para la comprensión de otros sistemas fluídos donde intervengan compuestos con asociación por puentes de hidrógeno. Por ello, para este trabajo también se ha escogido el estudio teórico-experimental de las mezclas *metanol+alcanos* (C_5 y C_6) con la particularidad además, de utilizar moléculas de diferente tamaño, facilitando, sin duda, la interpretación por la aparición de otros efectos más relevantes. Los hidrocarburos de más alto peso molecular presentan inmiscibilidad, con un *punto crítico de solubilidad* demasiado elevado. En cuanto a las mezclas *metanol+ésteres*, el propósito de esta in-

investigación es igualmente conseguir medidas de *ELV*, aportando datos inexistentes a la literatura internacional para identificar y validar la utilidad de los modelos semiempíricos que van a emplearse en la predicción y reproducción de los sistemas en estudio. Incluso, la utilización de series homólogas permite la interpretación del comportamiento de las mezclas, participando en la misma la consideración sobre la longitud de la cadena y la estructura de dichos compuestos homólogos. La bibliografía actual recoge bastantes referencias sobre el *ELV* de algunas de las mezclas que van a ser objeto de estudio, tanto en condiciones isobáricas como isotérmicas, si bien ninguna de ellas, como ya se comentó a la presión de *141,3 kPa*. No obstante, todas serán utilizadas para la comparación y verificación del trabajo experimental realizado.

Para la presentación de la investigación desarrollada, en esta Memoria se han establecido varias partes claramente diferenciadas. Una *primera sección* recoge la **parte teórica**, con los aspectos fundamentales de la *Termodinámica del Equilibrio de Fases*, la presentación de las ecuaciones utilizadas en el tratamiento de los datos experimentales y los modelos teóricos, tanto de correlación como de estimación que van a utilizarse. La **parte experimental** constituye la *segunda sección*, con la descripción del equipo experimental utilizado en la obtención de las fases en equilibrio. En las siguientes *secciones* se recogen **la presentación de resultados experimentales** del trabajo y su análisis. Con la **aplicación** de los diferentes modelos de predicción a los datos obtenidos se configura la *cuarta sección* de la Memoria. Las últimas *secciones* hacen referencia a las **conclusiones** desprendidas del trabajo, las **referencias bibliográficas** utilizadas y los **apéndices**, que muestran valores de algunas magnitudes características utilizadas en el desarrollo del trabajo.

1.1. Antecedentes bibliográficos

El primer paso de cualquier investigación es la de recopilar y analizar lo publicado en la bibliografía internacional donde haya un contenido relacionado con el tema elegido. Ello permite, por una parte, destacar el interés del trabajo que se pretende, al observar lo ya realizado por otros autores y por otro, utilizar los resultados aportados por otros científicos para ampliar la base de datos existente y verificar el comportamiento real de los fluidos puros y mezclas. Por ello, esta **sección** resulta imprescindible para situar este trabajo de investigación y justificar su contenido. Una vez realizada la correspondiente búsqueda sobre los sistemas binarios elegidos y similares, con datos de *equilibrio líquido-vapor*, tanto en condiciones isobáricas como isotérmicas, es importante comparar los resultados que se presentan para sistemas idénticos y, sobre todo, determinar nuevos datos para aquellas mezclas que sean necesarias, lo que permite un mejor y más completo análisis del comportamiento.

En la **Tabla (1-1)** se presenta un resumen de las publicaciones donde se aportan datos experimentales del *ELV*, en diferentes condiciones de p y T , de mezclas binarias formadas por el *metanol* con *alcanos* y con los primeros *ésteres de alquilo*, que son los utilizados en este trabajo de *Tesis Doctoral*. A continuación se realiza una breve presentación de cada uno de los artículos de la tabla, escogidos por orden cronológico de aparición en la literatura y diferenciando según las mezclas sean de *metanol* con: a), *n-alcanos* y b), *ésteres de alquilo*

a) Sistemas binarios metanol+n-alcanos:

Ferguson (1932) estudia el *ELV* a $318,15\text{ K}$ del sistema *metanol+n-hexano*.

Tabla 1-1. Esquema-resumen de la recopilación bibliográfica realizada para las mezclas *metanol+alcanos*, *metanol+ésteres de alquilo*, tanto en condiciones isobáricas como isotérmicas.

SISTEMA Metanol+	ELV isobárico p/kPa								
	13,33	26,66	53,33	66,66	79,99	99,99	101,32	395,41	585,63
n-pentano						45	6		
n-hexano						49 (99,32)	6,37,39		

SISTEMA Metanol+	ELV isotérmico T/K												
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	333,15	343,15	348,15	398,15	423,15	448,15
n-pentano			46				50 (327,1)				50 (397,1)	50 (422,6)	
n-hexano	15,51	16,17 18	15	52	8,15,19 33,52	11,52	52	43,52	52	52	53	53	53

SISTEMA Metanol+éster	ELV isobárico p/kPa									
	13,33	26,66	53,33	66,66	79,99	99,99	101,32	395,41	585,63	
Etanoato de metilo		2,41	10	30	10		2,7,9,10, 14,22,26 40,48	2	24	
Propanoato de metilo										
Butanoato de metilo										
Metanoato de etilo										
Etanoato de etilo	34	34		34		31 (97,32)	1,23,25 32,38,47			
Propanoato de etilo										
Butanoato de etilo										
Metanoato de propilo										
Etanoato de propilo										
Propanoato de propilo										
Butanoato de propilo										
Metanoato de butilo										
Etanoato de butilo							4,35			
Propanoato de butilo										
Butanoato de butilo										

SISTEMA Metanol+éster	ELV isotérmico T/K									
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	
Etanoato de metilo	3	12,13,21	3	12,13,48	3,5,20	12,13,27	5,42	48		
Propanoato de metilo		36								
Butanoato de metilo										
Metanoato de etilo						29				
Etanoato de etilo		12			5, 20, 23		23	28	23	
Propanoato de etilo										
Butanoato de etilo										
Metanoato de propilo										
Etanoato de propilo										
Propanoato de propilo										
Butanoato de propilo										
Metanoato de butilo										
Etanoato de butilo		44			44				44	
Propanoato de butilo										
Butanoato de butilo										

- 1.- Akita y Yoshida (1963).
- 2.- Balashov y col. (1967) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 3.- Bekarek (1968) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 4.- Beregovykh y col. (1971) (ver Gmehling y col., 1982a).
- 5.- Bredig y Bayer (1927) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 6.- Budantseva y col. (1975) (ver Gmehling y col., 1988).
- 7.- Bushmakín y Kish (1975) (ver Gmehling y col., 1982a).
- 8.- Choi y col. (1981) (ver Gmehling y col., 1988).
- 9.- Crawford y col. (1949) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 10.- Dobroserdov y Bagrov (1967) (ver Gmehling y Onken 1977).
- 11.- Ferguson (1932).
- 12.- Figurski y Malanowski (1996).
- 13.- Figurski y von Weber (1976) (ver Gmehling y col., 1982a).
- 14.- Figurski y von Weber (1982).
- 15.- Goral y col. (1983) (ver Gmehling y col., 1988).
- 16.- Hongo y col. (1994).
- 17.- Hwang y Robinson (1977) (ver Gmehling y col. 1982a).
- 18.- Iguchi (1978) (ver Gmehling y col., 1982a).
- 19.- Liú y col. (1991).
- 20.- Litvinov (1952) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 21.- Martín y col. (1994).
- 22.- Mato y Cepeda (1984).
- 23.- Murti y van Winkle (1958).
- 24.- Nagahama e Hirata (1971) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 25.- Nagata (1962) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 26.- Nagata (1969) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 27.- Nagata y col (1972).
- 28.- Nagata y col (1975) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 29.- Nagata y col (1976).
- 30.- Nagata y Ohta (1971).
- 31.- Nakanishi y col.(1967)(ver Gmehling y Onken, 1977).
- 32.- Ohe y col (1971).
- 33.- Oracz y Warycha (1995).
- 34.- Park y col (1973) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 35.- Patlasov y col. (1977) (ver Gmehling y col., 1988).
- 36.- Polak y Lu (1972b).
- 37.- Raal y col. (1972).
- 38.- Rajendran y col. (1988).
- 39.- Rhim y Kwak (1981) (ver Gmehling y col., 1988).
- 40.- Scaramucci y Vangell (1984).
- 41.- Serafimov y col. (1966) (ver Gmehling y col., 1988).
- 42.- Severns y col. (1955).
- 43.- Scheller y col (1969) (ver Gmehling y col., 1982a).
- 44.- Sieg y col (1951) (ver Gmehling y col., 1982a).
- 45.- Tenn y Missen (1963).
- 46.- Thomas y col. (1991)
- 47.- Van Zandijcke y Verhoeve (1974) (ver Gmehling y col., 1982a).
- 48.- Vasileva y col. (1983) (ver Gmehling y col., 1988).
- 49.- Vilim (1961) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 50.- Wilsak y col. (1987).
- 51.- Wobst y col (1992).
- 52.- Wolff y Höppel (1968) (ver Gmehling y Onken, 1977).
- 53.- Zawisza (1985).

Vilim en 1961, ver Gmehling y Onken (1977), obtuvo datos de *ELV* isobárico de la mezcla *metanol+n-hexano* a una presión inferior a la atmosférica, 99,32 kPa.

En 1963 aparecen los datos del *ELV* isobárico *metanol+n-pentano* a 99,99 kPa, determinados experimentalmente por Tenn y Missen.

El sistema *metanol+n-hexano* es de nuevo estudiado por Scheller y col. (1969), ver Gmehling y col. (1982a), en condiciones de 333,15 K.

Por su parte, Wolff y Höppel (1968), ver Gmehling y Onken (1977), presentan una amplia relación de datos experimentales del *equilibrio líquido-vapor* isotérmico del sistema *metanol+n-hexano* para un conjunto de temperaturas, 308,15, 313,15, 318,15, 323,15, 333,15, 343,15 y 348,15 K.

Raal y col. (1972) aportaron datos del *ELV* isobárico, a 101,32 kPa, del sistema

metanol+n-hexano.

También a presión atmosférica, Budantseva y col. (1975), ver Gmehling y col. (1988), obtienen datos p - T - x - y del *ELV* isobárico de los sistemas líquidos binarios *metanol+n-alcano* (*pentano*, *hexano*).

Hwang y Robinson (1977), ver Gmehling y col. (1982a), estudian el *ELV* del sistema *metanol+n-hexano* a la temperatura de $298,15\text{ K}$.

Al año siguiente, Iguchi (1978), ver Gmehling y col. (1982a), presenta los datos del mismo sistema también a $298,15\text{ K}$.

Choi y col. (1981), ver Gmehling y col. (1988), determinan los datos correspondientes para el sistema *metanol+n-hexano* a $313,15\text{ K}$.

En ese mismo año, Rhim y Kwak (1981), ver Gmehling y col. (1988), realizan un estudio del *ELV* isobárico de este sistema a la presión de $101,32\text{ kPa}$.

Goral y col. (1983), ver Gmehling y col. (1988), obtuvieron para *metanol+n-hexano*, valores de *ELV* a temperaturas de $293,15$, $303,15$ y $313,15\text{ K}$.

Zawisza (1985) aporta datos del *ELV* de este mismo sistema a temperaturas superiores, $398,15$, $423,15$ y $448,15\text{ K}$.

Dos años más tarde, Wilsak y col. (1987) realizaron un estudio en condiciones similares, $327,15$, $397,15$ y $422,6\text{ K}$, del *ELV* del sistema *metanol+n-pentano*.

Liú y col., en 1991, presentaron el *ELV* isotérmico a $313,15\text{ K}$ de la mezcla *metanol+n-hexano*.

En el mismo año se publicaron datos de *ELV* isotérmico, $303,15\text{ K}$, del sistema *metanol+n-pentano* por Thomas y col. (1991).

Wobst y col. (1992) determinan a $293,15\text{ K}$ datos correspondientes a la mezcla

binaria *metanol+n-hexano*.

El mismo equilibrio a 298,15 K es estudiado por Hongo y col. en 1994.

A una temperatura ligeramente superior, 313,15 K, se aportan datos de *ELV* del sistema *metanol+n-hexano* en un trabajo de Oracz y Warycha (1995).

b) Sistemas binarios metanol+ésteres de alquilo:

Bredig y Bayer en 1927, ver Gmehling y Onken (1977), presentaron los *ELV* del sistema *metanol+etanoato de metilo* a 312,91 y 322,91 K y del sistema *metanol+etanoato de etilo* a 312,91 K.

Diecisiete años más tarde aparecen los datos del *ELV* isobárico a presión atmosférica normal, 101,32 kPa, del sistema formado por *metanol+etanotato de metilo*, en una publicación de Crawford y col. (1949), ver Gmehling y Onken (1977).

En 1951, Sieg y col., ver Gmehling y col. (1982a), determinaron a varias temperaturas, 296,3, 313,15 y 333,15 K, el *ELV* de la mezcla *metanol+etanoato de butilo*.

Por su parte Litvinov (1952), ver Gmehling y Onken (1977), presentó el *ELV* a 313,15 K de las mezclas binarias *metanol+etanoato de metilo* y de *etilo*.

A una temperatura superior, 323,15 K, Severns y col. (1955) determinaron el *ELV* del sistema *metanol+etanoato de metilo*.

Murti y van Winkle (1958) estudiaron el *ELV* del sistema *metanol+etanoato de etilo*, tanto en condiciones isobáricas, 101,32 kPa, como isotérmicas, 313,15, 323,15 y 333,15 K.

Nagata en 1962, ver Gmehling y Onken (1977), publica nuevamente datos del *ELV* isobárico del sistema *metanol+etanoato de etilo* a 101,32 kPa.

Al año siguiente, este mismo sistema y en las mismas condiciones fue también estudiado por Akita y Yoshida (1963).

Uno de los primeros estudios de las mezclas *metanol+ésteres* en condiciones isobáricas de baja presión, $26,66 \text{ kPa}$, lo realizan Serafimov y Balashov (1966), ver Gmehling y col. (1988), sobre el sistema *metanol+etanoato de metilo*.

Un año más tarde, Balashov y col. (1967), ver Gmehling y Onken (1977), vuelven a presentar el *ELV* de este sistema binario a la presión indicada antes, a presión atmosférica normal, $101,32 \text{ kPa}$, y a sobrepresión, $395,41 \text{ kPa}$.

En el mismo año 1967, Dobroserdov y Bagrov, ver Gmehling y Onken (1977), determinaron también el *ELV* del sistema *metanol+etanoato de metilo* en condiciones isobáricas de $53,33$, $79,99$ y $101,32 \text{ kPa}$.

De nuevo en 1967, Nakanishi y col., ver Gmehling y Onken (1977), aportan datos de *ELV* del sistema *metanol+etanoato de etilo* a una presión cercana a la atmosférica, $97,32 \text{ kPa}$.

Bekarek (1968), ver Gmehling y Onken (1977), vuelve a estudiar los *ELV* isotérmicos del sistema *metanol+etanoato de metilo* a $293,15$, $303,15$ y $313,15 \text{ K}$.

Nagata en 1969, ver Gmehling y Onken (1977), publica el *ELV* de la mezcla binaria *metanol+etanoato de metilo* a la presión constante de $101,32 \text{ kPa}$.

Uno de los pocos trabajos de *equilibrio líquido-vapor* existente sobre el sistema *metanol+etanoato de butilo* lo realizan, a $101,32 \text{ kPa}$, Beregovykh y col. (1971), ver Gmehling y col. (1982a).

Nagahama e Hirata, ver Gmehling y Onken (1977), midieron en 1971 las magnitudes características *p-T-x-y* del *ELV* del sistema *metanol+etanoato de metilo* a una

presión elevada, 585,63 kPa.

También en 1971, Nagata y Ohta presentan, a 66,66 kPa, el *ELV* isobárico del mismo sistema indicado antes.

Ohe y col. (1971) aportan datos experimentales del *ELV* del sistema *metanol+etanoato de etilo* a presión atmosférica.

En 1972, Nagata y col. obtuvieron datos isotermos del *ELV* del sistema *metanol+etanoato de metilo* a 308,15 y 318,15 K.

Polak y Lu (1972b) determinan a la temperatura de 298,15 K, los datos correspondientes del *ELV* para la mezcla binaria *metanol+propanoato de metilo*.

Un año más tarde, Park y col. (1973), ver Gmehling y Onken (1977), realizaron el estudio del *ELV* isobárico del sistema binario *metanol+etanoato de etilo* en condiciones subatmosféricas de 13,33, 26,66 y 66,66 kPa.

Van Zandijcke y Verhoeve presentan en 1974, ver Gmehling y Onken (1977), el *ELV* de ese mismo sistema, pero a presión atmosférica.

Bushmakín y Kish (1975), ver Gmehling y col. (1982a) reportan el *ELV* isobárico, 101,32 kPa, de la mezcla *metanol+etanoato de metilo*.

En el mismo año, 1975, se presentan otros datos de *ELV* del sistema *metanol+etanoato de etilo* pero a la temperatura de 328,15 K, realizados por Nagata y col. (1975), ver Gmehling y Onken (1977).

Figurowski y von Weber (1976), ver Gmehling y col. (1982a), determinan para las temperaturas de 298,15, 308,15 y 318,15 K los datos correspondientes a la mezcla binaria *metanol+etanoato de metilo*.

Por su parte, Nagata y col. (1976) estudian el *ELV* a 318,15 K para la mezcla

metanol+etanoato de etilo.

Patlasov y col. (1977), ver Gmehling y col. (1988), publican el equilibrio de la mezcla *metanol+etanoato de butilo* a $101,32 \text{ kPa}$.

Cinco años más tarde, Figurski y von Weber (1982) realizan un nuevo estudio sobre el sistema *metanol+etanoato de metilo*, esta vez en condiciones isobáricas de presión normal, $101,32 \text{ kPa}$.

Vasileva y col. (1983), ver Gmehling y col. (1988), presentan datos del *ELV*, tanto isobárico, $101,32 \text{ kPa}$, como isotérmico, a $308,15$ y $328,15 \text{ K}$, para la mezcla *metanol+etanoato de metilo*.

Al año siguiente, Mato y Cepeda (1984) vuelven a presentar el *ELV* a $101,32 \text{ kPa}$ para esa misma mezcla líquida binaria.

En ese mismo año, Scaramucci y Vangell (1984) estudiaron el *ELV* del mismo sistema en idénticas condiciones.

Rajendran y col., (1988) realizan un estudio isobárico a presión atmosférica normal, sobre el sistema *metanol+etanoato de etilo*.

Martín y col. (1994) publican datos del *ELV* isotérmico, $298,15 \text{ K}$, del sistema *metanol+etanoato de metilo*.

Por último, Figurski y Malanowski, en 1996, presentan el *ELV* isotérmico de la mezcla *metanol+etanoato de etilo* a $298,15 \text{ K}$, $308,15$ y $318,15 \text{ K}$.

Como se indicó, el resumen esquemático de todo lo reseñado se recoge en la **Tabla (1-1)**, apreciándose un buen número de trabajos de *equilibrio líquido-vapor* de mezclas en las que interviene el *metanol* como uno de los componentes, realizados en condiciones isotérmicas. Por el contrario, son escasos los valores para mezclas en condiciones

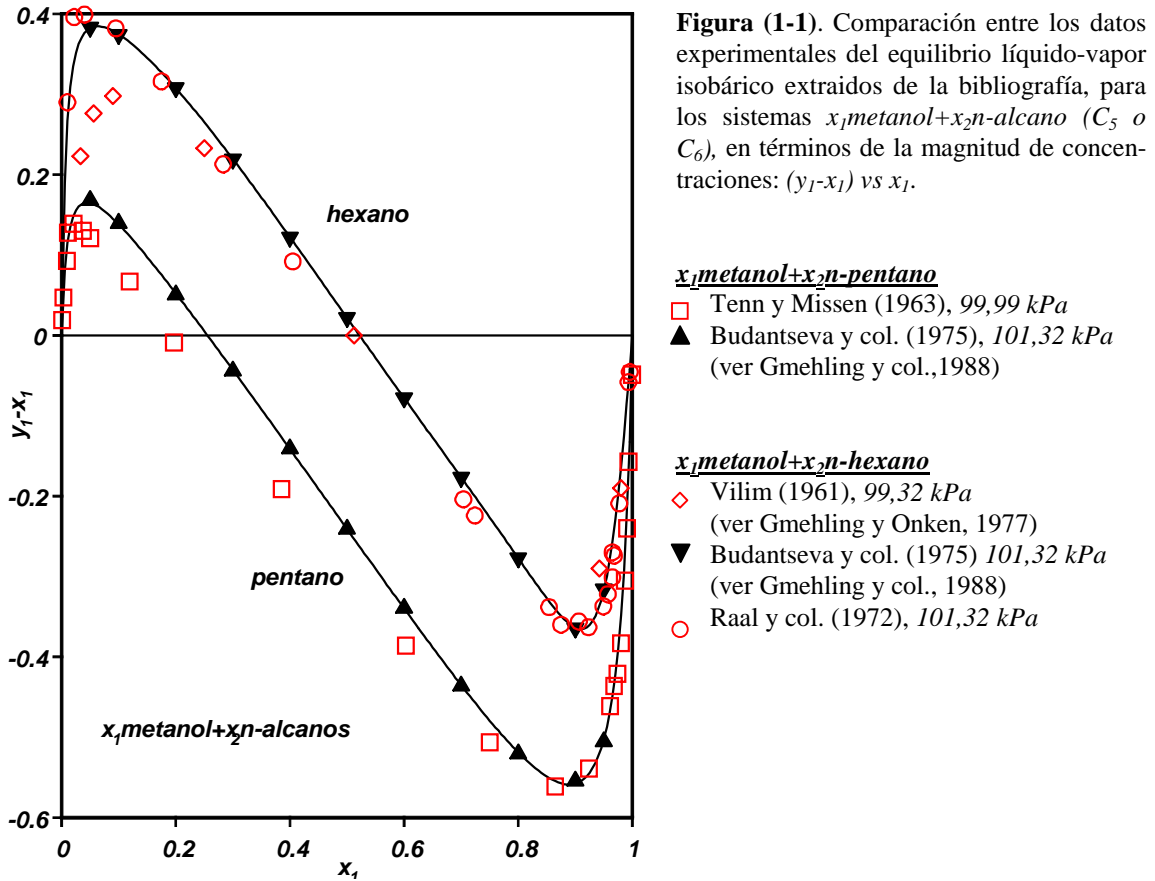
isobáricas y cuando existen están realizados principalmente en condiciones atmosféricas y subatmosféricas. Esto es una señal inequívoca que los científicos han estado interesados en el tratamiento teórico de los datos de *ELV* y en conocer el comportamiento del *metanol* en solución, más que utilizar datos prácticos para diseño o estudio de procesos industriales en los que intervenga el *metanol*. Únicamente se aportan datos del *ELV* a presiones superiores a la atmosférica en el artículo del sistema *metanol+etanoato de metilo* realizado por Balashov y col. (1967) a $395,41 \text{ kPa}$ y por Nagahama e Hirata (1971) a $585,63 \text{ kPa}$.

Centrándonos aún más en este trabajo de investigación, en la recopilación bibliográfica se destaca claramente que los sistemas más trabajados en condiciones isobáricas son los que contienen etanoatos de alquilo, con la excepción del propilo, lo que permite comparar en la sección siguiente todo lo realizado por diferentes autores.

1.2. Comparación de datos bibliográficos de ELV para las mezclas con metanol

En la recopilación bibliográfica realizada en la **sección 1.1.** no se recogen referencias con datos experimentales de *ELV* de las mezclas propuestas para esta investigación a la misma presión de trabajo. No obstante, puesto que para algunos sistemas binarios existen estudios a diferentes presiones, es interesante realizar un análisis comparativo con el fin de verificar la calidad de los valores propuestos, eliminándose en esa comparación aquellas referencias que no presentan datos obtenidos por experimentación, es decir, con expresión de las variables medibles directa o indirectamente, p - T - x - y .

Iniciando la comparación con los sistemas binarios *metanol+n-alcanos* (C_5, C_6), en la **Figura (1-1)** se muestran los resultados experimentales de (y_1-x_1) vs x_1 publicados



a presiones cercanas a la atmosférica, únicos valores encontrados en la literatura. Así, los de Tenn y Missen (1963) a 99,99 kPa y Budantseva y col. (1975), ver Gmehling y col. (1988), a 101,32 kPa para la mezcla x_1 metanol+ x_2 pentano y los datos de la mezcla x_1 metanol+ x_2 hexano aportados por Vilim (1961) a 99,32 kPa, Budantseva y col. (1975), ver Gmehling y col. (1988) a 101,32 kPa y Raal y col. (1972) también a 101,32 kPa. La diferencia media entre los valores de la fracción molar de la fase vapor, δy_1 , de los dos últimos autores, realizados a la misma presión, es de 0,019 unidades. Como referencia

se han representado las correlaciones de los datos de Budantseva y col. (1975), ver Gmeh-ling y col. (1988), para ambas mezclas binarias. No parecen estar justificadas las diferencias existentes considerando los pequeños incrementos de las presiones de trabajo, entre los valores presentados por Vilim (1961), ver Gmehling y Onken (1977) a bajas concentraciones de *metanol* en la mezcla *metanol+hexano*, al igual que las de Tenn y Missen (1963) para el *metanol+pentano*. Ninguno de los sistemas mencionados de *metanol+n-alcano* verifican la consistencia termodinámica de acuerdo con el test punto a punto de Fredenslund y col. (1977b), donde se han incluido las modificaciones que se indican en la **apartado 4** de esta Memoria.

En las mezclas *metanol+éster*, los únicos sistemas binarios estudiados en condiciones isobáricas son los que contienen *etanoatos de alquilo*, con la excepción del *etanoato de propilo*. La **Figura (1-2)** representa la comparación entre los valores de $(y_1 - x_1)$ vs x_1 obtenidos por varios autores y en distintas condiciones de presión constante, para el sistema x_1 *metanol*+ x_2 *etanoato de metilo*. Para facilitar la comparación se incluyen las curvas del ajuste, utilizando la ecuación polinómica de las “*zetas*” (ver **apartado 5.1.4.**), de los datos de *ELV* a las presiones de 26,66 *kPa* de Balashov y col. (1967), ver Gmeh-ling y Onken (1977), a 101,32 *kPa* de Mato y Cepeda (1984) y a 585,63 *kPa* de Nagahama e Hirata (1971) (ver Gmehling y Onken, 1977). Las discrepancias entre los datos de las distintas referencias, en idénticas condiciones de presión, 101,32 *kPa*, no son muy significativas; la diferencia media entre los valores correspondientes a la fracción molar de la fase vapor, δy_1 , no superó en ningún caso las 0,009 unidades. La mayoría de los sistemas de la literatura verificaron la consistencia con el test de Fredenslund y col. (1977b), excepto los de Crawford y col. (1949), ver Gmehling y Onken

(1977) a $101,32 \text{ kPa}$ y de Balashov y col. (1967), ver Gmehling y Onken (1977) a $395,41 \text{ kPa}$. El hecho más destacado para el conjunto de sistemas que se representan en la **Figura (1-2)**, lo constituye el agrupamiento “no esperado” de valores de ELV a distintas presiones en la región de bajas concentraciones de *metanol*, $x_1 < 0,2$.

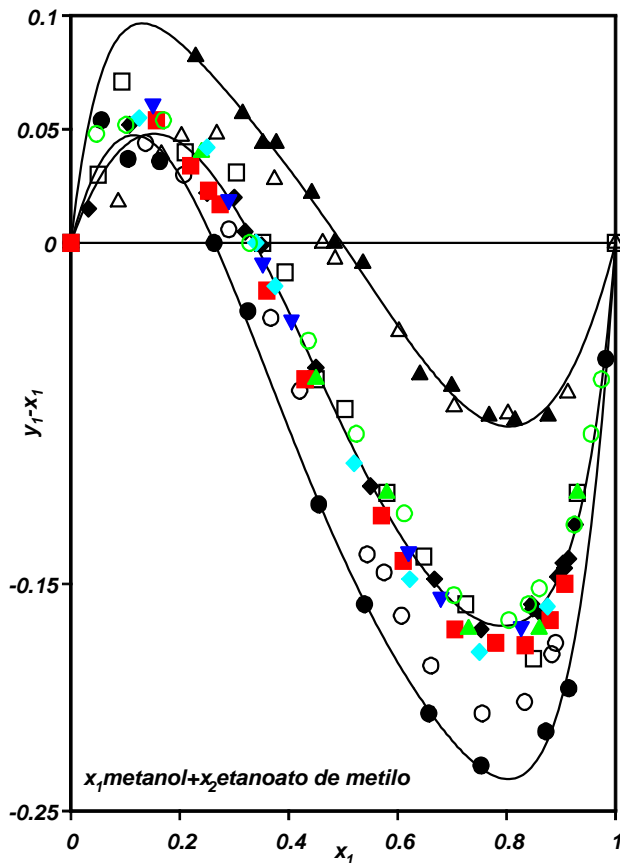


Figura (1-2). Comparación entre los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor isobárico, extraídos de la bibliografía, para el sistema $x_1 \text{metanol} + x_2 \text{etanoato de metilo}$ en términos de $(y_1 - x_1)$ vs x_1 .

- Balashov y col. (1967); $26,66 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- Dobroserdov y Bagrov (1967); $53,33 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- Dobroserdov y Bagrov (1967); $79,99 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- Balashov y col. (1967); $101,32 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- ▲ Crawford y col. (1949); $101,32 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- ▼ Dobroserdov y Bagrov (1967); $101,32 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- Nagata (1969); $101,32 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- ◆ Vasileva y col. (1983); $101,32 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y col., 1988)
- ◆ Mato y Cepeda (1984); $101,32 \text{ kPa}$
- △ Balashov y col. (1967); $395,41 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- ▲ Nagahama e Hirata (1971); $585,63 \text{ kPa}$
(ver Gmehling y Onken, 1977)

Idéntico tratamiento se ha realizado con la mezcla $x_1 \text{metanol} + x_2 \text{etanoato de etilo}$ mostrada en la **Figura (1-3)**, si bien, en este caso, la bibliografía no recoge ningún estudio a presiones superiores a la atmosférica. En la gráfica, junto a los datos experimentales, se presenta la correlación de $(y_1 - x_1)$ vs x_1 para los valores correspondientes a la presión de $13,33 \text{ kPa}$ de Park y col. (1973), ver Gmehling y Onken (1977) y a $101,32$

kPa de Nagata (1962), ver Gmehling y Onken (1977) y de van Zandijcke y Veroheye (1974), ver Gmehling y col. (1982a). De los conjuntos de datos presentados, únicamente

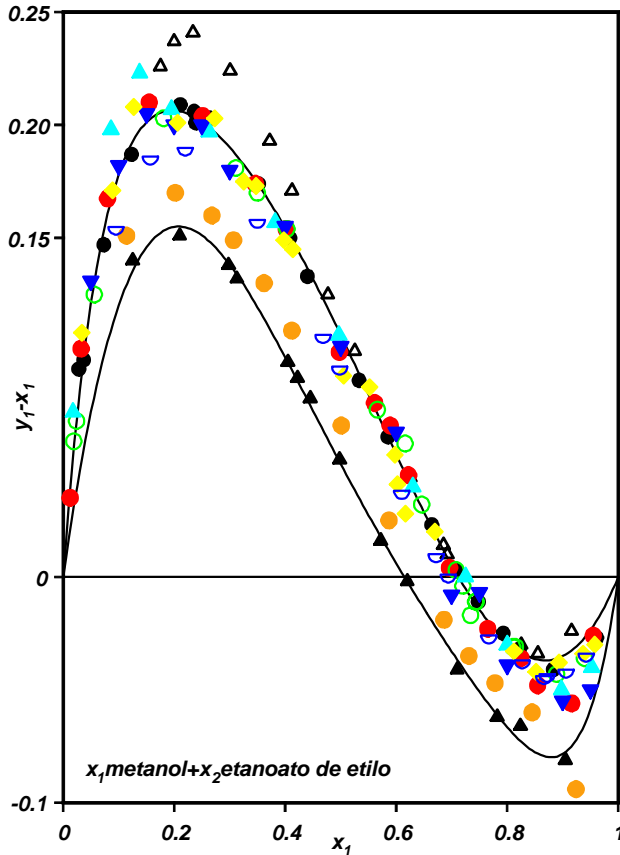


Figura (1-3). Comparación entre los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor isobárico, extraídos de la bibliografía, para el sistema x_1 metanol + x_2 etanoato de etilo en términos de la magnitud de concentraciones ($y_1 - x_1$) vs x_1 . Se indica la presión de trabajo de cada referencia.

- ▲ Park y col. (1973); 13,33 *kPa* (ver Gmehling y Onken, 1977)
- Park y col. (1973); 26,66 *kPa* (ver Gmehling y Onken, 1977)
- ◐ Park y col. (1973); 66,66 *kPa* (ver Gmehling y Onken, 1977)
- ◆ Nakanishi y col. (1967); 97,32 *kPa* (ver Gmehling y Onken, 1977)
- ▲ Akita y Yoshida (1963); 101,32 *kPa*
- Murti y van Winkle (1958); 101,32 *kPa*
- Nagata (1962); 101,32 *kPa* (ver Gmehling y Onken, 1977)
- Ohe y col. (1971); 101,32 *kPa*
- ▲ Rajendran y col. (1988); 101,32 *kPa*
- ▲ van Zandijcke y Veroheye (1974), 101,3 *kPa* (ver Gmehling y col., 1982a)

verifican la consistencia los estudiados por Park y col (1973) a 66,66 *kPa*, ver Gmehling y Onken (1977), y por Akita y Yoshida (1963), Murti y van Winkle (1958) y Nagata (1962), ver Gmehling y Onken (1977) a 101,32 *kPa*. A esta presión, los datos que presentan mayores diferencias son los de van Zandijcke y Veroheye (1974), ver Gmehling y col. (1982a), que frente a los de Nagata (1962), ver Gmehling y Onken (1977) son de 0,012 unidades en y_1 , a concentraciones de metanol cercanas a 0,2.

Para el sistema x_1 metanol + x_2 etanoato de butilo, sólo figuran en la bibliografía

los trabajos de Beregovykh y col. (1971), ver Gmehling y col. (1982a) y Patlasov y col. (1977), ver Gmehling y col. (1988), ambos realizados a presión atmosférica normal. La desviación media de y_1 entre las curvas es de 0,044 unidades y la consistencia termodinámica no se verifica en ninguno de los dos casos. Cualitativamente, la discrepancia mencionada puede apreciarse en la **Figura (1-4)** en el intervalo que rodea al máximo de la representación de (y_1-x_1) vs x_1 .

Como resumen de este análisis se deduce que los datos de la bibliografía actual

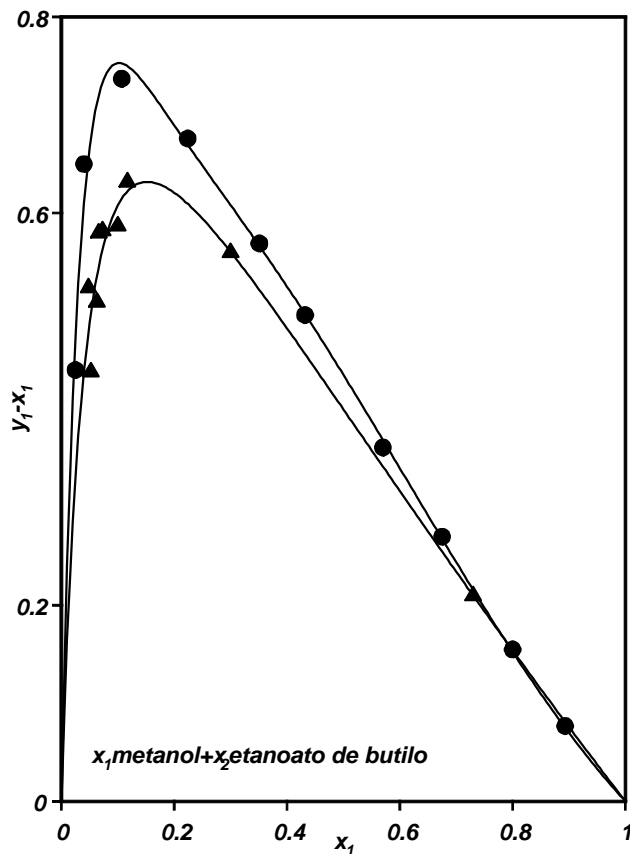


Figura (1-4). Comparación entre los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor isobárico extraídos de la bibliografía, para el sistema x_1 metanol + x_2 etanoato de butilo en términos de la magnitud de concentraciones (y_1-x_1) vs x_1 . Ambos trabajos han sido realizados a la presión de 101,32 kPa.

- Beregovykh y col. (1971)
(ver Gmehling y col., 1982a)
- ▲ Patlasov y col. (1977)
(ver Gmehling y col., 1988)

no son suficientes para modelizar y estudiar adecuadamente el comportamiento de las mezclas que contienen *metanol* ya que, además de existir pocos sistemas estudiados,

algunos de ellos presentan importantes diferencias. Por ello, esta investigación puede plantearse como un estudio sobre un conjunto de mezclas elegidas de forma sistemática con el fin de ampliar la base de datos que pueda ser utilizada para la predicción e interpretación correcta del *equilibrio líquido-vapor* isobárico de sistemas con una misma naturaleza química.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

De forma más concreta, los objetivos de este trabajo de investigación pueden establecerse una vez llevada a cabo la primera fase del mismo, o sea, ya realizada la exhaustiva revisión y el análisis bibliográfico presentado en el apartado anterior. De dicha sección se desprende un enorme interés de los investigadores por abordar los estudios de los *equilibrios líquido-vapor* isobárico de mezclas binarias que contienen *metanol*, tanto con *n-alcanos* como con *alcanoatos o ésteres de alquilo*, a distintas presiones como se ha encontrado en la bibliografía. Se consideró adecuada la elección de una presión de trabajo para todas las mezclas de $141,3 \text{ kPa}$, para las que no existen datos en la literatura consultada y que, al mismo tiempo, supone un límite cercano para la experimentación en el ebulómetro de vidrio de nuestro laboratorio. Por las razones aducidas aquí y en las secciones anteriores, el conjunto de sistemas binarios elegidos fue el formado por las mezclas del *metanol* y *n-alcanos* (C_nH_{2n+2} con $n=5,6$) o *ésteres de alquilo*, que pueden ser indicados empíricamente por $C_{u-1}H_{2u-1}COOC_vH_{2v+1}$ con $u,v=1,2,3,4$, a excepción del *metanoato de metilo*. Con los valores aportados, no sólo se conseguiría

una mejor base de datos que la existente en la actualidad sino también llegar a tener más conocimiento y ofrecer un buen análisis del comportamiento de estas mezclas fluidas, con el fin de proponer la modelización más adecuada. Los pasos a seguir que definen el objetivo de este trabajo de *Tesis* se describen de forma simple seguidamente.

Con la consistencia termodinámica de los datos, utilizando varios de los métodos/test propuestos en la literatura, se verificará la calidad de los datos experimentales obtenidos en esta investigación. Se emplearán algunos de los procedimientos más utilizados en los estudios del *equilibrio líquido-vapor* isobárico y que, en general, apoyan su desarrollo teórico en la aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem a los coeficientes de actividad, γ_i . Verificada la calidad de las determinaciones experimentales como parte del proceso de reducción de datos de equilibrio, se procederá a la correlación de las diferentes magnitudes obtenidas, directa o indirectamente, mediante algunas de las ecuaciones citadas en la literatura, como son aquellas correspondientes a los modelos de composición local, de *Wilson*, *NRTL*, *UNIQUAC*, y la ecuación polinómica de las “*zetas*”, empleada con frecuencia en nuestras investigaciones para la correlación de las magnitudes de exceso y de los datos de *equilibrio líquido-vapor*. Concretamente, desde hace años se viene comprobando la utilidad de dicha ecuación introduciéndole algunas mejoras con el fin de ajustar y reproducir las propiedades más significativas de las mezclas, como son el volumen y la entalpía de exceso, v^E y h^E , así como las magnitudes derivadas del *equilibrio líquido-vapor*, la temperatura, T , la energía libre de Gibbs, g^E y/o los coeficientes de actividad, γ_i , provocando ciertas modificaciones, según los casos en estudio. Ahora en este trabajo se intenta verificar la dependencia de la temperatura modificando los coeficientes de dicha ecuación. Esta variación permitirá darle una mayor extensión

en su utilización, haciendo posible con ello la estimación de otras magnitudes, como es la entalpía, a partir de la correlación de la función de Gibbs obtenida con los datos del equilibrio isobárico.

También, en este trabajo se pretende evaluar la aplicabilidad de algunos métodos de contribución de grupos, como el *ASOG*, de Kojima y Tochigi (1979) y el *UNIFAC*, en diferentes versiones, el *UNIFAC-original* de Fredenslund y col. (1975) y la versión del mismo modelo realizada por Weidlich y Gmehling (1987), ver también Gmehling y col. (1993), para la predicción del equilibrio de fases de estos sistemas. En el modelo *UNIFAC* la molécula de *metanol*, por sus características singulares, constituye un grupo específico, sin embargo, no sucede lo mismo en el modelo *ASOG*, donde ha de ser tratado como un *alcanol* más, a través del grupo característico (*-OH*). Aplicando ambos modelos, se compararán los valores predichos para la concentraciones de la fase vapor, y_1 , y los coeficientes de actividad, γ_i , con los obtenidos experimentalmente, validándose así la capacidad de dichas teorías en la estimación de los datos de *equilibrio líquido-vapor* isobáricos, con los parámetros citados en la literatura actual.

Con la breve descripción de la labor aquí planteada y los objetivos que se pretenden, parece justificado el contenido de esta Memoria sobre el trabajo realizado, bajo el título de: “*Análisis del Equilibrio Líquido-Vapor a 141,3 kPa de Mezclas Binarias que contienen Metanol con n-Alcanos (C₅, C₆) y con Esteres Alquílicos*”.

————— 0 0 0 —————

I. PARTE TEORICA

3. EQUILIBRIO ENTRE FASES

4. CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LOS DATOS DE ELV

5. MODELOS DE CORRELACION DE DATOS DE ELV

6. MODELOS DE PREDICCION DEL ELV. CONTRIBUCION DE GRUPOS

3. EQUILIBRIO DE FASES

3.1. Introducción

El término *equilibrio de fases* implica una condición de equilibrio entre dos o más fases, cada una de las cuales constituye un todo homogéneo sin tendencia a cambiar sus propiedades con el tiempo. Existen dos aspectos muy concretos que se deben destacar, primero, resulta evidente que la *temperatura* de las fases debe ser la misma, de lo contrario existiría un flujo irreversible de energía calorífica entre ellas y segundo, también debe haber una igualdad de *presiones* ya que, si no, la inestabilidad ocasionaría una compresión de una de las fases y la expansión de la otra con un intercambio irreversible de energía. Sin embargo, estas dos condiciones no son suficientes para asegurar el equilibrio de fases.

En *Termodinámica*, las posibles transformaciones que pueden tener lugar en un sistema se expresan mediante las funciones conocidas como potenciales termodinámicos. En el comentario anterior sólo se establecieron las condiciones cualitativas para el equilibrio de fases pero la descripción cuantitativa implica la evaluación de ciertas propiedades y la relación entre ellas. Destacamos el empleo de la función de Gibbs, G , la energía interna, U , la entalpía, H , y la función de Helmholtz, A , como funciones de trabajo. Como condiciones adicionales para el equilibrio se impone la minimización de las funciones potenciales mencionadas, llegando a anularse al alcanzar dicho estado. De entre las magnitudes citadas anteriormente, la función de Gibbs tiene una atención especial para el tratamiento matemático del equilibrio entre fases. Por ello, en un sistema multifásico la situación cercana o de equilibrio puede expresarse matemáticamente como:

$$dG=(-SdT+Vdp)\leq 0 \quad (3-1)$$

ecuación que se satisface para cambios de estado de cualquier sistema cerrado a p y T constantes. La igualdad/desigualdad se aplica a un cambio del sistema entre estados de equilibrio/desequilibrio en los procesos reversibles/irreversibles, señalando la dirección del cambio que conduce al equilibrio. Así, todos los procesos irreversibles que transcurren a T y p constantes, evolucionan en la dirección que causa una disminución de la función de Gibbs.

3.2. Potencial químico. Ecuación de Gibbs-Duhem

Las propiedades macroscópicas de los fluidos homogéneos que están en equilibrio son funciones de la temperatura, de la presión y de la composición. En **el párrafo 3.1** se mencionó la importancia de la función de Gibbs, G , para el estudio del equilibrio termodinámico. Por eso, en su utilización a efectos de análisis, la dependencia funcional comentada al principio para dicha magnitud extensiva puede expresarse matemáticamente mediante,

$$G=G(p, T, n_1, n_2, \dots) \quad (3-2)$$

siendo n_i los números de moles presentes de las sustancias i . En vista de la dependencia indicada, cualquier cambio infinitesimal de G puede expresarse a través de los cambios infinitesimales que experimentan las variables de las que depende. Así, de acuerdo con las propiedades de una función continua:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (3-3)$$

A partir de las correspondientes relaciones de Maxwell, ver también la **ecuación (3-1)**, las dos primeras derivadas parciales pueden ser sustituidas, dando lugar a otra expresión análoga para la función de Gibbs. Por otro lado, la derivada parcial del último sumando indica la variación experimentada por la función de Gibbs de la solución con el número de moles de uno de sus componentes, es el correspondiente *potencial químico*, μ_i , y que, para el caso que nos ocupa, coincide con la propiedad parcial de la correspondiente función de energía libre de Gibbs.

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores y la relación existente entre cada magnitud extensiva e intensiva, la **ecuación (3-3)** puede ponerse ahora como:

$$d(nG) = -(ns)dT + (nv)dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3-4)$$

pero, por otro lado, como: $G = \sum x_i \bar{g}_i$, y $d(nG) = \sum \bar{g}_i dn_i + \sum n_i d\bar{g}_i$, identificando esta expresión con la (3-4) se produce:

$$-(ns)dT + (nv)dp - \sum n_i d\mu_i = 0, \quad \text{y al dividir por "n",} \quad -sdT + vdp - \sum x_i d\mu_i = 0 \quad (3-5)$$

Las **ecuaciones (3-5)** son una forma general de la *ecuación de Gibbs-Duhem*, aplicada en este caso a la función de Gibbs, pero que puede ser utilizada para cualquier propiedad termodinámica. Dicha ecuación es una de las más importantes relaciones de la termodinámica de soluciones, si bien, su forma más usual es presentarla en condiciones

de presión y temperatura constantes en las que resulta muy simplificada:

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad \text{o también,} \quad \sum x_i d\bar{g}_i = 0 \quad (3-6)$$

o sea que, en esas condiciones, las únicas variaciones en el potencial químico o en la propiedad molar parcial son las debidas a los cambios de composición. Además, la **ecuación (3-6)** indica la relación existente entre las diferentes \bar{g}_i de los compuestos. Otra importante conclusión de este análisis, con la función del potencial químico, surge al plantear la **ecuación (3-3)** para un sistema de fases en equilibrio, con T y p constantes, la cual llega a simplificarse finalmente como:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (3-7)$$

si, como en el caso que nos ocupa, se particulariza esta ecuación a las fases vapor y líquido, la expresión anterior se concreta en:

$$\sum \mu_i^v dn_i^v + \sum \mu_i^l dn_i^l = 0 \quad (3-8)$$

pero, en la transferencia de masa entre las fases, la ley de conservación de la materia requiere que $dn_i^v = -dn_i^l$. Así,

$$\sum (\mu_i^v - \mu_i^l) dn_i^v = 0 \quad (3-9)$$

como los dn_i^v son independientes y toman valores arbitrarios, para que se satisfaga la **ecuación (3-9)** para los n -componentes, deberá verificarse que:

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (3-10)$$

Cuando son más de dos fases, la aplicación sucesiva de la **expresión (3-10)** originará la generalización de la misma. Esta ecuación proporciona un criterio general de equilibrio con respecto a la transferencia de materia entre fases. O sea que, además de la igualdad de presión y temperatura, la condición de equilibrio se puede encontrar bien minimizando directamente la función de Gibbs o utilizando el principio de igualdad de los potenciales químicos. Incluso, considerando que la presión, p , y la temperatura, T , son las únicas variables que se suponen idénticas en todo el sistema, puede considerarse una sola ecuación general de equilibrio de fases:

$$\mu_i^\alpha(T, p) = \mu_i^\beta(T, p) \quad (3-11)$$

siendo α y β la denominación de dos de las fases, consideradas en esta identidad.

3.3. Otras magnitudes de uso en el equilibrio entre fases

Las ecuaciones establecidas anteriormente, sobre todo la **(3-11)**, son suficientes para sentar las bases termodinámicas del tratamiento de sistemas en equilibrio. Sin embargo, el potencial químico no es una propiedad práctica bajo el punto de vista matemático y por otro lado, en los estudios de fluidos resulta de gran utilidad comparar las propiedades de un sistema real con las de otro ideal. Por ello, es conveniente introducir nuevas magnitudes auxiliares, tales como la *fugacidad*, la *actividad* y sus respectivos coeficien-

tes, que serán la conexión entre el mundo abstracto de las Matemáticas y de la Termodinámica con el de la realidad física.

3.3.1. Fugacidad. Coeficiente de fugacidad.

En 1901, G.N. Lewis definió la fugacidad de un componente puro en una fase, considerando la **ecuación (3-1)** en condiciones isotérmicas para un fluido ideal:

$$dG^{ideal} = Vdp = RTd \ln p \quad (3-12)$$

Si bien esta expresión es válida únicamente para la idealidad, una generalización de la misma, igualmente válida, sería sustituir la presión por una nueva función denominada *fugacidad*, f_i , del componente puro i , con dimensiones de presión.

$$dG_i = RTd \ln f_i \quad (3-13)$$

Al identificar las **expresiones (3-12)** y **(3-13)** surge una ecuación diferencial, cuya integración requiere especificar los estados de referencia. El más simple es elegir el estado de fluido ideal, o sea, asignar que en $p=0 \Rightarrow (f_i/p)=1$ o bien, $\ln(f_i/p)=0$. De esta forma se establece que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f_i/p) = 1 \quad (3-14)$$

Las **ecuaciones (3-13)** y **(3-14)** constituyen la definición de fugacidad, f_i , de un fluido puro. El cociente adimensional (f_i/p) que aparece en esta definición recibe un nom-

bre especial, el coeficiente de fugacidad, ϕ_i , del componente puro i . Estos conceptos, definidos para un componente puro en un fase, pueden ser extendidos a una solución y a un compuesto en solución. Así, podrán escribirse los dos conjuntos de relaciones siguientes:

para una solución:

$$dG = RT d \ln f \quad (\text{a } T \text{ y } x \text{ constantes}), \quad \lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1, \quad \phi = f/p \quad (3-15)$$

para un componente en solución:

$$d\bar{g}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (\text{a } T \text{ constante}), \quad \lim_{p \rightarrow 0} (\hat{f}_i/x_i p) = 1, \quad \hat{\phi}_i = \hat{f}_i/x_i p \quad (3-16)$$

La importancia del concepto de fugacidad se refleja incluso en que, teniendo en cuenta las relaciones establecidas hasta ahora, puede utilizarse fácilmente la fugacidad como criterio de equilibrio de fases, obteniéndose de esta forma una relación similar a la **(3-11)** para los potenciales químicos.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (3-17)$$

Es decir, la fugacidad, \hat{f}_i , de un componente en un sistema multicomponente y en varias fases debe ser la misma en todas las fases en que esté presente en equilibrio. La **ecuación (3-17)**, constituye desde luego, la mejor justificación de la introducción del concepto de fugacidad en una expresión termodinámica.

3.3.2. Actividad. Coeficiente de actividad.

La relación entre la fugacidad de un componente i en solución, \hat{f}_i , y la correspondiente a un estado de referencia de la especie, f_i^o , recibe el nombre de actividad, pudiendo expresarse por:

$$\hat{a}_i = (\hat{f}_i / f_i^o) \quad (3-18)$$

Asimismo, y con objeto de cuantificar la desviación del comportamiento de la idealidad, se introduce también el concepto de coeficiente de actividad, γ_i . Lewis y Randall (1961), definieron como mezclas ideales aquellas que cumplen la relación:

$$\hat{f}_i = f_i^o x_i \quad (3-19)$$

Según lo cual, en una mezcla ideal, $\hat{a}_i = x_i$. Por lo tanto, la desviación de la idealidad también puede expresarse a través del coeficiente de actividad, γ_i , como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o x_i} \quad (3-20)$$

3.4. Caracterización del equilibrio entre fases. Equilibrio líquido-vapor

En un resumen de todo lo anterior se establece que cualquier caso de equilibrio entre fases requiere la igualdad de temperatura, presión y potenciales químicos; si bien, con un sentido práctico, como tercera condición, sería mejor utilizar la igualdad de fuga-

idades parciales de los componente individuales del sistema. Es decir, la **ecuación (3-17)** aplicada al caso del equilibrio entre un vapor y un líquido para un componente i , puede escribirse como:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (3-21)$$

La cual puede ser reescrita en términos de coeficientes de fugacidad y que estos, a su vez, pueden combinarse con las correspondientes ecuaciones de estado. Pero cuando esto no es posible para la fase líquida entonces se introducen los coeficientes de actividad. Si, como es usual en el tratamiento del *equilibrio líquido-vapor* las concentraciones de un compuesto i en las fases líquida y vapor se designan, respectivamente, por x_i e y_i , la identidad que define al equilibrio se expresa mediante:

$$y_i \hat{\phi}_i^v p = x_i \hat{\phi}_i^l p = x_i \gamma_i^l f_i^o \quad (i=1,2,\dots,n\text{-componentes}) \quad (3-22)$$

siendo $\hat{\phi}_i^v$ el coeficiente de fugacidad del componente i en solución en la fase vapor; γ_i^l , el coeficiente de actividad del mismo componente en la fase líquida y f_i^o , la fugacidad del componente i en la fase líquida en el estado de referencia. Para simplificar la escritura, a partir de ahora omitiremos los superíndices indicadores de las fases, escribiendo asimismo que $f_i^o \equiv f_i$, reservando el superíndice “^o” para las propiedades en el estado de saturación de las sustancias. El coeficiente de fugacidad de la fase vapor, $\hat{\phi}_i$, está relacionado con la presión mediante:

$$\hat{\phi}_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \quad (3-23)$$

La fugacidad de referencia, f_i^o o f_i , en los estudios de *ELV* a presiones moderadas, se considera en la mayor parte de los casos, como la del componente puro a la presión y temperatura de la mezcla. Este valor de fugacidad, f_i , está relacionado con la presión de vapor del componente i puro, p_i^o , a la temperatura del sistema, T , mediante:

$$f_i = p_i^o \phi_i^o \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^o}^p (v_i^o) dp \right] \quad (3-24)$$

El término exponencial que aparece en esta expresión es el llamado *factor de corrección de Pointing (FP)*, que tiene en consideración el hecho de que el líquido se encuentra a una presión, p , diferente de la presión de saturación del componente i puro a la temperatura de la mezcla. Dicho de otra manera, dicho factor establece la corrección realizada sobre la fugacidad de la fase líquida desde la presión de vapor hasta la presión del sistema. Como a presiones bajas el líquido se puede considerar incompresible, el *FP* puede escribirse,

$$FP = \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^o}^p v_i^o dp \right) = \exp \left[\frac{v_i^o (p - p_i^o)}{RT} \right] \quad (3-25)$$

Por ahora, la ecuación establecida en los comienzos, la **(3-22)**, queda como sigue,

$$y_i \hat{\phi}_i p = x_i \gamma_i \phi_i^o (FP) p_i^o \quad (3-26)$$

El coeficiente de fugacidad del componente i puro en las condiciones de saturación, ϕ_i^o , corrige las desviaciones del comportamiento del vapor saturado con respecto al comportamiento de gas ideal. Su expresión es de forma análoga a la **ecuación (3-23)**, pe-

ro tomando como referencia la presión de saturación.

$$\phi_i^o = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^{p_i^o} \left(v_i^o - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \quad (3-27)$$

El conjunto de expresiones definidas anteriormente, sustituidas convenientemente en la (3-26), conduce a la ecuación que proporciona el valor del coeficiente de actividad en fase líquida, γ_i , del componente i en función de la temperatura, la presión y la composición de la solución:

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^o} \exp \left[-\frac{v_i^o (p - p_i^o)}{RT} \right] \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^o}^p \left(v_i^o - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \quad (3-28)$$

Se consiguen buenos resultados al aproximar el cálculo de los volúmenes v_i a través de la ecuación de virial, truncada en el segundo término. Más concretamente, la expresión (3-27) quedaría reducida en ese caso a:

$$\phi_i^o = \exp \frac{p_i^o B_{ii}}{RT} \quad (3-29)$$

El resultado final del coeficiente de actividad en fase líquida, γ_i , utilizando la ecuación de estado de virial, para un sistema binario, vendría dado por:

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^o} \exp \left[\frac{(B_{ii} - v_i^o)(p - p_i^o)}{RT} \right] \exp \frac{y_j^2 p \delta_{ij}}{RT} \quad (3-30)$$

siendo $\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$. Ahora, para ultimar el cálculo de los γ_i con esta expresión se

necesitan valores de los volúmenes de compuestos puros en estado líquido saturado así como la determinación de los coeficientes de virial, tanto de los compuestos puros como de las mezclas. En la bibliografía existen varios métodos para determinar dichas propiedades, sin embargo, las secciones siguientes están dirigidas a presentar únicamente aquellos que se han utilizado en este trabajo de investigación.

3.4.1. Determinación de volúmenes de líquidos a temperaturas de saturación

Por su sencillez y sobre todo por los excelentes resultados que ofrece en nuestros trabajos de investigación se viene utilizando la ecuación modificada de Rackett en la versión propuesta por Spencer y Danner (1972):

$$v_i^o = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA} [1 + (1 - T_R)^{2/7}] \quad (3-31)$$

Esta ecuación proporciona datos de volúmenes de líquidos puros en estado de saturación a la temperatura de equilibrio deseada. Por ello, resulta adecuado su empleo en el tratamiento de datos de *ELV* isobárico. De acuerdo con (3-31), para su aplicación se precisan datos de las constantes críticas del compuesto y el valor de Z_{RA} , que es una constante particular de esta ecuación, determinada previamente a partir de datos experimentales de densidad a varias temperaturas. Para los compuestos utilizados en este trabajo, *ésteres de alquilo, alcanos y metanol*, en la **Tabla (A-1)** de los apéndices se recogen los valores empleados para dichos parámetros.

3.4.2. Determinación de los coeficientes de virial. Correlaciones de Tsonopoulos

Para el cálculo de los segundos coeficientes de virial, tanto de las sustancias puras, B_{ii} , como de las mezclas, B_{ij} , se optó por las estimaciones propuestas por Tsonopoulos (1974), que constituyen una modificación del método propuesto por Pitzer y Curl (1957), por adición de un sumando. Dicha correlación proporciona buenos resultados en sustancias altamente polares:

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = \mathfrak{S}_T^0(T_R) + \omega \mathfrak{S}_T^1(T_R) + \mathfrak{S}_T^2(T_R) \quad (3-32)$$

y donde, a su vez, cada uno de los sumandos de (3-32) viene dado por las expresiones empíricas:

$$\mathfrak{S}_T^0(T_R) = 0,1445 - \frac{0,333}{T_R} - \frac{0,1385}{T_R^2} - \frac{0,0121}{T_R^3} - \frac{0,000607}{T_R^8} \quad (3-33)$$

$$\mathfrak{S}_T^1(T_R) = 0,0637 - \frac{0,333}{T_R} - \frac{0,331}{T_R^2} - \frac{0,423}{T_R^3} - \frac{0,008}{T_R^8} \quad (3-34)$$

$$\mathfrak{S}_T^2(T_R) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8} \quad (3-35)$$

El último término, $\mathfrak{S}_T^2(T_R)$, establece la diferencia del comportamiento entre los gases polares, según presenten o no enlaces por puentes de hidrógeno. Cuando esto sucede, surgen asociaciones moleculares que originan una mayor complejidad en la influencia de la temperatura sobre el segundo coeficiente de virial de los compuestos que se asocian.

De forma simplificada, Tsonopoulos encontró que, para fluidos polares que no posean enlaces de hidrógeno, $b=0$. Las constantes a y b son características de cada compuesto y vienen dadas en función del momento dipolar reducido:

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu p_c^2}{T_c^2} \quad (3-36)$$

Para fluidos con enlaces de hidrógeno, el valor de b será distinto de cero; por ejemplo, para los *alcanoles alifáticos*, se consiguen buenos resultados si $a=0,0878$ y $b=9,08 \cdot 10^{-3} + 6,957 \cdot 10^{-4} \mu_R$. En la **Tabla (A-1)** del apéndice se presentan los valores numéricos de a y b para cada uno de los compuestos utilizados en este trabajo. Asimismo, la correlación de Tsonopoulos (1974) se utilizó también para la estimación de los coeficientes de virial de mezclas, B_{ij} . En este caso, las magnitudes reducidas se calculan considerando las siguientes reglas para la determinación de las correspondientes propiedades pseudocríticas.

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3-37)$$

siendo k_{ij} una constante característica de cada mezcla binaria, independiente de la temperatura y cuyo valor es pequeño. En todos los sistemas binarios estudiados en este trabajo se ha considerado $k_{ij}=0,01$.

$$p_{c_{ij}} = \frac{RT_{c_{ij}} z_{c_{ij}}}{v_{c_{ij}}} \quad z_{c_{ij}} = 0.5(z_{c_i} + z_{c_j}) \quad \text{y} \quad v_{c_{ij}} = (1/8)(v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3})^3 \quad (3-38)$$

$$\omega_{ij} = 0.5(\omega_i + \omega_j) \quad (3-39)$$

Las constantes a_{ij} y b_{ij} de la mezcla para el último término de la expresión de Tsou-nopoulos, se calculan tomando la media aritmética de los valores correspondientes a los productos puros. Si la mezcla binaria es del tipo polar/no-polar sus valores son nulos.

4. CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LOS DATOS DE ELV

La Termodinámica no sólo proporciona los criterios que rigen el equilibrio y el cálculo de las variables involucradas, sino también permite el análisis de los datos con el fin de valorar su calidad. Las medidas experimentales de equilibrio están sujetas a errores, apreciados normalmente en las representaciones gráficas con la distribución no-uniforme de ciertas magnitudes, especialmente las obtenidas de manera directa, como (y_1-x_1) , T , p , o las calculadas indirectamente, como g^E , γ_i y otras, en función de la concentración de uno de los componentes. Sin embargo, es necesario efectuar un análisis riguroso, con las relaciones que plantea la Termodinámica, para demostrar la existencia o no de errores sistemáticos, ocasionados principalmente por el incorrecto funcionamiento de los equipos o el análisis de las muestras. Dicho análisis termodinámico se conoce como **test de consistencia termodinámica** y se basa esencialmente en la ecuación de *Gibbs-Duhem*, **ecuaciones (3-5)**.

Normalmente, los datos de *ELV* se presentan como conjunto de datos de (T, x_i, y_i, γ_i) para los equilibrios isobáricos y de (p, x_i, y_i, γ_i) para los equilibrios isotérmicos. Lo que se intenta es verificar la calidad de los puntos (x_i, y_i) , obtenidos en la experimenta-

ción, aplicando la ecuación de *Gibbs-Duhem* a las magnitudes derivadas, γ_i . Dicha ecuación, adecuada convenientemente con términos de actividad y propiedades de exceso, tiene la forma:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \frac{\Delta v}{RT} dp - \frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (4-1)$$

pero como, $g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$ (4-2)

entonces, la expresión final de la ecuación anterior, la **(4-1)**, aplicada a una mezcla binaria queda como sigue:

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{dg^E}{dx_1} \right) = \frac{\Delta v}{RT} \frac{dp}{dx_1} - \frac{\Delta h}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (4-3)$$

que, integrada entre los límites $x_1=0$ a $x_1=1$, donde la correspondiente función de exceso se anula, produce

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{T_2^o}^{T_1^o} \frac{\Delta h}{RT^2} dT - \int_{p_2^o}^{p_1^o} \frac{\Delta v}{RT} dp \quad (4-4)$$

La integral del primer miembro representa la suma algebraica de las áreas positiva ($A+$) y negativa ($A-$) que se crean en la representación de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ frente a la concentración del componente 1 en la fase líquida, x_1 , ecuación de Redlich-Kister (1948), la segunda integral es el efecto térmico en función de la temperatura y composición, y la tercera el volumen de mezcla en función de la presión y composición.

Para los dos casos más prácticos que aparecen en la experimentación, el isotérmico-

co y el isobárico, la aplicación de (4-4) da lugar a las siguientes consideraciones. En el caso isotérmico, la ecuación (4-4) pierde la primera integral del segundo miembro y entonces, el conjunto de datos será consistente cuando la diferencia, $| (A+) | - | (A-) |$, de áreas sea igual al valor de la otra integral. Sin embargo, no es usual encontrar datos que expresen la variación de volumen de mezcla con la composición y presión, siendo valores extraordinariamente pequeños. Por ello, se considera con confianza la consistencia de valores isotérmicos de *ELV* o la bondad de los mismos, cuando se satisface la relación empírica, $D = [| (A+) | - | (A-) |] : [| (A+) | + | (A-) |] \leq 0,02$. Sin embargo, en el caso isobáricos que nos ocupa en este trabajo de investigación, que es al mismo tiempo el más común en la Industria, la ecuación (4-4) se reduce a:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{T_2^o}^{T_1^o} \frac{\Delta h}{RT^2} dT \quad (4-5)$$

Básicamente es la misma situación que en el caso isotérmico, si bien aquí el valor de Δh no siempre es despreciable. En otras palabras, para cada caso sería conveniente determinar el valor de la integral del segundo miembro si existiesen datos; el problema surge cuando nos lo hay o no son fiables. Para esos casos, Herington (1951) estudió la forma de las curvas $\Delta h(x,T)$ y propuso una aproximación de dicha integral que requiere evaluar, además de la expresión definida anteriormente como *D*, otros parámetros, como son:

$$\theta = T_{max} - T_{min} \quad \text{y} \quad J = 150(\theta/T_{min}) \quad (4-6)$$

donde T_{max} es la mayor temperatura de ebullición presente y T_{min} la mínima. De acuerdo con el criterio de Herington (1951), las condiciones de calidad de los datos de *ELV* son, $|D| < J$, condición suficiente para la consistencia; $|D-J| < 10$, para la consistencia termodinámica; y $|D-J| > 10$ para la no consistencia. Wisniak (1994) demostró errores conceptuales en el planteamiento de dicho test. No obstante, dichos métodos con una valoración de las áreas, suponen una verificación global de los datos, no individual. La comprobación individual de cada punto experimental viene dada hoy día por una serie de cálculos que definen unos procedimientos conocidos como *test punto-a-punto*. Sin embargo, todos los existentes presentan serias deficiencias pues, en general, no tienen en cuenta los valores experimentales de la presión. Recientemente, Kojima y col. (1990) propusieron un test más coherente que combina ambos, el test *punto a punto* y el de las *áreas* con uno nuevo basado en la representación de (g^E/RTx_1x_2) vs. x_1 . La ventaja del método es que se pueden seleccionar los datos de confianza entre varios conjuntos de datos y no se requiere la información de entalpías de mezcla.

Wisniak (1993) propone un test *punto a punto* utilizando relaciones sencillas, como la (4-2), la correspondiente al coeficiente de actividad, γ_i , y la de Clausius-Clapeyron. Plantea como condición de consistencia de datos de *ELV* isobáricos, la identificación de los términos, L_i y W_i , definidos en la relación:

$$L_i = \sum T_k^o x_k \Delta s_k^o / \Delta s - T = g^E / \Delta s - RTw / \Delta s = W_i \quad (4-7)$$

El límite de desviación entre los términos L_i y W_i es arbitrario y dependerá de las necesidades para las cuales se requieran los datos. El test propuesto por Wisniak (1993)

es más elaborado que el de Herington (1951) pero presenta una mejor base teórica y es más útil que el test propuesto por Kojima (1990) porque no requiere información de las entalpías de mezcla, si bien, en su lugar se necesita información de las entalpías de vaporización de los compuestos puros a la presión de trabajo.

No obstante, hasta hoy el procedimiento más utilizado en la verificación termodinámica individual de cada punto experimental de *ELV*, sigue siendo el desarrollado por Van Ness y col. (1973) en la versión posterior propuesta por Fredenslund y col. (1977b) y basado en el cálculo de las fracciones molares de la fase vapor, y_i , a partir de los datos (T, x_i) experimentales, comparándose los mismos con los obtenidos por experimentación a través de las diferencias, $\delta y_i = y_{i,exp} - y_{i,cal}$. Los datos serán consistentes si se verifica que, $\delta y_i < 0,01$. Este criterio, si bien en su utilización rigurosa sería aplicado de forma individual a cada uno de los estados de equilibrio, a veces se emplea para valorar globalmente el conjunto de datos, estableciéndose entonces la desviación como un valor medio para el conjunto de valores.

Cuando se conocen tres de las cuatro variables medidas usualmente en la determinación del ELV, se calcula la cuarta y se compara su valor con el valor medido. Así, la presión total en fase vapor puede ponerse como $p = \sum y_i p$. Teniendo en cuenta las **expresiones (3-25) y (3-26)** puede escribirse:

$$p = \sum x_i p_i^o \left(\frac{\phi_i^o}{\hat{\phi}_i} \right) \exp \left[\ln \gamma_i + \frac{v_i^o (p - p_i^o)}{RT} \right] \quad (4-8)$$

Los coeficientes de actividad se consiguen operando adecuadamente con la **ecuación (4-2)** y luego particularizando las determinaciones y los cálculos para una mezcla

binaria. De esta forma se plantean las expresiones individuales,

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (4-9)$$

siendo $Q = g^E/RT$. Sin embargo, en la práctica la determinación de los coeficientes de actividad, γ_i , a partir de $Q = g^E/RT$, en el equilibrio isobárico no es usual, ya que, de manera estricta se requiere información sobre las entalpías de mezcla, ver **ecuación (4-4)**, o sea que, las **ecuaciones (4-9)** deberían escribirse como:

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \left(\frac{dQ}{dx_1} + \frac{\Delta h}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right) \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \left(\frac{dQ}{dx_1} + \frac{\Delta h}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right) \quad (4-10)$$

En la mayoría de los casos es difícil encontrar datos de entalpías en las condiciones marcadas por el *ELV* isobárico a las presiones de trabajo pero, sobre todo, a la temperatura de ebullición o cercanas a ella, por tanto, se utiliza un tratamiento alternativo según se indica ahora y aplicable al caso que nos ocupa en este trabajo. En condiciones isobáricas, la función adimensional Q depende de la temperatura, T , y la composición, x_1 , del componente 1, pero también T depende de x_1 , o sea, $Q = \phi[x_1, T(x_1)]$ y su derivada se expresa por:

$$\frac{dQ}{dx_1} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{x_1,p} \left(\frac{dT}{dx_1} \right) \quad (4-11)$$

si se identifica esta expresión con la **(4-3)**, se tiene una expresión, que resulta trascendental en la verificación de los datos de *ELV*:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{x_1,p} = -\frac{\Delta h}{RT^2} \quad (4-12)$$

combinando ahora esta relación con las presentadas anteriormente en las (4-10), se consiguen, respectivamente, las siguientes:

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad (4-13)$$

la derivada $(\partial Q / \partial x_1)_{p,T}$ no tiene un claro significado físico en el estudio del *ELV* de sistemas binarios, sin embargo, puede tener el significado matemático indicado cuando se posee la función correspondiente de Q . En la sección siguiente se proponen varios modelos con la forma general $Q = x_1 x_2 \phi(x_1 x_2)$ y, en algunos de ellos, se expresa explícitamente la dependencia con la temperatura, en otros, será preciso caracterizarla haciendo variar sus parámetros con dicha magnitud.

Para el asunto que nos ocupa en esta sección, con la verificación termodinámica de los datos de *ELV*, la representación de $Q = Q(x_i)$ se efectúa con los polinomios de *Legendre*, obteniendo una óptima correlación de los datos experimentales cuando se minimizan las diferencias de las presiones experimentales y las calculadas por la **ecuación (4-9)**. Por último, se determinan las concentraciones de uno de los componentes en la fase vapor y se comprueba el cumplimiento de la regla presentada anteriormente para la verificación del test, $\delta y_i < 0,01$, para cada punto.

En este trabajo, en la aplicación del *test punto-a-punto* con la versión dictada por Fredenslund y col. (1977b), se introducirán algunas variantes. Así, los coeficientes del vi-

rial de la correspondiente ecuación de estado, se calculan por las expresiones empíricas de Tsnopoulos (1974), ya presentadas en la sección anterior y la variación con la temperatura de los volúmenes molares de los líquidos puros saturados, con la ecuación de Rackett modificada por Spencer y Danner (1972).

5. MODELOS DE CORRELACION DE DATOS DE ELV

Muchas ecuaciones han sido propuestas para correlacionar los coeficientes de actividad con la composición y con la temperatura, algunas de ellas con un cierto fundamento teórico y otras, puramente empíricas pero creadas con cierta intuición. En la actualidad existen varias clases de correlaciones para los coeficientes de actividad, pero ninguna de ellas presenta una superioridad absoluta sobre las demás. Una comparación de cinco de las más conocidas se realiza en la colección alemana DECHEMA y en la **Tabla (5-1)** se presenta un resumen clarificador de las más utilizadas por los investigadores, las cuales serán seguidamente presentadas con cierto detalle. Estrictamente, los coeficientes de actividad se calculan a partir de las energías de Gibbs, sin embargo, en la práctica, el proceso es inverso, la función de exceso se evalúa conociendo los coeficientes de actividad, a través de la **ecuación (4-2)** que, para una mezcla binaria resulta:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (5-1)$$

Como ya se indicó en el párrafo anterior, las ecuaciones utilizadas para correla

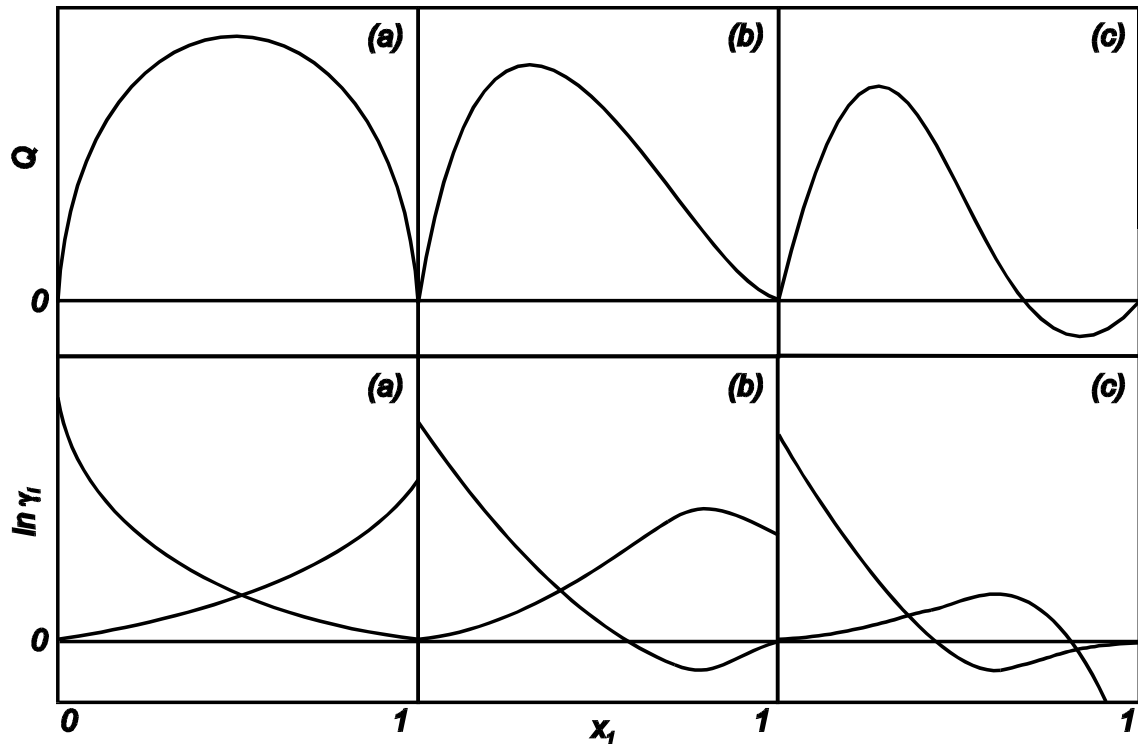


Figura (5-1). Tres de las formas que adoptan las funciones $Q=g^E/RT$ y $\ln\gamma_i$ vs x_1 para sistemas binarios.

cionar los valores de la función de exceso de energías de Gibbs tienen normalmente formas empíricas que, para una mezcla binaria se expresan genéricamente como: $g^E/RT=x_1x_2\varphi(x_1)$. Las formas funcionales empleadas pueden estar basadas en algún modelo teórico de interacción entre moléculas o puede ser puramente empírico. Las más antiguas son la propuesta en 1985 por Margules y en 1910 por Van Laar y la más popular para correlacionar funciones termodinámicas de exceso es la de Redlich-Kister (1948). Se intenta que las expresiones para g^E o para g^E/RT sean lo menos complejas posible, pero con la suficiente flexibilidad para representar los diversos comportamientos de mezclas reales, como se ilustran en la **Figura (5-1)**. También conviene que dichas expresiones po-

sean el fundamento físicoquímico apropiado, de tal forma que los parámetros que intervengan puedan correlacionarse y estimarse, así como tener la posibilidad de predecir g^E para mezclas multicomponentes a partir de datos de los sistemas binarios implicados, y, más aún, que la expresión de g^E permita su estimación en unas determinadas condiciones de presión y temperatura a partir de datos obtenidos en otras condiciones diferentes. Desgraciadamente, no existen todavía expresiones que abarquen todo lo señalado. En cada caso será necesario elegir aquellas que mejor se adapten a una situación concreta. Sin embargo, después de una revisión general, las más importantes pueden ser incluidas en dos grupos: 1) *las basadas en desarrollos en serie de potencias*, y 2) *las basadas en modelos de composición local*.

5.1. Correlaciones basadas en desarrollos en serie de potencias

La forma más sencilla de generar una expresión para reproducir las g^E/RT vs *concentración* en una mezcla binaria es con un desarrollo en serie de potencias. Son varias las ecuaciones que utilizan este procedimiento.

5.1.1. Ecuación de Margüles

Margüles (1895) presenta un desarrollo en serie para la función $Q=g^E/RT$ de la forma:

$$Q = x_1 x_2 [(A_{21} x_1 + A_{12} x_2) - (D_{21} x_1 + D_{12} x_2) x_1 x_2 + \dots] \quad (5-2)$$

donde, en principio, los parámetros A_{21} , A_{12} , D_{21} , D_{12} ..., son función de la temperatura y la presión. Sin embargo, rara vez se utiliza esta expresión con más de cuatro parámetros y lo más normal es usar tan sólo dos de ellos, quedando como:

$$g^E / RT = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \quad (5-3)$$

Y de aquí se procede al cálculo de los coeficientes de actividad mediante la expresión generalizada que surge:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 [A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i] \quad (5-4)$$

5.1.2. Ecuación de Van Laar

Utiliza un desarrollo en serie de potencias de la función Q^{-1} :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{x_1 x_2} \left[\frac{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2}{A'_{12} A'_{21}} - \left(\frac{D'_{12} x_1 + D'_{21} x_2}{D'_{12} D'_{21}} \right) x_1 x_2 + \dots \right] \quad (5-5)$$

donde, también aquí, los parámetros A'_{21} , A'_{12} , D'_{21} , D'_{12} , ... son función de la presión y de la temperatura. Igual que en la expresión anterior, la forma más usual es aquella en la que sólo están implicados dos parámetros:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{A'_{12} A'_{21} x_1 x_2}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \quad (5-6)$$

y, por lo tanto, los coeficientes de actividad vendrán dados genéricamente por:

$$\ln \gamma_i = \frac{A'_{ij} (A'_{ji})^2 x_j^2}{(A'_{ij} x_i + A'_{ji} x_j)^2} \quad (5-7)$$

5.1.3. Ecuación de Redlich-Kister

Para un sistema binario se presenta como:

$$Q = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (5-8)$$

Los parámetros A , B , C , D , ... se determinan normalmente por un análisis de regresión de mínimos cuadrados; el número de ellos que deba utilizarse depende, a criterio del investigador, de la complejidad molecular de la solución y por tanto, de la función termodinámica que se estudia y del número de puntos tratados. Los coeficientes de actividad se generalizan a través de la expresión:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = x_i x_j [A + B(-1)^{i+j} (x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + \dots] + x_j [A(x_j - x_i) + \\ + B(-1)^{i+j} (6x_i x_j - 1) + C(x_i - x_j)(8x_i x_j - 1) + \dots] \end{aligned} \quad (5-9)$$

La flexibilidad que proporciona la expresión de Redlich-Kister la convierte en una forma adecuada para representar tanto g^E/RT como otras magnitudes de exceso características de una mezcla líquida, como son las entalpías de exceso y volúmenes molares de exceso.

5.1.4. Ecuación de las zetas. Propuesta de modificación

Surge de una simplificación, propuesta por Ortega y Alcalde (1992), sobre la expansión en serie de Wohl (1946) para g^E/RT en función de las fracciones volumétricas efectivas. La expresión final, aplicada a un sistema binario, tiene la forma:

$$Q = x_1 x_2 [A_0 + A_1 z + A_2 z^2 + A_3 z^3 + \dots] \quad (5-10)$$

donde $z = x_1 / (x_1 + kx_2)$. Normalmente, los coeficientes A_i se determinan por regresión lineal de los datos (x_1, Q) , mientras que el valor de k se optimiza para conseguir la mejor correlación de Q . La **ecuación (5-10)** constituye una forma simplificada de la expresión original deducida y que tiene una forma análoga: $Q = z(1-z) \sum A_i z^i$, que también da excelentes resultados en la correlación de magnitudes de mezcla. Los coeficientes de actividad para la **ecuación (5-10)**, en su forma general, vienen determinados por:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[(A_0 + A_1 z + A_2 z^2 + \dots) + x_i (-1)^{i+1} (A_1 + 2A_2 z + \dots) k \left(\frac{z}{x_1} \right)^2 \right] \quad (5-11)$$

Con el fin de darle una mayor aplicabilidad a la **ecuación (5-10)** en el tratamiento de datos de *ELV*, se puede incluir en los coeficientes A_i de **(5-10)** la dependencia de la temperatura; de esta forma, las funciones de exceso se encontrarán interrelacionadas entre sí. Así, para líquidos puros y mezclas a presión y composición constante, se verifica:

$$\frac{d(g^E/T)}{dT} = -\frac{h^E}{T^2} \quad (5-12)$$

Si, por simplificar se considera que la entalpía de exceso presenta una variación

lineal con la temperatura, del tipo: $h^E = \alpha + \beta T$, entonces, de acuerdo con la (5-12).

$$g^E/T = \alpha/T - \beta \ln T + \lambda \quad (5-13)$$

donde λ es una constante por determinar. Esta consideración significa que la correspondiente capacidad térmica, c_p^E , es independiente de la temperatura, lo cual no es demasiado inexacto si se consideran intervalos cortos de temperatura. Los parámetros α , β y λ pueden conseguirse a partir de datos de las funciones h^E y g^E relacionadas con la temperatura, cosa que, en la literatura actual no se consigue fácilmente y menos aún, para las mezclas que se estudian en este trabajo. Por ello, la modificación más simple propuesta es considerar la independencia de h^E con T . Esta consideración resulta desde luego, demasiado estricta pero permite unos cálculos más sencillos cuando no se dispone de datos entálpicos a varias temperaturas; lógicamente, cuanto mayor es la diferencia entre la temperatura a la cual se obtiene h^E y el rango de temperaturas del *ELV* (isobárico), mayores serán los errores provocados por dicha consideración. O sea que, si ahora hacemos que, $h^E = A_{01}$, entonces $g^E/T = A_{01}/T + A_{02}$. De esta forma, **la ecuación (5-10)**, reducida a dos términos podría escribirse como:

$$\frac{Q}{x_1 x_2} = \frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = A_0 + A_1 z(k) \quad (5-14)$$

$$\text{siendo: } A_0 = A_{01}/T + A_{02} \quad \text{y} \quad A_1 = A_{11}/T + A_{12} \quad (5-15)$$

con la **ecuación (5-12)**, también puede escribirse mediante la siguiente expresión, que será la relación básica de lo aquí planteado:

$$\frac{h^E}{x_1 x_2 RT} = -T \left[\frac{d(g^E / x_1 x_2 RT)}{dT} \right]_{p,x} \quad (5-16)$$

utilizando esta ecuación, la derivada de (5-14) da lugar a:

$$\frac{h^E}{x_1 x_2 RT} = -T \left(\frac{dA_0}{dT} \right)_x - T \left(\frac{dA_1}{dT} \right)_x z - TA_1 \left(\frac{\partial z}{\partial k} \right) \left(\frac{dk}{dT} \right)_x \quad (5-17)$$

la variación del parámetro k con la temperatura puede despreciarse, ya que dicha variable no influye en el valor numérico de la entalpía sino en la forma de la curva, la **ecuación (5-17)** se reduce entonces a los dos primeros sumandos; así, dicha expresión pueden ser reescrita, análogamente a la (5-14), como:

$$\frac{h^E}{x_1 x_2 RT} = A_0^I + A_1^I z \quad (5-18)$$

$$\text{donde ahora: } A_0^I = -T \left(\frac{dA_0}{dT} \right) \quad A_1^I = -T \left(\frac{dA_1}{dT} \right) \quad (5-19)$$

La sustitución de las derivadas de (5-15) en estas expresiones da lugar finalmente a las relaciones entre los coeficientes, o sea que:

$$A_0^I = \frac{A_{0I}}{T} \quad \text{y} \quad A_1^I = \frac{A_{1I}}{T} \quad (5-20)$$

Las constantes de (5-15) y (5-20) pueden determinarse a partir de datos de h^E y g^E , debiendo estar a la misma temperatura, o al menos, a temperaturas cercanas como ya se ha indicado. Resumiendo, determinados los valores de A_{iI} a partir de la correlación de

entalpías, los A_{i2} se calculan correlacionando los datos de *ELV*.

Hasta aquí se han mostrado una serie de ecuaciones, basadas todas ellas en desarrollos en serie, utilizadas en el tratamiento de datos de *equilibrio líquido-vapor*. Si bien no son las únicas existentes, sí son las más conocidas en la literatura.

5.2. Modelos de composición local

Estos modelos surgen como consecuencia de la incapacidad de las expresiones clásicas para proporcionar una descripción adecuada del comportamiento de sistemas multicomponentes. Se basan en el concepto de *composición local* el cual, explícitamente reconoce que en una mezcla multicomponente, el entorno de una molécula considerada individualmente, es distinto del que resulta si se tiene en cuenta toda la solución. Así, aparece el concepto de *fracción molar local* que se relaciona con la *fracción molar total* a través de las expresiones de Boltzman. También se incorporan *las energías de interacción características*, formando parte de los parámetros de las expresiones de correlación, lo cual proporciona la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura.

5.2.1. Modelo de Wilson

Wilson (1964) introduce una extensión semiempírica de la ecuación de Flory-Huggins para soluciones de polímeros. Concretamente, para una mezcla binaria dicha extensión toma la forma:

$$g^E / RT = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (5-21)$$

donde el parámetro de interacción Λ_{ij} , es: $\Lambda_{ij} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right)$ (5-22)

Los coeficientes λ_{ij} y λ_{ji} son proporcionales a las energías de interacción $i-j$ y $j-i$, de modo que, $\lambda_{ij}=\lambda_{ji}$ y $\Lambda_{ij}\neq\Lambda_{ji}$. Los v_i, v_j son los volúmenes molares de los componentes puros y $\Delta\lambda_{ij}$ la energía de interacción entre dos moléculas distintas. La **ecuación (5-13)** da lugar a la siguiente expresión genérica para los coeficientes de actividad, con el modelo de Wilson:

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji}x_i} \right) \quad (5-23)$$

Este modelo se usa particularmente para mezclas homogéneas que muestran grandes desviaciones positivas respecto de la idealidad, como por ejemplo, los sistemas *alcohol+alcano*. Pero, al igual que la ecuación de Van Laar, es incapaz de representar máximos y mínimos interiores en los coeficientes de actividad y menos aún de predecir la inmiscibilidad del *ELL*. Por vez primera, con la ecuación de Wilson se logra, describir la dependencia de los coeficientes de actividad con la temperatura y además, un extremo importante, describir un sistema multicomponente en función sólo de datos binarios.

5.2.2. Modelo NRTL

Su base teórica es la misma que la de Wilson y recibe el nombre especial de

NRTL (Non Random Two Liquids), debido a que considera que la composición interna del líquido no es aleatoria, sino que las moléculas están semiarregladas. Las energías de Gibbs de interacción entre moléculas se identifican por g_{ij} con un significado físico similar al de los λ_{ij} en Wilson. La ventaja de este modelo *NRTL* es que puede ser aplicado a soluciones parcialmente miscibles. La expresión es:

$$g^E / RT = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} \right) \text{siendo: } \tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \text{ y } G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (5-24)$$

Δg_{ij} , es la energía característica de interacción ya comentada y α_{ij} un parámetro que indica la tendencia de los componentes a mezclarse de forma no aleatoria. Así, para $\alpha_{12}=0$ la mezcla es aleatoria y la ecuación de Renon y Prausnitz (1968) se convierte en la de Margules (1895), **ecuación (5-3)**.

La expresión genérica de los coeficientes de actividad viene dada por:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + G_{ji} x_j} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + G_{ij} x_i)^2} \right] \quad (5-26)$$

En el trabajo original, los autores sugieren que α_{ij} oscile entre 0,2 y 0,47, sin embargo, en la práctica la cosa es algo distinta, incluso, se han encontrado valores negativos para mezclas parcial o totalmente inmiscibles. Para el caso que nos ocupa en este trabajo de mezclas *metanol+ésteres del alquilo*, deberían utilizarse valores de este parámetro comprendidos entre 0,3 y 0,5, sin embargo, con el fin de optimizar la representación de los datos experimentales obtenidos, lo más adecuado será determinarlo en el mismo proceso de regresión, como si de un parámetro más se tratase.

La ecuación *NRTL* no ofrece ventajas en sistemas moderadamente no-ideales, sobre las otras de Van Laar y Margules, pero realiza una buena representación de los datos en casos de sistemas fuertemente no-ideales y parcialmente miscibles.

5.2.3. Modelo UNIQUAC

Combinando las ventajas de los modelos de Wilson y *NRTL*, Abrams y Prausnitz (1975), propusieron una ecuación con dos parámetros que, en cierto sentido, es la extensión de la teoría cuasi-química de Guggenheim (1952), llamándole por ello *UNIQUAC* (*UNI*versal *QU*asi-*CHEM*ical). Dicha ecuación tiene dos partes, una *combinatorial* (*comb*) que intenta describir la contribución entrópica y otra *residual* (*resid*) que describe la contribución energética. De esta forma, para la función de Gibbs se plantea:

$$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual}) \quad (5-27)$$

El término combinatorial es función de la composición y tiene en cuenta la estructura molecular de los componentes pero prescinde de la energía de interacción entre las moléculas. El término residual considera la energía de interacción a través de los parámetros energéticos Δu_{ij} y, por ello debe ser función de la temperatura.

Para una mezcla binaria:

$$\frac{g^E(\text{comb})}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \left(\frac{z}{2} \right) \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad (5-28)$$

$$\frac{g^E(\text{resid})}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (5-29)$$

El área de contacto de una molécula i viene dado por el parámetro q_i . En esta ecuación z es un número de coordinación, que toma el valor $z=10$; ϕ_i representa la fracción molecular de segmentos y θ_i la fracción molecular de superficies y que están relacionados, respectivamente, con las constantes estructurales de los componentes puros r_i y q_i a través de:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{(x_i r_i + x_j r_j)} \quad y \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{(x_i q_i + x_j q_j)} \quad (5-30)$$

el parámetro τ_{ij} , dependiente de T , representa la energía característica de interacción:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad (5-31)$$

Según esto, considerando la suma de la (5-18) y (5-29), los coeficientes de actividad pueden plantearse en una forma genérica mediante:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \\ & + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right) \end{aligned} \quad (5-32)$$

y donde, $l_i = \left(\frac{z}{2}\right)(r_i - q_i) - (r_i - 1)$. Los parámetros r_i y q_i se pueden estimar, para cada

componente, mediante un método de contribución de grupos, siendo:

$$r_i = \sum n_j R_j \quad y \quad q_i = \sum n_j Q_j \quad (5-33)$$

donde n_j es el número de grupos tipo j en la molécula del componente i .

Los valores de volumen de grupo, R_j , y de área de grupo, Q_j , se determinan, respectivamente, a partir de los correspondientes valores V_{wi} , A_{wi} de un grupo del tipo de Van der Waals, Bondi (1968), introduciendo unos factores de normalización:

$$R_j = \frac{V_{wi}}{15,17} \quad y \quad Q_j = \frac{A_{wi}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (5-34)$$

La mayor dificultad de este modelo es sin lugar a dudas, su complejidad algebraica, siendo a veces peor la representación de los datos con este método que con otras ecuaciones más simples. La mayor ventaja es la de constituir la base del modelo de contribución de grupos *UNIFAC* que permite estimar los coeficientes de actividad de ELV.

En la **Tabla (5-1)** de la página siguiente se presenta un resumen de las ecuaciones que hasta aquí se han descrito.

6. MODELOS DE PREDICCIÓN DEL ELV. CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

Es bien sabido que la información obtenida en los estudios de *ELV* de mezclas multicomponentes resulta de capital importancia para el diseño de determinados procesos

Tabla (5-1). Ecuaciones propuestas por los distintos modelos para la correlación de $Q=g^E/RT$ y $\ln \gamma_i$.

MODELO	$Q=g^E/RT$	$\ln \gamma_i$
Margüles	$Q=x_1x_2(A_{21}x_1+A_{12}x_2)$ (5-3)	$\ln \gamma_i=x_j^2[A_{ij}+2(A_{ji}-A_{ij})x_i]$ (5-4)
van Laar	$Q=\frac{A'_{12}A'_{21}x_1x_2}{A'_{12}x_1+A'_{21}x_2}$ (5-6)	$\ln \gamma_i=\frac{A'_{ij}(A'_{ji})^2x_j^2}{(A'_{ij}x_i+A'_{ji}x_j)^2}$ (5-5)
Redlich-Kister	$Q=x_1x_2[A+B(x_1-x_2)+C(x_1-x_2)^2+D(x_1-x_2)^3+\dots]$ (5-8)	$\ln \gamma_i=x_ix_j[A+B(-1)^{i+1}(x_i-x_j)]+x_j[A(x_j-x_i)+B(-1)^{i+1}(6x_ix_j-1)]$ (5-9)
Ecuación de las "zetas"	$Q=x_1x_2[A_0+A_1z+A_2z^2+A_3z^3+\dots]$ (5-10) $z=x_1/(x_1+kx_2)$ $A_i=A_{i1}/T+A_{i2}$	$\ln \gamma_i=x_j^2\left[(A_0+A_1z+A_2z^2+\dots)+x_i(-1)^{i+1}(A_1+2A_2z+\dots)k\left(\frac{z}{x_1}\right)^2\right]$ (5-11)
Wilson	$Q=-x_1\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2)-x_2\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1)$ (5-21) $\Lambda_{ij}=\frac{v_i}{v_j}\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right)$	$\ln \gamma_i=-\ln(x_i+\Lambda_{ij}x_j)+x_j\left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i+\Lambda_{ij}x_j}-\frac{\Lambda_{ji}}{x_j+\Lambda_{ji}x_i}\right)$ (5-23)
NRTL	$Q=x_1x_2\left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1+G_{21}x_2}+\frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2+G_{12}x_1}\right)$ (5-24) $\tau_{ij}=\frac{\Delta g_{ij}}{RT}$ $G_{ij}=\exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$	$\ln \gamma_i=x_j^2\left[\tau_{ji}\left(\frac{G_{ji}}{x_i+G_{ji}x_j}\right)^2+\frac{\tau_{ij}G_{ij}}{(x_j+G_{ij}x_i)^2}\right]$ (5-26)
UNIQUAC	$Q=Q(\text{combinatorial})+Q(\text{residual})$ $Q(c)=x_1\ln\frac{\phi_1}{x_1}+x_2\ln\frac{\phi_2}{x_2}+\left(\frac{z}{2}\right)\left(q_1x_1\ln\frac{\theta_1}{\phi_1}+q_2x_2\ln\frac{\theta_2}{\phi_2}\right)$ (5-28) $Q(r)=-q_1x_1\ln(\theta_1+\theta_2\tau_{21})-q_2x_2\ln(\theta_2+\theta_1\tau_{12})$ (5-29) $\phi_i=\frac{x_i r_i}{(x_i r_i+x_j r_j)}$; $\theta_i=\frac{x_i q_i}{(x_i q_i+x_j q_j)}$; $\tau_{ij}=\exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right)$	$\ln \gamma_i=\ln\frac{\phi_i}{x_i}+\left(\frac{z}{2}\right)q_i\ln\frac{\theta_i}{\phi_i}+\phi_j\left(l_j-\frac{r_i}{r_j}l_j\right)-q_i\ln(\theta_i+\theta_j\tau_{ji})+$ $+ \theta_j q_i\left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i+\theta_j\tau_{ji}}-\frac{\tau_{ij}}{\theta_j+\theta_i\tau_{ij}}\right)$ $l_i=\left(\frac{z}{2}\right)(r_i-q_i)-(r_i-1)$ (5-32)

industriales. Desgraciadamente, no siempre es posible contar con buenas bases de datos, en las condiciones de temperatura, presión y composición requeridas para una situación concreta; en esos casos es necesario, bien acudir a la interpolación o extrapolación a partir de datos existentes, o bien estimar las propiedades apoyándose en una correlación adecuada. A lo largo de estos últimos años se han propuesto varios modelos teóricos para estimar las propiedades de los sistemas multicomponentes, que normalmente, utilizan información sobre los compuestos puros y consideran, de manera simple, las interacciones moleculares existentes. Sin embargo, en la mayoría de los casos, no se obtienen resultados satisfactorios debido a la dificultad que presenta la estimación de magnitudes macroscópicas en función de la estructura molecular.

Los modelos más empleados en la actualidad son los llamados *Modelos de Contribución de Grupos*. Consideran cada molécula de la solución dividida en una serie de grupos funcionales (grupos de átomos que no necesariamente coinciden con los grupos funcionales definidos en la nomenclatura química) y asumen que una propiedad física de la solución es la suma de las contribuciones debidas a cada grupo funcional. Estos métodos son necesariamente aproximados, puesto que no tienen en cuenta la influencia de otros grupos que forman la molécula, sobre uno dado, es decir, consideran que un determinado grupo funcional contribuye de la misma forma en moléculas distintas, sin tener en cuenta su entorno. Todas estas ideas fueron reflejadas en el trabajo de Wilson y Deal (1962), que utilizaron el método de grupos para describir propiedades termodinámicas de exceso. Dicha descripción se realizó en base a los fundamentos que se plantean a continuación y que constituyen la parte común a los modelos, de los que surgen las variantes habidas desde entonces.

1. Los coeficientes de actividad se pueden expresar como producto de dos contribuciones, una combinatorial, γ_i^C , debida a las diferencias de forma y tamaño entre las moléculas presentes en la mezcla y otra residual, γ_i^R , asociada a las interacciones entre los grupos estructurales. En forma logarítmica, para la molécula i en solución:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (6-1)$$

2. La parte residual, γ_i^R , se calcula como la suma de las contribuciones individuales de cada grupo presente en la solución, menos la suma de las contribuciones individuales de los mismos grupos en un estado de referencia formado únicamente por las moléculas del componente i puro:

$$\ln \gamma_i^R = \sum v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (k=1, 2, \dots, N) \quad (6-2)$$

siendo, N el número de grupos funcionales distintos presentes en la mezcla, v_k^i el número de grupos tipo k en la molécula i , Γ_k el coeficiente de actividad residual del grupo k en la solución y Γ_k^i , el coeficiente de actividad residual del grupo k en el estado de referencia del componente i puro.

3. La contribución individual de cada grupo funcional, tanto en solución como en los compuestos puros, depende únicamente de la temperatura y de las concentraciones o fracciones de grupos, X_k , definidas como:

$$X_k = \frac{\sum_i v_k^i x_i}{\sum_i \sum_j v_j^i x_i} \quad [i=1, 2, \dots, M(\text{componentes}); j=1, 2, \dots, N(\text{grupos})] \quad (6-3)$$

Basados en estas consideraciones, Wilson y Deal (1962) determinaron los $\ln\Gamma_k$ en ciertas mezclas *alcano+alcanol*, para los grupos *hidroxilo* y *metileno*, procediendo luego a calcular los coeficientes de actividad para las mezclas consideradas. Wilson y Deal utilizaron una forma matemática particular para las contribuciones combinatoriales, la del modelo de Flory-Huggins, pero no especificaron la relación matemática entre las contribuciones individuales de grupo Γ_k , y las concentraciones X_k . En los intentos de encontrar la mejor fórmula que permita conseguir los resultados más correctos, se han desarrollado varios métodos predictivos. De entre ellos destacamos los dos más utilizados en los estudios del equilibrio líquido-vapor, el método *ASOG* (*Analytical Solutions of Groups*) propuesto por Derr y Deal (1969) y el método *UNIFAC* (*UNIQuac Functional-group Activity Coefficients*) de Fredenslund y col. (1975, 1977a); de este último modelo han surgido dos versiones posteriores, la propuesta por Larsen y col. (1986) y la de Weidlich y Gmehling (1987).

El principal objetivo de estos dos métodos es utilizar los datos de *ELV* existentes en la bibliografía para predecir el equilibrio de fases de otros sistemas para los cuales no se dispone de datos experimentales. Para ello, con datos que presentan una calidad adecuada, se obtienen los parámetros que caracterizan las interacciones entre parejas de grupos funcionales, utilizándose luego para predecir los coeficientes de actividad de otros sistemas de los que no se posee información experimental, pero que contienen los mismos grupos funcionales.

Como resumen de las variantes principales que presentan estos dos métodos, puede decirse que el método *ASOG* recurre a la ecuación atérmica de Flory-Huggins para calcular la contribución combinatorial de los coeficientes de actividad, mientras que

Tabla (6-1). Ecuaciones propuestas por los distintos modelos de contribución de grupos para la estimación de $\ln\gamma_i^C$ y $\ln\Gamma_k$.

MODELO	$\ln\gamma_i^C$	$\ln\Gamma_k$
ASOG [Kojima y Tochigi (1979)]	$\ln\gamma_i^C = \ln w_i + (1 - w_i) \quad (6-4)$ $w_i = \frac{s_i}{\sum x_j s_j} \quad (6-5)$ <p>s_i: número de átomos de la molécula, excluidos los del hidrógeno.</p>	$\ln\Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{l=1}^N X_l a_{kl} \right) - \sum_{l=1}^N \frac{X_l a_{kl}}{\sum_{m=1}^N X_m a_{lm}} \quad (6-6)$ $a_{kl} = \exp(m_{kl} + n_{kl}/T) \quad (6-7)$ <p>m_{kl} y n_{kl}: Parámetros característicos de los grupos k y l, independientes de la temperatura.</p>
UNIFAC- original [Fredenslund y col. (1977a)]	$\ln\gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^M x_j l_j \quad (6-8)$ <p>$z=10$ ϕ_i, θ_i y l_i vienen dados en función de los parámetros volumétricos, r_i, y superficiales, q_i, de cada componente [ver sección 5.2.3.]</p>	$\ln\Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^N \Theta_m^g \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^N \frac{\Theta_m^g \Psi_{mk}}{\sum_{n=1}^N \Theta_n^g \Psi_{nm}} \right] \quad (6-9)$ $\Theta_m^g = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^M Q_n X_n} \quad (6-10)$ <p>Q_k: Parámetro superficial de cada grupo [ver ecuación (5-33)]. $\Psi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T)$ (6-11) a_{mn}: parámetro de interacción binaria correspondiente a los grupos m y n; son independientes de la temperatura.</p>
UNIFAC- modificado [Larsen y col. (1986)]	$\ln\gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} \quad (6-12)$ $\phi_i' = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum x_j r_j^{2/3}} \quad (6-13)$	<p>$\ln\Gamma_k$: ecuación (6-9)</p> <p>Los parámetros a'_{mn} dependen de la temperatura: $a'_{mn} = a'_{mn,1} + a'_{mn,2}(T-T_o) + a'_{mn,3} [T \ln(T_o/T) + (T-T_o)]$ (6-14) T_o: Temperatura de referencia arbitraria; normalmente 298,15 K</p>
UNIFAC- modificado [Weidlich y Gmehling (1987)]	$\ln\gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i''}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i''}{x_i} - 5q_i \left(\ln \frac{\phi_i''}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i''}{\theta_i} \right) \quad (6-15)$ $\phi_i'' = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum x_j r_j^{3/4}} \quad (6-16)$	<p>$\ln\Gamma_k$: ecuación (6-9)</p> <p>Los parámetros a''_{mn} dependen de la temperatura: $a''_{mn} = a''_{mn,0} + a''_{mn,1}T + a''_{mn,2}T^2$ (6-17)</p>

UNIFAC utiliza el potencial de Staverman. Por lo que respecta a los coeficientes de actividad de cada grupo, en *ASOG* son representados mediante la ecuación de Wilson, y en *UNIFAC* por la parte residual de la ecuación *UNIQUAC*.

Las modificaciones propuestas al modelo *UNIFAC* que se han comentado, se insertan fundamentalmente en la expresión del término combinatorial del coeficiente de actividad. Asimismo, consideran la influencia de la temperatura en el cálculo de los parámetros de interacción binaria entre los grupos. La versión de Weidlich y Gmehling (1987) también modifica los parámetros de volumen, R_j , y de área, Q_j , determinándolos a partir de datos experimentales a la vez que los parámetros de interacción, $a_{mn,i}$.

Los grupos funcionales utilizados en la construcción de las moléculas y los valores de los parámetros de interacción entre los grupos, para las mezclas consideradas en este trabajo, según los distintos modelos y versiones, aparecen recogidos en los **apéndices (A-2) a (A-5)**. En la **Tabla (6-1)** se presenta un esquema-resumen con las expresiones utilizadas por los distintos modelos citados, tanto para calcular la parte combinatorial, γ_i^C , como los coeficientes de actividad de cada grupo individual, Γ_k y Γ_k^i .

————— 0 0 0 —————

II. PARTE EXPERIMENTAL

7. CARACTERISTICAS FISICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS.

8. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ELV.

9. ESTIMACION DE ERRORES EN LA EXPERIMENTACION.

10. VERIFICACION DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DEL ELV.

7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS

Para llevar a cabo la parte experimental de este trabajo se adquirieron productos comerciales con una elevada calidad, evitando así tener que recurrir a técnicas de purificación. Únicamente y previo a su empleo en la experimentación, se procedió a la parcial desgasificación de todas las sustancias que van a utilizarse con un equipo de ultrasonidos durante varias horas. Para la eliminación de posibles trazas de humedad se le añadió a cada sustancia cierta cantidad de tamiz molecular, *Fluka*, tipo *0,3 nm*, y se mantuvo en la oscuridad durante varios días. Después de estas operaciones, se midieron sus propiedades físicas más relevantes, densidad, ρ , índice de refracción $n(D,T)$ y temperatura de ebullición normal, $T_{b,i}^o$, o sea, a la presión atmosférica, cuyos valores se recogen en la **Tabla (7-1)** junto a otros de la bibliografía para su comparación. En general, los valores experimentales presentados son similares a los encontrados en la literatura, verificando así la calidad de los productos que van a ser utilizados en el trabajo experimental.

Para la determinación de $T_{b,i}^o$ se utilizó el equipo ebuliométrico con el que se realizaron las experiencias del *ELV*, el cual será descrito en la **sección 8.1.** y las temperaturas se midieron con una precisión de $\pm 0,01$ K. Las densidades se obtuvieron con un densímetro digital de la firma *Anton Paar*, modelo *DMA-55*, ver **sección 8.3.1.** que tiene una precisión en la lectura indicada por el fabricante, de $\pm 0,02$ kgm^{-3} . La constancia de la temperatura, a $(298,15 \pm 0,01)$ K, tanto para la densidad como para *el* $n(D,T)$, se realizó con un baño termostático *Heto Birkerod PT-623*. El refractómetro empleado para medir los $n(D,298,15$ K), a la longitud de onda de 5893 nm correspondiente a la línea *D* del sodio, procede de la firma *Bausch & Lomb* y proporciona una lectura de $\pm 0,0001$ unidades.

Tabla (7-1). Características físicas de los productos utilizados y comparación con los datos de la bibliografía.

Producto	Procedencia, Pureza	$T_{b,i}^{\circ} / K$		$\rho / (kgm^{-3})$		$n (D,298,15 K)$	
		exp.	Bib.	exp.	bib.	exp.	bib.
Metanol	Fluka, "puriss. p.a." >99,8 %	337,42	337,85 ¹ 337,687 ^{2b}	786,79	786,64 ^{1,2b} 787,45 ³	1,3266	1,32652 ^{1,2b} 1,3265 ³
n-Pentano	Fluka, "puriss. p.a." >99,5 %	309,05	309,22 ^{1,2a,3}	621,83	621,39 ¹ 621,30 ^{2a,3}	1,3546	1,35472 ^{1,2a} 1,3547 ³
n-Hexano	Fluka, "puriss." >99,5 %	341,93	341,89 ¹ 341,886 ^{2a}	654,64	654,84 ¹ 654,71 ^{2a}	1,3725	1,37226 ^{1,2a} 1,3723 ³
Etanoato de Metilo	Fluka, "puriss." >99,5 %	329,87	330,018 ¹ 330,09 ^{2b,3}	927,01	927,90 ¹ 927,30 ^{2b}	1,3589	1,3589 ^{1,2b,3}
Propanoato de Metilo	Fluka, "purum" >99 %	351,55	352,60 ^{2b,3}	909,35	909,00 ^{2b} 907,78 ³	1,3745	1,3742 ^{2b,3}
Butanoato de Metilo	Fluka, "purum" >99 %	375,24	375,90 ^{2b,3}	892,26	892,61 ^{2b} 892,90 ³	1,3852	1,3847 ^{2b,3}
Metanoato de Etilo	Fluka, "purum" >98 %	327,45	327,46 ^{1,2b,3}	915,82	915,30 ^{1,2b} 916,50 ³	1,3581	1,3575 ^{1,2b,3}
Etanoato de Etilo	Fluka, "puriss. p.a." >99,5 %	350,13	350,26 ¹ 350,21 ^{2b,3}	894,27	894,55 ¹ 894,00 ^{2b}	1,3700	1,36978 ¹ 1,3704 ^{2b,3}
Propanoato de Etilo	Fluka, "puriss." >99 %	372,15	372,25 ^{1,2b,3}	884,02	884,00 ^{1,2b} 884,42 ³	1,3815	1,3814 ^{1,2b,3}
Butanoato de Etilo	Fluka, "purum" >98 %	394,18	394,70 ¹ 394,65 ^{2b,3}	873,54	873,94 ¹ 873,70 ^{2b}	1,3898	1,3900 ^{2b,3}

Metanoato de Propilo	Aldrich, 99 %	353,93	353,97 ^{1,2b,3}	898,88	899,60 ^{1,2b} 898,86 ³	1,3744	1,3750 ^{1,2b,3}
Etanoato de Propilo	Aldrich, 99 %	374,60	374,686 ¹ 374,65 ^{2b,3}	882,55	883,03 ¹ 882,60 ^{2b,3}	1,3816	1,3828 ^{1,2b,3} 1,3817 ⁴
Propanoato de Propilo	Fluka, "purum" >99 %	395,53	395,65 ^{2b,3}	875,49	876,70 ^{2b} 876,82 ³	1,3906	1,3920 ^{2b,3}
Butanoato de Propilo	Fluka, "purum" >99 %	416,38	416,45 ^{2b,3}	867,98	868,20 ^{2b} 868,04 ³	1,3975	1,3976 ^{2b,3}
Metanoato de Butilo	Aldrich, 97 %	379,23	379,30 ¹ 379,25 ^{2b,3}	887,64	886,90 ^{1,2b} 886,89 ³	1,3870	1,3874 ^{1,2b,3}
Etanoato de Butilo	Fluka, "puriss." >99 %	399,23	399,211 ¹ 399,15 ^{2b,3}	875,67	876,60 ^{2b} 876,06 ³	1,3919	1,3918 ^{1,2b,3}
Propanoato de Butilo	Aldrich, 99 %	418,14	419,75 ^{2b,3}	871,07	871,40 ^{2b} 871,88 ³	1,3987	1,4000 ^{2b,3}
Butanoato de Butilo	Fluka, "purum" >99 %	438,09	438,15 ^{2b,3}	864,73	866,40 ^{2b} 865,75 ³	1,4040	1,4029 ^{2b,3}

¹ Riddick y col. (1986); ^{2a} TRC Tables Hydrocarbons (1993a); ^{2b} TRC Tables non-Hydrocarbons (1993b); ³ Daubert y Danner (1984); ⁴ Timmermans (1965)

8. SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ELV

La determinación experimental de datos isobáricos de *equilibrio líquido-vapor*, *ELV*, conlleva la obtención de las concentraciones de las fases líquida y vapor, cuando se alcanza la constancia de presión y la temperatura en dicho estado. De acuerdo con el método empleado para alcanzar los estados de equilibrio, los tipos de recinto más usados se clasifican en, los de *puntos de burbuja*, los de *punto de rocío*, los *estáticos*, los de *flujo* y los de *recirculación*. Básicamente, el método consiste en la generación de un vapor a partir de una mezcla líquida en ebullición que luego se condensa y se recoge como líquido en un depósito para, posteriormente, retornar a la cámara de ebullición. El sistema se mantiene en operación hasta que, además de la constancia de las variables intensivas de presión y temperatura, la concentración en ambos recipientes permanece constante; en ese momento se extraen muestras de líquido y vapor para su análisis. De acuerdo con la forma de recirculación de las fases, los recintos anteriores pueden clasificarse en, *circulación de fase vapor* y *circulación de las fases vapor y líquido*. Resumiendo, el equipo principal o ebulómetro empleado en nuestras investigaciones es del tipo de *recirculación de ambas fases*.

8.1. Descripción del equipo principal o ebulómetro

El equipo principal, ya clasificado en la sección anterior, tiene unos 60 cm^3 de capacidad de carga de producto y por ello puede considerarse de reducido volumen. Este equipo fue inicialmente presentado por de Alfonso y col. (1983). Con posterioridad, en

nuestro laboratorio se han venido desarrollando algunas modificaciones del mismo, sobre todo en lo referente al método de trabajo y a la instalación de elementos auxiliares; ello encaminado fundamentalmente a la obtención de mejores datos de equilibrio, Peña (1985), Susial (1990) y González (1996).

El equipo responde al diseño detallado en la **Figura (8-1)** y una breve descripción del procedimiento experimental que tiene lugar en el mismo es la siguiente:

La ebullición de la mezcla líquida se lleva a cabo en el vaso invertido de doble pared (*A*), por calentamiento eléctrico con una resistencia eléctrica. El tubo (*B*), que actúa de bomba Cottrell y evita el recalentamiento de la mezcla, hace ascender al líquido y al vapor hasta la desembocadura en el ensanchamiento (*C*), donde está situado el sensor T_1 que señala la temperatura de ebullición de la mezcla. Dicho tubo (*C*) hace de pantalla para evitar, junto al ensanchamiento del equipo (*D*) y a la salida lateral (*H*), el arrastre de posibles gotas de líquido por el vapor que se dirige al refrigerante.

Por un lado, el vapor después de atravesar (*H*) y libre de gotas de líquido por lo que se ha comentado, se condensa en el refrigerante (*J*) y gotea sobre el colector (*L*). Por otro, el líquido cae sobre el embudo (*E*) que lo canaliza *hacia* (*F*). Desde los colectores (*L*) y (*F*), de aproximadamente, $1,5$ y $3,5 \text{ cm}^3$ de capacidad, el vapor condensado y el líquido rebosan hacia (*G*), donde se mezclan, regresando el líquido de nuevo hacia el calderín (*A*) a través de un estrechamiento, con el que se evita el retroceso de la mezcla fluida debido a las fuertes fluctuaciones que se producen en la ebullición. La parte superior del refrigerante (*P*) va conectada a un sistema de regulación de la presión, según se muestra en la **sección 8.2.1**.

Para evitar condensaciones parciales de vapor, el cuerpo principal del aparato se

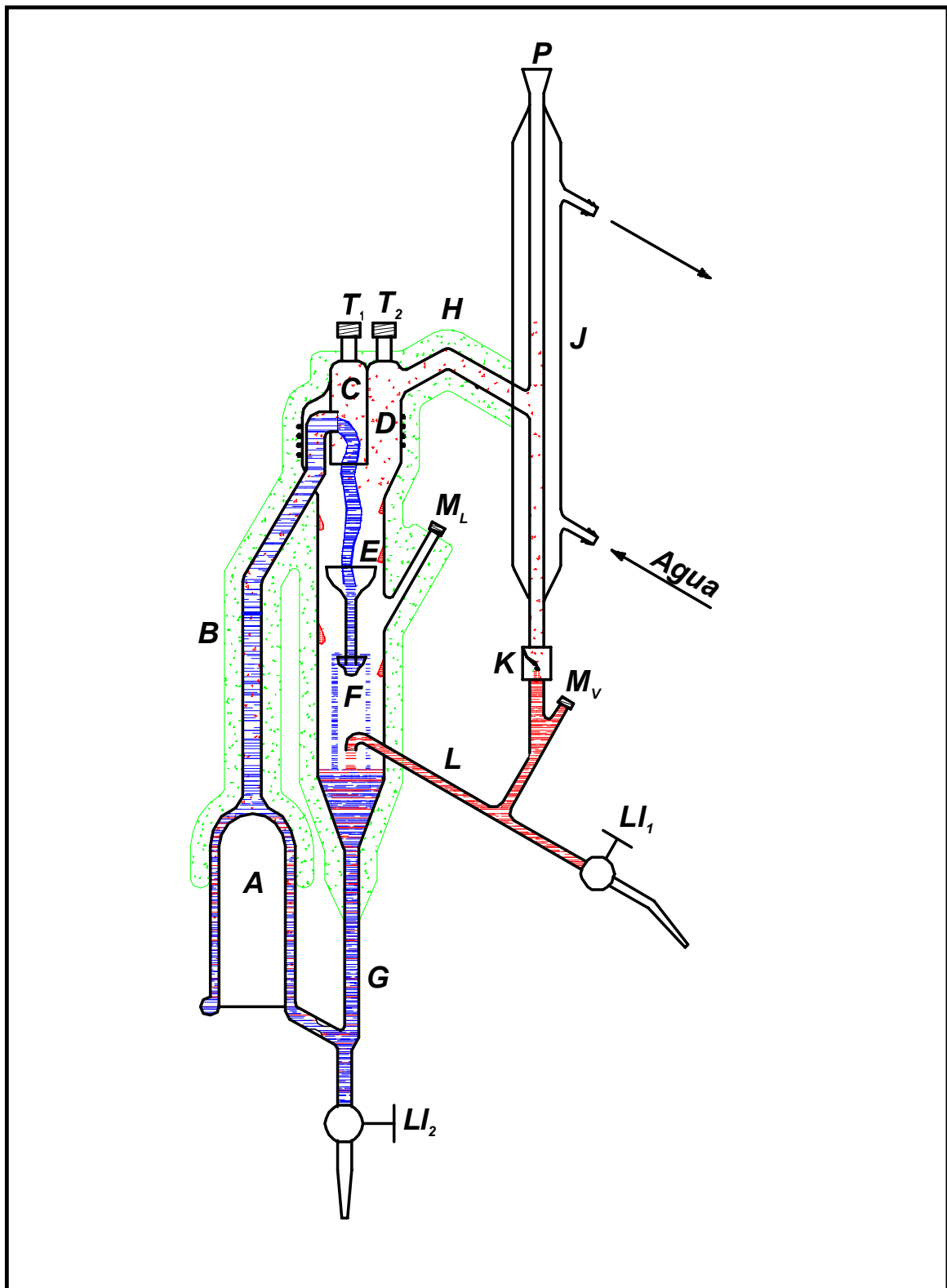


Figura (8-1). Ebullómetro de equilibrio. (A) recipiente invertido de ebullición; (B) bomba Cottrell; (C) apantallamiento; (F) colector de fase líquida; (J) refrigerante; (K) cuentagotas; (L) colector de fase vapor; (P) conexión al sistema de presurización.

mantiene calorifugado con lana de vidrio y un sostén de yeso. Además, en la zona (*D*) se sitúa una resistencia eléctrica, alimentada por otra fuente de tensión estabilizada, cuyo efecto se observa por un segundo sensor situado en T_2 . Una vez establecido el equilibrio, desde (*L*) y (*F*), a través de las tubuladuras laterales (M_V) y (M_L) se extraen mediante agujas hipodérmicas adecuadas, las muestras necesarias para determinar las composiciones de las fases vapor y líquida, respectivamente. Las llaves (Ll_1) y (Ll_2) permiten el drenaje del equipo.

Para lograr un óptimo funcionamiento del sistema de *equilibrio líquido-vapor*, es necesario considerar un conjunto de variables, tales como el nivel de calorifugación, la velocidad de vaporización y el tiempo para alcanzar el equilibrio, entre otras. De la experiencia que produce la observación continuada del funcionamiento y los distintos ensayos realizados, cabe puntualizar los siguientes aspectos: a) para un sistema o mezcla determinada, el tiempo de obtención del equilibrio *líquido-vapor* depende del caudal de vaporización, de tal forma que, a mayor caudal de vaporización menor tiempo de operación, b) cuando las diferencias de las temperaturas de ebullición de los compuestos puros son importantes, es necesario un periodo de tiempo más largo para alcanzar el equilibrio, c) a caudales bajos de la fase vapor y para un tiempo constante de operación, se produce un sobrecalentamiento en dicha fase ocasionando falsos estados de equilibrio, d) cuando la temperatura de calorifugación es menor que la de ebullición de la mezcla, $T_2 \leq T_1$, se produce una condensación parcial de la fase vapor; sin embargo, cuando la diferencia ($T_2 - T_1$) se sitúa entre 0,5 y 1 K, la experiencia ha demostrado que se obtienen mayormente verdaderos estados de equilibrio.

8.2. Equipos auxiliares

Junto con el ebulómetro descrito en la sección anterior, el sistema experimental cuenta con unos dispositivos auxiliares capaces de controlar y medir las variables más características que intervienen en el proceso y que determinan las condiciones necesarias del estado de equilibrio, como son la temperatura y la presión. En la **Figura (8-2)** se presenta el esquema de conexión de todos los equipos auxiliares entre sí que constituyen el sistema experimental montado, así como otra serie de elementos necesarios que componen el resto de la instalación, como son manómetros en línea, llaves de dos y tres vías, etc.

8.2.1. Equipo de pesurización (medida y control)

Este dispositivo es de importancia vital en los trabajos de *equilibrio líquido-vapor* isobárico. Tanto para la consecución de buenos datos de presiones de vapor de las sustancias puras, o sea, parejas de (T, p_i^o) , como para la realización de experiencias a determinada presión de trabajo, p , es necesario disponer de un buen sistema de presión que alimente al equipo principal. En este caso, gran parte de las experiencias se realizaron a presiones superiores a la atmosférica. Por un lado, la sobrepresión se consiguió inyectando N_2 seco de alta pureza, mientras que, para los estados de bajas presiones se utiliza una bomba de vacío, (B), según el esquema detallado en la **Figura (8-2)**.

Para conseguir un valor exacto de la presión deseada en cada momento, se utilizaron dos equipos, el primero de ellos (CP) consiste en un controlador de la casa *Fisher*

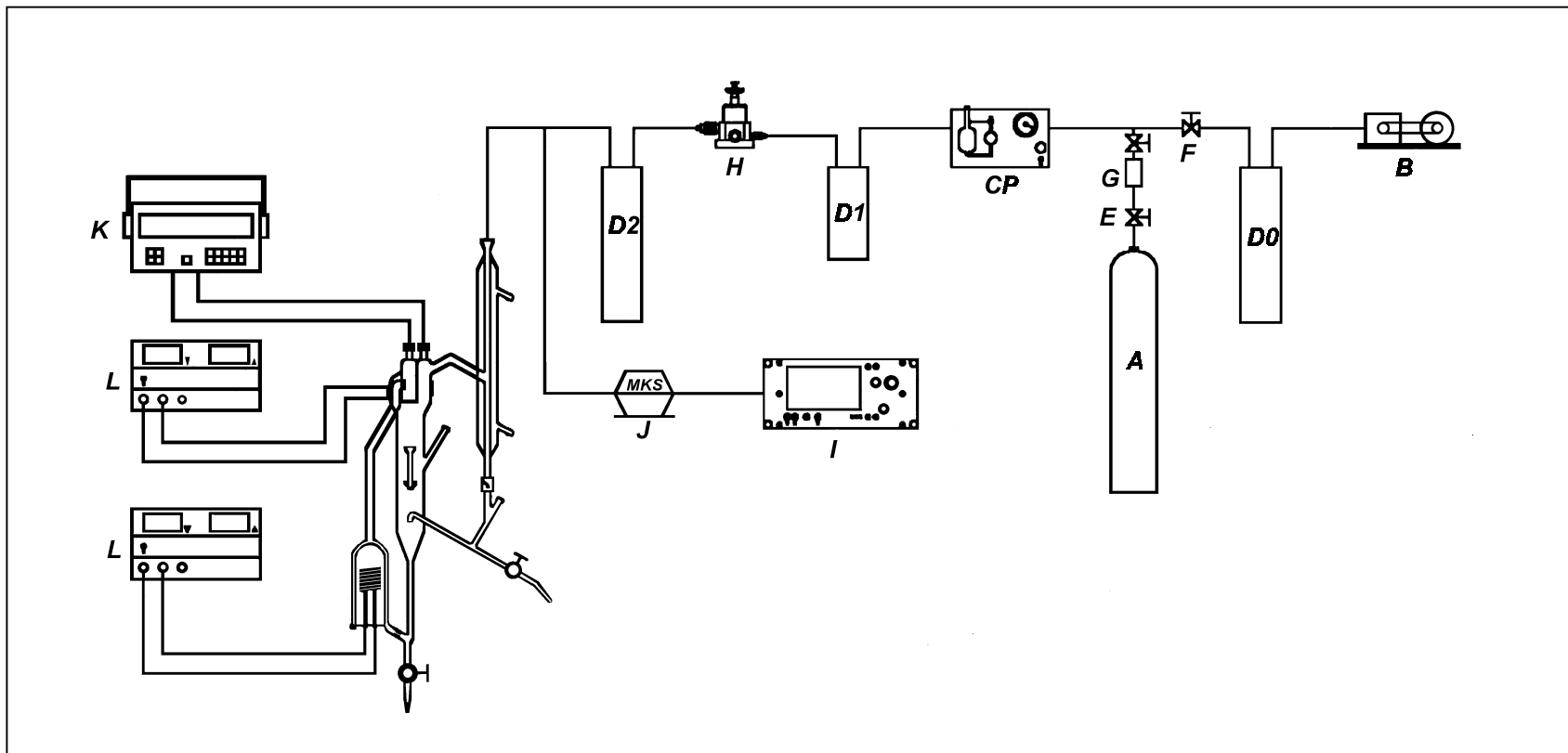


Figura (8-2). Sistema experimental para la medida de datos de ELV: (A) botella de N_2 ; (B) bomba de vacío; (CP) controlador de presión; (D0, D1, D2) recipientes amortiguadores; (E, F) llaves; (G) desecante; (H) válvula de aguja; (I) medidor de presión MKS; (J) sensor de presión; (K) termómetro digital; (L) fuentes de alimentación.

modelo *VKI*, cuyo rango de trabajo está comprendido entre $0,3$ y 160 *kPa*, con una precisión del $0,7\%$. Conectado en serie con el anterior y con el fin de mantener la presión dentro de unos intervalos más pequeños, se situó una válvula mecánica de aguja (*H*) de la casa *Edwards* modelo *VPCI*, con una precisión del $\pm 0,01\%$, de la presión de trabajo. Esto permitió conseguir una estabilidad en la presión, estimada en $\pm 0,02$ *kPa*. La medida directa de la presión se realiza en una unidad de la firma *MKS Instruments*, modelo *270 B*, que presenta una precisión del $0,001\%$ de la lectura mediante un sensor, modelo *390*, de la misma firma francesa, con una precisión media de $\pm 0,05 \%$ de la lectura. El depósito regulador *DO* amortigua las emboladas de la bomba de vacío, mientras que, los situados cerca del equipo principal, *D1* y *D2*, sirven de estabilidad a las alteraciones de la ebullición turbulenta de la mezcla.

8.2.2. Medida de la temperatura

En los trabajos de equilibrio entre fases y más concretamente en los de *equilibrio líquido-vapor isobárico*, la temperatura es la magnitud que primero condiciona los estados de estabilidad, influyendo de manera decisiva en el estudio termodinámico realizado. Por ello, su medida ha de hacerse con la más absoluta exactitud, poniendo especial esmero en seleccionar un instrumento adecuado. En nuestro laboratorio se dispone de un termómetro digital de la firma *Comarks Electronics Ltd.*, modelo *6800*, con un rango de medida de $73-500$ *K* y una lectura de $\pm 0,01$ *K*. Los sensores utilizados para la medida, tanto de T_1 como de T_2 son resistencias de platino calibradas con las normas *ITS-90*,

con una precisión estimada del 0,01% de la lectura. Periódicamente se contrastaron sus medidas con las de otro termómetro calibrador de temperatura, AΣΛ modelo F25, de acuerdo con la norma citada anteriormente.

8.3. Determinación de las composiciones del equilibrio líquido-vapor

Las muestras extraídas tal y como se indicó en la **sección 8.1**, con jeringas hipodérmicas en las bocas M_V y M_L , se llevan a un densímetro de precisión para obtener el valor de la correspondiente magnitud. Las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio se determinan también con otras técnicas analíticas, como son la *cromatografía de gases (CG)* y la *refractometría*. Al no disponer nuestro laboratorio de un equipo de *CG* y no ser, a nuestro juicio, la técnica refractométrica de suficiente garantía comparándola en exactitud con la técnica densimétrica actual, esta última fue utilizada para efectuar este trabajo de investigación. Además, la *densimetría* facilita el estudio termodinámico de las mezclas aportando datos volumétricos de las mismas, pudiéndose observar otra magnitud característica de su comportamiento, como son los volúmenes de exceso, que para una solución binaria pueden calcularse mediante:

$$v^E = (M_1x_1 + M_2x_2)/\rho - (M_1x_1/\rho_1 + M_2x_2/\rho_2) \quad (8-1)$$

siendo M_i , x_i , ρ_i , la masa molecular, la fracción molar y la densidad, respectivamente, del componente “*i*” puro y ρ , la densidad de la mezcla. La observación de valores de v^E uniformes en todo el rango de concentraciones, permitirá validar las densidades obteni-

das para cada una de las muestras y de esta forma asegurar las correlaciones *densidad-concentración* de la solución, que siempre será más directa y ocasionará algo menos de error que la curva de volúmenes de exceso.

Por ello, el método más directo y sencillo para determinar las composiciones de las fases en equilibrio a través de la densidad es, después de observar que se ha alcanzado el equilibrio, elaborar unas curvas que servirán de patrón para cada sistema en particular, de la forma $\rho=\rho(x)$. De esta manera, con la densidad de la mezcla se permite calcular su concentración, en fracción molar del componente deseado.

8.3.1. Equipo de densimetría

La medida directa de la densidad se realizó con un densímetro de oscilación mecánica de la firma *Anton-Paar* (Graz, Austria), modelo *DMA-55*, que incorpora en una sola pieza la célula de medida y el frecuencímetro de medida. La base del método de medida de la densidad consiste en la observación del cambio de frecuencia natural de vibración de un oscilador hueco, cuando se llena de un determinado fluido y se ve sometido a una excitación eléctrica de forma armónica.

En el equipo de *Anton-Paar*, la célula está formada por un tubo oscilador de vidrio borosilicatado (*Durán 50*), de masa m y volumen v , que se llena de un determinado fluido de densidad ρ , siendo, $M=m+v\rho$. El periodo de oscilación,

$$T = \frac{2\pi}{V} = 2\pi \left(\frac{m + \rho v}{K} \right)^{1/2} \quad (8-2)$$

Haciendo las operaciones pertinentes puede encontrarse una relación lineal entre el periodo de oscilación, T , y la densidad, ρ , de la forma:

$$T^2 = \frac{4\pi^2 m}{K} + \frac{4\pi^2 v}{K} \rho = B + A\rho \quad \text{o sea,} \quad \rho = \frac{1}{A}(T^2 - B) \quad (8-3)$$

siendo A y B constantes a una temperatura dada. La segunda expresión de (8-3) es la ecuación fundamental del densímetro de oscilación mecánica que permite obtener de forma casi directa la densidad de un fluido, conocidas las constantes del aparato.

Las constantes A y B , que dependen de la temperatura de trabajo, se calculan empleando dos sustancias de densidades bien conocidas a esas temperaturas. Los fluidos utilizados en este trabajo fueron *agua* bidestilada y desgasificada con una conductividad inferior a $1 \mu S$ y *n-nonano* (ref. 74252) de *Fluka, purum >99 mol %*, desgasificado igualmente con ultrasonidos y tratado con tamiz molecular (*Fluka, tipo 0,3 nm*). La utilización de estos productos de calibrado fue justificada por Ortega y col. (1985a). A las temperaturas utilizadas en el presente trabajo, los datos de densidad para el *agua* y del *n-nonano*, determinadas por Stabinger (1982), aparecen en la **Tabla (8-1)**.

Tabla (8-1). Densidades del agua y nonano (Fluka, ref. 74252), a distintas temperaturas, empleadas en la calibración del equipo de densimetría.

Sustancia	$\rho / (kgm^{-3})$		
	298,15 K	313,15 K	318,15 K
Agua	997,043	992,214	990,216
n-Nonano	713,855	702,011	698,063

Fijada la temperatura de trabajo se miden los periodos de estas sustancias y, a

partir de la **ecuación (8-3)**, se calculan las constantes A y B , las cuales, una vez introducidas en el contador digitalizado del equipo, preparan a este para mostrar directamente valores de densidad, con un error estimado por el fabricante de $\pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$.

La temperatura de la célula de medida se mantiene constante con un baño termostático *Heto Birkerod PT-623* (Dinamarca) de precisión $\pm 0,01 \text{ K}$. Su medida se realiza, bien con un termómetro digital *Anton Paar DT-100-30* para valores de hasta $303,15 \text{ K}$, o bien, con un termómetro digital de la firma *Cole-Palmer* modelo *8502-20*, que permite medir las temperaturas superiores de $313,15$ y $318,15 \text{ K}$, ambos con una precisión de $\pm 0,01 \text{ K}$. Los termómetros son continuamente calibrados según la norma *ITS-90*. El esquema de conexión del conjunto aparece en la **Figura (8-3)**.

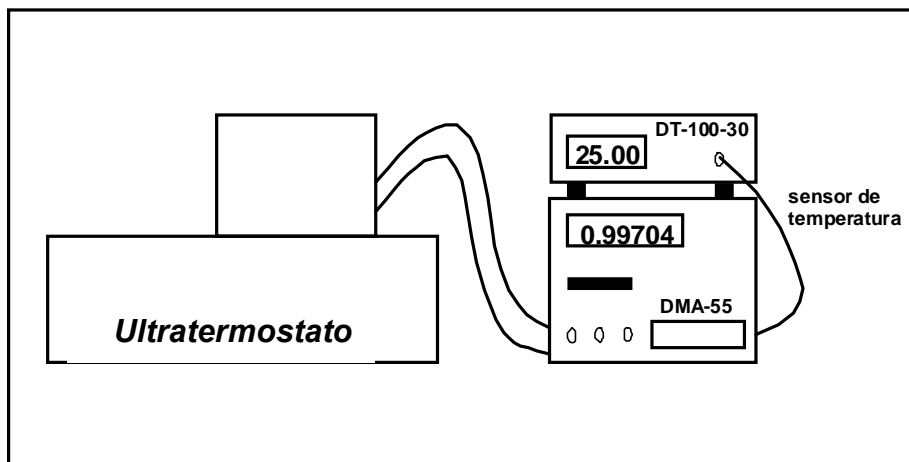


Figura (8-3). Esquema de conexión de los distintos elementos que constituyen el equipo de densimetría. Ultratermostato, Heto Birkerod, termómetro DT-100-30 (Anton Paar) y densímetro digital de tubo vibrante DMA-55 (Anton Paar).

9. ESTIMACION DE ERRORES EXPERIMENTALES

Los valores de una magnitud que se obtiene experimentalmente, están sometidos a una serie de errores que normalmente pueden dividirse en dos grandes grupos, Giambernardino (1971), los **errores sistemáticos**, como aquellos que se repiten constantemente en el transcurso de un experimento, afectando a los resultados finales siempre en un mismo sentido (pueden ser debidos a la calibración de los instrumentos, a las condiciones experimentales, a la técnica utilizada, etc.) y los **errores accidentales** o **aleatorios**, los cuales no dependen de una causa determinada y concreta ni afectan de igual forma al resultado. Algunos de ellos son los de *precisión*, debidos a defectos de construcción en los equipos, de *método*, por falta de consideración de algunos parámetros que influyen en la determinación de la magnitud o de *medida*, por la limitación de lectura que presenta una escala graduada.

Los errores sistemáticos, al afectar siempre en un mismo sentido, no admiten un tratamiento matemático, han de determinarse y corregirse. Los accidentales, al contrario, debido a su carácter aleatorio, pueden tratarse estadísticamente según que la magnitud física medida sea directa o indirecta y, en ese último caso, sea función de variables estadísticas o no estadísticas. De forma concreta, en este trabajo nos encontramos con magnitudes directas, como la temperatura y la presión e indirectas, como las composiciones de las fases líquida y vapor y los volúmenes de exceso.

Un tratamiento elemental de los errores experimentales puede plantearse de la siguiente manera. Todas las magnitudes indirectas, M , calculadas, están relacionadas con una serie de variables, z_i , de las cuales unas son estadísticas y otras no. Por lo tanto,

para considerar el tratamiento matemático de los errores experimentales se tomará que M viene en función de las variables, z_i , mediante la sencilla relación:

$$M = M (z_1, z_2, z_3, \dots, z_n) \quad (9-1)$$

un cambio infinitesimal en la magnitud M corresponde a un cambio infinitesimal en las variables de las que depende, o sea:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial z_1} \right) dz_1 + \left(\frac{\partial M}{\partial z_2} \right) dz_2 + \dots + \left(\frac{\partial M}{\partial z_n} \right) dz_n \quad (9-2)$$

El método de la *aproximación diferencial* nos permite sustituir las diferenciales de la función y de las variables por incrementos finitos que se identifican con los errores correspondientes:

$$dM \approx \Delta M \approx E(M) \quad \text{y} \quad dz_i \approx \Delta z_i \approx E(z_i) \quad (9-3)$$

con lo cual se obtiene la expresión del error de dicha magnitud indirecta M en función de los errores individuales de las variables que intervienen en su determinación, que puestos en valor absoluto, dan lugar a la relación siguiente:

$$E(M) = \left| \frac{\partial M}{\partial z_1} \right| E(z_1) + \left| \frac{\partial M}{\partial z_2} \right| E(z_2) + \dots + \left| \frac{\partial M}{\partial z_n} \right| E(z_n) \quad (9-4)$$

Ahora se aplicará esta expresión a la valoración de las magnitudes indirectas obtenidas en los trabajos de *equilibrio líquido-vapor*, como son los volúmenes de exceso y las composiciones de las fases líquida y vapor.

9.1. Errores obtenidos en el cálculo de los volúmenes de exceso

Esta magnitud se evalúa como se indica en la **sección 8.3**, a partir de la **expresión (8-1)**, por lo tanto, como cantidad indirecta su error puede estimarse mediante:

$$E(v^E) = \left| \frac{\partial v^E}{\partial \rho_1} \right| E(\rho_1) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial \rho_2} \right| E(\rho_2) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial \rho} \right| E(\rho) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial M_1} \right| E(M_1) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial M_2} \right| E(M_2) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right| E(x_1) + \left| \frac{\partial v^E}{\partial x_2} \right| E(x_2) \quad (9-5)$$

Ahora es preciso conocer la cuantificación de cada magnitud de la **expresión (9-5)** en el error global. Así, el error en la densidad, tanto de la mezcla como de los compuestos puros, ya citado en apartados anteriores fue de $\pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$, las masas moleculares se estimaron con un error de $\pm 0,001$ una y el error medio de las fracciones molares fue de $\pm 10^{-4}$ unidades.

Sustituyendo en la **ecuación (9-5)** el resultado de las distintas derivadas parciales, se obtiene para cada volumen de exceso un error experimental que siempre fue inferior a $\pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

9.2. Errores de las composiciones de las fases líquida y vapor

Como se explicó en la **sección 8.3.1**, las composiciones de las fases líquida y vapor se obtienen a partir de la densidad siendo esta función de dos variables, la fracción molar y la temperatura: $\rho = \rho(x, T)$.

Por lo tanto, el error cometido en su determinación podrá calcularse por:

$$E(\rho) = \left| \frac{\partial \rho}{\partial x} \right| E(x) + \left| \frac{\partial \rho}{\partial T} \right| E(T) \quad (9-5)$$

Considerando que, de forma aproximada, $\left| \frac{\partial \rho}{\partial T} \right| = 10^{-3}$ y $E(T) = \pm 0,01$ K, el segundo término se puede despreciar con lo cual, el error estimado en el cálculo de las composiciones será exclusivamente debido a:

$$E(x) = \left| \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|^{-1} E(\rho) \quad (9-6)$$

La curva patrón $\rho = \rho(x)$ suele corresponder de manera adecuada a una ecuación polinómica sencilla, del tipo $\rho = \sum A_{i-1} x_i^{i-1}$. Teniendo en cuenta que la incertidumbre en la medida de la densidad es de $\pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$, se obtiene un error medio para la composición de la fase líquida de $\pm 0,001$, y de $\pm 0,002$ unidades para la fase vapor (incluso teniendo en cuenta la situación más desfavorable debido a posibles evaporaciones).

10.- VERIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DEL ELV

Antes de efectuar las medidas de los datos de *ELV* a la presión de $141,3 \text{ kPa}$ ($\cong 1060 \text{ Torr}$), se deseó comprobar el funcionamiento del sistema experimental analizando los resultados experimentales obtenidos para una mezcla que pudiera considerarse

patrón, por estar suficientemente representada en la bibliografía y con datos de calidad. Como el trabajo correspondiente a esta Memoria se refiere a mezclas binarias con *metanol*, coincide que una de las mezclas más estudiadas es la de *metanol+agua*, eligiéndose por ello la misma para verificar el funcionamiento del sistema experimental y la metodología de trabajo que va a emplearse. Debido al perfecto conocimiento de las propiedades de sus componentes y en concreto de las magnitudes de mezclado incluyendo en ellas su comportamiento y equilibrio entre fases en diversas condiciones, parece lógico elegirla como referencia inicial de las determinaciones.

Para el caso que nos ocupa del *ELV* isobárico, aparecen bastantes referencias experimentales y en un rango de presiones comprendido entre 8 y 1135 *kPa* en la colección de *Chemistry Data Series* editada por la firma alemana DECHEMA y en la de datos de *ELV* presentada por Hirata y col. (1975), cuyas referencias concretas se irán mencionando en cada ocasión. Son muchos los trabajos publicados a la presión atmosférica normal, 101,32 *kPa*, sin embargo, no se han encontrado referencias a la presión de este trabajo de investigación, 141,3 *kPa*.

De acuerdo con el procedimiento de trabajo descrito en la **sección 8**, en primer lugar procede la determinación de la curva *densidad-composición* de la mezcla y verificación de los datos por el cálculo de los $v^E = \phi(x)$ para, posteriormente, conseguir las composiciones en equilibrio a las condiciones de presión establecidas previamente. En este caso particular, al existir en la bibliografía consultada multitud de datos de volúmenes de exceso, los aquí obtenidos serán comparados adecuadamente con los de otros autores. La validación de los mismos servirá para reafirmar las curvas densidad-concentración de metanol usadas como patrón.

10.1. Datos de composición-densidad-volumen de exceso para la mezcla metanol+ agua. Correlaciones

Para conseguir un barrido en todo el rango de concentraciones de la mezcla binaria $x_1\text{metanol}+x_2\text{agua}$ se preparan alrededor de 30 muestras de composición conocida, determinándose entonces la densidad, ρ , a la temperatura de $(298,15\pm 0,01) K$. A partir de estos datos y de las densidades de los compuestos puros, la **ecuación (8-1)** permite el cálculo de los volúmenes de exceso de la mezcla. Un conjunto de valores de composición en *metanol*, densidad y volumen de exceso, se presenta en la **Tabla (10-1)**. Ahora, las parejas de (x_1, ρ) se correlacionan mediante una ecuación polinómica sencilla, del tipo: $\rho = \sum A_{i-1} x_1^{i-1}$, que constituye la base del cálculo de las composiciones de ambas fases en el *ELV*, como ya se indicó. Para conseguir mejores ajustes en las fracciones molares extremas, el intervalo de concentraciones se dividió en tres zonas: $[0,0-0,2]$, $[0,2-0,8]$ y $[0,8-1,0]$. Las ecuaciones de ajuste respectivas, obtenidas con un método de mínimos cuadrados, se muestran en la **Tabla (10-1)**. Para todas ellas la bondad del ajuste, r^2 , fue cercana a la unidad. La verificación de los datos obtenidos se realiza a través de las curvas correspondientes de (x_1, v^E) y estas coordenadas son correlacionadas con una ecuación similar a la **(5-10)**.

$$v^E = x_1 x_2 \sum V_i [x_1 / (x_1 + k_v x_2)]^i \quad (10-1)$$

pero donde ahora, $k_v = v_2 / v_1$, es constante, como un cociente entre los volúmenes molares de los compuestos puros a la temperatura de trabajo. Los valores de los coeficientes V_i , que minimizan la desviación estándar, $s(v^E)$, se obtienen por un procedimiento de míni-

Tabla (10-1). Densidad, ρ , y volumen de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 agua a la temperatura de 298,15 K.

x_1	ρ $kg \cdot m^{-3}$	$10^9 v^E$ $m^3 \cdot mol^{-1}$	x_1	ρ $kg \cdot m^{-3}$	$10^9 v^E$ $m^3 \cdot mol^{-1}$
0,0323	792,22	-118	0,6187	907,10	-951
0,0670	798,22	-241	0,6870	922,56	-873
0,1185	807,20	-403	0,7155	928,91	-824
0,1600	814,58	-519	0,7495	936,40	-752
0,1811	818,53	-578	0,7737	941,61	-692
0,2015	822,17	-624	0,8060	948,86	-610
0,2567	832,82	-757	0,8291	954,25	-550
0,2718	835,47	-777	0,8559	959,91	-460
0,3171	844,24	-855	0,8793	965,44	-390
0,3635	853,32	-914	0,9032	970,78	-305
0,4182	864,57	-973	0,9271	976,48	-224
0,4737	875,77	-992	0,9439	980,63	-166
0,5104	883,76	-1005	0,9663	986,74	-96
0,5512	892,67	-1003	0,9810	991,00	-51
0,5991	902,77	-966	-	-	-
$k_v=0.444;$ $V_0=-3330$; $V_1=-2240;$ $V_2=1797;$ $s(v^E)=17$					
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=997,0-327,35x+748,20x^2-1751,79x^3$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=995,61-245,81x+35,64x^2$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=996,23-251,72x+42,29x^2$				

mos cuadrados. En la **Tabla (10-1)** se recogen los valores conseguidos para la correlación, mientras que, en la **Figura (10-1a)** se presenta la comparación de los valores experimentales de volúmenes de exceso con los encontrados en la literatura a la temperatura de (298,15±0,01) K, apreciándose una buena concordancia entre los valores experimentales y bibliográficos, con un error medio inferior en todos los casos al 7%. como se

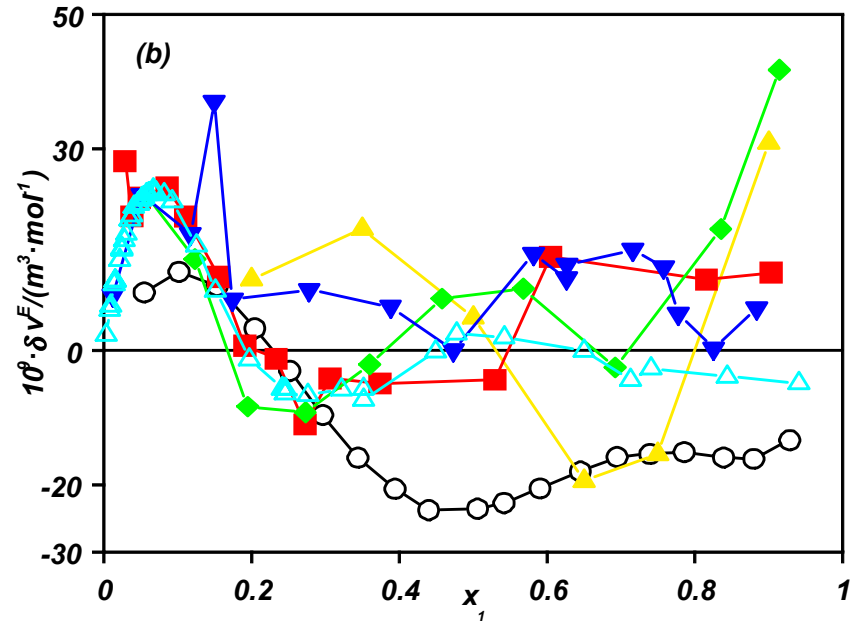
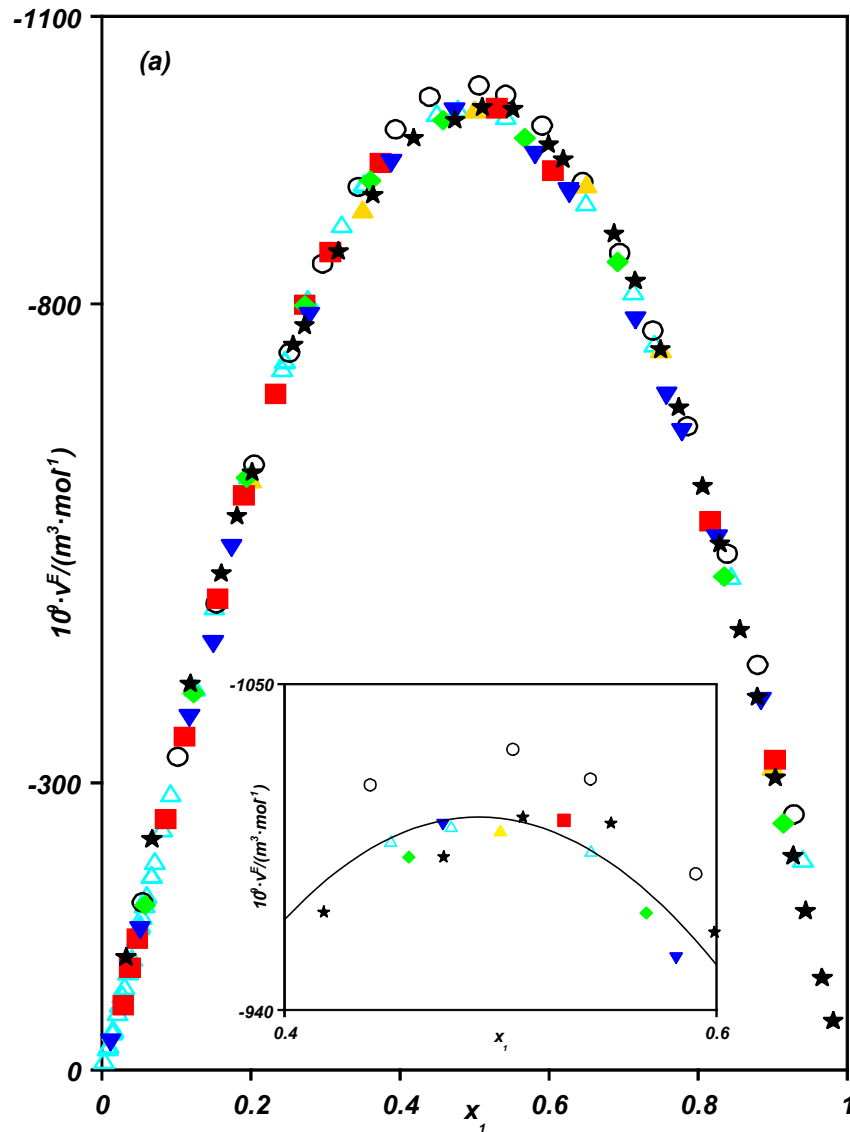


Figura (10-1). Comparación de los v^E , a 298,15 K, experimentales y los de la literatura para el sistema x_1 metanol+ x_2 agua: (a), comparación de valores absolutos; gráfica superpuesta, comparación en el intervalo [0,4-0,6] y curva de ajuste de este trabajo; (b), comparación de diferencias $\delta v^E = (v^E_{lit} - v^E_{exp})$, en todo el intervalo.

- ★ Valores experimentales, este trabajo
- Arce y col. (1993)
- △ Benson y Kiyohara (1980)
- ▲ Eastel y Woolf (1985)
- Grolier (1977)
- ◆ Mikhail y Kimel (1961)
- ▼ Patel y Sandler (1985)

muestra, validándose de esta forma, los valores de densidad-composición para la misma mezcla. La figura superpuesta detalla la comparación en un intervalo de concentraciones cercano al máximo y el paso de la curva de ajuste para nuestros datos de la **Tabla (10-1)**. En la **Figura (10-1b)** se comparan las diferencias $\delta v^E = v_{lit}^E - v_{exp}^E$, observándose que, en la mayoría de los casos, las diferencias oscilan alrededor de ± 15 unidades de la representación, lo que supone errores inferiores al 2% de de los valores máximos de los v^E .

10.2. Equilibrio líquido-vapor para la mezcla metanol+agua

Con el sistema experimental descrito en la **sección 8** se midieron los equilibrios líquido-vapor de la mezcla $x_1 metanol + x_2 agua$, a las presiones constantes de $101,32 kPa$ y $141,3 kPa$, mostrándose los resultados experimentales obtenidos en la **Tabla (10-2)**. Además de los valores de observación directa, como son presión, p , y temperatura, T ,

Tabla (10-2). Valores experimentales del *ELV* del sistema $x_1 metanol + x_2 agua$ a diferentes presiones.

	$T (K)$	x_1	y_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
<i>101,32 kPa</i>	337,07	0,000	0,000	-	1,000	0,000	0,0
	371,57	0,009	0,071	2,532	0,988	-0,004	-13,0
	368,32	0,027	0,188	2,433	0,987	0,011	34,3
	367,40	0,035	0,212	2,193	0,998	0,025	77,8
	366,95	0,038	0,236	2,248	0,987	0,018	56,0
	366,21	0,043	0,260	2,247	0,988	0,023	69,2
	365,35	0,051	0,283	2,138	0,994	0,033	99,9
	364,25	0,060	0,316	2,079	0,997	0,041	125,6
	363,25	0,075	0,355	1,921	0,992	0,042	126,4
	362,13	0,085	0,379	1,874	1,007	0,060	180,3
	361,48	0,091	0,407	1,926	0,991	0,051	154,4

	358,35	0,127	0,480	1,807	1,019	0,091	271,5
	356,80	0,154	0,530	1,729	1,008	0,091	270,3
	355,65	0,172	0,552	1,681	1,025	0,109	323,3
	355,35	0,183	0,565	1,628	1,021	0,106	313,1
	353,90	0,210	0,600	1,583	1,029	0,119	349,0
	352,74	0,245	0,631	1,485	1,037	0,125	365,2
	351,84	0,274	0,653	1,417	1,052	0,132	387,1
	351,62	0,278	0,658	1,418	1,052	0,134	390,5
	350,75	0,311	0,680	1,348	1,068	0,138	403,5
	349,30	0,353	0,716	1,315	1,070	0,140	407,5
	348,82	0,394	0,727	1,217	1,119	0,146	422,6
	347,50	0,452	0,757	1,158	1,160	0,148	427,5
	346,92	0,486	0,774	1,125	1,176	0,141	405,5
	346,35	0,513	0,785	1,103	1,208	0,142	410,0
	345,35	0,560	0,808	1,078	1,245	0,138	397,0
	344,41	0,603	0,829	1,060	1,283	0,134	384,2
	343,25	0,671	0,859	1,030	1,334	0,115	327,5
	342,20	0,732	0,886	1,013	1,380	0,096	273,6
	341,57	0,777	0,905	0,996	1,428	0,077	217,3
	340,74	0,826	0,925	0,989	1,481	0,059	168,5
	340,15	0,859	0,941	0,989	1,479	0,045	128,4
	339,39	0,913	0,961	0,977	1,631	0,022	61,5
	338,54	0,963	0,980	0,976	1,985	0,002	5,5
	337,83	0,995	0,997	0,986	2,007	-0,010	-29,4
	337,42	1,000	1,000	1,000	-	0,000	0,0
<i>141,3 kPa</i>	382,65	0,000	0,000	-	1,000	0,000	0,0
	381,30	0,006	0,050	2,714	0,999	0,006	17,5
	380,35	0,010	0,081	2,703	1,002	0,012	38,0
	379,35	0,016	0,114	2,532	1,004	0,019	59,5
	378,58	0,021	0,145	2,484	1,000	0,019	59,1
	377,14	0,031	0,178	2,107	1,020	0,042	132,7
	375,54	0,043	0,235	2,125	1,015	0,047	145,8
	374,41	0,050	0,266	2,140	1,020	0,056	175,6
	372,99	0,067	0,311	1,954	1,023	0,066	203,4
	369,85	0,100	0,401	1,849	1,029	0,087	268,2
	368,70	0,115	0,428	1,763	1,043	0,103	315,6
	367,45	0,129	0,460	1,759	1,046	0,112	341,3
	366,45	0,140	0,484	1,761	1,049	0,120	366,7
	365,47	0,160	0,515	1,689	1,046	0,122	369,9
	363,39	0,197	0,565	1,613	1,057	0,139	418,7
	362,35	0,221	0,593	1,553	1,062	0,144	433,8
	361,56	0,245	0,617	1,494	1,061	0,144	431,6
	359,35	0,312	0,674	1,380	1,076	0,151	451,6
	358,45	0,352	0,697	1,304	1,097	0,153	456,0

356,77	0,431	0,738	1,189	1,154	0,156	462,9
354,55	0,522	0,788	1,129	1,209	0,154	454,3
352,75	0,617	0,835	1,076	1,263	0,134	394,4
351,25	0,698	0,870	1,043	1,338	0,117	342,1
349,95	0,763	0,902	1,035	1,348	0,097	282,4
348,99	0,829	0,927	1,011	1,453	0,073	212,4
348,35	0,867	0,944	1,008	1,468	0,058	166,7
347,35	0,931	0,971	1,000	1,539	0,029	85,1
345,92	1,000	1,000	1,000	-	0,000	0,0

dicha tabla recoge los valores calculados de las composiciones de líquido, x_i , y vapor, y_i , determinados con las funciones polinómicas mostradas en la **Tabla (10-1)**, $\rho=\rho(x)$. Asimismo, están los coeficientes de actividad de cada componente, γ_1 y γ_2 , en la fase líquida, calculados según se detalla en la **sección 3.4** y los valores de la función de energía de Gibbs, $g^E/(Jmol^{-1})$, calculada mediante $g^E=RT \cdot x_i \ln \gamma_i$.

La calidad de los datos se comprobó con los test de consistencia termodinámica *punto-a-punto* propuestos, respectivamente, por Fredenslund y col. (1977b) y por Wisniak (1993), de acuerdo con las consideraciones establecidas en la **sección 4** de esta Memoria. Se obtuvieron valoraciones/consistencias **positivas** con las tesis de dichos métodos para los datos de *ELV* isobáricos del sistema *metanol+agua* a las dos presiones. Asimismo, se aplicaron otros test que evalúan de forma global la consistencia de los datos, como el test de Herington (1951) y la modificación al mismo propuesta por Wisniak (1994). Ambos dieron como resultado **consistencia positiva** para el sistema realizado a la presión de *101,32 kPa* y **negativa** para el sistema correspondiente a la presión de *141,3 kPa*. Los valores de entalpía de mezcla necesarios en la aplicación del test de Wisniak (1994) se tomaron de Batler y Rowley (1985).

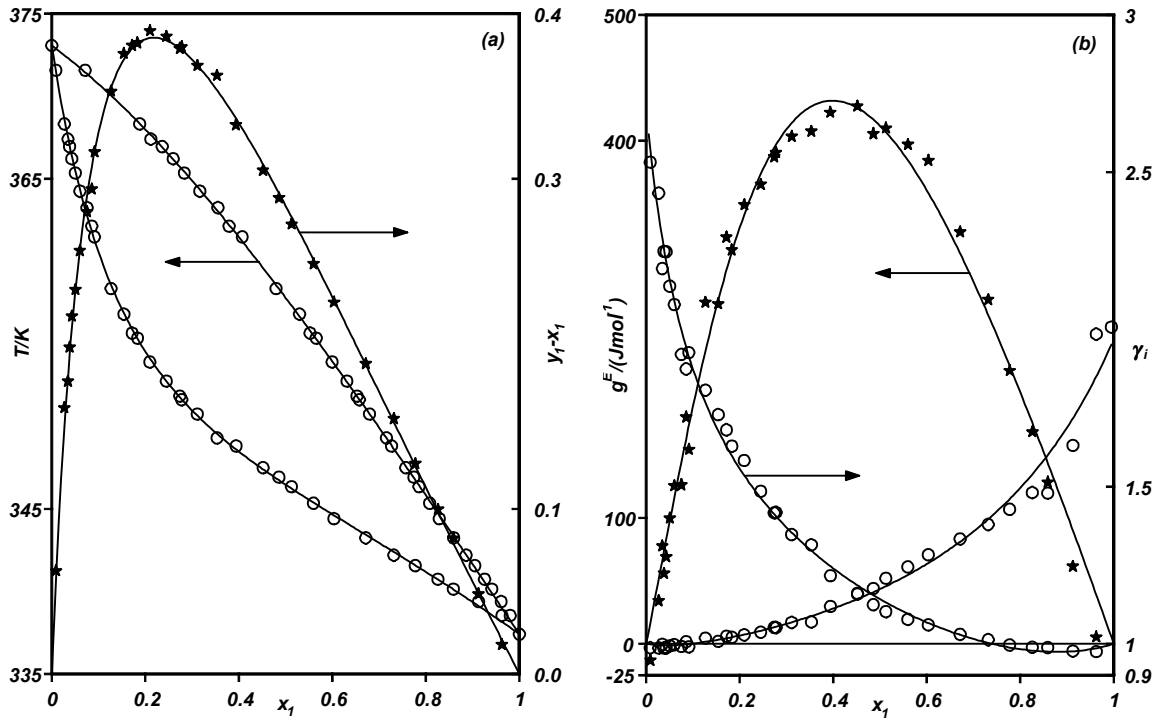


Figura (10-2). Valores experimentales y curvas de ajuste obtenidos para el ELV isobárico del sistema x_1 metanol + x_2 agua a la presión de 101,32 kPa. (a), T vs x_1 o y_i ; (y_1-x_1) vs x_1 (b), g^E o γ_i vs x_1 .

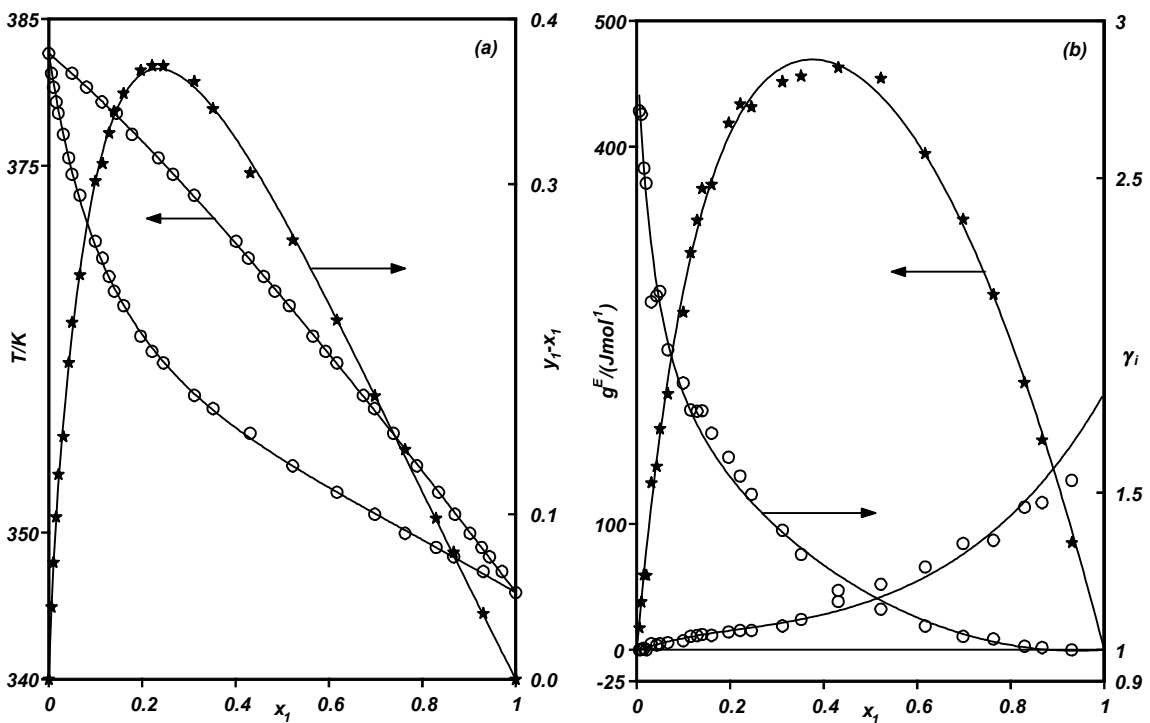


Figura (10-3). Valores experimentales y curvas de ajuste obtenidos para el ELV isobárico del sistema x_1 metanol + x_2 agua a la presión de 141,3 kPa. (a), T vs x_1 o y_i ; (y_1-x_1) vs x_1 (b), g^E o γ_i vs x_1 .

En las **Figuras (10-2)** y **(10-3)** se representan los valores experimentales y las curvas de ajuste obtenidas con la **ecuación (10-1)**, convenientemente adecuada para el ajuste de las funciones T vs x_1 o y_1 y también para γ_1 y γ_2 vs x_1 , ver **sección 5.1.4**.

En la colección de datos de *ELV* publicados por DECHEMA, [Gmehling y Onken (1977), Gmehling y col. (1981), Gmehling y col. (1988)] se recogen valores de la mezcla *metanol+agua*, en condiciones isobáricas, entre 8 y 506,6 kPa. Por otro lado Hirata y col. (1975) presentan asimismo una colección de datos de *ELV* para la misma mezcla, con datos en condiciones más extremas, entre 810,6 y 1134,8 kPa. Con estas bases de datos, se considera que existe un número suficiente de estudios para validar los valores obtenidos con nuestro sistema experimental, sobre todo, aquellos correspondientes a la presión de 141,3 kPa, presión de trabajo para la que no existen datos en la bibliografía consultada.

En la **Figura (10-4)** se muestran las curvas de ajuste de la función $(y_1-x_1)=f(x_1)$, correspondientes al *ELV* isobárico de la mezcla *metanol+agua*, en las distintas condiciones de presión que aparecen en la literatura, junto a, **en rojo**, las curvas correspondientes a las dos presiones determinadas para este trabajo. De entre el conjunto de referencias que existen, se seleccionaron aquellas cuyos datos parecieron tener una mejor calidad. Al no existir ninguna referencia bibliográfica con valores a 141,3 kPa, se observó, a una determinada concentración, una relación potencial en la representación de (y_1-x_1) frente a la presión de trabajo, p , ver figura superpuesta en **(10-4)**; una adecuada correlación fue $(y_1-x_1)=a+bp^c$. Esto permitió efectuar una interpolación de datos, estimando valores de (y_1-x_1) vs x_1 a la presión de 141,3 kPa. La curva así obtenida resulta prácticamente coincidente con la experimental determinada en la correlación de datos de

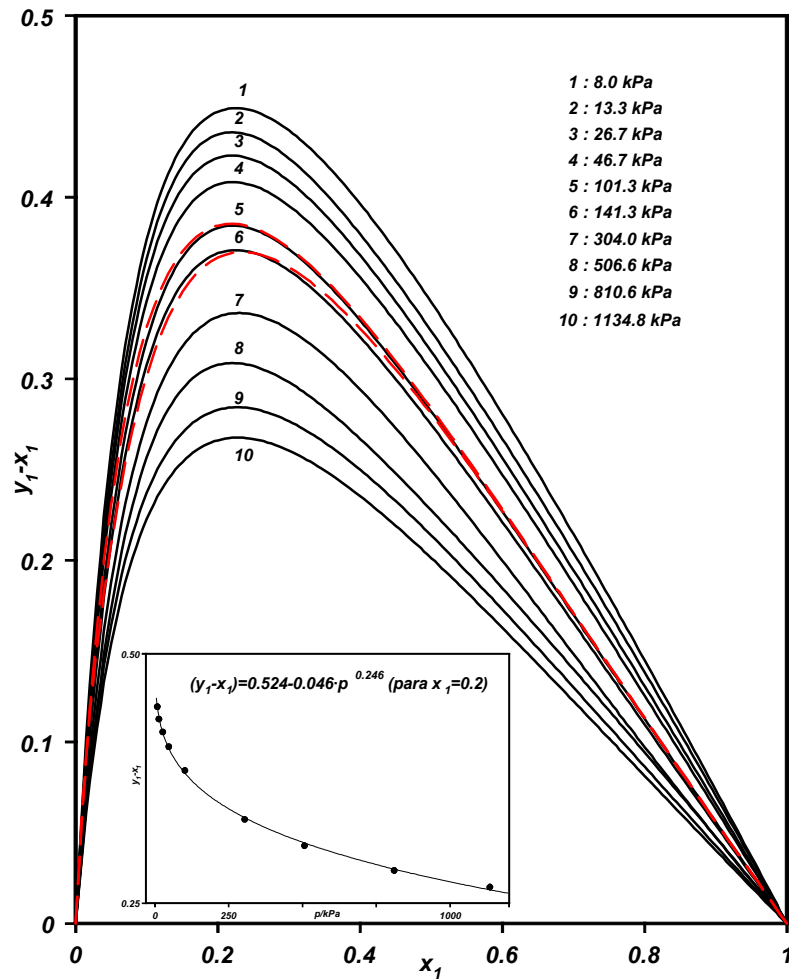


Figura (10-4). Curvas de (y_1-x_1) vs x_1 para el ELV isobárico del sistema x_1 metanol+ x_2 agua a distintas presiones de: 1-2-3-4, Olevsky y Golubev (1956)(Gmehling y Onken, 1977); 5, Ocón y Rebolleda (1958) (Gmehling y Onken 1977); 6, valores interpolados; 7-8-9-10, Chuem y col. (1967)(Hirata y col, 1975)(— —), curvas de este trabajo a las presiones indicadas.

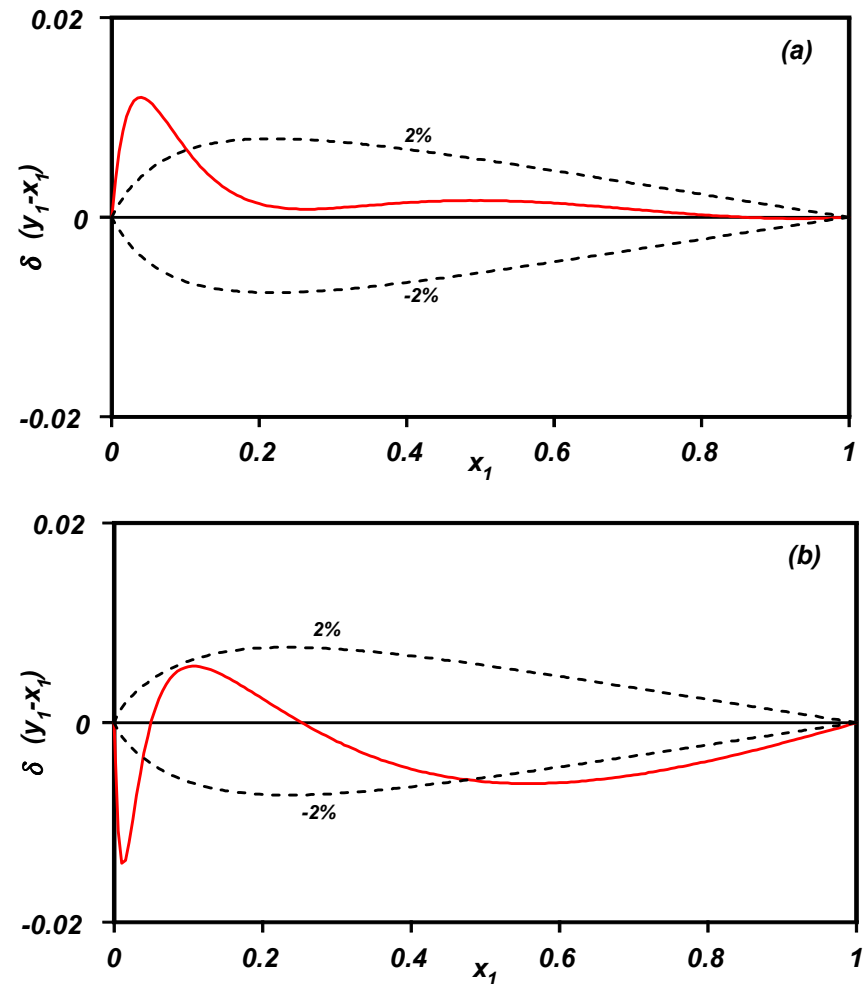


Figura (10-5). Desviaciones, $\delta(y_1-x_1)=(y_1-x_1)_{lit}-(y_1-x_1)_{exp}$, para el sistema x_1 metanol+ x_2 agua entre la curva experimental y los presentados por: (a), Ocon y Rebolleda (1958) (ver Gmehling y Onken, 1977) a 101,32 kPa; (b), los valores estimados por interpolación a 141,3 kPa.

la **Tabla (10-2)**. En la **Figura (10-5a)** se han representado las diferencias, $\delta(y_1-x_1)=(y_1-x_1)_{lit}-(y_1-x_1)_{exp}$, comparando nuestros valores experimentales y los presentados por Ocon y Rebolleda (1958) [ver Gmehling y Onken (1977)] a la presión de *101,32 kPa*. La misma representación entre los valores experimentales y estimados por interpolación, como antes se mencionó, a la presión de *141,3 kPa*, aparece en la **Figura (10-5b)**. Para ambos casos se apreció un error medio inferior al 2%, lo que permite validar la experimentación en las condiciones de trabajo que se pretende para la consecución de los objetivos que fueron establecidos al comienzo de esta Memoria.

————— 0 0 0 —————

III. PRESENTACION, TRATAMIENTO Y ANALISIS DE RESULTADOS

11. RESULTADOS EXPERIMENTALES

12. ANALISIS DE RESULTADOS DE ELV

11. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La realización de este trabajo de investigación sobre los *equilibrios líquido-vapor* isobáricos de mezclas binarias de *metanol* con *alcanos normales* y *ésteres de alquilo*, conlleva una cuantiosa e importante experimentación. Por ello, esta sección está creada exclusivamente para la presentación de las magnitudes que caracterizan el *equilibrio líquido-vapor* en condiciones de presión constante, para el conjunto de mezclas mencionadas. Algunas de dichas cantidades son obtenidas directamente en las experiencias de laboratorio, como la presión de trabajo establecida, $p=(141,3\pm 0,1) \text{ kPa}$ y la temperatura, T , mientras que otras son determinadas indirectamente, como las composiciones de las fases líquida, x_i , y vapor, y_i , de acuerdo con la metodología indicada en la **sección 8** de esta Memoria. A partir de ellas, otras magnitudes termodinámicas son calculadas para verificar la calidad de los resultados y analizar el comportamiento de los sistemas en estudio.

Como nota aclaratoria para la presentación de los datos valga decir que es costumbre en los trabajos de *ELV* presentar las composiciones de las sustancias en equilibrio a través de la *fracción molar del componente más volátil*, citado siempre en primer lugar; sin embargo, con la idea de *facilitar la comparación de las magnitudes* para los diferentes sistemas, sería conveniente referirlas a un mismo compuesto. En este trabajo, estos dos aspectos resultan casi coincidentes, ya que el *metanol* es más volátil que los *ésteres* si bien no lo es respecto a los *alcanos*. Si consideramos el segundo aspecto más destacado que el primero, o sea la de referirlos a un compuesto común, todas las composiciones de líquido y vapor estarán referidas al *metanol*. Concretamente, los datos expe-

rimentales presentados en esta sección corresponden a los determinados para las dos mezclas binarias $x_1\text{metanol}+x_2n\text{-alcanos}$ (*pentano, hexano*) y para las quince de $x_1\text{metanol}+x_2\text{alcanoatos}$ (*del metanoato al butanoato*) de *alquilo* (*metilo al butilo*). Empíricamente, todo este conjunto se puede representar por: $\{x_1\text{CH}_3(\text{OH})+x_2\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(n=5,6) o +x_2\text{C}_{u-1}\text{H}_{2u-1}\text{COOC}_v\text{H}_{2v+1}(u,v=1,2,3,4)\}$. De esta serie será necesario eliminar al *metanoato de metilo*, único éster no estudiado en esta investigación por las dificultades que entraña, en primer lugar su adquisición comercial y con gran pureza y en segundo, por su delicada manipulación.

Siguiendo el mismo orden del trabajo experimental, se presentan los valores conseguidos y las correspondientes correlaciones de las presiones de vapor de compuestos puros, las densidades y volúmenes de exceso como función de la concentración de *metanol* para las distintas mezclas binarias indicadas y finalmente, los datos correspondientes al *equilibrio líquido-vapor* del conjunto de las diecisiete mezclas mencionadas anteriormente. Excepcionalmente se necesitaron valores de solubilidad del sistema *metanol+hexano*, cuyos valores aquí determinados, son asimismo incluidos en un apartado específico de esta **sección**.

11.1. Presiones de vapor de los compuestos puros. Correlaciones

Las presiones de vapor de los compuestos puros, p_i^o , y sus correspondientes correlaciones con la temperatura, influyen de manera importante en el cálculo de las magnitudes que definen el *ELV*, como son los coeficientes de actividad o la función de ener-

gía de Gibbs, repercutiendo por tanto, en el tratamiento y reducción de datos termodinámicos (test de consistencia, correlación, predicción...etc) de los valores que determinan el equilibrio de cada sistema. Por ello, resulta necesario confirmar los datos y/o las correlaciones de presiones de vapor presentadas en la literatura, que serán utilizadas como magnitudes características de las sustancias puras. No obstante, se han determinado experimentalmente, con el mismo equipo de equilibrio detallado en la **sección 8.1 y 8.2**, nuevos valores experimentales de presión de vapor para el *metanol*, el *agua*, los dos *n-alcanos* y algunos de los *ésteres de alquilo*, como el *metanoato*, *etanoato*, *propanoato* y *butanoato de etilo* y para el *etanoato* y *butanoato de propilo*. Los datos obtenidos directamente se recogen en las **Tablas (11-1) a (11-10)**, para el resto de los *ésteres* no mencionados se utilizaron las correlaciones conseguidas con datos experimentales de este laboratorio y que fueron publicadas en recientes trabajos, cuyas referencias se recogen en la **Tabla (11-11)**.

La correlación de los datos p_i^o vs T se realizó con la ya conocida ecuación de Antoine:

$$\log(p_i^o/kPa)=A-B(T/K-C) \quad (11-1)$$

siendo calculadas las constantes A , B y C con una versión del procedimiento de regresión no-lineal Simplex, modificado por Nelder y Mead (1965), que minimiza la desviación estándar, $s(p_i^o)$, de los datos correlacionados. Los valores obtenidos para estas constantes, junto con la bondad de ajuste calculada para cada caso, así como el intervalo de temperaturas considerado y las referencias bibliográficas que sirven de comparación, se muestran en la **Tabla (11-11)**. *continúa en la página 122*

Tabla (11-1). Presiones de vapor experimentales, p_i^o , en función de la temperatura para el metanol.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
324,67	60,41	332,97	84,92	339,62	110,42
325,33	62,11	333,47	86,69	340,08	112,43
325,97	63,81	333,98	88,87	340,61	114,75
326,60	65,52	334,41	90,00	341,13	117,07
327,27	67,31	334,84	91,57	341,49	118,66
327,89	69,05	335,32	93,35	341,86	120,38
328,48	70,79	335,73	94,92	342,26	122,24
329,04	72,43	336,18	96,60	342,69	124,24
329,71	74,43	336,63	98,31	343,11	126,21
330,18	75,91	337,13	100,25	343,51	128,14
330,69	77,54	337,39	101,23	343,93	130,22
331,21	79,18	337,46	101,50	344,37	132,36
331,70	80,82	337,80	102,94	344,82	134,59
332,17	82,40	338,23	104,69	345,11	136,05
332,52	83,36	338,68	106,52	345,37	137,44
332,63	84,01	339,10	108,27		

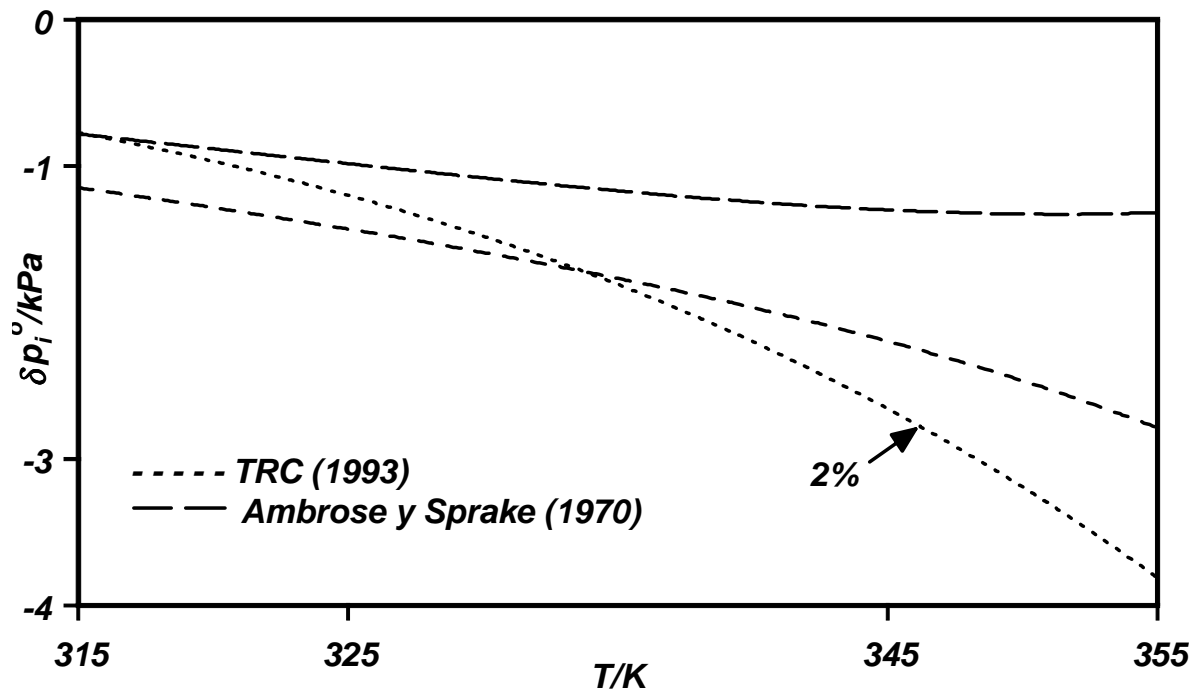


Figura (11-1). Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre las curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A, B, C de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-1)** para el metanol.

Tabla (11-2). Presiones de vapor experimentales, p_i^o , en función de la temperatura para el agua.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
355,51	52,43	368,40	85,52	377,92	120,13
356,65	54,83	369,63	89,51	378,54	122,66
357,77	57,28	370,34	91,72	379,16	125,32
358,96	59,98	371,15	94,55	379,78	128,13
360,12	62,72	372,18	98,17	380,31	130,64
361,30	65,61	373,12	101,44	380,93	133,31
362,23	68,00	373,75	103,85	381,52	136,00
363,34	70,92	374,47	106,56	382,10	138,65
364,14	73,07	375,16	109,19	382,65	141,33
365,40	76,55	375,85	111,82	383,48	145,32
366,28	79,10	376,57	114,66	384,26	149,35
367,27	82,05	377,27	117,45	385,04	153,17

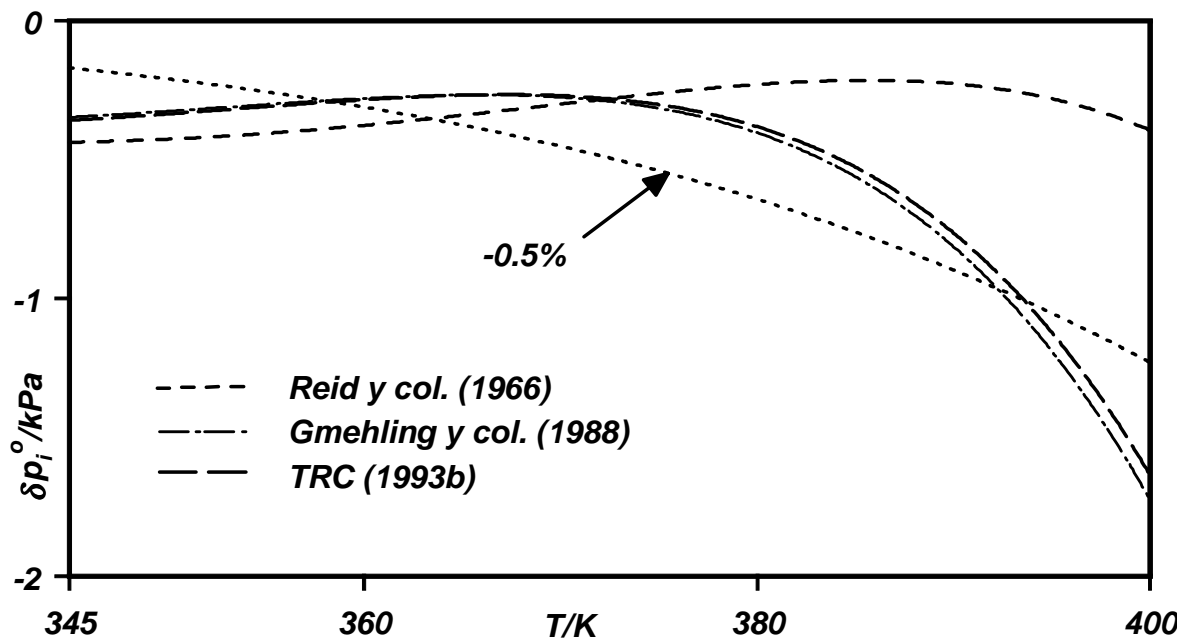


Figura (11-2). Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre las curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A , B , C de la literatura indicada y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-2)** para el agua.

Tabla (11-3). Presiones de vapor experimentales, p_i° , en función de la temperatura para el n-pentano.

T/K	p_i°/kPa	T/K	p_i°/kPa	T/K	p_i°/kPa
309,29	102,57	313,73	118,91	318,49	138,77
309,86	104,46	314,59	122,28	319,07	141,36
310,20	105,65	315,16	124,62	319,65	144,02
310,55	106,93	315,61	126,43	320,27	146,89
310,91	108,24	316,18	128,83	320,73	149,00
311,30	109,64	316,45	130,00	321,32	151,83
311,96	112,14	317,16	132,95	321,89	154,68
312,95	115,84	317,89	136,14	322,61	158,18

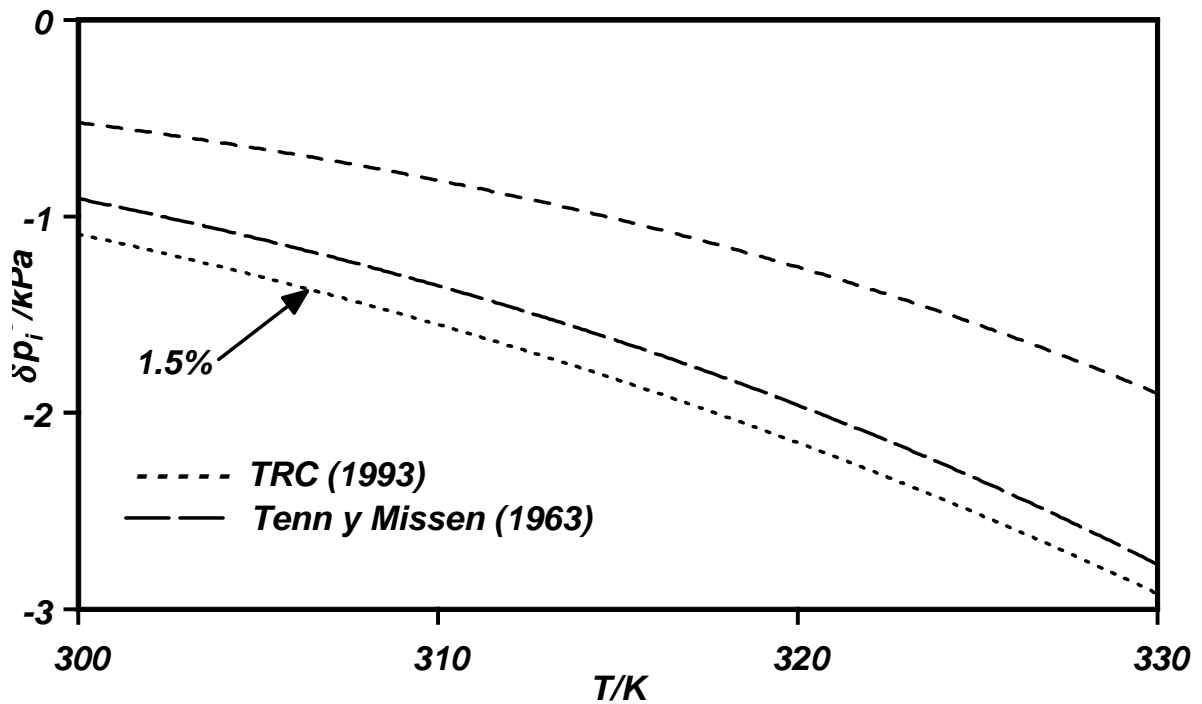


Figura (11-3). Representación de, entre las curvas obtenidas con la **eq. (11-1)** usando los parámetros A , B , C , de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-3)** para el n-pentano.

Tabla (11-4). Presiones de vapor experimentales, p_i^o , en función de la temperatura para el n-hexano.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
341,91	101,26	346,73	117,59	352,74	141,22
342,35	102,80	347,45	120,24	353,44	144,12
342,75	104,05	348,18	123,08	353,99	146,51
343,19	105,45	348,70	125,05	354,68	149,34
343,55	106,69	349,40	127,96	355,27	152,03
344,15	108,75	350,05	130,26	355,82	154,59
344,83	110,90	350,77	133,26	356,41	157,09
345,35	112,72	351,45	135,98	356,96	159,85
345,93	114,89	352,13	138,80		

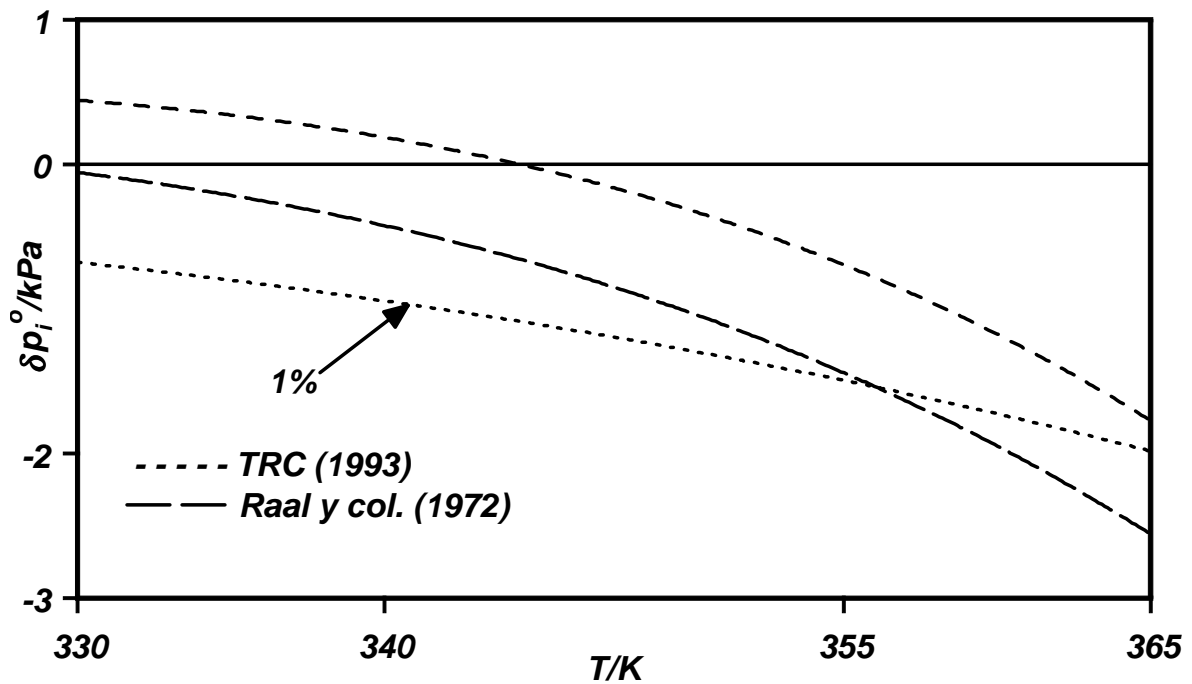


Figura (11-4). Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre las curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A , B , C de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-4)** para el n-hexano.

Tabla (11-5). Presiones de vapor, p_i^o , en función de la temperatura para el metanoato de etilo.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
307,53	48,10	322,55	85,28	330,41	112,19
308,86	50,80	323,45	88,03	331,18	115,08
310,13	53,44	324,21	90,45	331,75	117,40
311,35	55,84	325,10	93,28	332,53	120,53
312,57	58,66	325,83	95,75	332,91	122,14
313,71	61,39	326,44	97,84	333,77	125,76
314,69	63,74	326,94	99,52	334,40	128,47
315,86	66,59	327,29	100,74	334,89	130,64
316,99	69,50	327,59	101,77	335,56	133,49
317,95	72,02	327,87	102,76	336,17	136,17
318,96	74,69	328,24	104,06	336,77	138,95
319,93	77,38	328,60	105,41	337,48	142,19
320,82	79,98	328,97	106,74		
321,65	82,43	329,69	109,44		

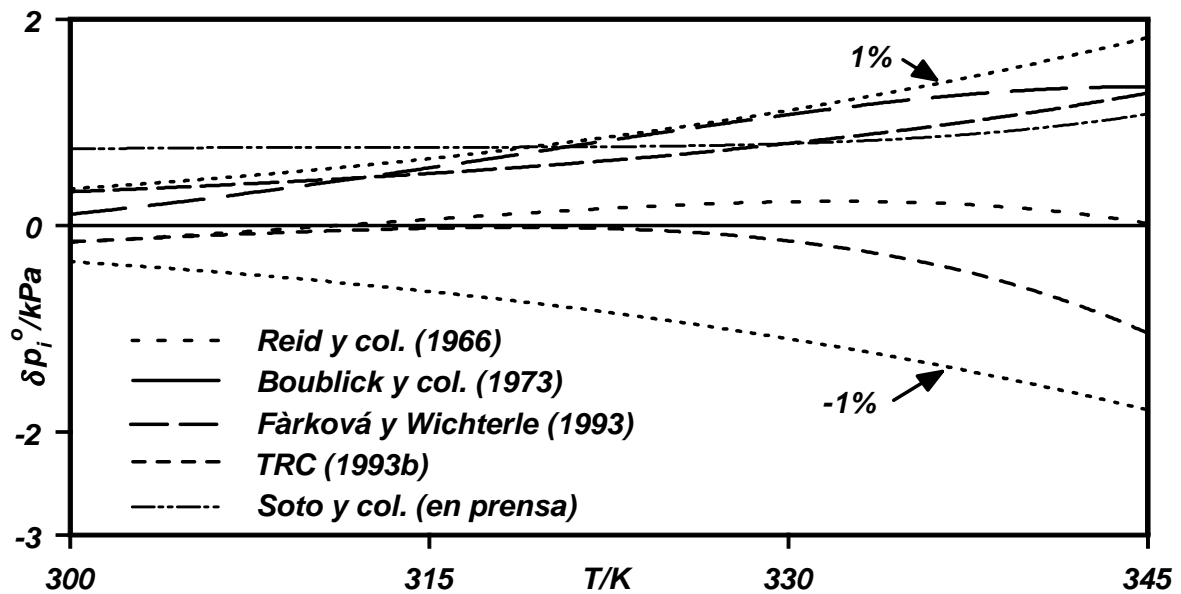


Figura (11-5). Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A, B, C , de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-5)** para el metanoato de etilo.

Tabla (11-6). Presiones de vapor, p_i^o , en función de la temperatura para el etanoato de etilo.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
334,81	60,06	346,51	90,03	354,49	116,82
335,66	61,96	347,16	91,99	355,01	118,76
336,54	63,97	348,55	96,31	355,55	120,79
337,47	66,16	348,94	97,59	356,03	122,60
338,29	67,94	349,40	99,08	356,56	124,69
339,11	69,91	349,87	100,64	357,08	126,74
339,89	71,87	350,35	102,09	357,61	128,79
340,77	74,12	350,48	102,75	358,08	130,68
341,55	76,10	350,87	104,09	358,55	132,55
342,29	78,08	351,25	105,35	359,05	134,64
343,06	80,12	351,66	106,73	359,55	136,77
343,76	82,07	352,23	108,70	360,01	138,71
344,47	84,05	352,78	110,62	360,43	140,55
345,17	86,05	353,48	113,12		
345,84	88,02	353,97	114,92		

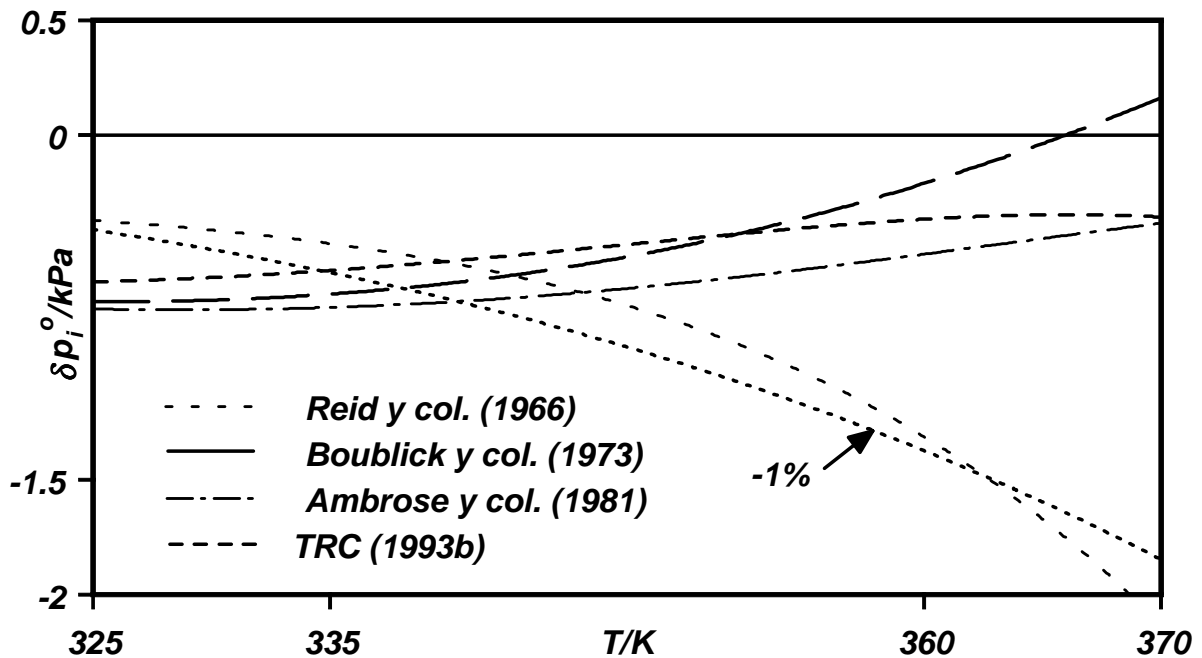


Figura (11-6). Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A, B, C , de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-6)** para el etanoato de etilo.

Tabla (11-7). Presiones de vapor, p_i^o , en función de la temperatura para el propanoato de etilo.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
349,56	47,74	368,73	91,05	378,41	122,66
351,01	50,22	369,60	93,60	379,13	125,34
352,45	52,85	370,52	96,33	379,85	127,99
353,82	55,55	371,00	97,80	380,58	130,67
355,25	58,29	371,56	99,43	381,25	133,30
356,67	61,27	372,00	100,80	381,95	136,09
357,99	64,02	372,49	102,55	382,55	138,53
359,25	66,68	372,96	104,01	383,24	141,32
360,42	69,32	373,41	105,37	383,90	144,03
361,57	72,01	373,85	106,78	384,52	146,65
362,62	74,64	374,64	109,32	385,15	149,37
363,70	77,31	375,45	112,00	385,77	152,03
364,71	79,99	375,83	113,33	386,38	154,75
365,77	82,87	376,23	114,68	386,96	157,28
366,79	85,61	377,02	117,37	387,53	159,74
367,79	88,38	377,73	120,03		

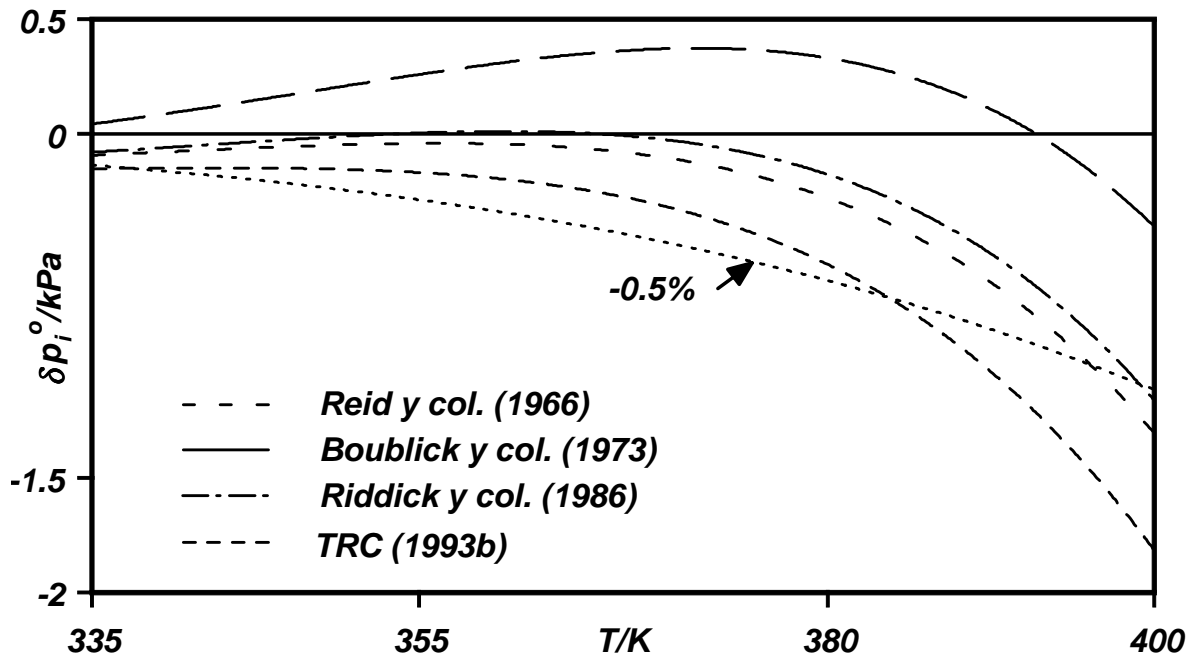


Figura (11-7) Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre las curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A, B, C , de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-7)** para el propanoato de etilo.

Tabla (11-8). Presiones de vapor, p_i^o , en función de la temperatura para el butanoato de etilo.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
374,94	55,78	390,40	90,69	399,41	117,80
376,40	58,54	391,37	93,26	400,17	120,34
377,86	61,30	392,05	95,15	400,95	122,97
379,14	63,96	392,73	97,13	401,73	125,76
380,48	66,77	393,53	99,36	402,62	128,96
381,71	69,43	394,16	101,21	403,20	130,93
382,79	71,84	394,18	101,28	403,76	133,04
384,06	74,73	395,22	104,32	404,53	135,96
385,21	77,36	395,78	106,05	405,28	138,76
386,23	79,84	396,92	109,54	405,93	141,18
387,41	82,81	398,17	113,66	406,68	144,01
388,37	85,14	398,50	114,65	407,37	146,78
389,30	87,74	399,22	116,98		

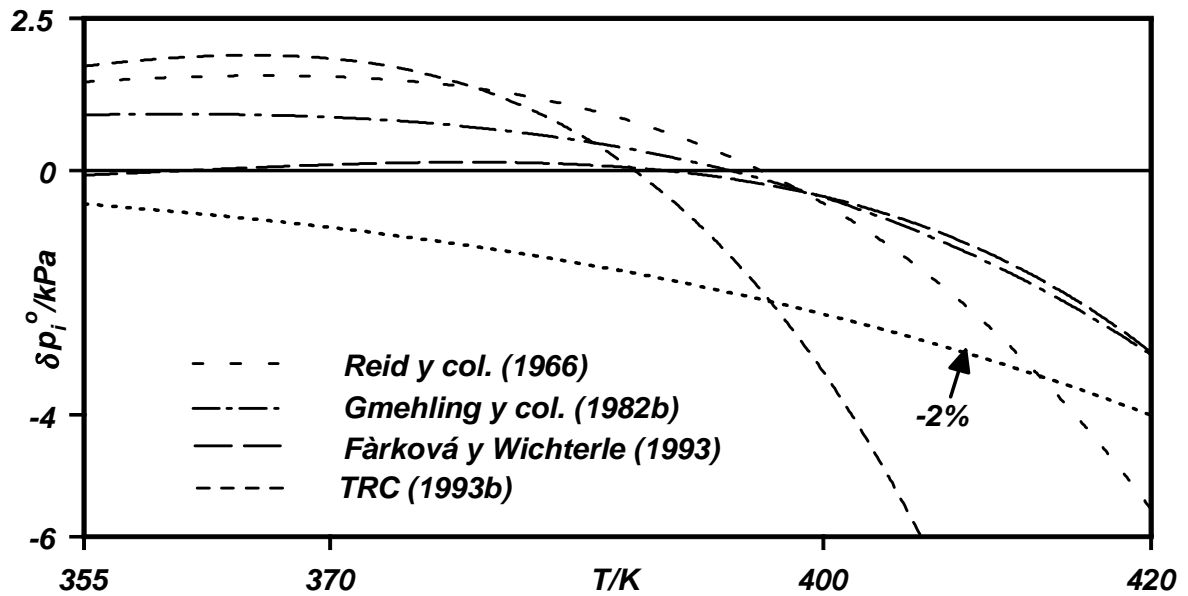


Figura (11-8) Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre las curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A, B, C de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-8)** para el butanoato de etilo.

Tabla (11-9). Presiones de vapor, p_i^o , en función de la temperatura para el etanoato de propilo.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
354,86	53,33	373,29	97,42	380,52	121,33
356,27	55,97	373,68	98,59	380,87	122,56
357,63	58,68	374,22	100,27	381,28	124,08
358,94	61,36	374,52	101,31	381,64	125,38
360,19	64,00	374,57	101,40	381,98	126,67
361,37	66,59	374,60	101,44	382,35	128,08
362,59	69,35	374,61	101,63	382,67	129,27
363,72	71,97	374,96	102,68	383,07	130,79
364,85	74,66	375,39	103,96	383,41	132,13
365,93	77,32	375,39	104,05	383,75	133,30
367,00	80,02	375,78	105,32	384,40	135,85
367,51	81,33	376,22	106,73	385,13	138,77
368,02	82,66	376,61	107,99	385,77	141,32
369,03	85,36	377,02	109,35	386,44	144,04
369,52	86,68	377,45	110,75	387,08	146,71
370,02	88,04	377,85	112,08	387,84	149,91
370,49	89,35	378,25	113,41	388,65	153,48
370,98	90,69	378,59	114,61	389,41	156,87
371,46	92,06	379,03	116,09	390,13	160,12
371,90	93,36	379,44	117,51	391,06	164,37
372,38	94,71	379,75	118,60		
372,88	96,16	380,15	119,99		

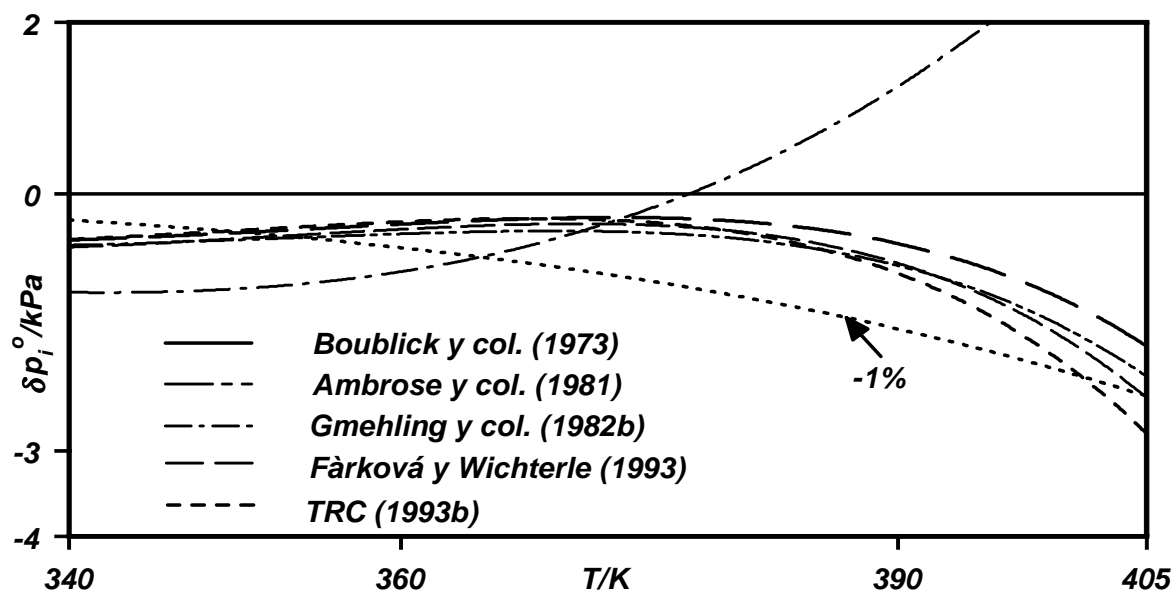


Figura (11-9). Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre las curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A, B, C de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-9)** para el etanoato de propilo.

Tabla (11-10). Presiones de vapor, p_i^o , en función de la temperatura para el butanoato de propilo.

T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa	T/K	p_i^o/kPa
388,10	42,68	407,10	77,31	418,17	106,65
390,05	45,39	408,28	80,01	419,48	110,65
391,67	48,02	409,39	82,64	420,82	114,65
393,38	50,69	410,42	85,39	422,03	118,65
394,98	53,34	411,44	87,93	423,24	122,65
396,50	56,01	412,48	90,59	424,41	126,65
398,01	58,73	413,58	93,35	425,57	130,65
399,41	61,34	414,45	95,95	426,68	134,65
400,78	63,98	415,43	98,65	427,78	138,65
402,14	66,64	415,94	99,99	428,50	141,32
403,43	69,31	416,38	101,32	429,20	143,98
404,67	71,97	416,52	101,68	429,90	146,65
405,90	74,66	416,85	102,65		

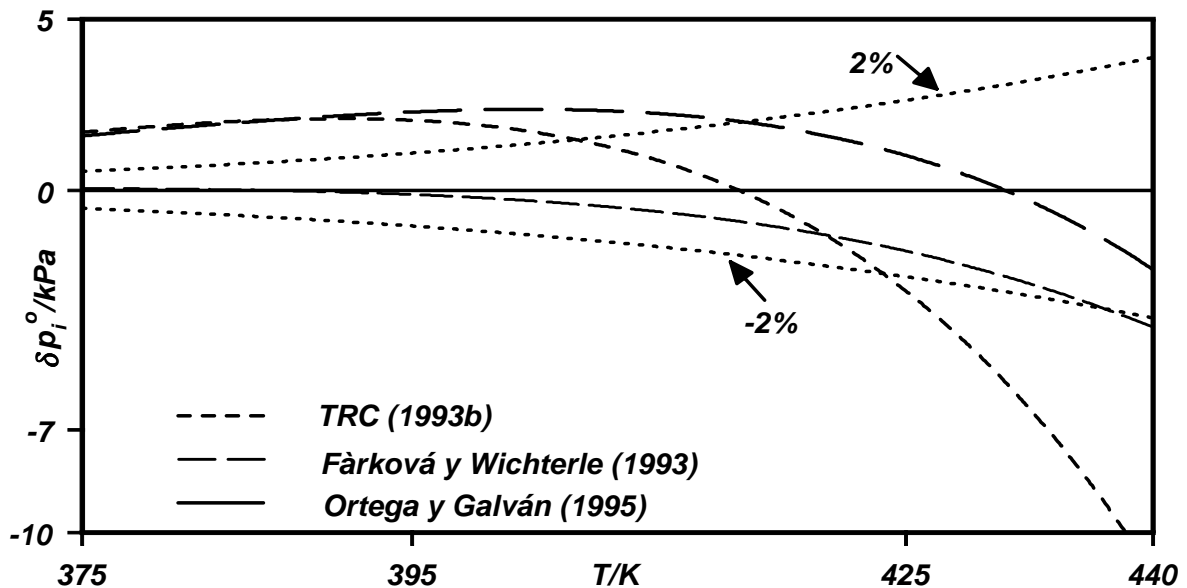


Figura (11-10). Representación de $\delta p_i^o = p_{i,lit}^o - p_{i,exp}^o$, entre las curvas obtenidas con la eq. (11-1) usando los parámetros A, B, C , de la literatura y los conseguidos con valores de la **Tabla (11-10)** para el butanoato de propilo.

Tabla (11-11). Coeficientes A , B y C de la ecuación de Antoine, rango de temperaturas, ΔT , de aplicación y desviación estándar, $s(p_i^o)$, para los compuestos utilizados en este trabajo. Valores obtenidos con resultados experimentales de este trabajo y comparación con los de la literatura.

Compuesto	A	B	C	$\Delta T/K$	$s(p_i^o)/kPa$	Referencia
Metanol	7,18971	1582,29	32,16	315-355	0,06	Blanco y Ortega (1996) Ambrose y Sprake (1970) TRC (1993b)
	7,20518	1581,99	33,43	275-370		
	7,02239	1474,08	44,02	245-370		
Agua	7,43399	1901,21	22,83	345-400	0,06	Experimentales Reid y col. (1966) Gmehling y col. (1988) TRC (1993b)
	7,07405	1657,46	46,13	275-450		
	7,19621	1730,63	39,72	265-380		
	7,07330	1656,39	46,29	345-400		
n-pentano	6,02546	1086,22	38,76	300-330	0,06	Blanco y Ortega (1996) Tenn y Missen (1963) TRC (1993a)
	6,00587	1080,48	39,25	230-415		
	5,97785	1064,84	41,13	215-340		
n-hexano	6,09881	1212,42	45,71	330-365	0,10	Blanco y Ortega (1996) Raal y col. (1972) TRC (1993a)
	6,03547	1189,64	46,87	230-450		
	6,00090	1171,17	48,74	240-375		
Etanoato de metilo	6,49340	1329,46	33,52	300-350		Ortega y Susial (1993)
Propanoato de metilo	6,60420	1478,55	30,07	320-375		Ortega y Susial (1993)
Butanoato de metilo	6,28080	1368,26	55,01	340-400		Ortega y col. (1990a)
Metanoato de etilo	6,39525	1272,81	37,48	300-345	0,08	Experimentales Reid y col. (1966) Boublick y col (1973) Färková y Wichterle (1993) TRC (1993b) Soto y col. (en prensa)
	6,14356	1130,59	54,15	230-375		
	6,13391	1123,94	54,90	265-340		
	6,44015	1298,22	34,48	385-340		
	6,07898	1101,00	57,17	235-360		
	6,64755	1430,30	19,09	300-345		
Etanoato de etilo	6,32600	1317,70	45,07	325-370	0,06	Experimentales Reid y col. (1966) Boublick y col. (1973)
	6,13945	1211,90	57,15	250-400		
	6,22668	1244,95	55,27	275-360		

Propanoato de etilo	6,18798	1224,67	57,44	260-380	0,08	Ambrose y col. (1981)
	6,13360	1195,13	60,68	250-380		TRC (1993b)
	6,30110	1368,91	53,45	335-400		Exp.
	6,14396	1274,70	64,16	260-400		Reid y col. (1966)
	6,12169	1260,62	65,75	300-380		Boublick y col. (1973)
	6,13486	1268,94	64,85	300-380		Riddick y col. (1986)
Butanoato de etilo	6,14285	1274,70	64,15	260-400	0,06	TRC (1993b)
	6,36030	1493,89	51,13	355-420		Exp.
	6,07304	1358,30	60,15	275-445		Reid y col. (1966)
	6,34123	1515,12	44,72	245-400		Gmehling y col. (1982b)
	5,90606	1213,54	83,10	325-400		Färková y Wichterle (1993)
Metanoato de propilo	5,27455	921,56	112,77	275-440	0,06	TRC (1993b)
	6,07002	1184,43	61,89	325-375		Galván y col. (1994)
Etanoato de propilo	6,51158	1524,56	36,19	340-405	0,06	Experimentales
	6,14104	1282,28	64,55	200-390		Boublick y col (1973)
	6,14361	1284,08	64,36	280-405		Ambrose y col. (1981)
	6,39229	1411,45	52,84	260-390		Gmehling y col (1982b)
	6,07166	1240,55	69,10	325-385		Färková y Wichterle (1993)
	6,05547	1233,46	70,07	260-410		TRC(1993b)
	6,06538	1301,03	75,11	360-420		Ortega y Galván (1994)
Butanoato de propilo	6,60941	1723,42	42,02	375-440	0,08	Experimentales
	6,32481	1543,16	59,45	345-430		Färková y Wichterle (1993)
	5,40455	1019,49	116,55	300-460		TRC (1993b)
	5,97273	1331,40	80,07	375-450		Ortega y Galván (1995)
Metanoato de butilo	6,70820	1627,85	33,17	350-400		González y Ortega (1995)
Etanoato de butilo	6,44352	1584,05	42,20	350-450		González y Ortega (1995)
Propanoato de butilo	6,57595	1745,90	36,04	350-450		González y Ortega (1995)
Butanoato de butilo	6,13153	1500,71	74,43	400-450		González y Ortega (1995)

Para el rango de temperaturas en las que se ha llevado a cabo las determinaciones experimentales de cada una de las sustancias, en las **Figuras (11-1) a (11-10)** se han representado las diferencias entre las curvas correspondientes, calculadas con la ecuación de Antoine, cuando se emplean las constantes obtenidas con los nuevos valores experimentales y las proporcionadas por la literatura, o sea, con los datos que aparecen en la **Tabla (11-11)**. El error medio en la mayoría de los casos es inferior al 2%; sin embargo, el resumen para cada una de las sustancias sobre la comparación con lo existente en la literatura es:

Para el metanol, las mayores diferencias de nuestros datos aparecen, en temperaturas inferiores a los 330 K con la curva publicada en el TRC (1993b), pero no superiores al 2%.

Para el agua se han obtenido datos experimentales y correlaciones acordes con los de la bibliografía, con errores medios inferiores al 0,5% en todos los casos.

Para el n-pentano, nuestros datos son regularmente inferiores en 1,4% con relación a los de Tenn y Missen (1963), determinados hace más de treinta años.

Las curvas del n-hexano están en concordancia a otras publicadas, con errores inferiores al 1%, en un rango de 35 K.

Para el metanoato de etilo, las diferencias con relación a otros de la literatura son, asimismo, inferiores al 1%. Este hecho se repite igualmente para el etanoato y propanoato de etilo.

Los valores determinados para el butanoato de etilo son quizá los que presentan mayores diferencias con relación a otros ya publicados, concretamente supera el 3,5% en relación a los del TRC (1993b); por el contrario, es inferior al 0,4% en relación a los más recientes de Fàrková y Wichterle (1993). Idéntico análisis cabría realizar con el butanoato de propilo, incluyendo una diferencia cercana al 3% con datos obtenidos anteriormente, Ortega y Galván (1995), en nuestro mismo laboratorio, debido posiblemente a errores de medición en la temperatura del equilibrio.

La diferencia más significativa del etanoato de propilo es la de Gmehling y col. (1982b), ligeramente superior al 1%.

La ecuación de Antoine, la **(11-1)**, establece para una sustancia pura una relación lineal entre el logaritmo de la presión de vapor y el inverso de la temperatura. Sin embargo, es interesante para estas magnitudes utilizar una base común adimensional basada en

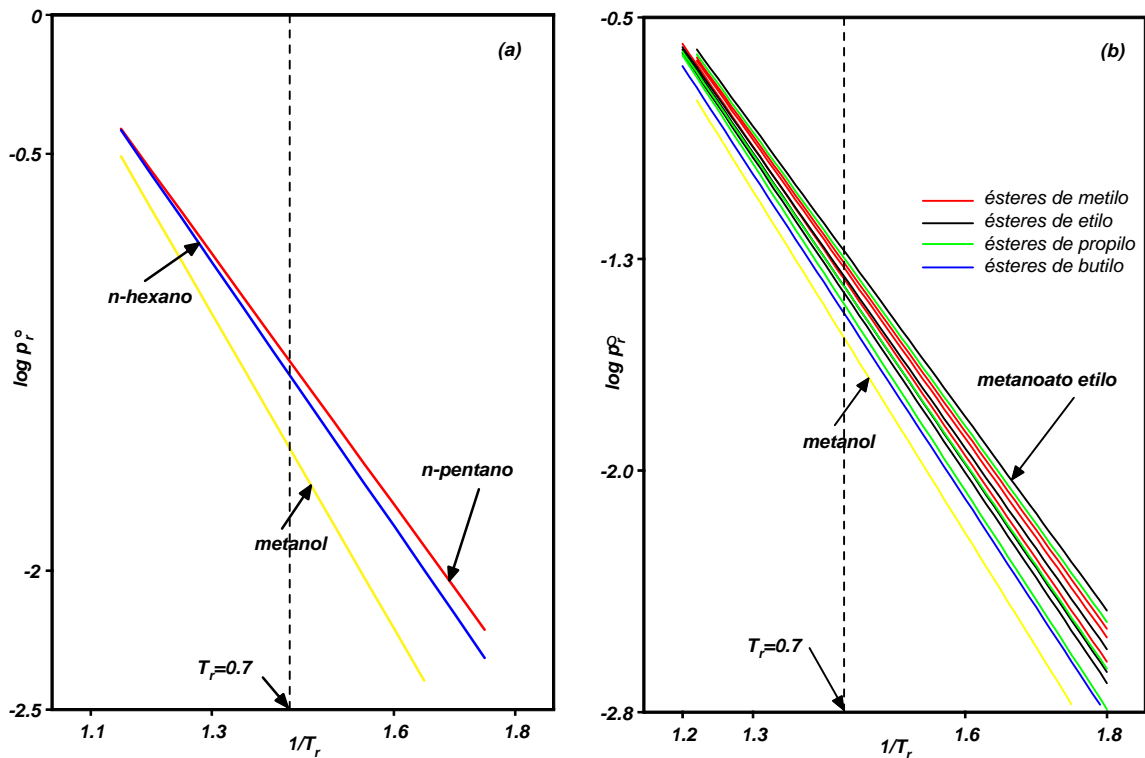


Figura (11-11). Representación de $\log p_r^o$ vs $1/T_r$ para el metanol y: (a) *n*-alcanos; (b) *ésteres de alquilo*. Para simplificar, en la gráfica (b) sólo se muestran las líneas de algunos ésteres: etanoato y propanoato de metilo; del metanoato al butanoato de etilo; metanoato, etanoato y butanoato de propilo; y butanoato de butilo. Los valores de los coeficientes de $\log p_r^o = a + b/T_r$ para cada sustancia son:

Compuesto	<i>a</i>	<i>b</i>	Compuesto	<i>a</i>	<i>b</i>
Metanol	3,829	-3,773	Butanoato de etilo	3,555	-3,477
<i>n</i> -Pentano	3,045	-3,004	Metanoato de propilo	3,334	-3,242
<i>n</i> -Hexano	3,223	-3,164	Etanoato de propilo	3,474	-3,406
Metanoato de metilo	3,344	-3,260	Propanoato de propilo	3,562	-3,457
Propanoato de metilo	3,376	-3,294	Butanoato de propilo	3,703	-3,607
Butanoato de metilo	3,506	-3,411	Metanoato de butilo	3,625	-3,505
Metanoato de etilo	3,302	-3,203	Etanoato de butilo	3,488	-3,435
Etanoato de etilo	3,388	-3,322	Propanoato de butilo	3,624	-3,565
Propanoato de etilo	3,519	-3,437	Butanoato de butilo	3,641	-3,585

el teorema de los estados correspondientes, estableciendo la misma representación pero con magnitudes reducidas. Así, en la **Figura (11-11a,b)** se representa $\log p_r^o$ vs $1/T_r$ para cada una de las sustancias de este trabajo y sus respectivas ecuaciones lineales. Tanto para los *n*-alcanos como para los *ésteres* se observa una cierta convergencia de las líneas

correspondientes a los estados de saturación de dichos compuestos hacia un único punto. Este hecho se da en familias de series homólogas y aparece también cuando se emplean coordenadas normales, no reducidas. El punto de convergencia, llamado *punto del infinito*, permite determinar la recta de presiones de vapor con un solo valor para un miembro de la serie. En el caso de las distintas familias de los *ésteres* presentados en este trabajo, las *coordenadas* ($1/T_r; \log p_r^o$) de dicho punto del infinito se estimaron situados en: *ésteres de metilo*, (1,082;-0,187); *ésteres de etilo*, (0,944;0,267); *ésteres de propilo*, (1,024; 0,009); *ésteres de butilo*, (0,946; 0,263). De ello, hasta podría concluirse que todos los *ésteres* poseen prácticamente el mismo punto del infinito; calculando un punto común para este conjunto que se establecería en: $\log p_r=0,169$, $1/T_r=0,95$. Para los *n-alcanos*, en la **Figura (11-11a)** se observa un cruce en el punto $\log p_r=-0,297$ y $1/T_r=1,112$. Sería necesario disponer de datos de otros hidrocarburos similares para determinar si estas coordenadas responden o no a las de su punto del infinito.

También, la representación de las presiones de vapor utilizando coordenadas reducidas permite obtener de manera sencilla el factor acéntrico de las sustancias, tal como fue definido por Pitzer (1955), $\omega = -\log p_r^o (a T_r=0,7) - 1$. Dichos valores han sido determinados y presentados en la **Tabla (A-1)** del apéndice; la comparación con los referenciados por Daubert y Danner (1984) es buena.

11. 2. Miscibilidad de la mezcla metanol+hexano

Si bien la bibliografía consultada presenta datos de miscibilidad parcial en la mezcla

binaria *metanol*+*n-hexano* a la temperatura de 298,15 K, se realizaron nuevas determinaciones experimentales con el fin de confirmar el punto de solubilidad crítica, *UCSP*, *Upper Critical Solubility Point*, y con los mismos productos que van a ser utilizados en este trabajo. Dichas medidas se realizaron en una célula de vidrio de, aproximadamente, 20 cm³ de capacidad, provista de un agitador magnético y termostatazada adecuadamente. La temperatura fue obtenida con el equipo descrito en la **sección 8.2.2**, siendo la precisión de esta magnitud mejor que $\pm 0,02$ K. Las fracciones molares, x_1 , en *metanol*, se determinaron por pesada con un error inferior a $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ unidades. Los valores experimentales, *concentración-temperatura*, se recogen en la **Tabla (11-12)** junto con los coeficientes obtenidos en la correlación al utilizar una ecuación polinómica de orden cuatro, del tipo, $T = \sum B_{i-1} x_1^{i-1}$. El valor del *UCSP*, estimado matemáticamente, correspondió a las coordenadas $x_{1,UCSP}=0,555$ y $T_{UCSP}=307,50$ K.

En la **Figura (11-12a)** se comparan los valores absolutos de temperatura experimentales y los encontrados en la bibliografía, apreciándose entre ambos una concordancia satisfactoria; la curva de ajuste obtenida, cuyos coeficientes se muestran en la **Tabla**

Tabla (11-12). Datos de concentración-temperatura en el análisis experimental de miscibilidad para la mezcla binaria x_1 *metanol*+ x_2 *n-hexano* y coeficientes de ajuste para T vs x_1 .

X_1	T/K	x_1	T/K	x_1	T/K
0,2044	293,97	0,5076	307,37	0,7389	303,20
0,2660	299,21	0,5655	307,47	0,7612	301,25
0,3450	304,09	0,6365	307,00	0,7821	298,85
0,4016	305,81	0,6861	306,17	0,8042	295,83
0,4461	306,05	0,7020	305,55	0,8256	293,89
0,4748	307,00	0,7217	304,45		
T vs x_1 : $B_0=241,6$ $B_1=446,3$ $B_2=-1231,1$ $B_3=1620,8$ $B_4=-839,0$ $s(T)=0,4$					

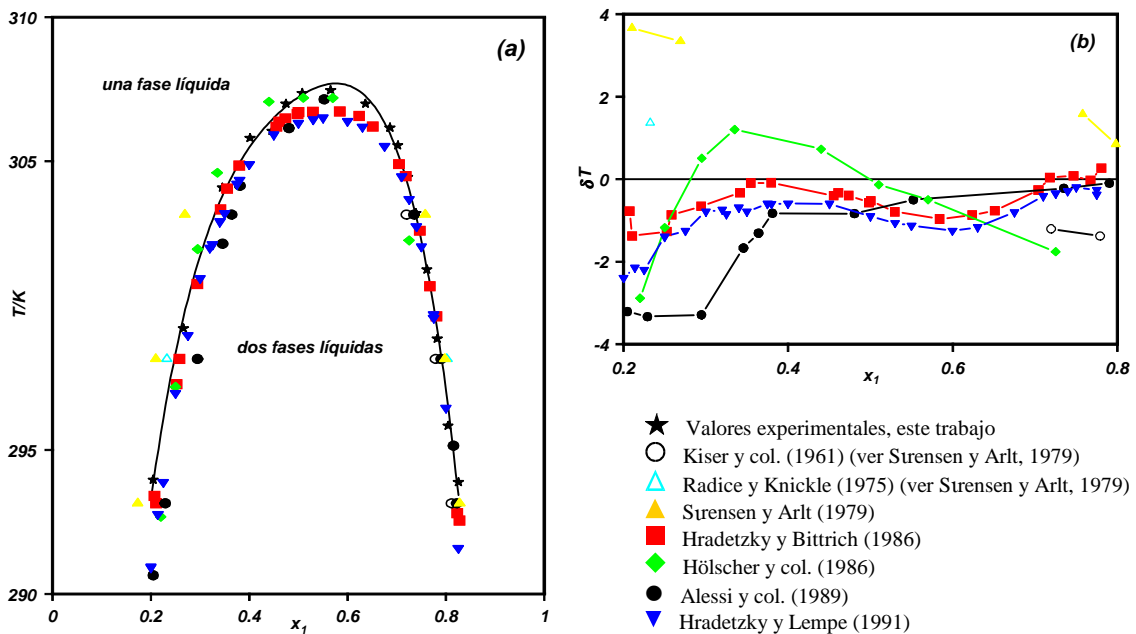


Figura (11-12). Comparación de las temperaturas de solubilidad, T , experimentales y de la literatura para el sistema x_1 metanol+ x_2 n-hexano. (a), Valores absolutos de T y curva de ajuste; (b), diferencias de temperaturas, $\delta T = T_{lit} - T_{exp}$, en el intervalo de concentraciones $[0,2-0,8]$.

(11-12), delimita las fases fluidas existentes. La **Figura (11-12b)** recoge la comparación de las diferencias entre los datos de la literatura y la curva de correlación de nuestros valores experimentales, si bien, únicamente en el rango de concentraciones de *metanol* de $[0,2-0,8]$. En el caso más desfavorable se obtiene una desviación en el valor del UCSP de $\delta T = -1,1$ K y $\delta x_1 = 0,015$ con relación al encontrado por nosotros. Globalmente, el error medio entre nuestra curva experimental y los valores aportados por los distintos autores no superó el 1% en ningún caso. Este análisis permite concluir que la temperatura de trabajo para determinar la curva patrón de la mezcla *metanol+hexano* deberá superar la del UCSP eligiéndose, para asegurar la homogeneidad de las fases en las determinaciones experimentales, la temperatura de 318,15 K.

11.3. Resultados de composición-densidad-volumen de exceso. Correlaciones

Como se indicó en la **sección 8.3**, las composiciones de las fases en equilibrio se determinarán por densimetría, por ello, previamente deben obtenerse datos para las curvas patrón de las mezclas objeto de este trabajo, $x_1\text{metanol}+x_2\text{n-alcano o}+x_2\text{éster de alquilo}$ y sus respectivas correlaciones $\rho=\rho(x_1)$. Dichas curvas serán validadas observando la distribución regular de los volúmenes de exceso, v^E , en todo el rango de concentraciones del *metanol*, calculados mediante la **ecuación (8-1)**.

En la correlación de las magnitudes (x_1, ρ) se ha utilizado una ecuación polinómica sencilla del tipo $\rho=\sum A_{i-1}x_1^{i-1}$. Con el fin de disminuir los errores en el recálculo de las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio, se dividió el intervalo de concentraciones en tres zonas, $[0,0-0,2]$, $[0,2-0,8]$ y $[0,8-1,0]$. Los valores de los coeficientes respectivos se determinaron por un método de mínimos cuadrados. Por lo que respecta a los volúmenes de exceso se empleó la **ecuación (10-1)** para correlacionar las parejas (x_1, v^E) , definiendo el parámetro k_v como el cociente entre los volúmenes molares de los compuestos puros a la temperatura de trabajo, v_2/v_1 , según proponen Ortega y Alcalde (1992). El número de coeficientes, V_i , se fija optimizando el grado del polinomio **(10-1)** con un criterio estadístico, un *F-test*.

En los siguientes apartados se presentan los valores de *composición-densidad-volumen de exceso* experimentales, las curvas de correlación obtenida empleando la *ecuación de las zetas* y la comparación con la bibliografía cuando existen referencias de las mezclas consideradas, realizando un análisis diferenciado de los sistemas *metanol+n-alcano* y *metanol+éster de alquilo*.

11.3.1. Mezclas metanol+n-alcano

En las **Tablas (11-13) a (11-15)** figuran los datos experimentales obtenidos y presentados como $x_1-\rho-v^E$ para cada una de las mezclas binarias $x_1\text{metanol}+x_2\text{n-alcano}$. Debido a la miscibilidad parcial del sistema *metanol+n-hexano*, los valores de densidad, ρ , y los correspondientes volúmenes de exceso, v^E , de dicha mezcla binaria fueron determinados, además de a $(298,15\pm 0,01)$ K en la zona de miscibilidad total, también a $(318,15 \pm 0,01)$ K, temperatura superior a su UCSP, según se declara de la curva de solubilidades en la **sección 11.2**. La del otro sistema, *metanol+n-pentano*, fue determinada a $(298,15 \pm 0,01)$ K. En las **Tablas (11-13) a (11-15)** se recogen también los coeficientes correspondientes a las correlaciones de (x_1, ρ) y (x_1, v^E) , según las ecuaciones indicadas en **11.3**. En la **Figura (11-13)** aparecen las curvas experimentales de v^E vs x_1 para los sistemas $x_1\text{metanol}+x_2\text{n-alcano}(C_5 \text{ o } C_6)$ a las temperaturas indicadas, junto con las curvas recopiladas por Treszczanowicz y col. (1993) en las condiciones más cercanas a las de este trabajo. De dicha revisión se tomó la curva recomendada para los datos de Tenn y Missen (1963) para la mezcla *metanol+n-pentano*, la cual presenta una buena concordancia con los experimentales nuestros a fracciones molares elevadas de *metanol*, sin embargo, la discrepancia es algo mayor a bajas concentraciones, con un error medio global inferior al 9%. Para el sistema *metanol+n-hexano*, Costas y col. (1987) aportan datos de v^E a 298,15 K sólo en el rango de concentraciones de $x_1 < 0,23$, bastante similares a los experimentales, con un error medio en dicho intervalo inferior al 4%. Puesto que no se han encontrado en la bibliografía, datos de volúmenes de exceso de dicho sistema a la

Continúa en página 131

Tabla (11-13). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 n-pentano a la temperatura de 298,15 K y valores de los coeficientes de las distintas correlaciones.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0411	623,35	167	0,5159	663,48	377
0,0830	625,40	264	0,6014	675,53	355
0,1181	627,38	317	0,6991	692,67	295
0,2237	634,52	384	0,7629	706,35	243
0,2543	636,91	388	0,8149	719,37	195
0,3628	646,41	396	0,8683	734,85	145
0,4375	654,07	397	0,9476	763,34	55
0,4700	657,78	391			
$k=0,173^*$	$V_0=5717$	$V_1=-7616$	$V_2=3175$		$s(v^E)=5$
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=621,78+36,15x_1+92,22x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=614,83+99,13x_1-86,92x_1^2+149,62x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=316,71+1251,11x_1-1579,99x_1^2+798,96x_1^3$				

* El parámetro k fue obtenido en este caso por optimización en la correlación de v^E vs x_1 .

Tabla (11-14). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 n-hexano a la temperatura de 298,15 K y valores de los coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	
0,0486	655,79	175	0,8032	723,26	412	
0,0633	656,29	202	0,8137	725,46	404	
0,1041	657,70	282	0,8338	730,26	359	
0,1173	658,23	298	0,8702	739,22	322	
0,1643	660,20	355	0,9068	749,98	248	
0,1653	660,25	355	0,9436	762,76	154	
0,1979	661,76	385	0,9867	780,27	50	
0,2125	662,37	415				
0,2425	663,46	443				
$k_v=3,232$	$V_0=3598$	$V_1=-19687$	$V_2=68330$	$V_3=-85855$	$V_4=37388$	$s(v^E)=13$

Tabla (11-15). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 n-hexano a la temperatura de 318,15 K y valores de los coeficientes de las distintas correlaciones.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0425	636,80	197	0,5591	667,73	651
0,1003	638,34	398	0,6068	673,00	631
0,1338	639,46	481	0,6457	677,86	605
0,1914	641,78	576	0,6928	684,54	557
0,2476	644,44	638	0,7281	690,24	513
0,3063	647,63	678	0,7809	699,91	443
0,3875	652,88	695	0,8727	721,37	295
0,4526	657,81	693	0,9455	744,71	138
0,5113	662,95	676			

$k_v=3,246 \quad V_0=4888 \quad V_1=-20852 \quad V_2=69274 \quad V_3=-97779 \quad V_4=49245 \quad s(v^E)=-9$

Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones

$[0,0-0,2]$	$\rho=635,97+16,52x_1+71,55x_1^2$
$[0,2-0,8]$	$\rho=630,29+65,99x_1-67,31x_1^2+123,02x_1^3$
$[0,8-1,0]$	$\rho=252,85+1551,71x_1-2027,12x_1^2+990,19x_1^3$

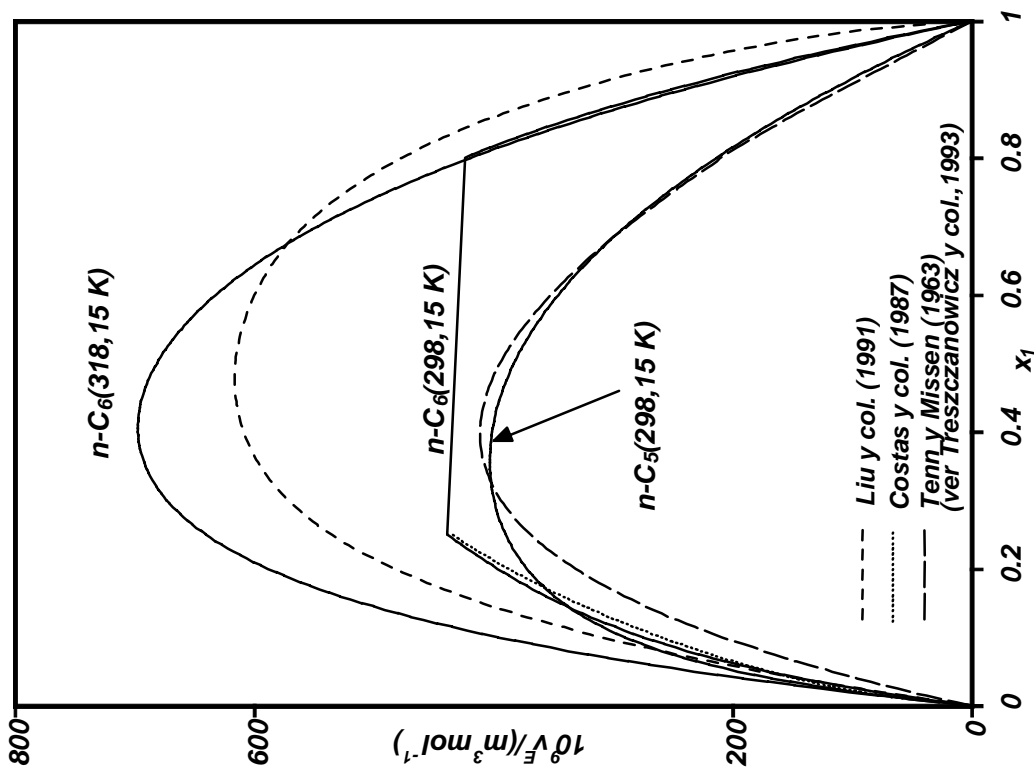


Figura (11-13). Curvas de v^E , a distintas temperaturas, para x_1 metanol + x_2 n-pentano y x_1 metanol+ x_2 n-hexano . Comparación con la literatura.

temperatura de $318,15\text{ K}$, en la representación se comparan con los determinados por Liu y col. (1991) a una temperatura ligeramente inferior, $313,15\text{ K}$. Esta curva de la literatura tiene una forma casi simétrica, hecho bastante inusual en las mezclas donde intervienen *alcanoles*, debido a las dificultades inherentes a los efectos asociativos del *metanol*, que se destaca principalmente en las zonas de baja concentración del compuesto asociado, tal como se refleja en las otras mezclas presentadas en la **Figura (11-13)**.

11.3.2. Mezclas metanol+ésteres de alquilo

Los valores experimentales concentración-densidad-volumen de exceso, a la temperatura de $298,15\text{ K}$ para los quince sistemas binarios de $x_1\text{metanol}+x_2\text{alcanoatos}$ (del metanoato al butanoato) de alquilo (del metilo al butilo), a excepción del metanoato de metilo, se presentan en las **Tablas (11-16) a (11-30)**. En ellas figuran además los ajustes correspondientes a las correlaciones realizadas para las funciones $\rho=\rho(x_1)$ y $v^E=v^E(x_1)$ de acuerdo con lo indicado en secciones anteriores.

Las **Figuras (11-14) a (11-17)** representan las curvas de volúmenes de exceso, v^E , en función de la concentración del *metanol* para cada sistema. Al mismo tiempo se muestra la comparación gráfica entre las curvas experimentales de este trabajo y las que aparecen en la bibliografía consultada. Las diferencias medias que presentan nuestras correlaciones con las de otros autores pueden valorarse en la forma siguiente; con la de Grolier y Viallard (1971) para la mezcla $x_1\text{metanol}+x_2\text{etanoato de metilo}$ son del 14% y el 20% con la curva publicada por Polak y Lu (1972b) para el sistema $x_1\text{metanol}+x_2\text{pro-$

continua en página 136

Tabla (11-16). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0166	925,89	-7	0,5251	877,66	-85
0,0763	921,75	-34	0,5728	871,32	-86
0,1157	918,76	-44	0,6602	858,32	-74
0,1634	914,98	-55	0,7136	849,53	-65
0,2208	910,13	-66	0,7817	837,21	-54
0,2999	902,89	-79	0,8074	832,17	-47
0,3343	899,50	-81	0,8630	820,60	-36
0,4118	891,33	-90	0,9140	808,87	-21
0,4899	882,15	-89	0,9594	797,62	-14
$k_v=1,962$	$V_0=-408$	$V_1=154$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=926,99-65,10x_1-51,10x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=928,36-79,03x_1-2,48x_1^2-58,35x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=999,76-346,57x_1+334,59x_1^2-201,15x_1^3$				

Tabla (11-17). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0489	906,87	-12	0,5671	866,81	-77
0,1117	903,49	-29	0,6172	860,78	-72
0,1599	900,64	-37	0,6604	855,07	-63
0,1862	899,03	-43	0,6981	849,78	-62
0,2455	895,19	-56	0,7407	843,26	-56
0,3021	891,17	-64	0,8134	830,71	-45
0,3361	888,57	-66	0,8611	821,22	-32
0,3650	886,31	-72	0,9018	812,34	-24
0,3968	883,67	-76	0,9425	802,51	-17
0,4793	876,08	-77	0,9829	791,61	-5
$k_v=2,379$	$V_0=-290$	$V_1=-93$	$V_2=153$	$s(v^E)=2$	
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=909,34-48,37x_1-37,62x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=908,95-44,25x_1-51,49x_1^2+25,79x_1^3-50,39x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1138,63-883,13x_1+1008,94x_1^2-477,79x_1^3$				

Tabla (11-18). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 butanoato de metilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0538	890,25	-9	0,5797	858,35	-62
0,0622	889,91	-9	0,6203	854,29	-58
0,1253	887,37	-26	0,6414	852,05	-57
0,1716	885,34	-35	0,6870	846,83	-55
0,2107	883,48	-39	0,7490	838,65	-42
0,2766	880,16	-54	0,8163	828,26	-32
0,3510	875,86	-59	0,8525	821,85	-26
0,4072	872,25	-64	0,8821	816,10	-22
0,4125	871,90	-66	0,8965	813,11	-20
0,4865	866,45	-66	0,9575	798,80	-8
0,5090	864,63	-65			
$k_v=2,811$	$V_0=-244$	$V_1=-127$	$V_2=262$		$s(v^E)=2$
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=892,24-35,34x_1-29,33x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=890,73-19,52x_1-85,96x_1^2+89,99x_1^3-85,93x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1070,32-737,28x_1+921,88x_1^2-467,94x_1^3$				

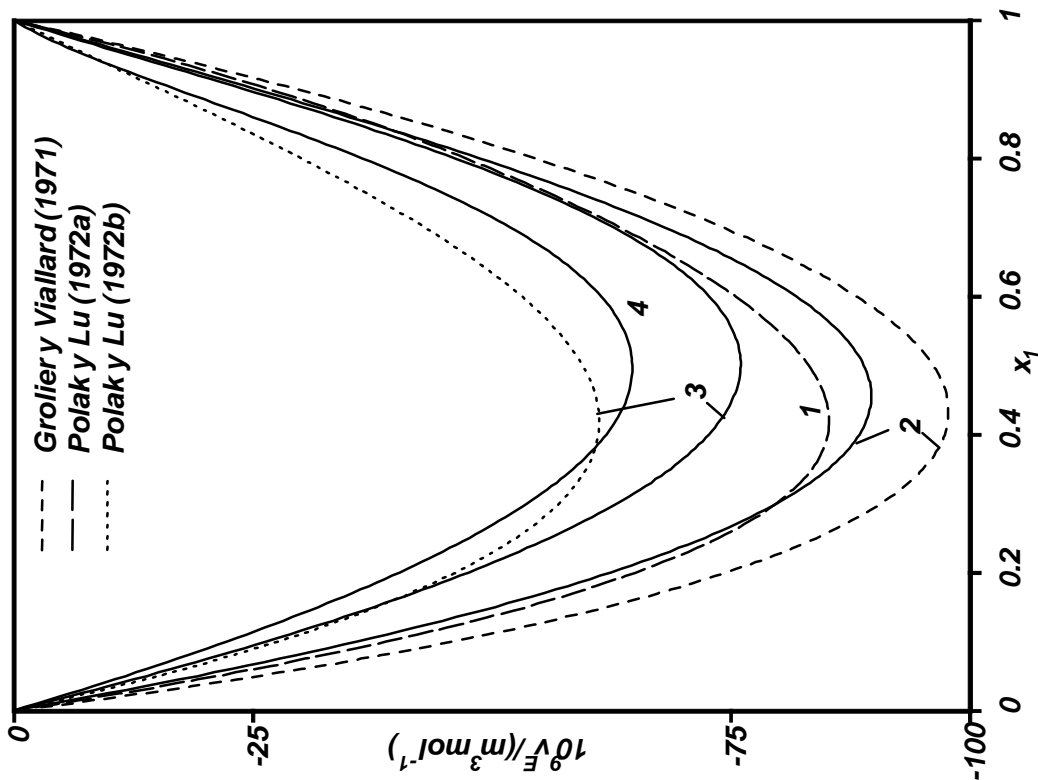


Figura (11-14). Volúmenes de exceso a 298,15 K de las mezclas binarias x_1 CH₃OH+ x_2 C₄H₉COOCH₃. Los números indican u.

Tabla (11-19). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0568	912,54	-45	0,6020	861,86	-127
0,1413	906,77	-71	0,6449	855,95	-121
0,2169	901,16	-93	0,6807	850,81	-120
0,2356	899,67	-97	0,7066	846,73	-109
0,2519	898,39	-104	0,7453	840,58	-107
0,3222	892,48	-124	0,7852	833,78	-101
0,3843	886,60	-125	0,8203	827,33	-92
0,4268	882,39	-131	0,8631	818,88	-76
0,4701	877,79	-133	0,9175	807,06	-50
0,5192	872,21	-133	0,9677	795,23	-34
0,5763	865,24	-132			
$k_v=1,986$	$V_0=-628$	$V_1=567$	$V_2=-781$	$s(v^E)=5$	
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=915,85-56,58x_1-51,56x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=916,74-67,33x_1-9,28x_1^2-50,33x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=-1634,80+11596,48x_1-19978,97x_1^2+15137,12x_1^3-4333,26x_1^4$				

Tabla (11-20). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0650	891,46	-21	0,5810	856,05	-69
0,1155	889,03	-27	0,6077	853,27	-68
0,2045	884,40	-44	0,6567	847,73	-63
0,2521	881,69	-53	0,6903	843,66	-62
0,2665	880,80	-52	0,7218	839,55	-58
0,3009	878,69	-59	0,7856	830,36	-49
0,3376	876,28	-63	0,8426	820,97	-40
0,3794	873,35	-65	0,8867	812,83	-34
0,4274	869,76	-68	0,9262	804,60	-21
0,5327	860,78	-71	0,9654	795,66	-11
$k_v=2,419$	$V_0=-269$	$V_1=-42$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=894,27-41,38x_1-33,90x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=896,45-60,45x_1+25,74x_1^2-71,06x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=990,24-432,90x_1+520,73x_1^2-291,19x_1^3$				

Tabla (11-21). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 propanoato de etilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0398	882,68	-8	0,6463	846,46	-39
0,1887	876,93	-31	0,7261	837,57	-34
0,2179	875,61	-32	0,7671	832,24	-28
0,2557	873,86	-37	0,7797	830,46	-24
0,3153	870,87	-44	0,8079	826,38	-24
0,3958	866,26	-45	0,8627	817,39	-18
0,4609	862,06	-50	0,8898	812,38	-14
0,5284	857,08	-49	0,9419	801,51	-9
$k_v=2,837$	$V_0=-210$	$V_1=88$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=884,01-31,75x_1-31,01x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=887,34-59,95x_1+51,26x_1^2-87,10x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1116,24-908,72x_1+1106,89x_1^2-527,53x_1^3$				

Tabla (11-22). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 butanoato de etilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0400	872,49	-6	0,5707	848,78	-31
0,0876	871,15	-12	0,6417	843,10	-23
0,2049	867,37	-22	0,6776	839,86	-23
0,1671	868,64	-16	0,7001	837,63	-19
0,2460	865,87	-26	0,7733	829,47	-17
0,3199	862,88	-31	0,8310	821,65	-14
0,3754	860,36	-34	0,8656	816,13	-9
0,4227	857,97	-34	0,9110	807,92	-7
0,4731	855,15	-33	0,9594	797,39	-2
0,5122	852,77	-33			
$k_v=3,266$	$V_0=-153$	$V_1=110$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=873,60-26,20x_1-21,04x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=872,38-13,24x_1-68,15x_1^2+76,93x_1^3-76,90x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1130,95-1018,41x_1+1285,33x_1^2-611,03x_1^3$				

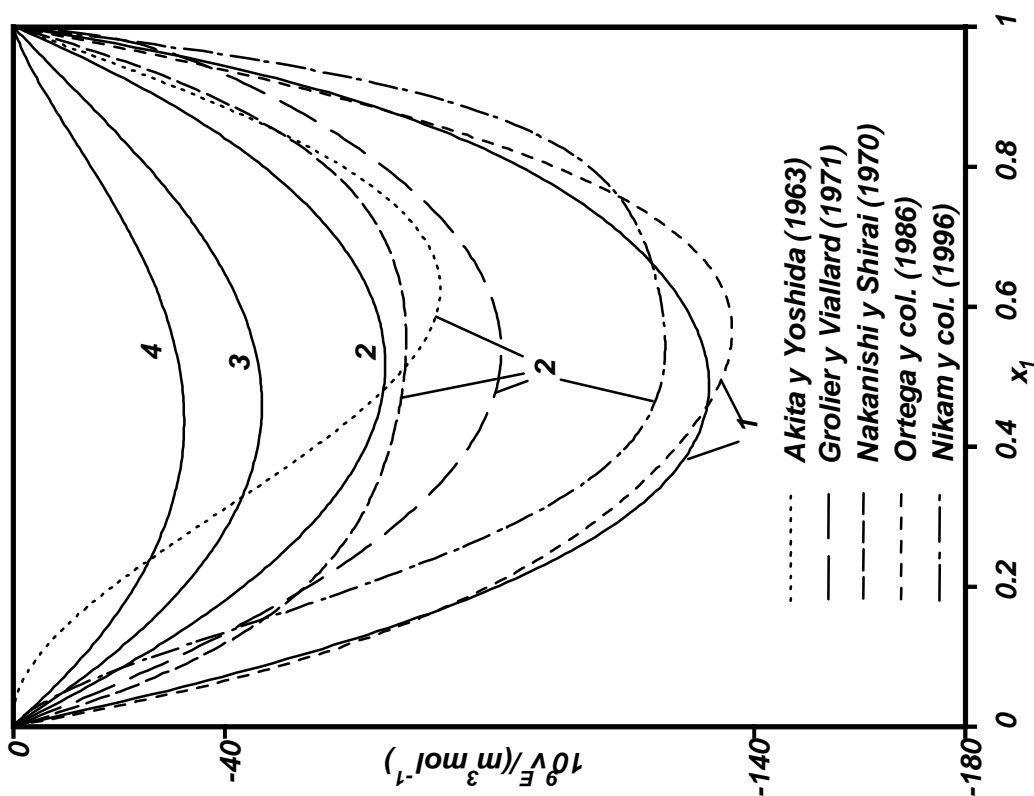


Figura (11-15). Volúmenes de exceso a 298,15 K de las mezclas binarias $x_1CH_3OH+x_2C_{4H_{10}}+(1-x_2-x_1)COOC_2H_5$. Los números indican u.

panoato de metilo. En la **Figura (11-14)** se presentó también la curva obtenida por Polak y Lu (1972a) para el sistema $x_1metanol+x_2metanoato de metilo$ para observar la uniformidad de resultados. Se han localizado varias referencias sobre los v^E del sistema $x_1 metanol+x_2etanoato de etilo$, Akita y Yoshida (1963), Grolier y Viillard (1971), Nakanishi y Shirai (1970) y Nikam y col. (1996) con las que nuestros valores difieren, respectivamente, en un 33% (debido a la enorme desviación a concentraciones extremas), 39%, 20% y 89%. Menor desviación, del 4%, se observa frente a los datos aportados por nuestro laboratorio hace años, Ortega y col. (1986), para el sistema $x_1metanol +x_2metanoato de etilo$. No se ha encontrado ninguna referencia conteniendo datos, o bien algún análisis de volúmenes de exceso, en condiciones similares para los sistemas formados

continua en la página 139

Tabla (11-23). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 metanoato de propilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0319	897,49	-14	0,4855	868,85	-121
0,0928	894,70	-40	0,5201	865,62	-119
0,1739	890,55	-67	0,5743	860,24	-119
0,2062	888,75	-75	0,6131	856,03	-117
0,2725	884,80	-93	0,6721	849,00	-113
0,3335	880,79	-106	0,6839	847,47	-110
0,3673	878,39	-111	0,8090	828,87	-86
0,4099	875,17	-116	0,9085	809,59	-47
0,4398	872,76	-118	0,9824	791,74	-10
$k_v=2,407$	$V_0=-447$	$V_1=-135$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=898,87-41,61x_1-36,07x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=900,76-59,62x_1+23,12x_1^2-73,17x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=777,16+293,12x_1-283,32x_1^2$				

Tabla (11-24). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 etanoato de propilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0287	881,63	-8	0,5223	856,59	-57
0,0729	880,08	-14	0,5583	853,73	-56
0,0817	879,81	-20	0,6040	849,79	-56
0,1896	875,54	-31	0,6473	845,63	-51
0,2427	873,18	-37	0,6811	842,13	-51
0,2910	870,85	-41	0,7127	838,54	-46
0,3077	870,04	-46	0,7488	834,15	-44
0,3468	867,96	-50	0,8074	826,00	-34
0,3804	866,05	-51	0,8809	813,73	-21
0,4132	864,07	-52	0,9197	806,11	-16
0,4419	862,26	-55	0,9574	797,71	-9
$k_v=2,842$	$V_0=-213$	$V_1=-27$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=882,55-31,40x_1-29,44x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=881,70-21,98x_1-66,58x_1^2+71,07x_1^3-75,15x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1161,28-1060,98x_1+1274,47x_1^2-587,96x_1^3$				

Tabla (11-25). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 propanoato de propilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0463	874,24	-8	0,6037	847,51	-24
0,1164	872,17	-18	0,6407	844,38	-21
0,1569	870,86	-22	0,6860	840,15	-20
0,2197	868,65	-27	0,7205	836,56	-18
0,2775	866,37	-29	0,7786	829,68	-15
0,3469	863,32	-31	0,8069	825,88	-14
0,3778	861,83	-30	0,8854	813,28	-8
0,4479	858,09	-29	0,9342	803,48	-5
0,5329	852,78	-28	0,9608	797,32	-4
0,5547	851,25	-27			
$k_v=3,258$	$V_0=-179$	$V_1=344$	$V_2=-308$	$s(v^E)=1$	
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=875,48-25,55x_1-25,28x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=878,02-48,35x_1+44,46x_1^2-79,59x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1161,49-1118,31x_1+1400,03x_1^2-656,35x_1^3$				

Tabla (11-26). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 butanoato de propilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0623	866,58	-6	0,6327	842,06	7
0,1344	864,75	-8	0,6647	839,51	8
0,1877	863,26	-11	0,7131	835,14	13
0,2307	861,96	-13	0,7658	829,63	17
0,2749	860,51	-14	0,7987	825,68	18
0,3196	858,91	-14	0,8434	819,55	19
0,4195	854,73	-7	0,8866	812,60	15
0,4737	852,09	-5	0,9214	806,02	14
0,5037	850,50	-4	0,9635	796,65	8
0,5830	845,63	3			
$k_v=3,683$	$V_0=-100$	$V_1=401$	$s(v^E)=1$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=867,98-21,13x_1-21,51x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=865,26+6,98x_1-124,22x_1^2+165,76x_1^3-123,84x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1321,86-1690,25x_1+2066,25x_1^2-910,98x_1^3$				

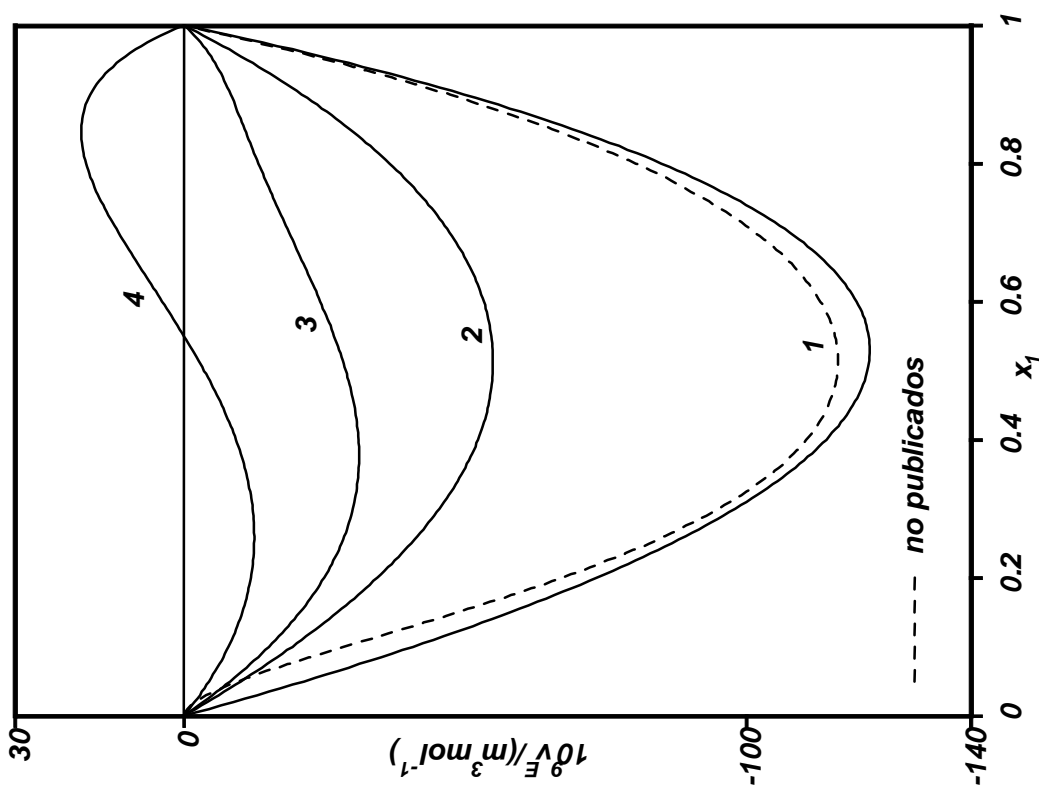


Figura (11-16). Volúmenes de exceso a 298,15 K de las mezclas binarias $x_1\text{CH}_3\text{OH}+x_2\text{C}_{4\text{-}9}\text{H}_{2n-1}\text{COOCH}_3$. Los números indican u.

por el *metanol* y los *ésteres de propilo* considerados en este trabajo. Para la mezcla $x_1\text{metanol}+x_2\text{metanoato de propilo}$, se comparan con unos valores realizados anteriormente en nuestro laboratorio y aún no publicados, estimándose un error medio del 8%. Por último, en relación a los *ésteres de butilo*, las diferencias medias con respecto a los resultados obtenidos por Ortega y col. (1985b) fueron superiores al 100%, para las mezclas del *metanol* con el *metanoato de butilo*, debido posiblemente a las impurezas del *metanoato de butilo* empleado en ese momento y del 33% en las mezclas con el *etanoato de butilo*. Con respecto a los datos de un trabajo más reciente, realizado también en nuestro laboratorio, y tampoco publicado todavía, se obtiene una desviación media del 11% en el sistema $x_1\text{metanol}+x_2\text{metanoato de butilo}$. De la situación de las curvas de v^E

continua en página 142

Tabla (11-27). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 metanoato de butilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0390	886,90	-16	0,5118	862,00	-106
0,0723	885,71	-27	0,5414	859,61	-108
0,1111	884,23	-37	0,5884	855,38	-99
0,1535	882,54	-51	0,6473	849,54	-95
0,1684	881,91	-55	0,6906	844,61	-82
0,2121	880,02	-70	0,7125	841,92	-75
0,2745	877,03	-84	0,7533	836,60	-70
0,2708	877,21	-83	0,7941	830,65	-59
0,3388	873,63	-99	0,8630	819,02	-43
0,4153	868,94	-104	0,8987	811,97	-32
0,4608	865,84	-107	0,9370	803,49	-21
$k_v=2,826$	$V_0=-414$	$V_1=-92$	$V_2=279$	$s(v^E)=3$	
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=888,21-32,61x_1-28,44x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=888,88-41,08x_1+8,98x_1^2-61,09x_1^3$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1012,48-548,85x_1+709,38x_1^2-386,02x_1^3$				

Tabla (11-28). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0617	874,00	-13	0,5647	850,80	-45
0,1193	872,27	-21	0,6045	847,68	-39
0,1202	872,22	-18	0,6414	844,55	-37
0,2107	869,17	-31	0,7204	836,73	-28
0,2356	868,23	-32	0,7809	829,47	-21
0,2843	866,32	-39	0,8003	826,86	-19
0,3738	862,25	-41	0,8559	818,42	-14
0,4599	857,65	-44	0,8923	811,91	-7
0,4906	855,78	-42	0,9466	800,66	-8
$k_v=3,258$	$V_0=-202$	$V_1=135$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=875,67-25,62x_1-24,91x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=874,56-13,16x_1-74,50x_1^2+90,17x_1^3-86,95x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=-498,84+6419,03x_1-11393,16x_1^2+8966,80x_1^3-2707,12x_1^4$				

Tabla (11-29). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 propanoato de butilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0257	870,02	-8	0,6404	843,16	3
0,0843	868,62	-16	0,6822	839,55	8
0,1072	868,02	-17	0,7406	833,71	16
0,1650	866,41	-18	0,7994	826,66	21
0,2532	863,63	-20	0,8479	819,70	23
0,3159	861,38	-23	0,8851	813,47	22
0,4185	856,99	-19	0,9085	809,04	22
0,4751	854,13	-16	0,9208	806,55	20
0,5318	850,84	-8	0,9502	800,02	15
0,5840	847,44	-5	0,9771	793,23	9
$k_v=3,670$	$V_0=-175$	$V_1=586$	$s(v^E)=2$		
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=870,57-21,12x_1-24,95x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=867,03+12,83x_1-142,47x_1^2+186,17x_1^3-133,98x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1340,91-1739,01x_1+2112,81x_1^2-927,95x_1^3$				

Tabla (11-30). Densidades, ρ , volúmenes de exceso, v^E , para el sistema binario x_1 metanol+ x_2 butanoato de butilo a la temperatura de 298,15 K y coeficientes de correlación.

x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$	x_1	$\frac{\rho}{\text{kgm}^{-3}}$	$\frac{10^9 v^E}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$
0,0471	863,44	1	0,5625	845,67	24
0,0766	862,82	2	0,6347	841,00	32
0,1643	860,81	2	0,6555	839,49	33
0,1956	860,01	4	0,6874	836,96	35
0,2376	858,86	6	0,7661	829,46	44
0,3395	855,66	12	0,8171	823,43	43
0,3511	855,26	11	0,8572	817,72	46
0,4204	852,62	14	0,8977	810,95	43
0,4725	850,34	18	0,9524	799,53	34
0,5227	847,84	24			
$k_v=4,095$	$V_0=20$	$V_1=154$	$V_2=753$	$s(v^E)=2$	
Ecuaciones de ajuste densidad-composición según el intervalo de concentraciones					
$[0,0-0,2]$	$\rho=864,37-18,80x_1-17,65x_1^2$				
$[0,2-0,8]$	$\rho=863,23-5,13x_1-75,00x_1^2+104,30x_1^3-94,30x_1^4$				
$[0,8-1,0]$	$\rho=1154,11-1157,90x_1+1507,03x_1^2-716,30x_1^3$				

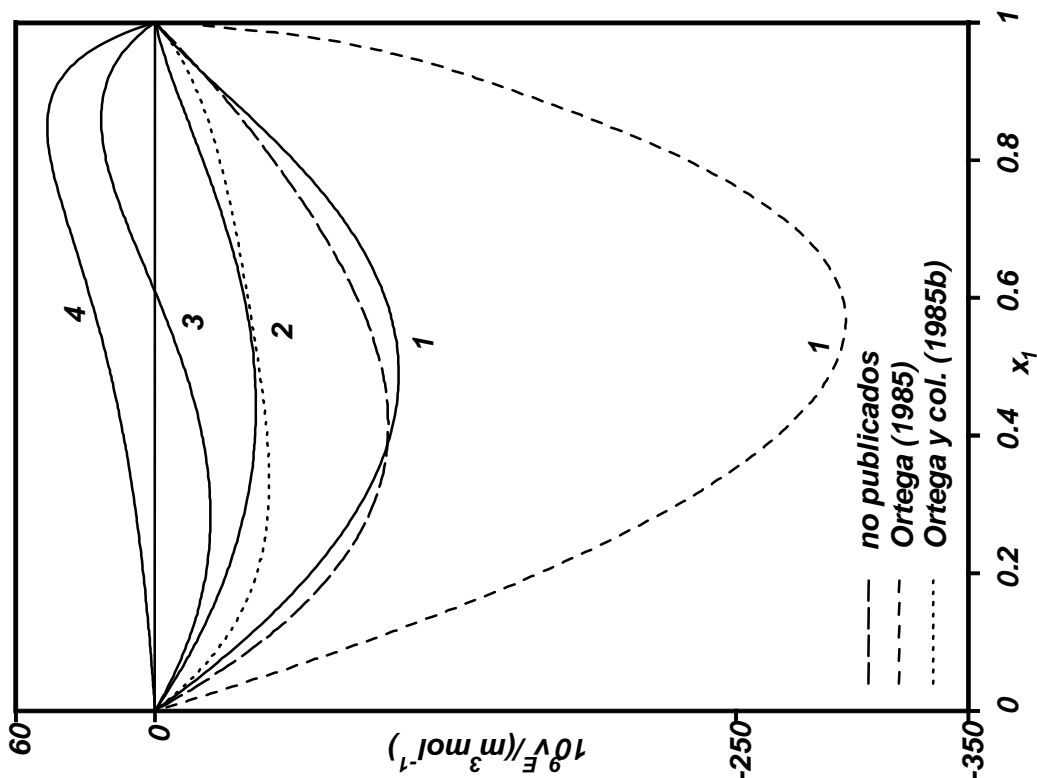


Figura (11-17). Volúmenes de exceso a 298,15 K de las mezclas binarias $x_1\text{CH}_3\text{OH} + x_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOC}_n\text{H}_n$. Los números indican u.

que se refleja en las Figuras (11-14) a la (11-17) no se puede establecer un análisis preciso del comportamiento de esta magnitud para las mezclas de *metanol*+*és-teres de alquilo*, en función de la estructura de los compuestos que intervienen. Por ello, se realizó una nueva representación, la de la Figura (11-18), con los valores equimolares obtenidos para cada una de las mezclas y la cadena hidrocarbonada del éster, $R_1\text{COOR}_2$, cuando, varía tanto R_1 como R_2 . También se aprecian, en rojo, las diferencias con los publicados en la bibliografía internacional.

Con la excepción de las tres mezclas correspondientes a las Tablas (11-26), (11-29) y (11-30), que presentan volúmenes de exceso cercanos a cero y, por tanto, con comportamiento cuasi-ideal, en los demás sistemas binarios, los volúmenes de exceso

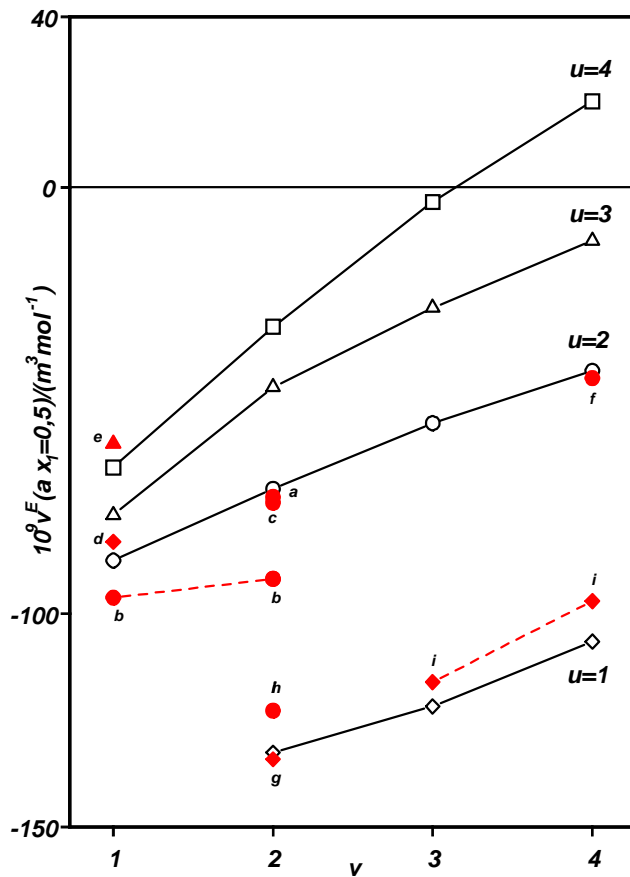


Figura (11-18). Representación de los volúmenes de exceso a fracción molar intermedia, v^E a $x_1=0,5$, en función del número de $-CH_2-$ existentes en el éster alquílico en las mezclas binarias: $\{x_1CH_3OH+x_2C_{u-1}H_{2u-1}COOC_vH_{2v+1}\}$ y comparación con los encontrados en la literatura que se menciona:

- a Akita y Yoshida (1963)
- b Grolier y Viillard (1971)
- c Nakanishi y Shirai (1970)
- d Polak y Lu (1972a)
- e Polak y Lu (1972b)
- f Ortega y col. (1985)
- g Ortega y col. (1986)
- h Nikam y col. (1996)
- i No-publicados

Nota.- En esta gráfica no se ha representado el dato aportado por Ortega (1985) para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de butilo, ya que su valor, $v^E(a$ $x_1=0,5)=-292$, presenta una gran desviación con el experimental aquí aportado, dificultando la visión de esta representación.

son negativos, $v^E < 0$, o sea, con contracciones de volumen. Estas contracciones disminuyen en valor absoluto con el aumento de la cadena del éster, llegando a alcanzar valores positivos, con expansiones, a altas concentraciones de metanol en los sistemas en los que interviene el butanoato de propilo y el propanoato de butilo. Para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de butilo se obtienen valores positivos de pequeña magnitud en todo el rango de composiciones.

La observación de esta gráfica permite distinguir varios efectos que destacan en las mezclas de ésteres de alquilo con alcanoles, sin embargo, la presencia del metanol, como uno de los componentes de las mezclas, dificulta aún más la interpretación del

comportamiento. Son relevantes los efectos de asociación de ambos tipos de moléculas, muy elevados en el metanol, mientras que para los *ésteres* disminuyen con el aumento de la cadena o con el peso molecular; en algunos casos, sobre todo en las mezclas donde intervienen los primeros de la serie, como los *metanoatos*, también la disociación de ambos tipos de moléculas permite la formación de complejos por fuertes enlaces polares, reacciones de transesterificación que afectan al volumen de mezclado. Por último, también de acuerdo con el tamaño y forma de las moléculas, existen efectos físicos, de impedimento estérico y de acomodación intersticial (la pequeña molécula de *metanol* se acomoda entre las de *éster* con efectos de contracción en el volumen de mezclado). Pues bien, el resultado neto, obtenido experimentalmente a través de las densidades, es la suma algebraica de los mencionados efectos, predominando en este caso como antes se mencionaba, las altas contracciones de volumen que son mayores de acuerdo con el orden *metanoato*>*eta-noato*>*propanoato*>*butanoato*, para un mismo valor de R_2 , en el *éster alquílico*, representado genéricamente por R_1COOR_2 .

11. 4. Datos de equilibrio líquido-vapor . Test de consistencia. Correlaciones

Se presenta este apartado acorde con el título del mismo:

Preparación de las tablas: Corresponde a esta sección la presentación de los datos obtenidos en la experimentación directa de los equilibrios líquido-vapor isobáricos de las mezclas binarias $x_1\text{metanol}+x_2\text{n-alcanos}(C_5 \text{ o } C_6)$ y $x_1\text{metanol}+x_2\text{ésteres de alquilo}$ (*desde el metilo al butilo*), a la presión constante de $(141,3\pm 0,2)$ kPa. Con el fin de esta-

blecer una presentación ordenada, se ha creído conveniente mostrar la elaboración de las tablas de datos en dos subsecciones, la **11.4.1.** y la **11.4.2.**, dedicadas, respectivamente cada una de ellas, a los dos conjuntos de mezclas antes citados. Todos los datos, tanto los determinados de manera directa, mediante visualización o análisis experimental continuo, como indirectamente vía expresiones o cálculos sencillos termodinámicos, son recogidos en las tablas que se especifican en cada caso.

Para obtener los valores numéricos de las magnitudes obtenidas en el sistema experimental de equilibrio de forma más directa, como son la temperatura, T , y las composiciones de las fases líquida, x_l , y vapor, y_l , se tuvieron en cuenta todas las consideraciones mencionadas en la **sección 3.4.** de esta Memoria y que ahora se describen nuevamente por su interés. Los coeficientes de actividad de los componentes en fase líquida, γ_i , **ecuación (3-30)**, se determinaron teniendo en cuenta la *no-idealidad* de la fase vapor y utilizando *la ecuación de estado de virial*, truncada en el segundo término, para los coeficientes de fugacidad, ϕ_i , de compuestos puros y mezclas, ver **ecuación (3-29)**. A su vez, para conseguir dichos coeficientes de virial se utilizaron las correlaciones empíricas de Tsonopoulos (1974), **sección 3.4.2.** Por último, los volúmenes molares, v_i^o , y las presiones de vapor, p_i^o , que aparecen en la **ecuación (3-30)** se emplearon, respectivamente, por la ecuación de Rackett modificada por Spencer y Danner (1972), que incluye las variaciones de temperatura con el volumen en estado de saturación y la ecuación de Antoine, obtenida para cada compuesto participante de la mezcla, ver **sección 11-1**. Pues bien, una vez calculados los coeficientes de actividad, la **ecuación (4-2)** permite conseguir los valores de la función de energía de Gibbs en su forma adimensional, g^E/RT , para

cada fracción molar y , lógicamente, los correspondientes valores absolutos, $g^E/(Jmol^{-1})$, de dicha magnitud termodinámica los que, si bien se obtienen isobáricamente, no debe olvidarse que cada punto corresponde a un estado de equilibrio, o sea, a unas condiciones de *presión, temperatura y concentración* constantes.

De esta forma se justifica la elaboración de cada una de las columnas de datos que permiten construir las **tablas (11-31a) a (11-47a)**. Las tres primeras columnas corresponden a las cantidades primarias del equilibrio experimental, $T-x_1-y_1$, a la presión constante p , la cuarta es la diferencia entre las concentraciones en las fases vapor y líquido, (y_1-x_1) , del compuesto de referencia y las cuatro restantes a las cantidades calculadas como se han descrito, γ_1 , γ_2 , g^E/RT y g^E . En las figuras que aparecen bajo las tablas, desde la **(11-31)** a la **(11-47)** se representa únicamente la distribución de los puntos que aparecen en las mismas situados en las adecuadas coordenadas.

Test de consistencia: Antes de proceder a la correlación de los datos de *ELV* obtenidos experimentalmente se verificó su calidad a través de las ecuaciones termodinámicas establecidas para ello, ver **sección 4**. En este trabajo se utilizaron algunos de los métodos propuestos por varios autores y que han sido desarrollados en dicha sección, como es el de Herington (1951), uno de los test de áreas, y los test punto-a-punto de Van Ness y col. (1973) (modificado posteriormente por Fredenslund y col., 1977b) y el de Wisniak (1993). Si bien, como ya se mencionó en la **sección 4**, Wisniak (1994) aclaró la existencia de errores en el planteamiento del test de Herington, por su valoración global de los datos, este será aquí también considerado, ya que el clásico test de áreas o de Redlich-Kister, es exclusivo de datos isotérmicos y por su fundamento termodinámico no resulta

adecuado para los casos isobáricos. En los apartados **11.4.1** y **11.4.2** se resumen los resultados de la aplicación de los distintos test antes mencionados.

Correlaciones de datos de ELV. En la **sección 5** de esta Memoria se recogen algunos de los modelos matemáticos existentes para correlacionar y reproducir los datos de *equilibrio líquido-vapor*, tanto isobáricos como isotérmicos. En este trabajo de investigación utilizaremos únicamente los de composición local, o sea, **Wilson**, **NRTL** y **UNIQUAC**, así como la modificación realizada para la **ecuación de las zetas**, **sección 5.1.4**. De esta forma, todas ellas presentan en común un hecho, que permiten correlacionar simultáneamente la función adimensional de energía de Gibbs con la composición y la temperatura, dando lugar que, mediante la correspondiente relación termodinámica **(5-16)**, puedan conseguirse las entalpías de exceso para la mezcla en estudio. Como no es sencillo conseguir en la literatura valores de esta magnitud a varias temperaturas y menos aún conocer $h^E(T)$, resulta algo difícil reproducir con la misma correlación los datos de *ELV* y h^E . Debido al elevado número de coeficientes que presentan las mencionadas ecuaciones, surge un problema de multiplicidad de raíces o soluciones de la ecuación empleada, lo que ocasiona que las correlaciones de datos de *ELV* isobárico, con la función g^E/RT vs x_1 no reproduzcan bien las curvas de h^E para un determinado sistema. Por ello, la correlación de datos puede llevarse a cabo siguiendo varios procedimientos, sin embargo, solo dos parecen los más idóneos:

- a), ajustar únicamente los datos de g^E/RT vs x_1, T a presión constante y,
- b), utilizar datos de g^E/RT y de h^E/RT efectuando una correlación simultánea de ambas magnitudes.

El primero de los casos, *a*), se utilizó para todas las ecuaciones, sin embargo, el segundo, el *b*), solo fue considerado en la ecuación de las “zetas” por la sencillez y mejor exactitud en los cálculos con esta ecuación, como se comprende fácilmente. Dicho de otra forma, los modelos de *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC* dificultan la buena correlación simultánea de los datos de *ELV* y h^E , dando lugar a elevados errores de ajuste en uno o en ambos conjuntos de datos.

El primero de los procedimientos, empleando únicamente datos de *ELV*, es el mismo en todos los casos y se describe seguidamente. La correlación conjunta de los coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 , se realiza utilizando la minimización de una función objetivo definida como proponen Holmes y van Winkle (1970) para el conjunto de los datos de equilibrio:

$$F.O.=\sum(\gamma_{1,exp}-\gamma_{1,cal})^2+\sum(\gamma_{2,exp}-\gamma_{2,cal})^2 \quad (11-2)$$

Sin embargo, para conseguir una más óptima representación de los datos de *ELV* es conveniente simultanear la correlación de los γ_i con los valores de la magnitud $Q=g^E/RT$, ya que a pesar de venir relacionadas matemáticamente por la (4-2), la derivación ocasiona pérdidas de precisión. Por ello, a la condición expresada por la **ecuación (11-2)** se añadió también la correspondiente a la desviación estándar, $s(Q)$, puesta como:

$$s(Q)=\sqrt{\frac{\sum(Q_{exp}-Q_{cal})^2}{N-n}} \quad (11-3)$$

siendo N el número de datos experimentales y n el número de coeficientes utilizados en el ajuste de los datos.

Las **Tablas (11-31b)** a la **(11-47b)** recogen los valores de los coeficientes obtenidos en la correlación de las magnitudes $\gamma_1, \gamma_2, g^E/RT=f(x_1, T)$, de acuerdo con lo expresado para cada una de las ecuaciones indicadas en las tablas, excepto para la ecuación de las “zetas” para la cual se ha seguido el segundo de los métodos indicados. Asimismo, se presentan las desviaciones estándar de $Q=g^E/RT$ y la desviación estándar promedio de los coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 , definida como:

$$s(\gamma_i) = \left[s(\gamma_1)^2 + s(\gamma_2)^2 \right]^{1/2} \quad (11-4)$$

Como ya se dijo, en la correlación de datos, utilizando la ecuación de las “zetas” se utilizó el procedimiento señalado como *b*), o sea, utilizando para cada mezcla los datos de *entalpía de exceso* y de *equilibrio líquido-vapor* de manera conjunta. Así, con los de h^E , a una determinada temperatura, se consiguen los coeficientes de la **ecuación (5-18)**, A_0^I y A_1^I , los cuales, mediante la **(5-20)**, permiten conseguir los de A_{0I} y A_{1I} . Los restantes coeficientes, k , A_{02} y A_{12} se obtienen de la correlación simultánea de los coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 y la función de energía libre de Gibbs, g^E/RT , utilizando el procedimiento indicado antes, con la minimización de las **ecuaciones (11-2)** y **(11-3)**. En el caso de los *n-alcanos*, con una mayor desviación de la idealidad, la *F.O.* requiere asignar un mayor peso al sumando correspondiente al conjunto de coeficientes de actividad de algunos de los dos compuestos de la mezcla.

Pues bien, con esta metodología de cálculo se han obtenido los valores que aparecen en las **Tablas (11-31b)** a la **(11-47b)** con expresión de los parámetros estadísticos que valoran el uso de dicha correlación.

La presentación y comparación cualitativa de las correlaciones obtenidas se realiza en las **Figuras (11-31c) a (11-47c)**. En cada caso, los símbolos indican los valores experimentales y las líneas, representadas en distintos colores, negro, azul, rojo y verde, las curvas calculadas, respectivamente, con las *ecuaciones de las zetas*, *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*.

Por otro lado, la correlación de los datos experimentales más directos resultantes de los diferentes estados de equilibrio, como son las temperaturas y las concentraciones, se realiza también utilizando la expresión de las “*zetas*” pero transformando previamente las magnitudes que se van a correlacionar, adaptándolas a la forma más adecuada de la ecuación. Así, para la temperatura se establece:

$$(y_1-x_1)=Q_1 \quad \text{y} \quad T = T_{b,1}^o x_1 + T_{b,2}^o x_2 + Q_2 = T_{b,1}^o y_1 + T_{b,2}^o y_2 + Q_3 \quad (11-5)$$

donde T representa la temperatura de la mezcla en equilibrio, x_i , y_i y $T_{b,i}^o$ las composiciones de las fases líquida y vapor y la temperatura normal de ebullición del compuesto puro “ i ” y Q_k una expresión similar a la **ecuación (5-10)**, la cual, al introducir la relación de $z=z(x_1)$ queda finalmente como:

$$Q_k = x_1 x_2 \sum A_i [x_1 / (x_1 + k x_2)]^i \quad (11-6)$$

Los valores de los coeficientes que se desprenden del tratamiento/correlación de las magnitudes del equilibrio tal como se ha indicado, se recogen también en las **Tablas (11-31b) a (11-47b)** y todos ellos son obtenidos por un procedimiento de regresión lineal determinando el coeficiente k por optimización del ajuste. Insertadas en las **Figuras**

(11-31c) a (11-47c) se muestran otras gráficas, donde se aprecian los valores experimentales utilizados en los ajustes y las correspondientes curvas calculadas utilizando la ecuación (11-6).

Una vez hecha la presentación de cómo se han elaborado las tablas de datos experimentales, el análisis termodinámico de los mismos y sus correlaciones, en los siguientes apartados se reflejan de manera particular los dos conjuntos considerados, los sistemas binarios *metanol+n-alcanos* y los de *metanol+ésteres de alquilo*.

11.4.1. Datos de ELV isobárico para las mezclas metanol+n-alcanos

Si bien los aspectos más generales ya han sido incluidos anteriormente, la separación de ambas familias de mezclas permitirá destacar algunas cuestiones más específicas para cada grupo o conjunto de ellas.

Los resultados procedentes de la experimentación directa del *equilibrio líquido-vapor* y otros calculados necesariamente para el análisis de los sistemas binarios $x_1\text{metanol}+x_2\text{n-alcanos}$ a la presión de $(141,3\pm 0,2)$ kPa, figuran en las **Tablas (11-31a) y (11-32a)**. En la misma página se muestra gráficamente la situación de los puntos de las magnitudes T , $(y_1-x_1), g^E/RT$ y γ_i en función de la composición, en fracción molar, del componente común a todas las mezclas, *el metanol*.

La valoración cuantitativa de los puntos experimentales obtenidos para las dos mezclas utilizando los test de consistencia de Herington (1951), de Fredenslund y col. (1977b) y Wisaniak (1993) se resume en la tabla siguiente, dándose seguidamente algu-

nos comentarios sobre dichos resultados y su interpretación.

SISTEMA	Herington (1951) $ D-J $	Fred. y col.(1977b) δy	Wisniak (1993) D'
$x_1\text{metanol}+x_2n\text{-pentano}$	4,4	0,016	0,7
$x_1\text{metanol}+x_2n\text{-hexano}$	0,3	0,012	1,5

Por lo planteado en la **sección 4** de esta Memoria, los test de Herington (1951) y de Wisniak (1993) atribuyen consistencia positiva a ambos sistemas, no ocurriendo lo mismo con el test de Fredenslund y col. (1977b). A pesar de los problemas asociativos que puede presentar la presencia del *metanol*, no se observa en estos sistemas ninguna anomalía destacable en la distribución de los coeficientes de actividad, exceptuando que en regiones extremas aparecen valores ligeramente inferiores a la unidad única señal que indica la aparición de algunos efectos consecuencia del proceso de mezclado con el *alcanol*, como ya se ha indicado en otras secciones de esta Memoria.

Tal y como se comentó al comienzo de este apartado, en las **Tablas (11-31b)** y **(11-32b)** se recogen los valores de los coeficientes obtenidos en el tratamiento matemático de las magnitudes que definen el *equilibrio isobárico líquido-vapor*, presentando los resultados de las relaciones utilizadas, *ecuación de las zetas*, *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*; cualitativamente, en las **Figuras (11-31c)** y **(11-32c)** se presenta la comparación de las distintas correlaciones. El ajuste con la ecuación de las *zetas* para estas mezclas fue más complejo de lo esperado cuando se consideran simultáneamente las magnitudes de g^E/RT y h^E , y fue por ello necesario introducir un nuevo término para el ajuste de entalpías, lo que dió lugar a dos nuevos coeficientes en la expresión final de g^E/RT vs x_1 ,

cuyo desarrollo es bastante simple. En la siguiente tabla se presentan los coeficientes obtenidos para el ajuste de las h^E vs x_1 con los datos sacados de la literatura. La última columna representa el error medio conseguido al recalcular las entalpías con la **ecuación (5-14)** y los correspondientes coeficientes presentados en la **Tabla (11-31b)** y **(11-32b)**.

$h^E/RT = x_1x_2(A_0^I + A_1^I z + A_2^I z^2)$					
Mezcla	k	A_0^I	A_1^I	A_2^I	$\bar{e}, \%$
$x_1\text{metanol}+x_2\text{pentano}^1$	0,460	2,280	-4,550	3,590	5,06
$x_1\text{metanol}+x_2\text{hexano}^2$	0,685	2,761	-5,168	4,078	3,54

¹ Collins y col., (1980). ² Brown y col., (1964) (ver Christensen y col., 1984)

Para la mezcla binaria $x_1\text{metanol}+x_2n\text{-pentano}$ se obtiene una mejor representación de los datos experimentales utilizando la ecuación de las *zetas*. Para el sistema $x_1\text{metanol}+x_2n\text{-hexano}$ las correlaciones de *Wilson*, *NRTL* y la ecuación de las *zetas* ofrecen resultados similares y satisfactorios con diferencias respecto al modelo *UNI-QUAC*. Cabe señalar que las altas desviaciones estándar promedio de los coeficientes de actividad en ambos sistemas binarios se debe a los elevados valores que muestran los coeficientes de actividad en las zonas de concentraciones extremas, superiores a *diez*.

En estas mismas tablas aparecen los coeficientes obtenidos para los ajustes de las cantidades (y_1-x_1) vs x_1 , T vs x_1 o y_1 . Como las mezclas *de metanol+n-alcanos* tienen unos puntos azeotrópicos muy acusados, se consideró conveniente realizar las correlaciones utilizando dos intervalos, separados por el punto singular, x_{az} . En las **figuras** insertadas se muestran gráficamente dichas correlaciones.

Continúa en la página 158

Tabla (11-31a) . Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 n-pentano.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
318,91	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
316,83	0,0046	0,0500	0,0454	35,024	1,021	0,037	96,9
313,85	0,0216	0,1390	0,1174	23,530	1,032	0,099	258,7
312,64	0,0476	0,1823	0,1347	14,747	1,046	0,171	445,0
312,19	0,0864	0,1953	0,1089	8,876	1,089	0,266	691,5
312,09	0,1503	0,2062	0,0559	5,405	1,159	0,379	983,2
312,08	0,2380	0,2084	-0,0296	3,450	1,289	0,488	1267,1
312,12	0,3332	0,2091	-0,1241	2,468	1,470	0,558	1447,9
312,13	0,4518	0,2104	-0,2414	1,831	1,785	0,591	1533,1
312,14	0,5807	0,2109	-0,3698	1,427	2,331	0,562	1457,2
312,16	0,6487	0,2115	-0,4372	1,280	2,779	0,519	1347,1
312,25	0,7217	0,2127	-0,5090	1,152	3,492	0,450	1168,8
312,64	0,8133	0,2146	-0,5987	1,014	5,129	0,317	822,6
313,83	0,8485	0,2280	-0,6205	0,979	5,987	0,253	659,2
315,35	0,8859	0,2478	-0,6382	0,951	7,393	0,184	482,6
319,10	0,9232	0,2966	-0,6266	0,928	9,166	0,101	267,4
322,54	0,9463	0,3590	-0,5872	0,946	10,800	0,075	200,7
328,55	0,9674	0,4807	-0,4867	0,967	12,158	0,049	132,7
333,45	0,9779	0,6033	-0,3746	0,988	12,030	0,043	120,3
337,25	0,9863	0,7048	-0,2815	0,990	13,083	0,025	69,8
339,75	0,9911	0,7845	-0,2066	0,998	13,748	0,022	60,7
342,05	0,9947	0,8624	-0,1322	1,005	13,886	0,019	52,6
344,15	0,9980	0,9334	-0,0646	1,004	17,358	0,010	27,9
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

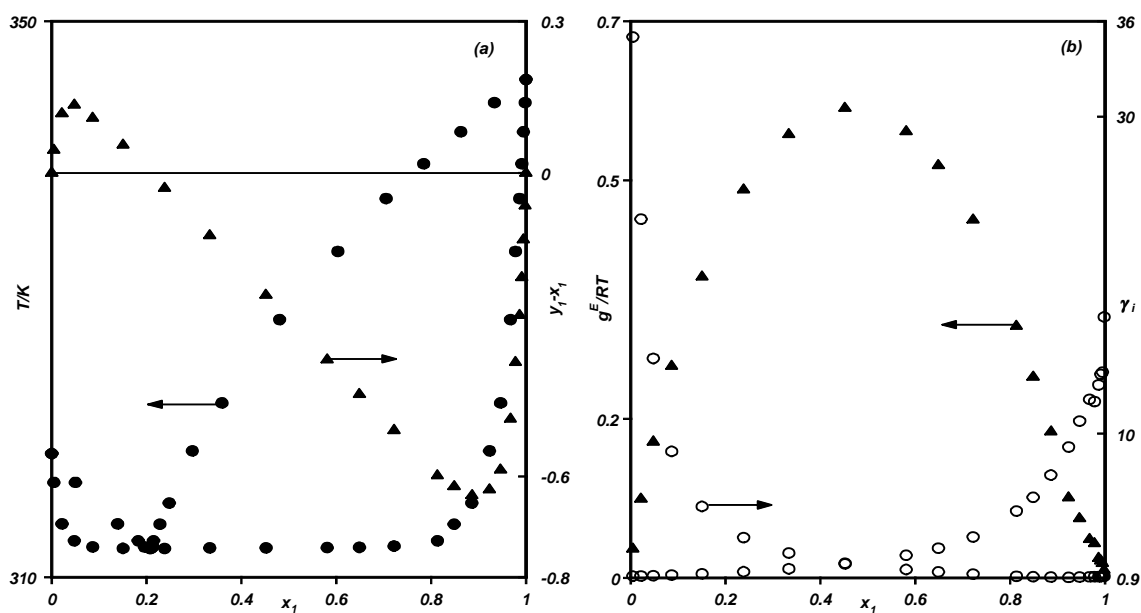


Figura (11-31). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 n-pentano. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-31b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para la mezcla binaria x_1 metanol + x_2 n-pentano.

Ecuación	Parámetros			$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=0,597$	$A_{01}=679,7$ $A_{02}=1,46$	$A_{11}=-1356,7$ $A_{12}=0,12$	$A_{21}=1070,4$ $A_{22}=-0,03$	0,500	0,030
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=10639,9$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=1318,1$		1,083	0,030
NRTL ($\alpha=0,46$)	$g_{11}-g_{12}=4606,3$	$g_{21}-g_{22}=7553,1$		1,194	0,030
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-334,1$	$u_{21}-u_{22}=7443,1$		1,698	0,025

Ecuación (11-6)	Intervalo	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	$[0, x_{az}]$	0,088	2,654	-2,463	-	-	0,002
	$[x_{az}, 1]$	5,991	-0,708	-6,129	2,264	-16,084	0,007
$Q_2=T-x_1T_b^o_{,1}-x_2T_b^o_{,2}$	$[0, x_{az}]$	0,06	-117,82	111,14	-	-	0,01
	$[x_{az}, 1]$	6,35	-34,35	-196,00	-340,09	-	0,22
$Q_3=T-y_1T_b^o_{,1}-y_2T_b^o_{,2}$	$[0, x_{az}]$	1,00	-2,35	-	-	-	0,08
	$[x_{az}, 1]$	0,30	36,26	-23,44	-	-	0,17

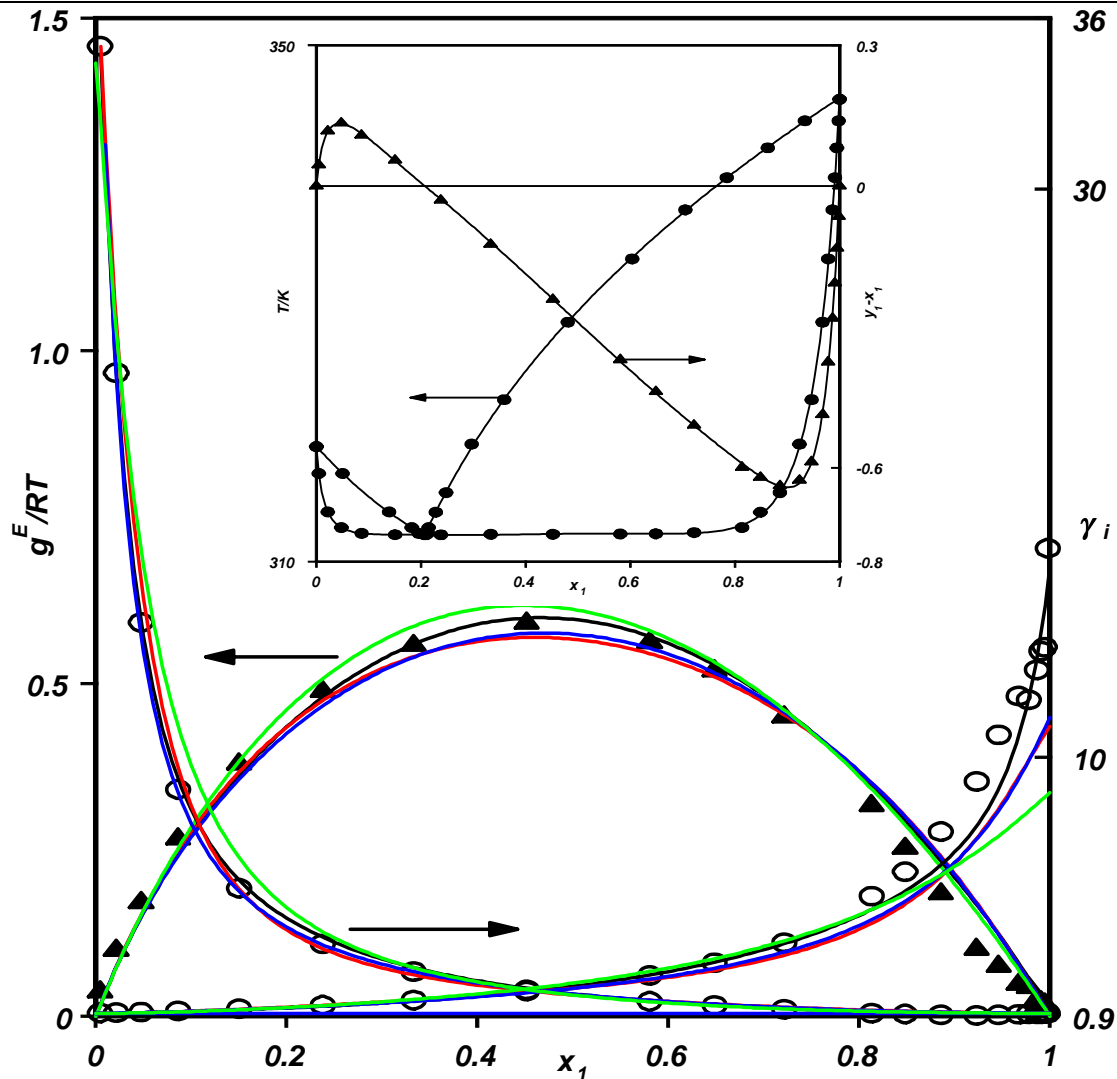


Figura (11-31c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol + x_2 n-pentano a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson., — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-32a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 n-hexano.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
352,85	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
346,60	0,0058	0,1815	0,1757	31,075	0,981	0,001	1,8
343,75	0,0092	0,2555	0,2463	30,463	0,974	0,005	14,0
340,21	0,0159	0,3334	0,3175	26,169	0,977	0,029	80,9
337,17	0,0248	0,4011	0,3762	22,543	0,973	0,051	142,4
335,80	0,0304	0,4289	0,3985	20,741	0,975	0,067	187,4
334,24	0,0458	0,4550	0,4092	15,488	0,993	0,119	330,9
332,70	0,0954	0,4813	0,3859	8,345	1,048	0,245	677,1
331,83	0,1908	0,5042	0,3134	4,518	1,152	0,403	1110,6
331,59	0,2811	0,5091	0,2280	3,125	1,294	0,506	1394,7
331,52	0,3800	0,5114	0,1314	2,329	1,497	0,572	1575,4
331,52	0,4807	0,5131	0,0324	1,847	1,782	0,595	1639,6
331,52	0,5578	0,5155	-0,0423	1,599	2,082	0,586	1615,6
331,53	0,6501	0,5160	-0,1342	1,373	2,628	0,544	1499,5
331,59	0,7408	0,5191	-0,2217	1,209	3,518	0,467	1286,5
331,66	0,7763	0,5191	-0,2572	1,151	4,067	0,423	1165,6
331,84	0,8221	0,5282	-0,2939	1,098	4,989	0,363	1000,1
332,15	0,8546	0,5358	-0,3188	1,058	5,947	0,307	849,0
333,07	0,9089	0,5704	-0,3384	1,021	8,530	0,215	594,3
334,37	0,9404	0,6116	-0,3289	1,006	11,331	0,150	417,6
338,48	0,9683	0,7183	-0,2501	0,981	13,618	0,064	180,8
341,23	0,9811	0,7906	-0,1905	0,962	15,575	0,014	41,0
343,53	0,9905	0,8826	-0,1079	0,978	16,288	0,005	14,0
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

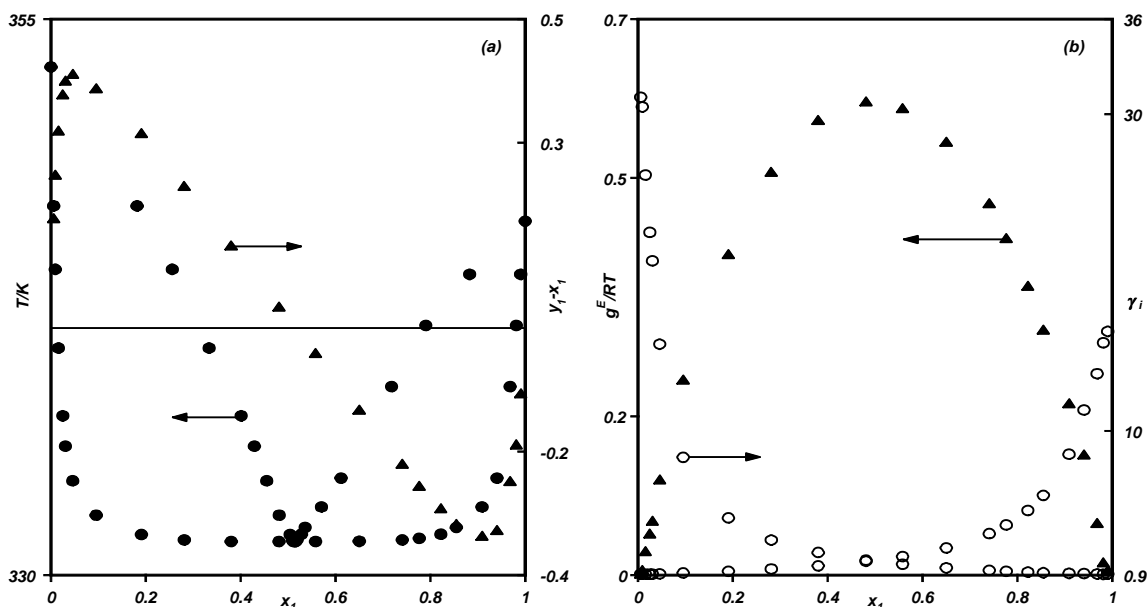


Figura (11-32). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 n-hexano. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-32b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 n-hexano.

Ecuación	Parámetros			$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=0,556$	$A_{01}=878,6$ $A_{02}=1,01$	$A_{11}=-1644,1$ $A_{12}=0,70$	$A_{21}=1297,3$ $A_{22}=-0,50$	0,408	0,024
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=11333,9$		$\lambda_{21}-\lambda_{22}=2079,9$	0,422	0,020
NRTL ($\alpha=0,46$)	$g_{11}-g_{12}=5814,7$		$g_{21}-g_{22}=7643,4$	0,704	0,020
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-345,2$		$u_{21}-u_{22}=7309,4$	2,348	0,021

Ecuación (11-6)	Intervalo	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	$[0, x_{az}]$	0,053	21,625	-33,693	12,604	-	0,004
	$[x_{az}, 1]$	6,077	-0,495	-2,699	-3,600	-	0,003
$Q_2= T- x_1T_b^o_{,1}-x_2T_b^o_{,2}$	$[0, x_{az}]$	0,07	-694,4	1099,61	-428,16	-	0,15
	$[x_{az}, 1]$	2,99	-15,63	-26,75	-93,75	-	0,16
$Q_3= T- y_1T_b^o_{,1}-y_2T_b^o_{,2}$	$[0, x_{az}]$	5,89	4,38	14,36	-32,32	-	0,10
	$[x_{az}, 1]$	0,37	-4,45	12,60	-	-	0,10

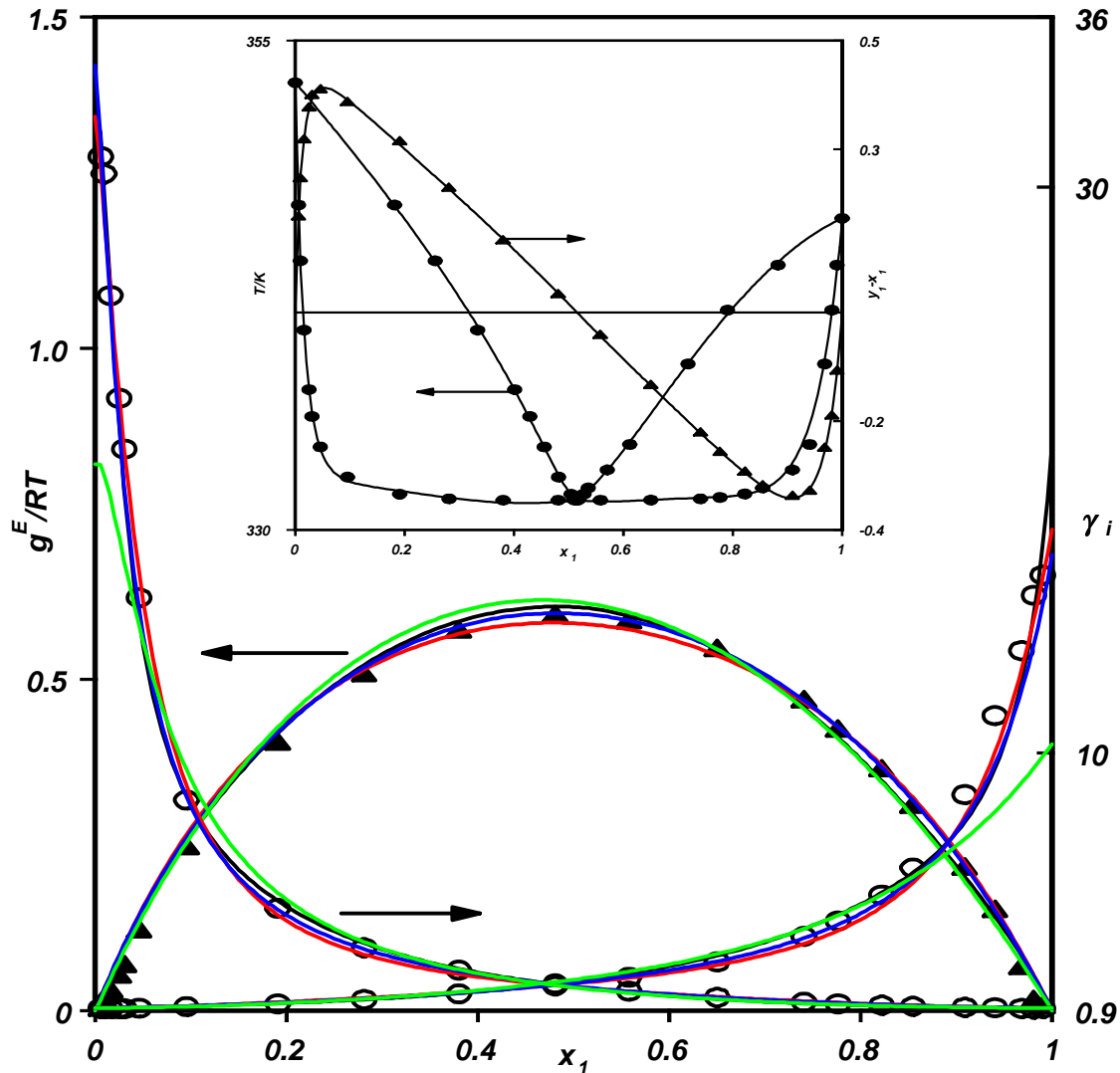


Figura (11-32c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 n-hexano a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson,, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

11.4.2. Datos de ELV para las mezclas metanol+ésteres de alquilo

Con el mismo esquema general desarrollado anteriormente para el conjunto particular de las mezclas *metanol+n-alcanos*, en las **Tablas (11-33a) a (11-47a)** se muestran los datos experimentales obtenidos directamente de temperatura, T , y composiciones, x_1 , y_1 , y los determinados a través de relaciones termodinámicas, como los coeficientes de actividad, γ_i , y la energía de Gibbs de exceso, todos correspondientes al *ELV* isobárico, a $(141,3 \pm 0,2)$ *kPa*, de los quince sistemas binarios x_1 *metanol*+ x_2 *ésteres de alquilo* aquí estudiados. Las figuras debajo de cada tabla, de la **(11-33)** a la **(11-47)**, representan la distribución de dichos resultados experimentales frente a la fracción molar de *metanol*. Para estas mezclas aparece, a baja concentración del *alcohol*, unos máximos en los γ_i que corresponden a un mínimo en la función de energía de Gibbs, ya que están relacionados a través de las correspondientes derivadas matemáticas, **ecuación (4-9)**. En esas mezclas de *metanol+ésteres* puede haber reacciones de transesterificación, incorporándose un efecto químico que se traduce sobre los coeficientes de actividad. La primera curvatura, con máximo en los γ_i , aparece en la mezcla *metanol+propanoato de etilo*, luego, de forma casi general, se aprecia que los máximos en los coeficientes de actividad están en las mezclas con los *ésteres* de cadena larga, indicando que, debido a la diferencia de tamaño, existen interacciones por las características estructurales distintas de los compuestos que intervienen, y como consecuencia de ello aparece una inflexión en las energías de Gibbs de exceso.

De acuerdo con el orden establecido en esta sección, ahora se presentan los resultados de la aplicación de los test de consistencia ya mencionados a todas las mezclas

del metanol con los *n*-alcanos y los ésteres de alquilo:

SISTEMA	Herington (1951) $ D-J $	Fred. y col(1977b) δ_y	Wisniak (1993) D'
x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo	1,1	0,0037	1,6
x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo	5,9	0,0089	4,7
x_1 metanol+ x_2 butanoato de metilo	4,2	0,0052	3,6
x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo	0,3	0,0077	0,1
x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo	0,7	0,0074	2,2
x_1 metanol+ x_2 propanoato de etilo	0,5	0,0081	4,0
x_1 metanol+ x_2 butanoato de etilo	0,9	0,0069	4,4
x_1 metanol+ x_2 metanoato de propilo	6,6	0,0077	2,3
x_1 metanol+ x_2 etanoato de propilo	0,2	0,0079	3,8
x_1 metanol+ x_2 propanoato de propilo	1,2	0,0064	4,4
x_1 metanol+ x_2 butanoato de propilo	20,7	0,0082	5,6
x_1 metanol+ x_2 metanoato de butilo	11,0	0,0075	5,9
x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo	13,1	0,0085	3,5
x_1 metanol+ x_2 propanoato de butilo	11,4	0,0079	3,5
x_1 metanol+ x_2 butanoato de butilo	28,9	0,0075	5,3

El resumen de la tabla anterior es bien sencillo. Todos los sistemas expuestos ofrecen consistencia positiva con el test de Fredenslund y col. (1977b), el de Wisniak (1993) únicamente excluye a las mezclas binarias x_1 metanol+ x_2 butanoato de propilo y x_1 metanol+ x_2 metanoato o + x_2 butanoato de butilo. Por último, el test de Herington (1951) no lo verifican aquellos sistemas que contienen al butanoato de propilo o a cualquiera de los ésteres de butilo considerados.

Igual que para los sistemas x_1 metanol+ x_2 *n*-alcanos, se realiza el ajuste conjunto de las magnitudes γ_1 , γ_2 y g^E/RT en función de la temperatura y la composición utilizando la ecuación de las zetas y los modelos Wilson, NRTL y UNIQUAC. Los coeficientes de cada una de las correlaciones y las desviaciones estándar correspondientes aparecen en las Tablas (11-33b) a (11-47b). Además del análisis cuantitativo, en cuanto a la pre-

cisión de las correlaciones efectuadas, se puede realizar una comparación visual de la calidad de los ajustes por las **Figuras (11-33c)** a la **(11-47c)**.

A continuación se presentan los coeficientes de ajuste de los datos experimentales de las entalpías de exceso para las mezclas del *metanol* con los quince *ésteres de alquilo*, que, en su mayor parte fueron determinados en nuestro laboratorio para completar este trabajo y por tanto, no-publicados en la literatura. Todos ellos fueron medidos a una sola temperatura, la de *298,15 K*, pero servirán de base para el estudio y tratamiento de datos de *ELV* que aquí se pretende.

La última columna de esta **tabla** presenta los errores medios obtenidos, en porcentaje, entre la curva experimental que corresponde a la mostrada aquí y la que resulta de la aplicación de **(5-14)**, regresionando con un procedimiento no-lineal y de manera si-

$h^E/RT = x_1x_2(A_0^I + A_1^I z)$				
Mezcla	k	A_0^I	A_1^I	$\bar{e}, \%$
$x_1\text{metanol}+x_2\text{etanoato de metilo}^1$	0,522	2,466	-0,966	0,53
$x_1\text{metanol}+x_2\text{propanoato de metilo}^2$	0,605	2,103	-0,966	3,97
$x_1\text{metanol}+x_2\text{butanoato de metilo}^2$	0,641	2,537	-1,259	1,08
$x_1\text{metanol}+x_2\text{metanoato de etilo}^2$	0,302	2,172	-1,124	0,45
$x_1\text{metanol}+x_2\text{etanoato de etilo}^1$	1,992	2,081	-0,978	9,14
$x_1\text{metanol}+x_2\text{propanoato de etilo}^2$	0,431	2,477	-1,169	4,97
$x_1\text{metanol}+x_2\text{butanoato de etilo}^2$	0,344	2,223	-0,884	0,47
$x_1\text{metanol}+x_2\text{metanoato de propilo}^2$	1,017	1,964	-0,864	14,35
$x_1\text{metanol}+x_2\text{etanoato de propilo}^1$	0,962	2,022	-0,689	1,83
$x_1\text{metanol}+x_2\text{propanoato de propilo}^2$	0,174	2,322	-0,860	5,58
$x_1\text{metanol}+x_2\text{butanoato de propilo}^2$	0,323	2,462	-1,086	10,00
$x_1\text{metanol}+x_2\text{metanoato de butilo}^2$	0,544	2,294	-0,921	9,21
$x_1\text{metanol}+x_2\text{etanoato de butilo}^1$	0,667	2,311	-0,997	7,76
$x_1\text{metanol}+x_2\text{propanoato de butilo}^2$	0,238	2,384	-0,884	4,77
$x_1\text{metanol}+x_2\text{butanoato de butilo}^2$	0,533	2,080	-0,692	12,61

¹ Ortega (1995); ² no-publicados y medidos en nuestro laboratorio.

multánea los datos de la *función adimensional de energía libre* y los *coeficientes de actividad*, una vez determinado los valores de A_{01} y A_{11} a partir de las entalpías de mezcla. Los coeficientes obtenidos en este procedimiento son los que se recogen en las **Tablas (11-33b) a (11-47b)**. En las quince mezclas que constituyen este segundo grupo o familia, no fue necesario como para las mezclas con *n-alcános*, por la forma más regular de las curvas, utilizar tres coeficientes en la correlación de (h^E, x_1) .

En un análisis global realizado sobre todo el conjunto de todas las mezclas, se observa la existencia de una mejor correlación de los datos con la ecuación de las *zetas*, siendo muy similares entre sí las ofrecidas por los otros tres modelos, *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*. A medida que aumenta la *no-idealidad* de estas mezclas disminuye la capacidad de los modelos de composición local para representar de forma adecuada el comportamiento del *ELV*. Asimismo, para la correlación de las magnitudes directas, temperatura y composición, se escogió la ecuación de las *zetas*, de manera similar a lo realizado en los sistemas $x_1\text{metanol}+x_2\text{n-alcáno}$. En estos casos, para las mezclas que presentaban con azeótropo no fue necesario realizar los ajustes en distintos tramos por la forma polinómica de la ecuación y su buena flexibilidad. En las **Tablas (11-33b) a (11-47b)** se muestran los parámetros y las desviaciones estándar obtenidas en cada caso. En las **Figuras** insertadas en las **(11-33c) a (11-47c)** se representan los valores experimentales junto a las curvas calculadas para dichas magnitudes.

Continúa en la página 192

Tabla (11-33a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
339,38	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
338,40	0,0413	0,0774	0,0361	2,486	1,000	0,037	104,8
337,71	0,0737	0,1222	0,0485	2,256	1,006	0,065	183,6
337,05	0,1101	0,1701	0,0599	2,155	1,011	0,094	263,3
336,47	0,1417	0,2108	0,0691	2,122	1,015	0,119	333,5
336,02	0,1871	0,2528	0,0657	1,960	1,029	0,149	416,7
335,66	0,2478	0,2966	0,0488	1,760	1,059	0,183	511,1
335,40	0,2957	0,3319	0,0362	1,666	1,083	0,207	578,0
335,37	0,3841	0,3809	-0,0033	1,473	1,149	0,235	653,9
335,47	0,4423	0,4143	-0,0280	1,387	1,197	0,245	682,5
335,73	0,5171	0,4503	-0,0668	1,276	1,287	0,248	691,7
336,30	0,6132	0,4991	-0,1141	1,167	1,438	0,235	657,7
336,89	0,6787	0,5405	-0,1382	1,117	1,559	0,218	609,4
337,71	0,7449	0,5885	-0,1564	1,074	1,713	0,191	535,7
338,35	0,7848	0,6220	-0,1628	1,052	1,829	0,170	478,1
339,20	0,8245	0,6657	-0,1588	1,039	1,932	0,147	414,0
340,35	0,8696	0,7225	-0,1472	1,024	2,084	0,117	329,6
341,65	0,9100	0,7846	-0,1254	1,014	2,251	0,085	242,1
342,79	0,9372	0,8384	-0,0988	1,009	2,338	0,062	175,5
344,03	0,9647	0,8998	-0,0649	1,006	2,485	0,038	107,8
345,25	0,9870	0,9627	-0,0243	1,007	2,420	0,018	52,3
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

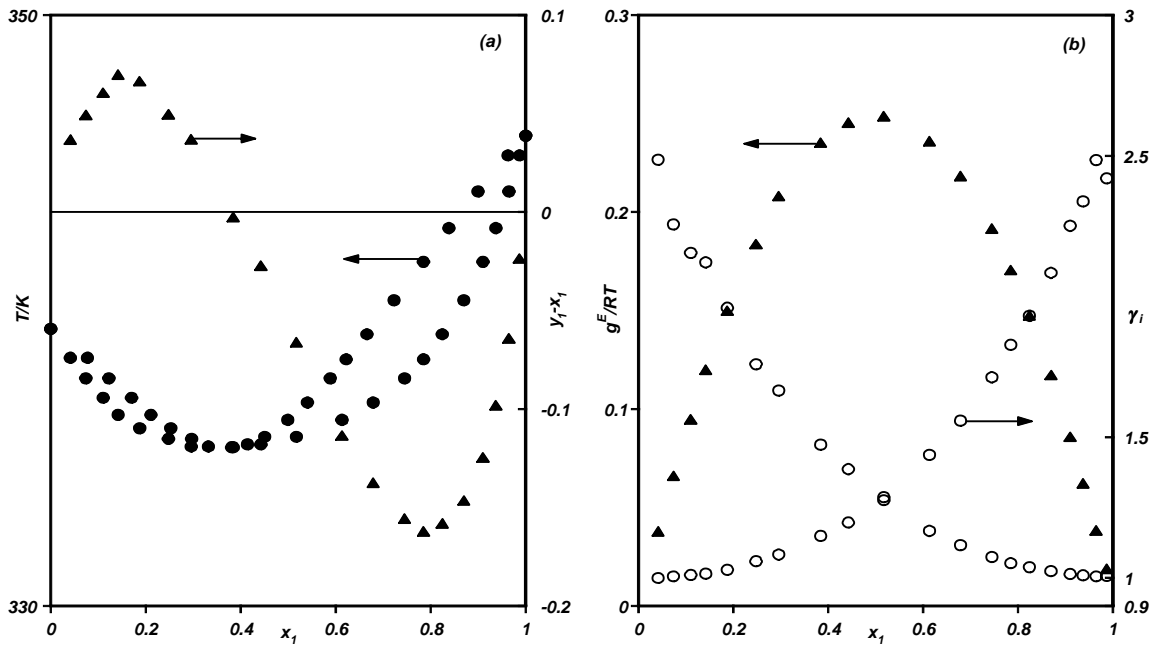


Figura (11-33). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-33b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$		
"zetas" $k=0,488$	$A_{01}=673,6$ $A_{02}=-1,03$	$A_{11}=-263,8$ $A_{12}=0,82$	0,026	0,003		
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3458,2$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-257,4$	0,030	0,003		
NRTL ($\alpha=0,28$)	$g_{11}-g_{12}=1599,8$	$g_{21}-g_{22}=1398,6$	0,026	0,003		
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-359,6$	$u_{21}-u_{22}=2625,8$	0,026	0,003		
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	1,263	0,975	-4,290	5,316	-4,099	0,002
$Q_2=T-x_1T_{b,1}-x_2T_{b,2}$	1,33	-34,52	40,17	-58,26	-	0,04
$Q_3=T-y_1T_{b,1}-y_2T_{b,2}$	0,50	-11,26	-67,08	69,18	-	0,07

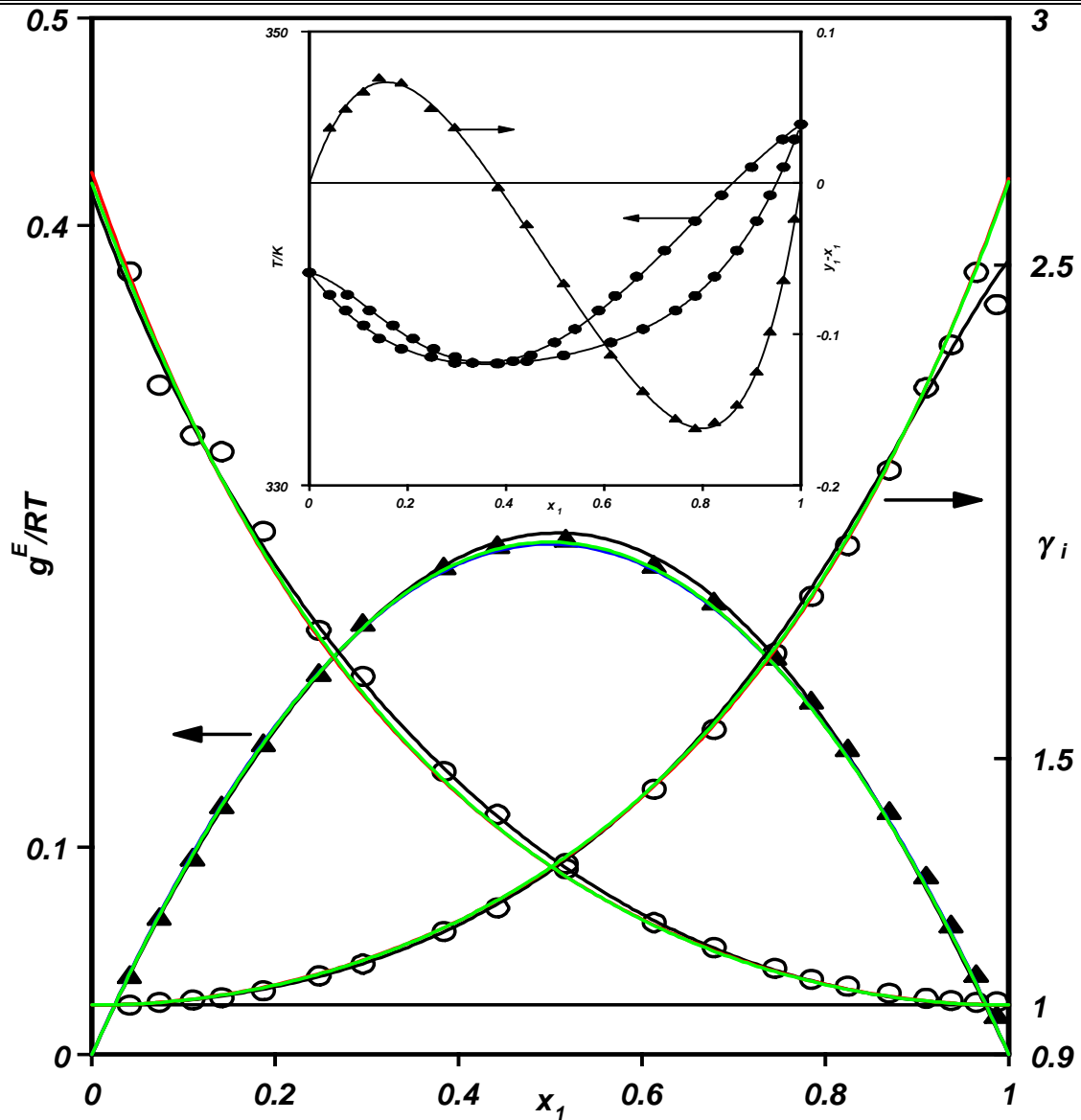


Figura (11-33c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-34a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
361,38	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
359,02	0,0243	0,0684	0,0441	1,818	1,043	0,056	166,5
355,55	0,0705	0,1829	0,1124	1,879	1,066	0,104	307,0
352,75	0,1227	0,2958	0,1731	1,919	1,061	0,132	385,9
350,89	0,1689	0,3710	0,2021	1,862	1,060	0,153	447,1
349,34	0,2142	0,4304	0,2163	1,797	1,066	0,176	510,0
347,85	0,2823	0,4916	0,2094	1,641	1,092	0,203	586,9
346,60	0,3487	0,5450	0,1963	1,538	1,121	0,225	647,5
345,73	0,4230	0,5897	0,1667	1,415	1,174	0,239	687,9
345,12	0,4886	0,6263	0,1377	1,329	1,231	0,245	703,5
344,72	0,5524	0,6576	0,1053	1,253	1,305	0,244	697,8
344,34	0,6422	0,6954	0,0532	1,155	1,471	0,230	659,6
344,12	0,6989	0,7325	0,0336	1,126	1,546	0,214	613,4
344,06	0,7382	0,7500	0,0118	1,094	1,664	0,200	572,2
344,06	0,7816	0,7751	-0,0064	1,068	1,795	0,179	513,1
344,15	0,8287	0,8059	-0,0228	1,044	1,969	0,152	434,6
344,32	0,8683	0,8350	-0,0333	1,026	2,166	0,124	355,6
344,51	0,9023	0,8666	-0,0357	1,018	2,346	0,099	284,6
344,79	0,9275	0,8937	-0,0337	1,011	2,494	0,077	219,5
345,06	0,9513	0,9227	-0,0286	1,008	2,678	0,056	159,4
345,40	0,9710	0,9525	-0,0185	1,007	2,732	0,036	103,7
345,70	0,9849	0,9745	-0,0104	1,005	2,787	0,021	58,9
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

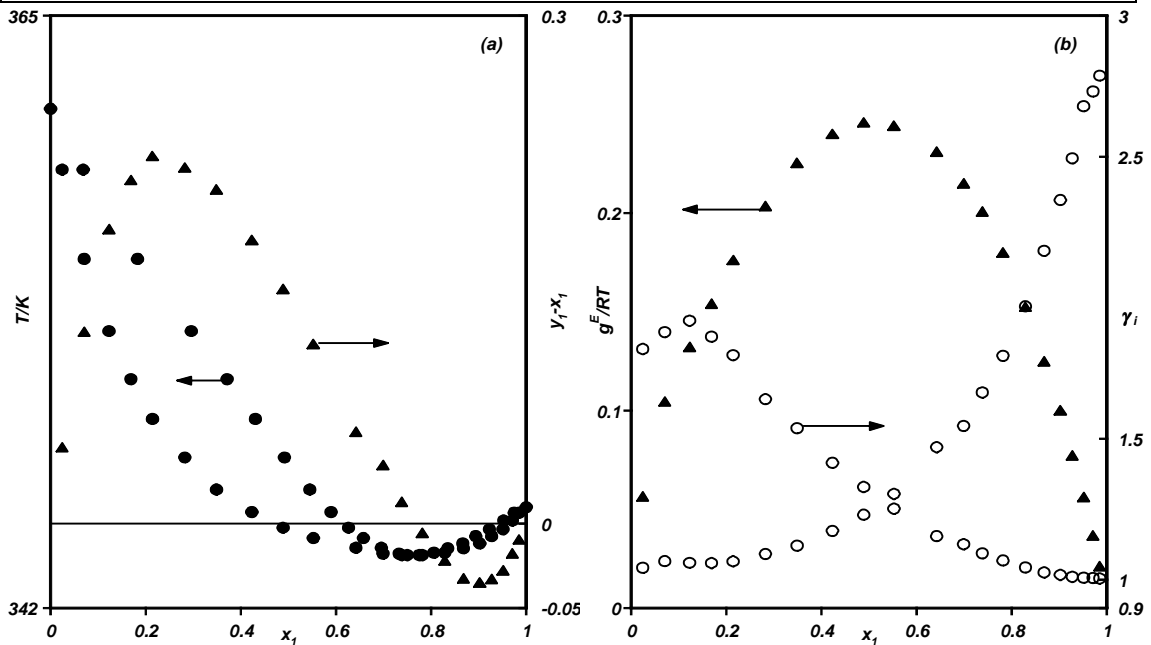


Figura (11-34). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_i vs x_1 .

Tabla (11-34b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$			
"zetas" $k=0,395$	$A_{01}=-574,4$	$A_{11}=-256,2$	0,030	0,026			
	$A_{02}=-0,95$	$A_{12}=1,11$					
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3349,6$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-35,4$	0,057	0,020			
NRTL ($\alpha=0,14$)	$g_{11}-g_{12}=3965,0$	$g_{21}-g_{22}=-782,4$	0,061	0,020			
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-247,4$	$u_{21}-u_{22}=2507,2$	0,055	0,020			
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	1,428	2,090	-6,305	7,970	-4,631	-	0,003
$Q_2=T-x_1T_b^{\circ},1-x_2T_b^{\circ},2$	0,59	-91,04	198,07	-318,97	333,09	-157,18	0,04
$Q_3=T-y_1T_b^{\circ},1-y_2T_b^{\circ},2$	0,58	-15,53	-78,33	377,01	-650,29	342,02	0,02

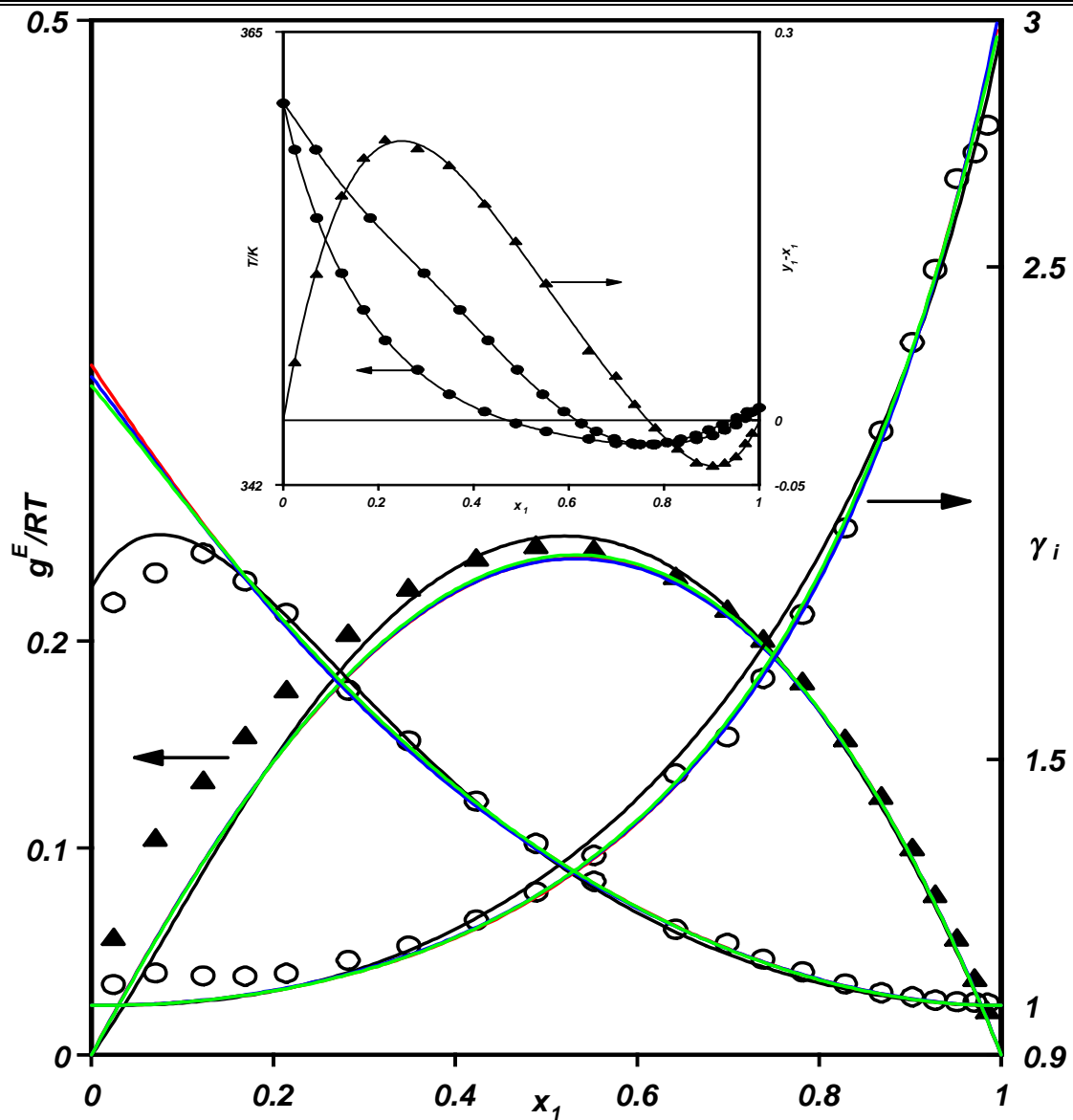


Figura (11-34c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-35a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de metilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
386,41	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
383,94	0,0161	0,0857	0,0697	1,632	0,990	-0,002	-7,7
380,65	0,0401	0,1905	0,1504	1,591	0,984	0,003	9,5
377,83	0,0605	0,2665	0,2060	1,599	0,987	0,016	49,1
373,68	0,0907	0,3685	0,2778	1,664	0,990	0,037	114,2
369,63	0,1201	0,4497	0,3297	1,732	1,005	0,071	217,1
366,79	0,1456	0,5079	0,3623	1,760	1,010	0,091	276,1
363,19	0,1864	0,5765	0,3901	1,747	1,021	0,121	364,4
358,59	0,2506	0,6563	0,4056	1,714	1,042	0,166	495,3
356,91	0,2900	0,6850	0,3950	1,634	1,065	0,187	555,1
352,80	0,4076	0,7612	0,3536	1,483	1,110	0,222	651,6
351,53	0,4697	0,7817	0,3119	1,379	1,183	0,240	702,5
350,60	0,5202	0,8005	0,2803	1,317	1,234	0,244	711,1
349,67	0,5769	0,8208	0,2440	1,258	1,297	0,242	704,1
349,02	0,6212	0,8363	0,2151	1,217	1,354	0,237	687,0
348,64	0,6554	0,8493	0,1939	1,187	1,388	0,225	653,2
347,75	0,7398	0,8733	0,1335	1,115	1,595	0,202	584,7
347,30	0,8114	0,8943	0,0829	1,058	1,864	0,163	471,3
346,83	0,8625	0,9156	0,0531	1,036	2,075	0,131	377,5
346,51	0,9106	0,9350	0,0244	1,014	2,486	0,094	269,7
346,39	0,9333	0,9474	0,0141	1,006	2,708	0,072	207,9
346,23	0,9675	0,9708	0,0033	1,000	3,106	0,037	106,8
346,13	0,9830	0,9837	0,0007	1,001	3,321	0,022	61,9
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

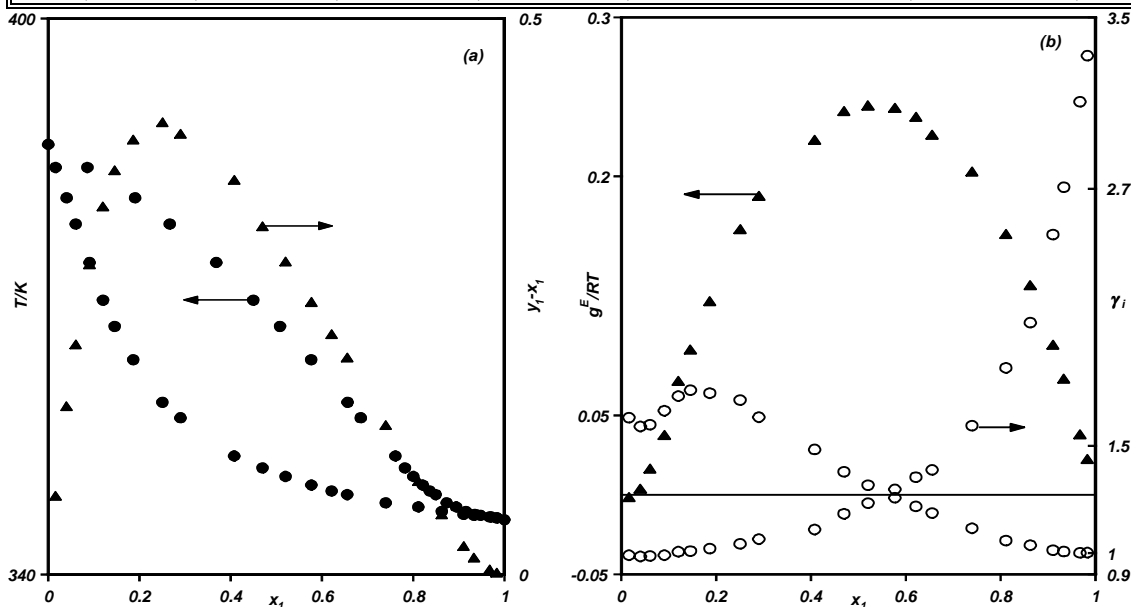


Figura (11-35). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 butanoato de metilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-35b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de metilo.

Correlación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$		
"zetas" $k=0,582$	$A_{01}=693,0$	$A_{11}=-343,9$	0,045	0,012		
	$A_{02}=-1,40$	$A_{12}=1,61$				
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3092,7$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=637,8$	0,055	0,013		
NRTL ($\alpha=0,25$)	$g_{11}-g_{12}=4923,4$	$g_{21}-g_{22}=-1161,3$	0,074	0,013		
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=16,2$	$u_{21}-u_{22}=2177,4$	0,052	0,013		
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,949	4,383	-11,860	14,571	-7,083	0,002
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,30	-87,85	-214,92	523,80	-259,55	0,04
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	0,82	5,94	49,82	-98,72	-	0,07

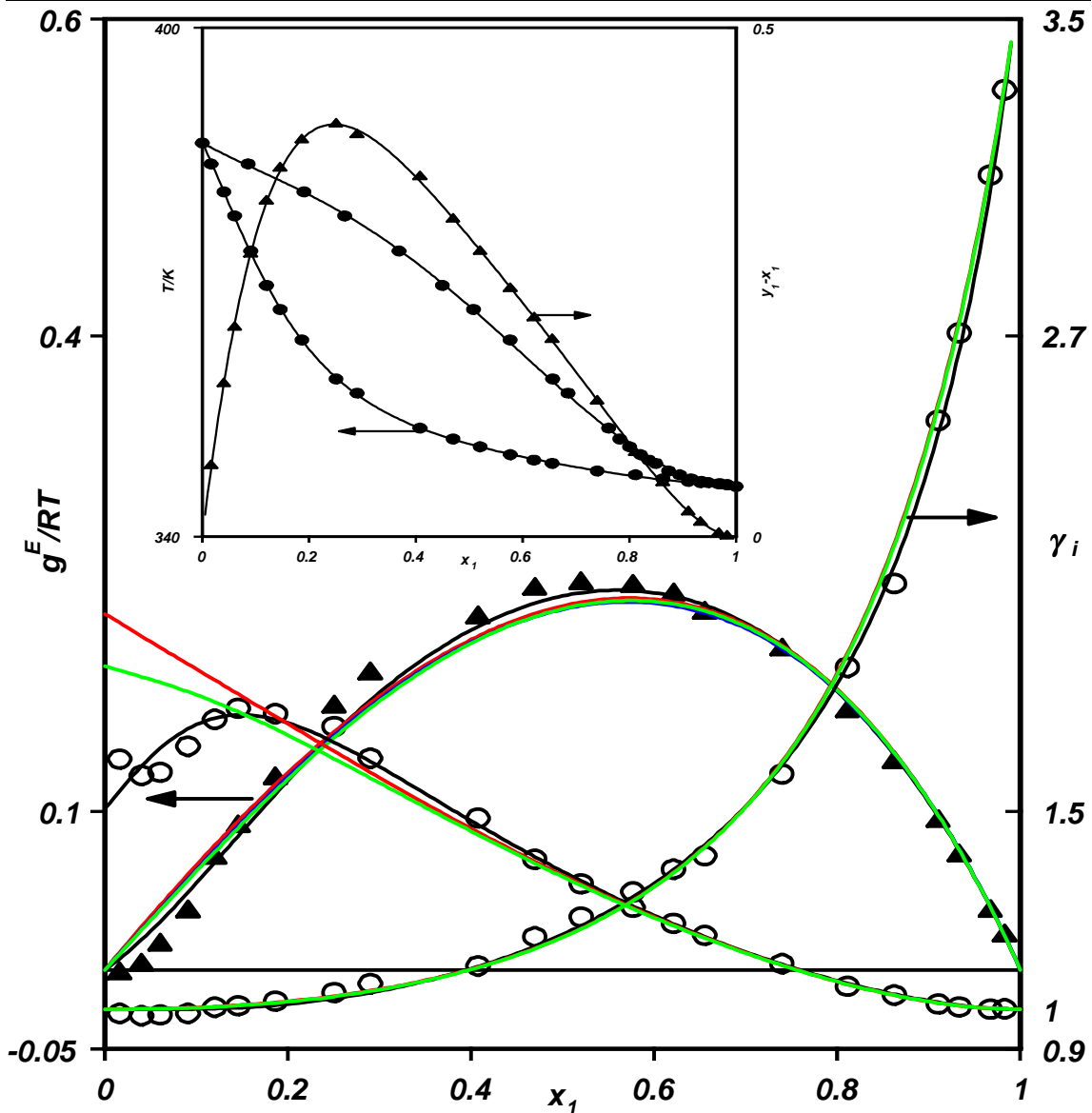


Figura (11-35c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de metilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-36a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
337,45	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
337,15	0,0174	0,0436	0,0262	3,485	0,978	0,001	0,2
336,80	0,0329	0,0751	0,0422	3,216	0,972	0,011	29,6
336,25	0,0605	0,1171	0,0566	2,784	0,971	0,034	96,3
335,54	0,0939	0,1576	0,0637	2,479	0,982	0,069	192,6
335,05	0,1201	0,1868	0,0666	2,339	0,992	0,095	263,7
334,37	0,1738	0,2362	0,0624	2,098	1,013	0,140	388,4
333,99	0,2238	0,2754	0,0516	1,928	1,036	0,174	483,1
333,80	0,2902	0,3177	0,0275	1,727	1,073	0,208	578,5
333,75	0,3362	0,3382	0,0021	1,590	1,114	0,228	632,2
333,85	0,4159	0,3757	-0,0403	1,422	1,191	0,249	690,1
334,20	0,4957	0,4091	-0,0866	1,282	1,291	0,252	700,6
334,70	0,5827	0,4498	-0,1329	1,176	1,431	0,244	679,1
335,19	0,6468	0,4823	-0,1645	1,115	1,566	0,229	638,3
335,93	0,6988	0,5211	-0,1777	1,084	1,661	0,209	584,6
336,51	0,7430	0,5524	-0,1906	1,058	1,786	0,191	533,8
337,30	0,7825	0,5885	-0,1940	1,039	1,894	0,169	472,4
337,96	0,8121	0,6204	-0,1917	1,029	1,982	0,152	426,7
338,43	0,8340	0,6483	-0,1857	1,029	2,049	0,143	402,0
339,36	0,8637	0,6884	-0,1753	1,019	2,150	0,121	340,5
340,51	0,8876	0,7347	-0,1529	1,014	2,144	0,098	278,6
341,33	0,9113	0,7729	-0,1383	1,009	2,268	0,081	228,6
342,32	0,9318	0,8160	-0,1158	1,005	2,321	0,062	175,4
343,30	0,9526	0,8623	-0,0904	1,002	2,430	0,044	125,6
344,34	0,9728	0,9126	-0,0602	1,000	2,605	0,026	75,6
345,04	0,9846	0,9492	-0,0354	1,003	2,621	0,017	49,9
345,50	0,9934	0,9773	-0,0161	1,007	2,693	0,013	37,2
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

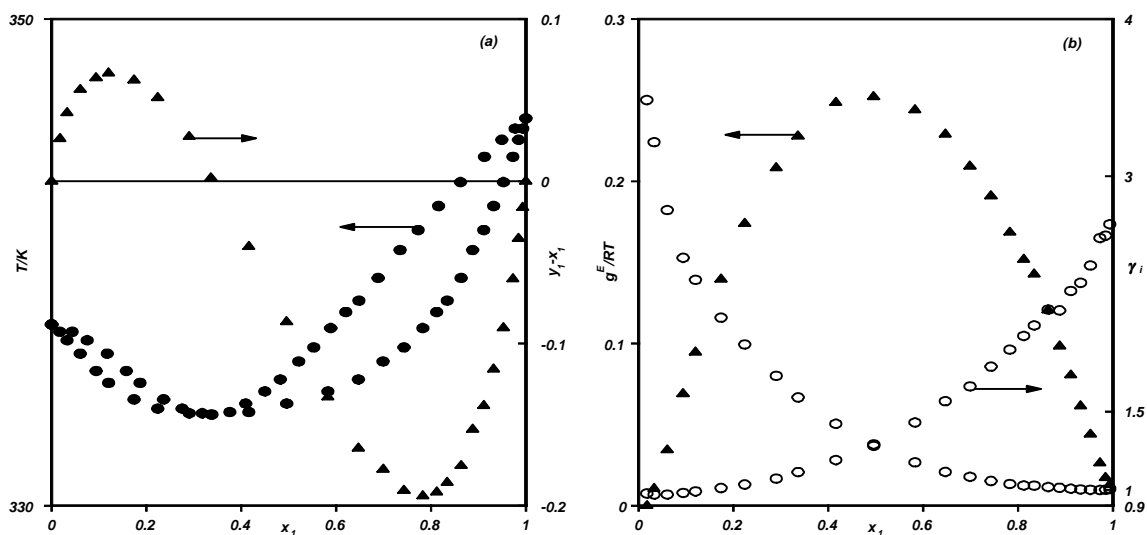


Figura (11-36). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-36b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=0,290$	$A_{01}=593,3$	$A_{11}=-307,0$	0,120	0,010
	$A_{02}=-0,73$	$A_{12}=0,88$		
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3759,7$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-469,3$	0,102	0,010
NRTL ($\alpha=0,37$)	$g_{11}-g_{12}=1786,5$	$g_{21}-g_{22}=1307,2$	0,138	0,008
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-235,1$	$u_{21}-u_{22}=2427,3$	0,140	0,008

Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,868	1,300	-5,591	7,675	-5,585	0,004
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,49	-25,84	-59,95	178,82	-146,44	0,07
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	0,36	-0,97	-106,21	100,49	-	0,10

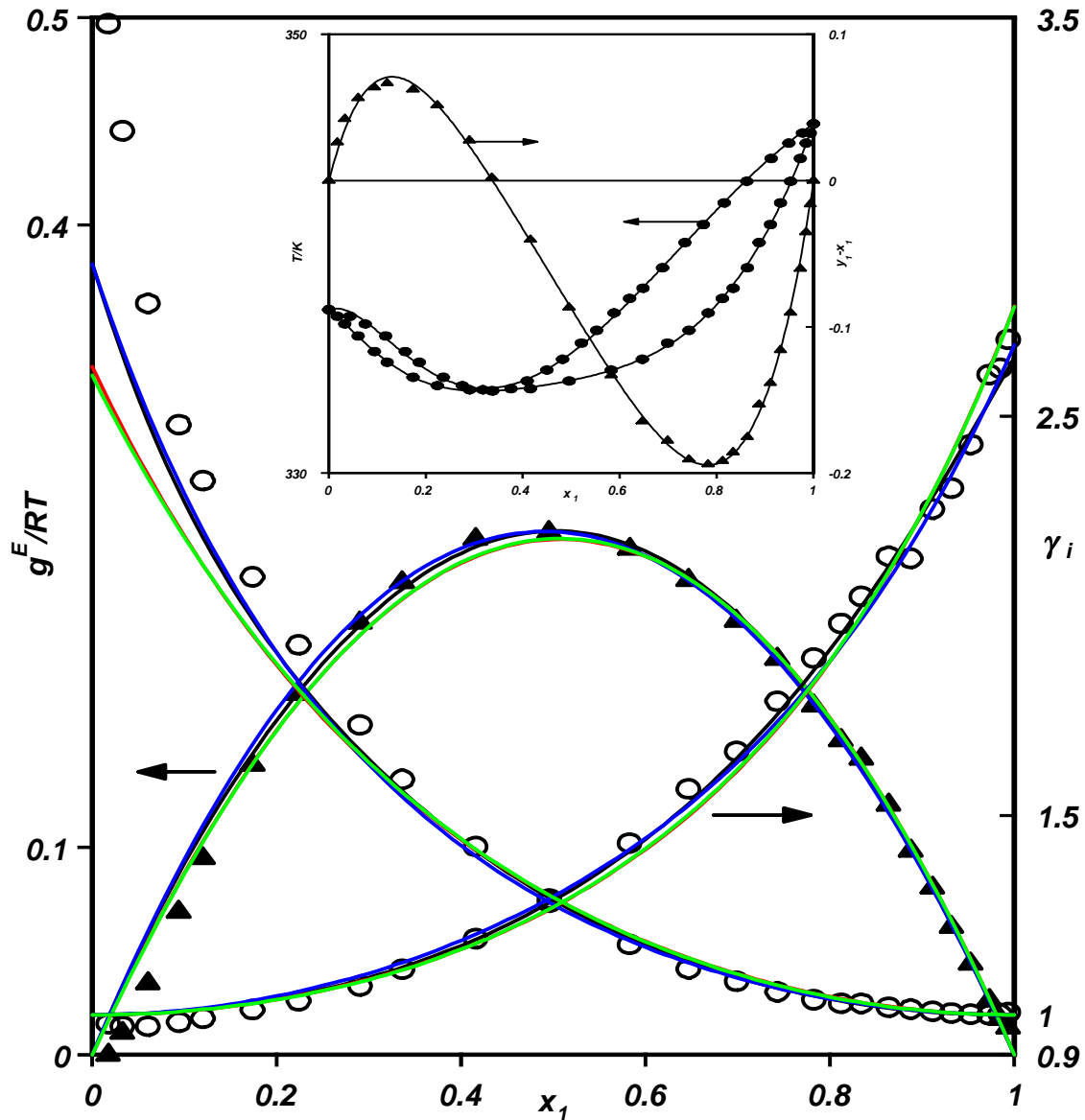


Figura (11-36c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-37a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
360,62	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
358,69	0,0198	0,0780	0,0582	2,579	0,995	0,013	40,1
357,55	0,0426	0,1341	0,0915	2,136	0,989	0,022	63,8
356,19	0,0627	0,1905	0,1278	2,157	0,983	0,032	94,3
355,14	0,0822	0,2341	0,1520	2,094	0,980	0,042	123,4
354,16	0,1008	0,2701	0,1693	2,034	0,981	0,055	160,7
352,66	0,1290	0,3249	0,1960	2,012	0,980	0,073	213,6
350,14	0,1836	0,4093	0,2257	1,940	0,989	0,112	326,9
348,66	0,2331	0,4652	0,2322	1,828	0,998	0,139	402,2
347,51	0,2855	0,5058	0,2204	1,689	1,026	0,168	484,8
346,74	0,3311	0,5362	0,2051	1,586	1,054	0,188	541,1
346,05	0,3712	0,5649	0,1937	1,527	1,075	0,203	582,8
345,68	0,4106	0,5785	0,1679	1,433	1,124	0,217	622,2
345,02	0,4644	0,6125	0,1481	1,373	1,161	0,227	652,1
344,65	0,5159	0,6359	0,1201	1,300	1,222	0,232	665,8
344,32	0,5663	0,6603	0,0940	1,245	1,286	0,233	666,7
344,07	0,6282	0,6861	0,0579	1,176	1,397	0,226	647,4
343,90	0,6905	0,7156	0,0251	1,123	1,529	0,212	604,6
343,85	0,7321	0,7334	0,0013	1,087	1,659	0,197	562,9
344,01	0,8219	0,7909	-0,0310	1,038	1,948	0,150	428,0
344,18	0,8592	0,8214	-0,0378	1,025	2,093	0,126	359,1
344,67	0,9195	0,8813	-0,0383	1,010	2,397	0,080	227,7
344,95	0,9421	0,9069	-0,0352	1,004	2,587	0,059	169,7
345,21	0,9613	0,9297	-0,0316	1,000	2,899	0,041	117,6
345,58	0,9754	0,9491	-0,0263	0,993	3,269	0,022	62,9
345,88	0,9913	0,9812	-0,0101	0,999	3,369	0,010	27,8
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

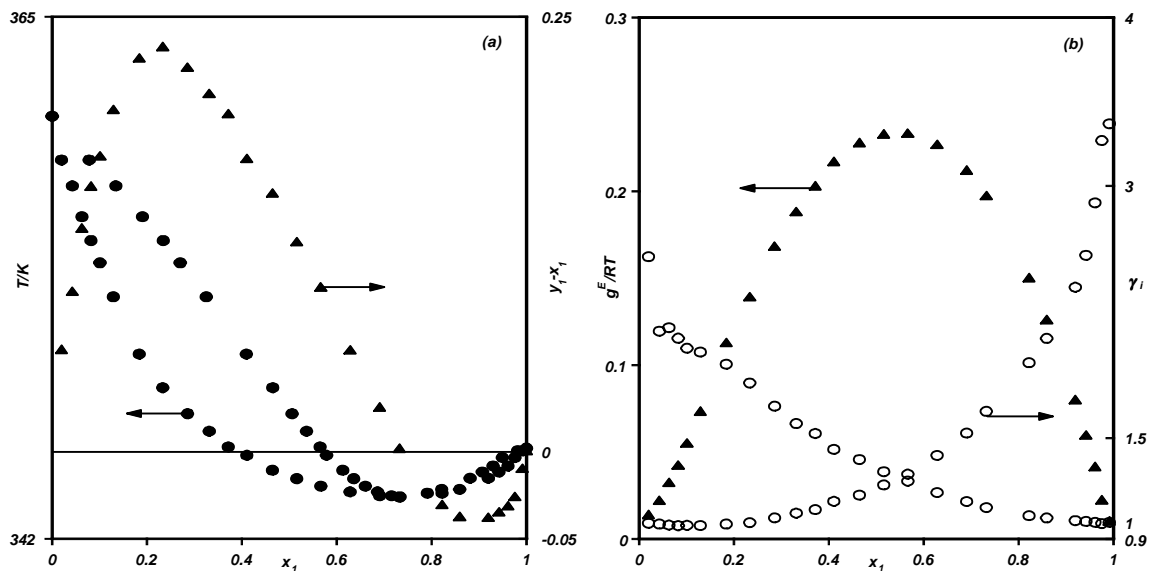


Figura (11-37). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-37b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$		
"zetas" $k=5,625$	$A_{01}=568,4$	$A_{11}=-267,1$	0,062	0,012		
	$A_{02}=-0,78$	$A_{12}=1,20$				
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=2998,9$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=519,8$	0,066	0,011		
NRTL ($\alpha=0,52$)	$g_{11}-g_{12}=2803,7$	$g_{21}-g_{22}=654,6$	0,068	0,011		
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=23,2$	$u_{21}-u_{22}=2104,2$	0,069	0,011		
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	1,065	2,570	-7,751	10,021	-5,788	0,004
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,56	-63,61	32,20	66,01	-68,68	0,12
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	1,08	-12,58	45,04	-216,26	165,02	0,06

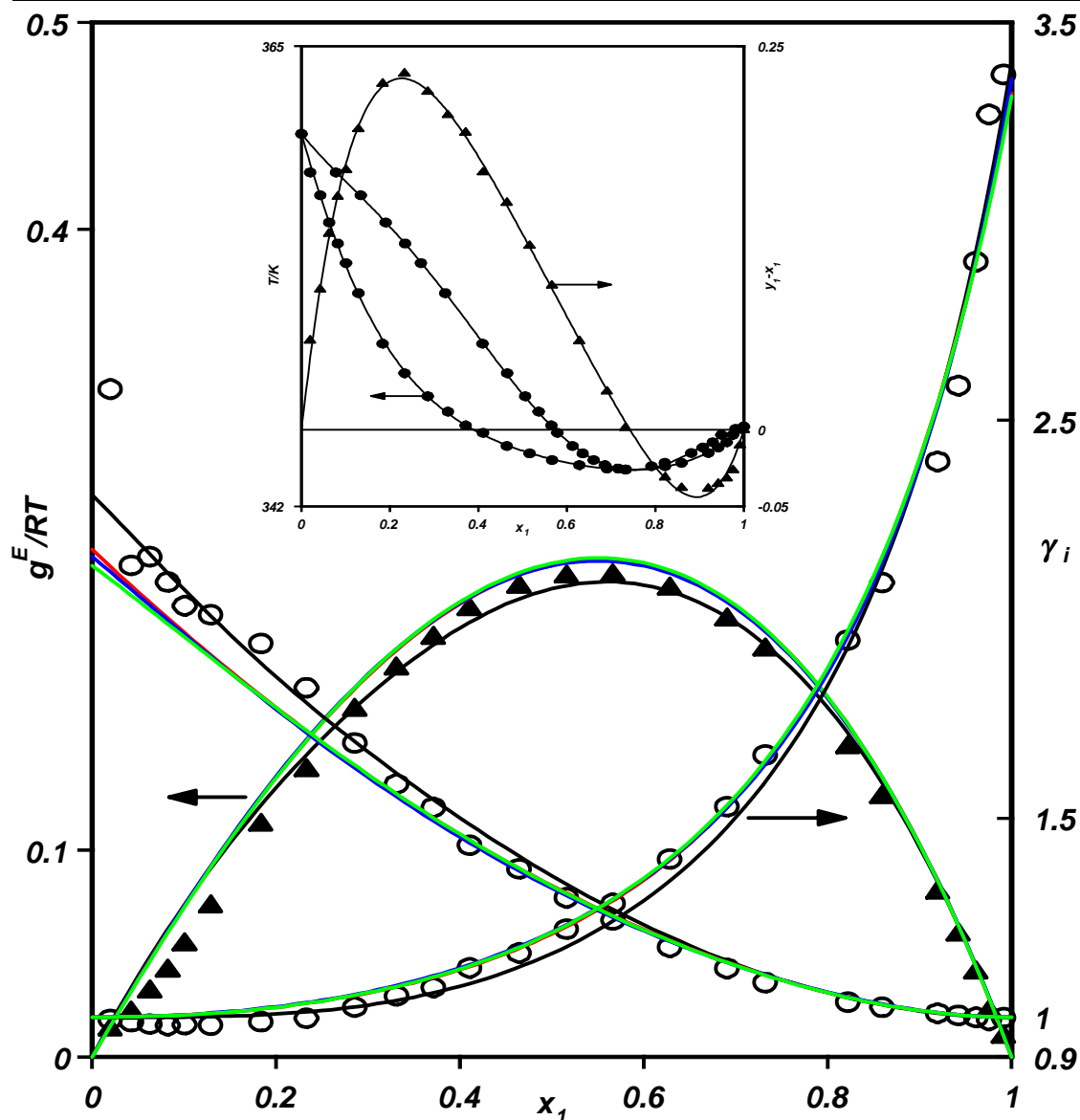


Figura (11-37c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-38a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de etilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
383,24	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
379,01	0,0251	0,1338	0,1087	1,870	0,999	0,014	44,8
375,19	0,0520	0,2520	0,2000	1,900	0,988	0,022	68,8
372,72	0,0717	0,3235	0,2518	1,904	0,980	0,028	86,0
370,90	0,0860	0,3725	0,2865	1,929	0,974	0,033	101,2
368,45	0,1059	0,4322	0,3263	1,957	0,970	0,044	133,8
366,49	0,1252	0,4776	0,3525	1,943	0,968	0,054	165,8
365,04	0,1395	0,5132	0,3737	1,960	0,959	0,057	174,2
362,67	0,1696	0,5606	0,3910	1,898	0,965	0,079	238,4
361,68	0,1825	0,5801	0,3976	1,883	0,966	0,088	263,1
360,22	0,2056	0,6039	0,3983	1,824	0,983	0,110	328,1
358,28	0,2432	0,6438	0,4006	1,751	0,987	0,126	375,7
357,21	0,2655	0,6621	0,3967	1,709	0,998	0,141	418,9
355,75	0,2979	0,6871	0,3891	1,658	1,015	0,161	475,8
353,85	0,3492	0,7198	0,3707	1,580	1,043	0,187	550,8
352,95	0,3855	0,7398	0,3543	1,516	1,058	0,195	571,4
351,40	0,4452	0,7667	0,3215	1,434	1,106	0,217	632,8
349,85	0,5477	0,7968	0,2491	1,278	1,246	0,234	679,3
348,46	0,6641	0,8280	0,1640	1,149	1,489	0,226	655,0
347,54	0,7504	0,8512	0,1008	1,080	1,789	0,203	586,3
347,07	0,8046	0,8788	0,0742	1,057	1,893	0,169	488,5
346,70	0,8613	0,9063	0,0450	1,032	2,088	0,129	371,8
346,45	0,8959	0,9235	0,0276	1,020	2,292	0,104	299,0
346,20	0,9262	0,9448	0,0186	1,018	2,354	0,080	229,4
346,04	0,9702	0,9735	0,0033	1,007	2,814	0,038	108,4
346,00	0,9831	0,9852	0,0021	1,007	2,776	0,024	70,0
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

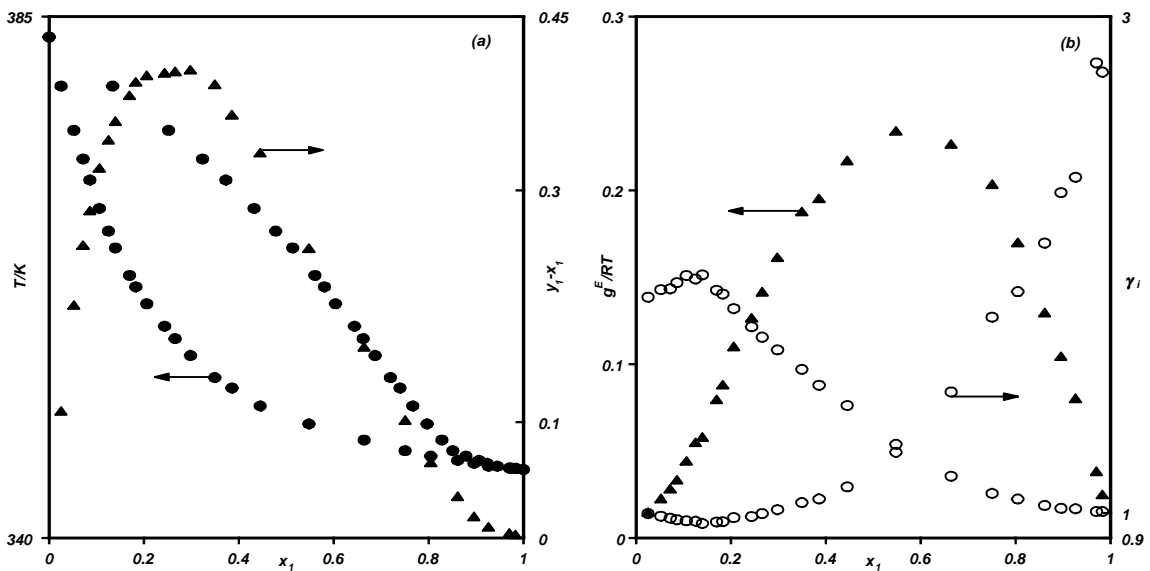


Figura (11-38). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 propanoato de etilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-38b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de etilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=0,256$	$A_{01}=676,6$	$A_{11}=-319,3$	0,030	0,024
	$A_{02}=-1,22$	$A_{12}=1,25$		
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3736,9$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-449,6$	0,047	0,022
NRTL ($\alpha=0,55$)	$g_{11}-g_{12}=2672,2$	$g_{21}-g_{22}=632,5$	0,053	0,020
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-393,3$	$u_{21}-u_{22}=2806,7$	0,044	0,022

Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,412	5,074	-9,461	8,413	-4,019	0,003
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,27	-128,58	-6,36	208,14	-106,22	0,10
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	0,48	30,29	-182,74	440,99	-337,38	0,22

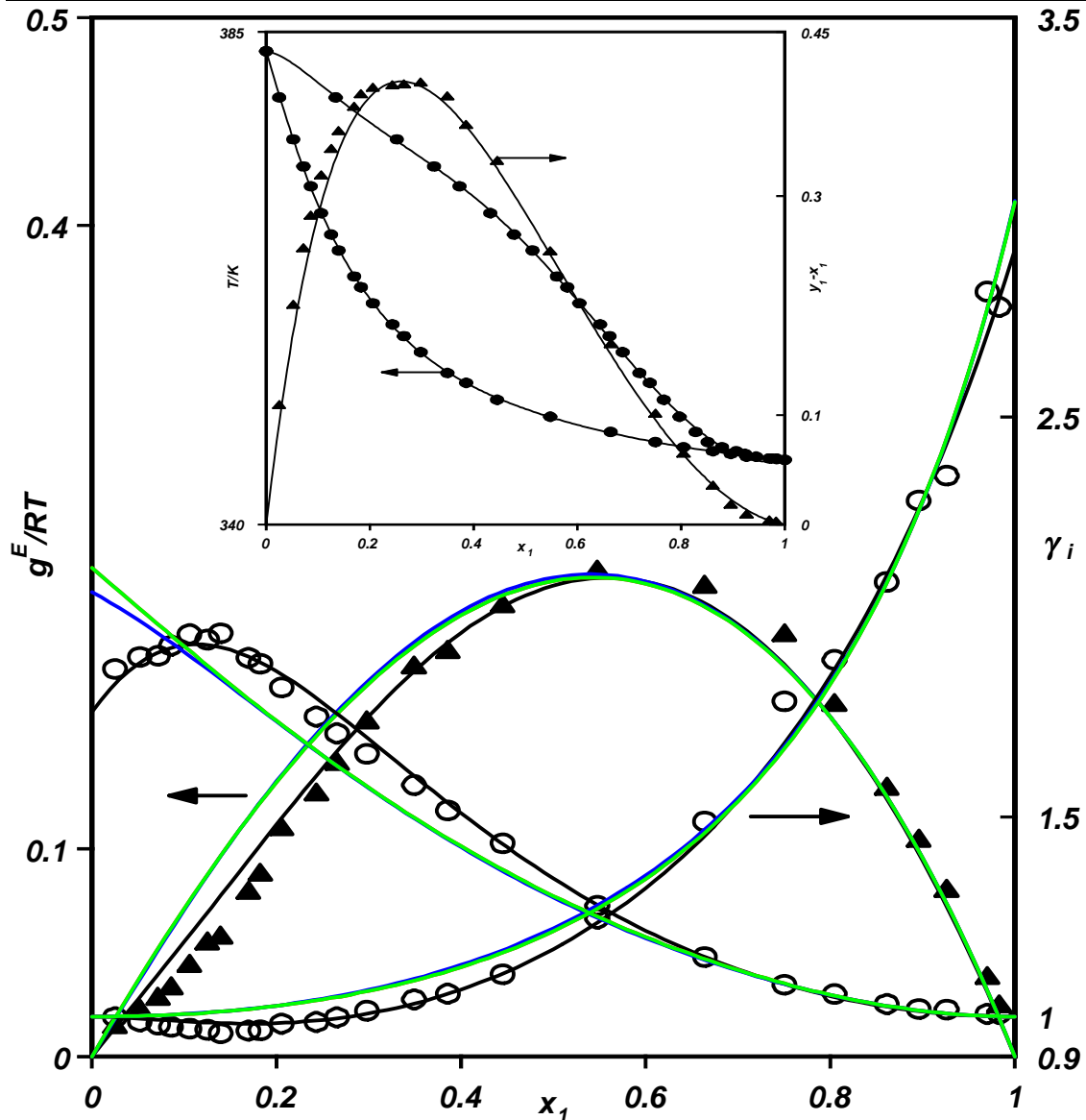


Figura (11-38c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de etilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-39a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de etilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
405,90	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
403,75	0,0094	0,0653	0,0559	1,266	0,999	0,001	3,7
397,13	0,0330	0,2408	0,2077	1,568	0,991	0,006	18,6
392,09	0,0507	0,3544	0,3037	1,714	0,986	0,014	44,3
386,67	0,0758	0,4697	0,3940	1,754	0,971	0,015	48,2
382,45	0,0945	0,5452	0,4507	1,833	0,962	0,022	70,6
376,55	0,1310	0,6336	0,5026	1,819	0,966	0,048	150,6
371,75	0,1617	0,6921	0,5304	1,855	0,978	0,081	251,4
367,57	0,1991	0,7417	0,5426	1,833	0,983	0,107	326,4
362,65	0,2599	0,7893	0,5294	1,744	1,022	0,160	483,2
359,05	0,3299	0,8273	0,4974	1,617	1,046	0,188	562,3
355,75	0,3858	0,8526	0,4668	1,589	1,092	0,233	688,0
353,07	0,5006	0,8789	0,3783	1,381	1,214	0,258	758,0
351,75	0,5778	0,8915	0,3136	1,269	1,349	0,264	772,6
350,45	0,6675	0,9085	0,2410	1,171	1,514	0,243	708,5
349,73	0,7238	0,9189	0,1951	1,120	1,658	0,221	643,5
348,96	0,7847	0,9316	0,1468	1,075	1,847	0,189	548,4
348,13	0,8486	0,9463	0,0977	1,040	2,125	0,147	426,1
347,64	0,8825	0,9575	0,0750	1,029	2,206	0,118	342,0
347,35	0,9076	0,9625	0,0548	1,016	2,505	0,099	287,0
346,98	0,9323	0,9697	0,0374	1,010	2,795	0,079	227,2
346,66	0,9565	0,9788	0,0223	1,005	3,088	0,054	154,3
346,39	0,9736	0,9870	0,0134	1,005	3,154	0,035	100,7
346,25	0,9821	0,9905	0,0084	1,005	3,407	0,027	76,6
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

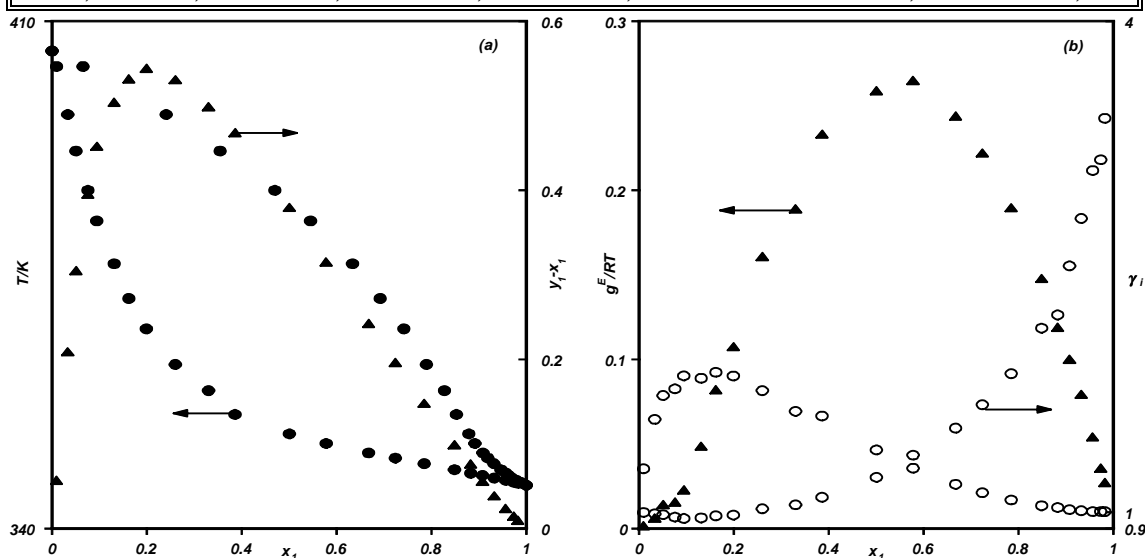


Figura (11-39). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 butanoato de etilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-39b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de etilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$		
"zetas" $k=0,365$	$A_{01}=607,2$ $A_{02}=-1,22$	$A_{11}=-241,5$ $A_{12}=1,38$	0,052	0,011		
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3442,5$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=718,3$	0,106	0,018		
NRTL ($\alpha=0,29$)	$g_{11}-g_{12}=5311,0$	$g_{21}-g_{22}=-1154,0$	0,109	0,019		
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-39,5$	$u_{21}-u_{22}=2456,0$	0,100	0,017		
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,052	4,772	10,138	-14,078	-0,220	0,003
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,11	-185,25	-211,23	352,68	-	0,22
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	2,78	19,31	121,18	-198,31	-	0,35

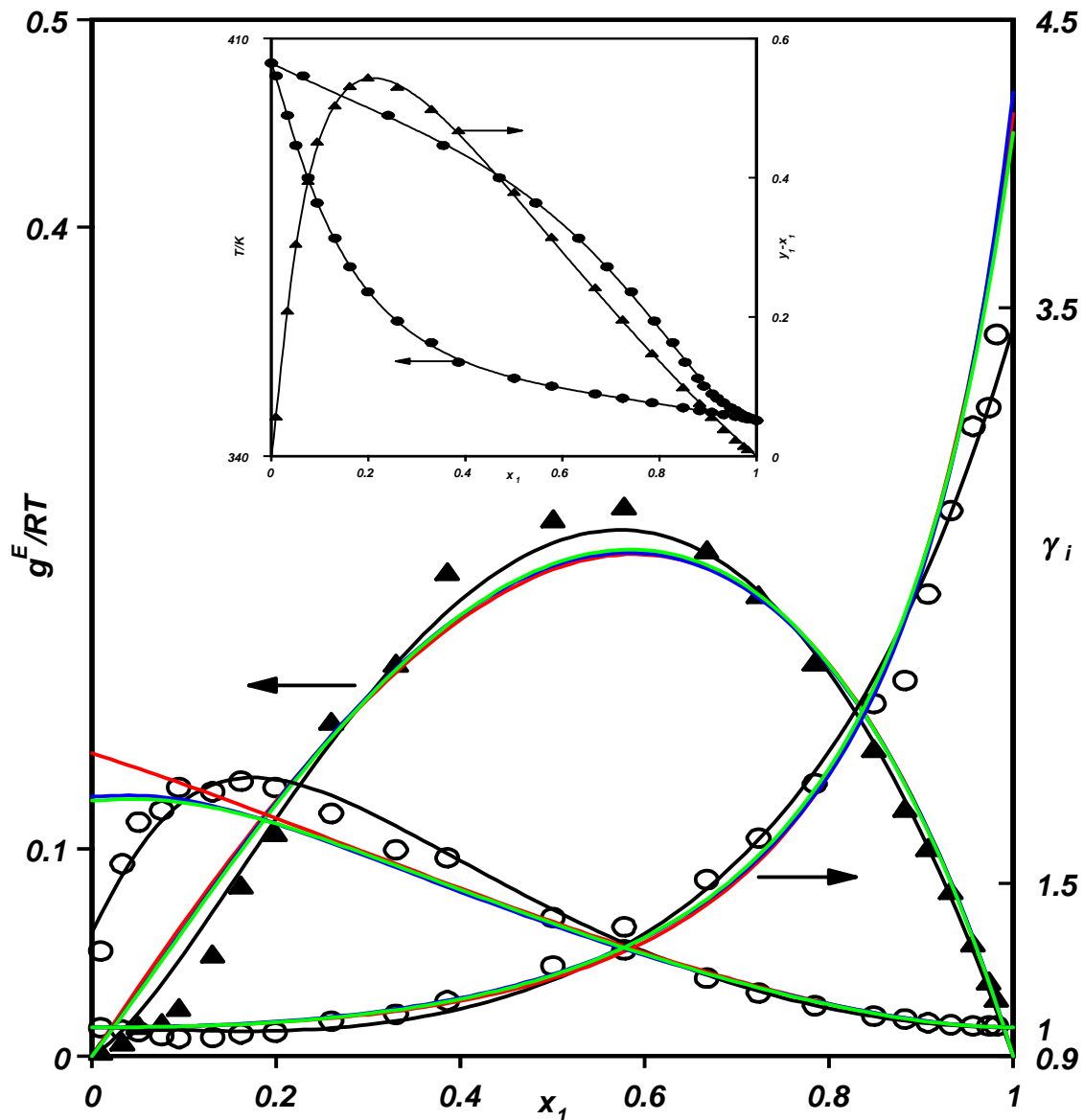


Figura (11-39c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de etilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 :— ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-40a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de propilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
363,99	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
361,20	0,0264	0,1070	0,0806	2,441	0,995	0,018	55,0
358,71	0,0565	0,1934	0,1369	2,234	0,996	0,042	125,3
356,11	0,0929	0,2749	0,1820	2,103	1,006	0,074	220,4
352,27	0,1646	0,4067	0,2421	1,998	1,004	0,117	342,5
349,93	0,2228	0,4779	0,2551	1,879	1,021	0,156	454,7
348,01	0,2962	0,5454	0,2492	1,724	1,042	0,190	550,8
346,65	0,3569	0,5873	0,2304	1,616	1,081	0,221	638,2
345,87	0,4077	0,6182	0,2105	1,531	1,113	0,237	682,0
344,85	0,5046	0,6736	0,1690	1,398	1,176	0,249	714,4
344,45	0,5617	0,7016	0,1399	1,327	1,231	0,250	715,3
344,12	0,6709	0,7417	0,0708	1,188	1,434	0,234	670,4
343,95	0,7415	0,7673	0,0258	1,119	1,654	0,213	610,3
343,88	0,7869	0,7910	0,0041	1,090	1,806	0,194	553,5
343,97	0,8315	0,8129	-0,0186	1,056	2,039	0,166	473,7
344,05	0,8578	0,8255	-0,0323	1,037	2,247	0,146	418,3
344,23	0,8926	0,8546	-0,0380	1,025	2,465	0,119	340,3
344,41	0,9183	0,8772	-0,0411	1,016	2,721	0,096	276,0
344,53	0,9349	0,8936	-0,0413	1,012	2,947	0,082	234,3
344,72	0,9500	0,9099	-0,0401	1,008	3,229	0,066	188,4
344,92	0,9581	0,9227	-0,0354	1,006	3,285	0,055	158,9
345,01	0,9639	0,9305	-0,0334	1,005	3,418	0,049	141,1
345,19	0,9726	0,9430	-0,0296	1,003	3,672	0,039	110,5
345,44	0,9844	0,9657	-0,0187	1,006	3,850	0,027	76,6
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

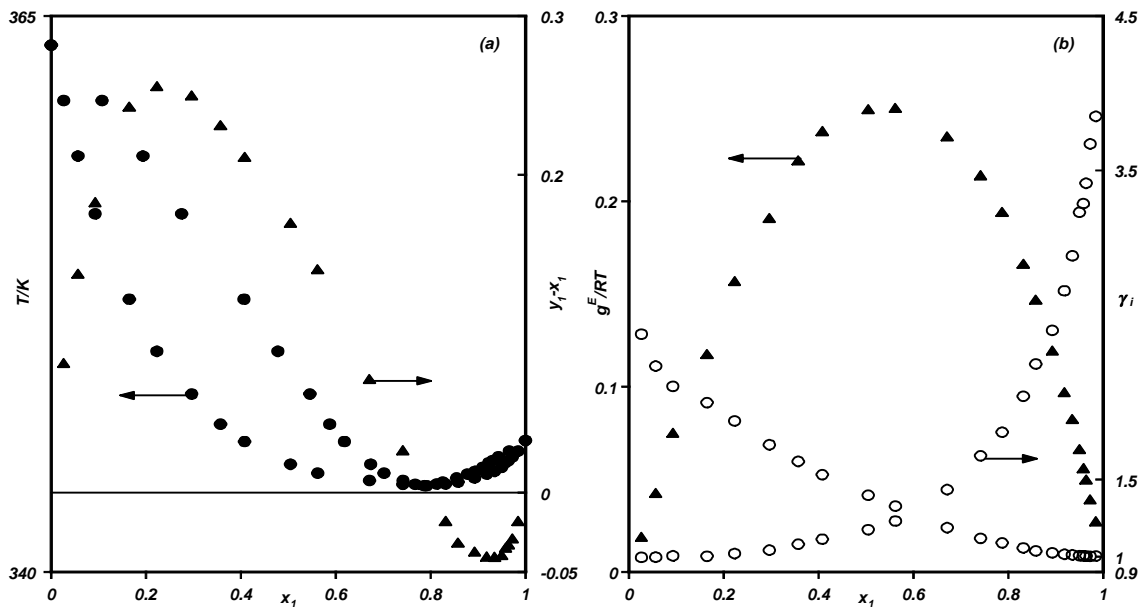


Figura (11-40). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 metanoato de propilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-40b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de propilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=4,925$	$A_{01}=536,5$ $A_{02}=-0,62$	$A_{11}=-236,0$ $A_{12}=1,24$	0,037	0,006
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3010,3$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=1060,2$	0,047	0,008
NRTL ($\alpha=0,67$)	$g_{11}-g_{12}=3186,1$	$g_{21}-g_{22}=1039,6$	0,042	0,007
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=247,7$	$u_{21}-u_{22}=1990,8$	0,055	0,008

Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,699	3,306	-9,834	14,338	-8,738	-	0,006
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	1,01	-84,16	137,78	-96,86	-	-	0,14
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	0,65	6,68	-166,28	560,94	-875,24	444,35	0,06

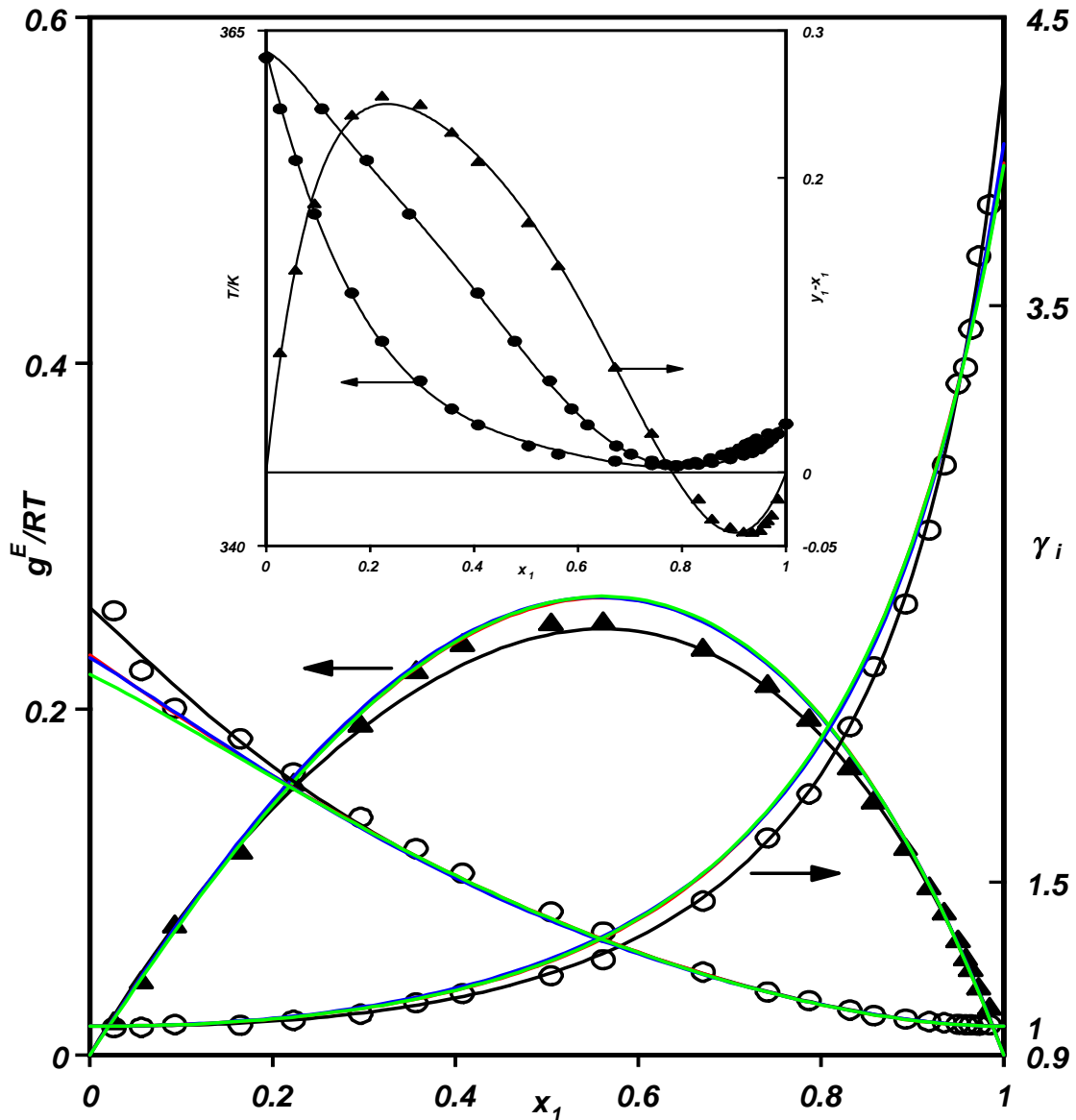


Figura (11-40c). Correlación de datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de propilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-41a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de propilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
385,75	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
381,15	0,0417	0,1728	0,1311	1,368	0,979	-0,007	-23,2
376,65	0,0776	0,3049	0,2273	1,476	0,970	0,002	7,4
372,75	0,1144	0,4082	0,2938	1,502	0,963	0,014	42,1
368,25	0,1540	0,4975	0,3435	1,558	0,979	0,050	154,4
365,83	0,1754	0,5421	0,3667	1,606	0,985	0,071	215,6
362,27	0,2193	0,6078	0,3885	1,611	0,996	0,101	304,5
359,42	0,2643	0,6587	0,3944	1,588	1,006	0,127	378,4
357,65	0,3004	0,6904	0,3900	1,552	1,016	0,143	425,1
355,95	0,3358	0,7173	0,3815	1,526	1,032	0,163	482,3
354,26	0,3767	0,7445	0,3679	1,494	1,051	0,182	536,3
352,56	0,4275	0,7717	0,3442	1,445	1,082	0,202	593,0
351,01	0,4884	0,7989	0,3105	1,380	1,123	0,217	632,9
350,49	0,5203	0,8074	0,2871	1,333	1,167	0,224	652,3
349,36	0,5897	0,8259	0,2363	1,251	1,282	0,234	679,5
348,55	0,6530	0,8417	0,1887	1,185	1,417	0,231	670,5
347,79	0,7207	0,8592	0,1386	1,125	1,606	0,217	628,4
347,32	0,7646	0,8766	0,1121	1,100	1,697	0,197	570,0
347,06	0,7889	0,8863	0,0974	1,088	1,760	0,186	535,9
346,65	0,8358	0,9037	0,0679	1,062	1,944	0,159	459,6
346,39	0,8895	0,9289	0,0394	1,035	2,153	0,116	332,6
346,24	0,9230	0,9476	0,0246	1,023	2,288	0,085	244,2
346,18	0,9420	0,9596	0,0176	1,017	2,349	0,066	189,1
346,10	0,9673	0,9755	0,0082	1,010	2,532	0,040	115,0
346,00	0,9898	0,9919	0,0021	1,007	2,698	0,017	49,5
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

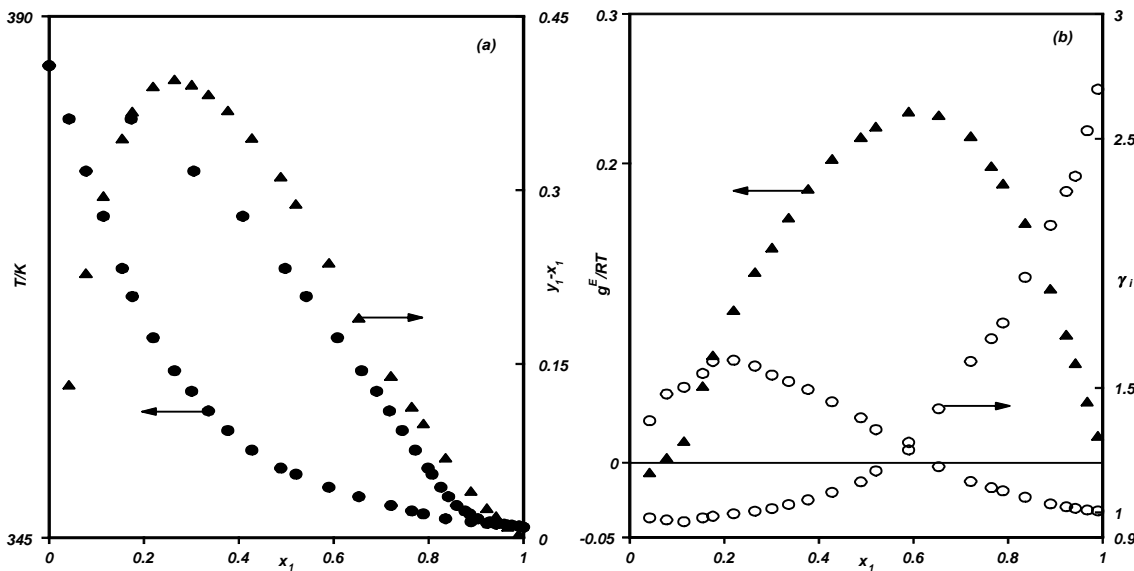


Figura (11-41). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 etanoato de propilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-41b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de propilo.

Ecuación	Parámetros				$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=0,734$	$A_{01}=552,3$ $A_{02}=-1,11$	$A_{11}=-188,2$ $A_{12}=1,24$			0,092	0,014
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=2670,3$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=1134,0$			0,128	0,020
NRTL ($\alpha=024$)	$g_{11}-g_{12}=6394,7$	$g_{21}-g_{22}=-2142,1$			0,150	0,019
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=181,7$	$u_{21}-u_{22}=1814,2$			0,110	0,020
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,345	3,868	-3,595	-	-	0,003
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,15	-27,69	-236,79	229,78	-	0,17
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	1,36	10,53	46,49	-113,62	-	0,28

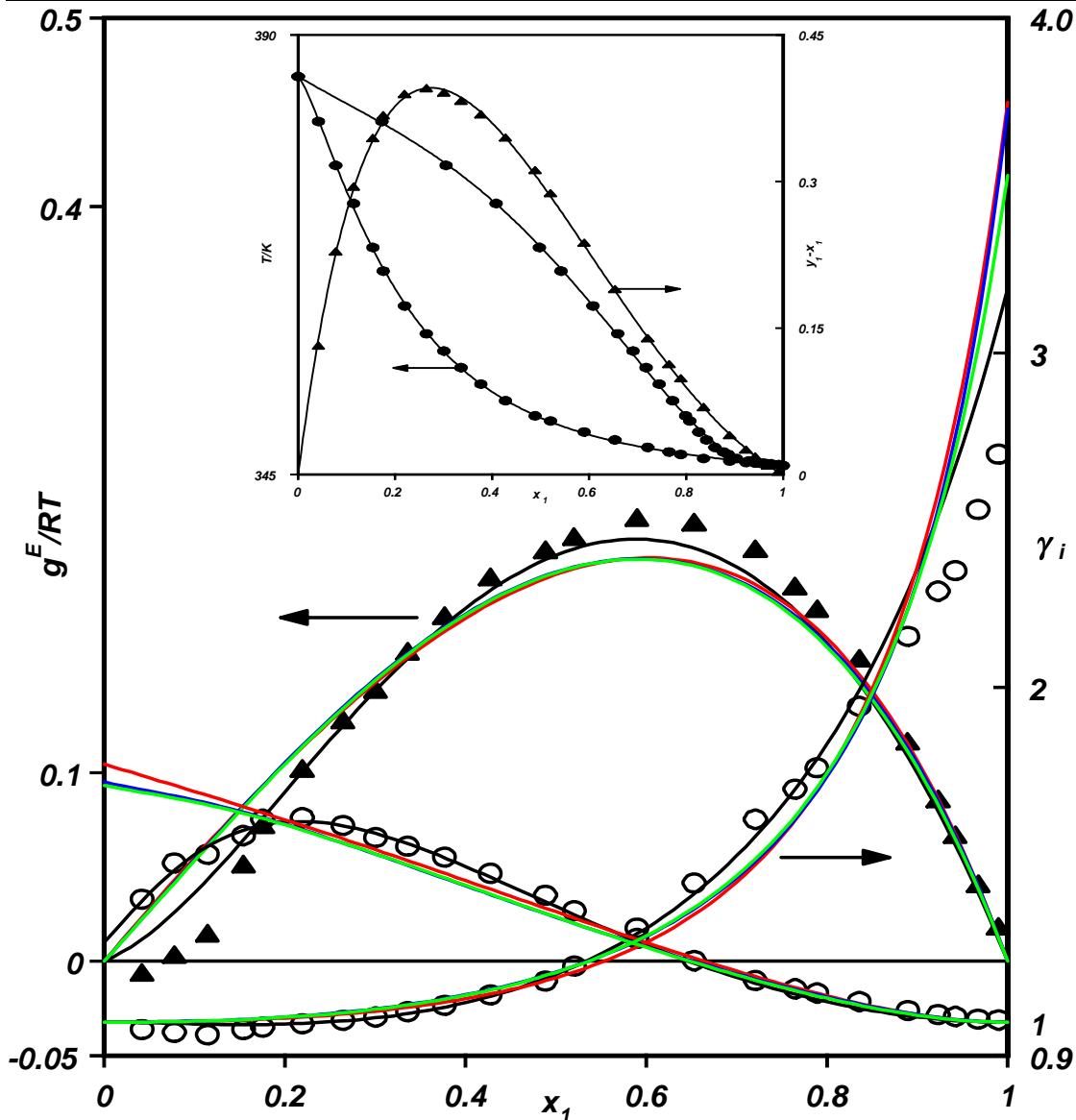


Figura (11-41c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de propilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_i : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_i ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-42a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de propilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
407,41	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
404,25	0,0093	0,0853	0,0760	1,655	1,002	0,006	20,8
400,22	0,0251	0,2026	0,1775	1,607	0,987	-0,001	-4,3
395,92	0,0393	0,2987	0,2594	1,687	0,989	0,010	33,4
389,41	0,0675	0,4411	0,3736	1,716	0,976	0,014	43,7
383,27	0,0958	0,5510	0,4552	1,786	0,968	0,026	84,1
375,62	0,1472	0,6714	0,5242	1,762	0,951	0,041	127,1
369,27	0,1955	0,7413	0,5458	1,771	0,974	0,091	278,5
363,91	0,2601	0,7941	0,5340	1,684	1,010	0,143	431,4
360,97	0,3091	0,8172	0,5081	1,602	1,062	0,187	562,0
357,24	0,3824	0,8502	0,4678	1,521	1,111	0,225	668,9
356,36	0,4135	0,8585	0,4450	1,462	1,140	0,234	693,4
355,05	0,4598	0,8709	0,4111	1,394	1,184	0,244	720,2
354,34	0,4945	0,8785	0,3840	1,339	1,222	0,246	723,8
353,53	0,5315	0,8863	0,3548	1,291	1,272	0,249	730,4
352,96	0,5575	0,8917	0,3342	1,263	1,309	0,249	731,4
352,18	0,5961	0,8992	0,3031	1,223	1,374	0,248	726,7
351,59	0,6254	0,9049	0,2795	1,197	1,428	0,246	719,0
350,37	0,6933	0,9181	0,2248	1,142	1,573	0,231	673,1
349,65	0,7368	0,9259	0,1891	1,111	1,703	0,218	633,2
348,88	0,7834	0,9343	0,1509	1,083	1,889	0,200	581,4
348,43	0,8175	0,9410	0,1235	1,062	2,048	0,180	521,4
348,01	0,8494	0,9473	0,0979	1,044	2,253	0,159	460,3
347,60	0,8854	0,9566	0,0712	1,026	2,477	0,127	366,6
347,10	0,9124	0,9644	0,0521	1,022	2,704	0,107	308,7
346,65	0,9366	0,9735	0,0369	1,021	2,835	0,085	246,2
346,29	0,9679	0,9856	0,0177	1,013	3,093	0,049	140,2
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

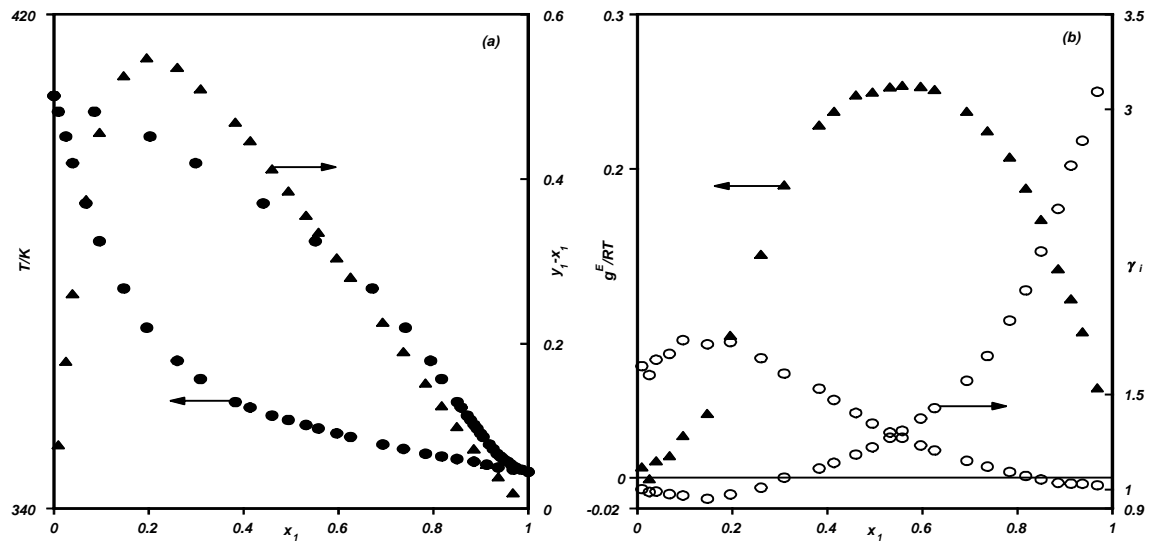


Figura (11-42). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 propanoato de propilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_i vs x_1 .

Tabla (11-42b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para la mezcla x_1 metanol+ x_2 propanoato de propilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=0,388$	$A_{01}=634,2$ $A_{01}=-1,17$	$A_{11}=-234,9$ $A_{11}=1,18$	0,039	0,017
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3583,4$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=385,8$	0,052	0,018
NRTL ($\alpha=0,24$)	$g_{11}-g_{12}=5852,6$	$g_{21}-g_{22}=-1614,1$	0,071	0,018
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-157,0$	$u_{21}-u_{22}=2613,3$	0,045	0,018

Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,121	9,140	-8,540	-	-	0,004
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,74	-260,03	465,64	-352,19	97,32	0,17
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	1,68	34,06	-64,00	353,78	-385,77	0,20

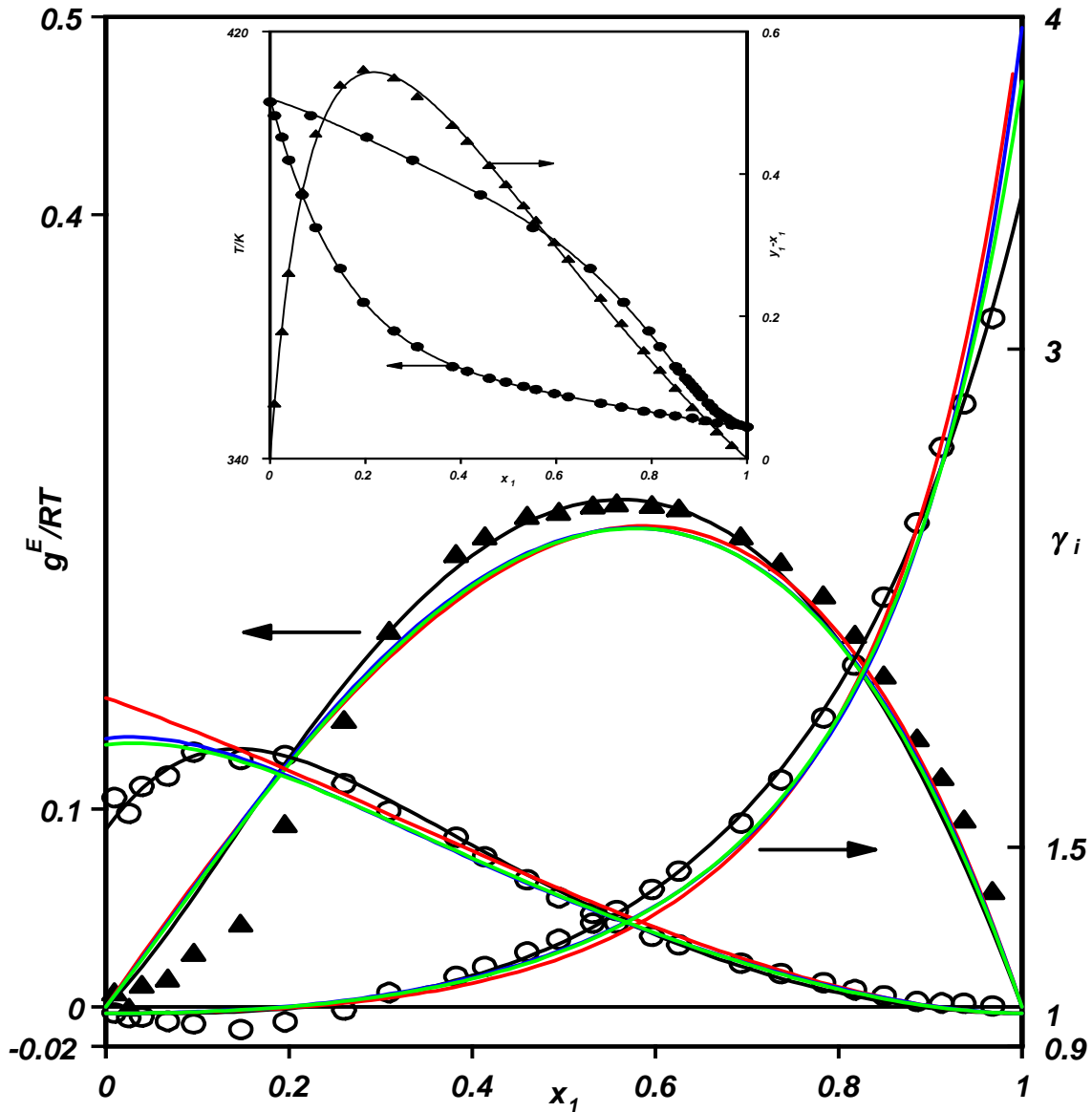


Figura (11-42c). Correlación de datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de propilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-43a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de propilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
429,09	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
419,37	0,0167	0,2605	0,2438	1,980	0,949	-0,040	-138,2
410,13	0,0351	0,4367	0,4016	1,944	0,946	-0,030	-98,7
399,98	0,0604	0,5887	0,5283	1,945	0,949	-0,009	-17,5
394,85	0,0764	0,6517	0,5753	1,939	0,954	0,007	40,1
388,82	0,1007	0,7251	0,6244	1,918	0,932	0,003	33,4
382,80	0,1291	0,7786	0,6495	1,895	0,941	0,030	127,0
378,66	0,1499	0,8103	0,6604	1,911	0,947	0,051	199,6
374,72	0,1794	0,8411	0,6617	1,858	0,939	0,060	231,7
369,95	0,2223	0,8703	0,6480	1,790	0,954	0,093	339,7
366,23	0,2617	0,8891	0,6274	1,742	0,981	0,131	457,8
361,97	0,3248	0,9098	0,5850	1,643	1,019	0,174	585,7
358,79	0,3921	0,9252	0,5331	1,534	1,056	0,201	662,4
356,67	0,4498	0,9344	0,4846	1,448	1,108	0,223	723,1
354,55	0,5261	0,9435	0,4174	1,342	1,202	0,242	769,3
352,57	0,5983	0,9537	0,3554	1,275	1,254	0,236	744,2
351,91	0,6384	0,9576	0,3192	1,227	1,309	0,228	714,5
351,35	0,6696	0,9605	0,2909	1,196	1,364	0,223	694,2
349,61	0,7663	0,9714	0,2051	1,123	1,495	0,183	563,6
348,65	0,8301	0,9775	0,1474	1,078	1,681	0,151	461,4
348,00	0,8818	0,9825	0,1007	1,044	1,929	0,115	350,9
347,40	0,9186	0,9866	0,0680	1,027	2,196	0,089	268,8
346,92	0,9470	0,9901	0,0431	1,017	2,541	0,066	197,0
346,50	0,9702	0,9942	0,0240	1,012	2,692	0,041	122,5
346,15	0,9892	0,9976	0,0084	1,008	3,118	0,020	60,3
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

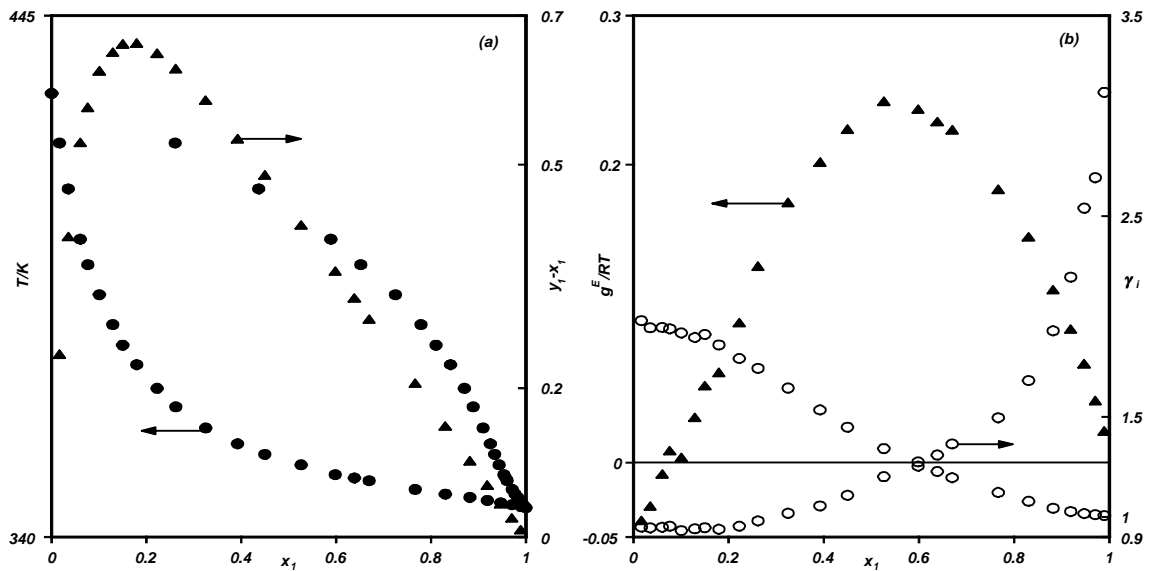


Figura (11-43). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 butanoato de propilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-43b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de propilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=0,883$	$A_{01}=672,5$ $A_{02}=-1,00$	$A_{11}=-296,6$ $A_{12}=1,02$	0,099	0,040
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=4790,3$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-1503,7$	0,078	0,036
NRTL ($\alpha=0,13$)	$g_{11}-g_{12}=5944,2$	$g_{21}-g_{22}=-2465,1$	0,074	0,034
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-643,6$	$u_{21}-u_{22}=3511,6$	0,086	0,035

Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,053	19,563	-18,736	-	-	0,002
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,14	-582,71	516,67	-	-	0,16
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	4,30	61,74	-18,41	552,31	-626,84	0,24

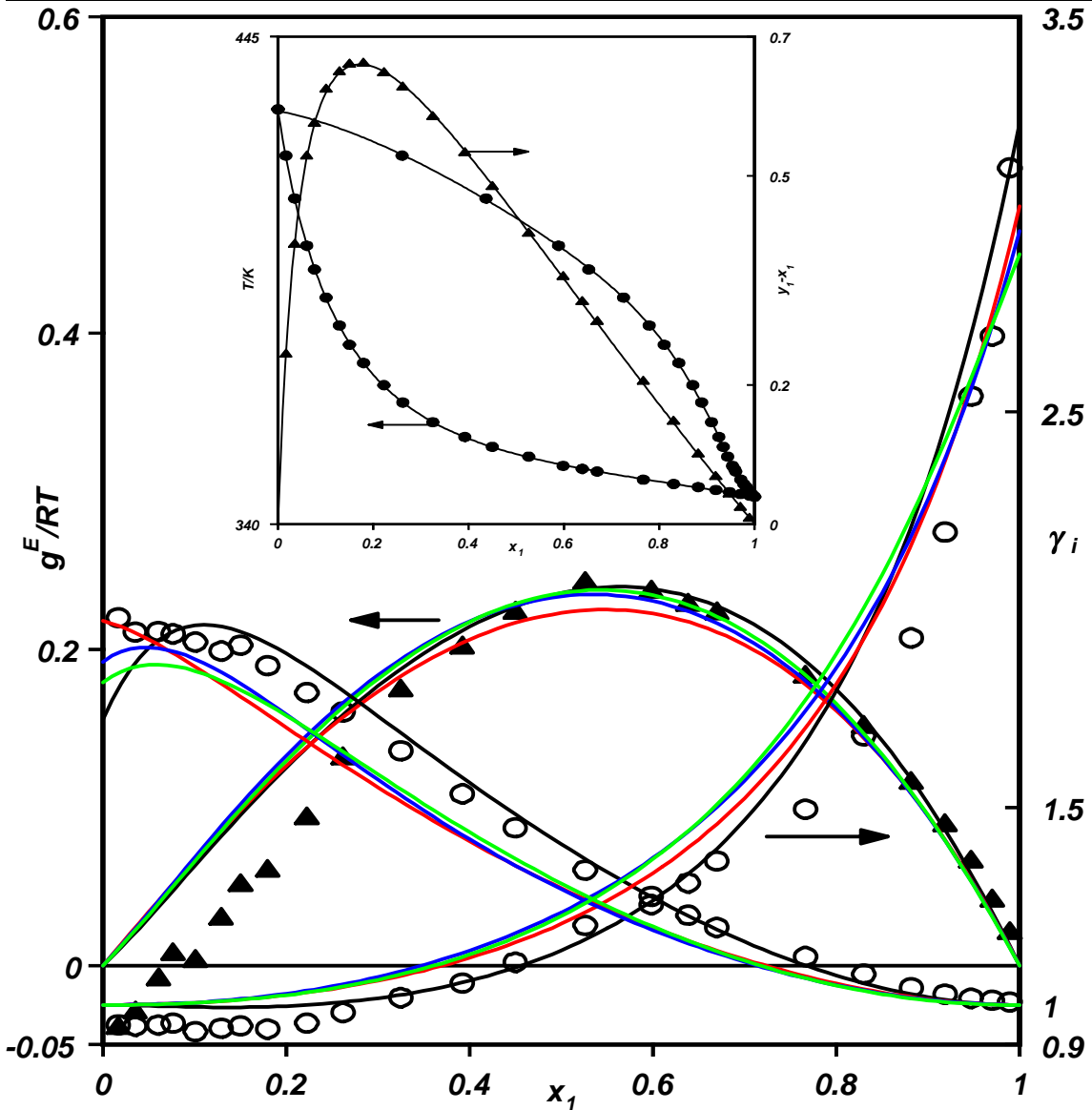


Figura (11-43c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de propilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-44a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de butilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
390,29	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
388,45	0,0095	0,0763	0,0668	2,175	0,982	-0,011	-34,6
383,55	0,0365	0,2288	0,1923	1,938	0,969	-0,007	-21,3
377,65	0,0720	0,3696	0,2977	1,873	0,978	0,024	75,9
372,05	0,1128	0,4816	0,3688	1,834	0,998	0,066	205,2
367,45	0,1563	0,5684	0,4122	1,798	1,009	0,100	303,9
363,50	0,2065	0,6367	0,4302	1,724	1,027	0,133	402,5
361,85	0,2306	0,6608	0,4303	1,689	1,043	0,153	461,6
360,15	0,2579	0,6860	0,4281	1,655	1,060	0,173	517,9
359,08	0,2758	0,7011	0,4253	1,638	1,072	0,186	555,4
357,15	0,3194	0,7282	0,4089	1,565	1,106	0,212	629,0
356,07	0,3523	0,7458	0,3935	1,506	1,128	0,222	658,4
354,42	0,4100	0,7725	0,3624	1,416	1,174	0,237	698,5
353,00	0,4614	0,7954	0,3341	1,359	1,214	0,246	722,6
351,86	0,5239	0,8166	0,2927	1,278	1,282	0,247	721,1
351,19	0,5655	0,8290	0,2636	1,230	1,340	0,244	712,8
349,71	0,6554	0,8561	0,2007	1,153	1,499	0,233	676,5
348,83	0,7191	0,8758	0,1566	1,108	1,638	0,213	616,3
348,21	0,7619	0,8896	0,1277	1,086	1,756	0,197	569,4
347,49	0,8437	0,9130	0,0693	1,032	2,164	0,147	425,0
346,63	0,9060	0,9376	0,0316	1,017	2,661	0,108	309,8
346,34	0,9379	0,9554	0,0175	1,012	2,910	0,077	222,0
346,26	0,9620	0,9688	0,0068	1,003	3,333	0,049	139,9
346,10	0,9819	0,9849	0,0029	1,005	3,424	0,027	76,6
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

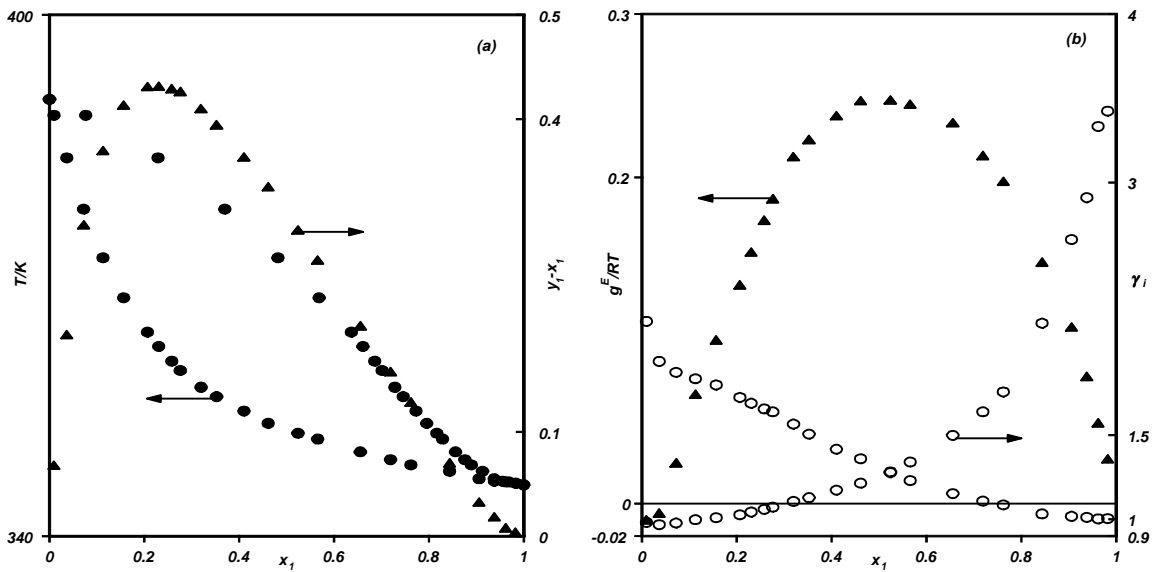


Figura (11-44). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 metanoato de butilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-44b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de butilo

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$		
"zetas" $k=1,549$	$A_{01}=626,6$ $A_{02}=-0,94$	$A_{10}=251,6$ $A_{12}=1,11$	0,053	0,013		
WILSON	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=3402,6$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=484,0$	0,034	0,013		
NRTL ($\alpha=0,22$)	$g_{11}-g_{12}=4409,7$	$g_{21}-g_{22}=-788,4$	0,057	0,013		
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-72,4$	$u_{21}-u_{22}=2448,3$	0,035	0,013		
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,415	6,519	-15,175	15,742	-6,841	0,004
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,11	-130,33	-114,85	210,64	-	0,12
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	1,73	18,67	14,46	-83,53	-	0,17

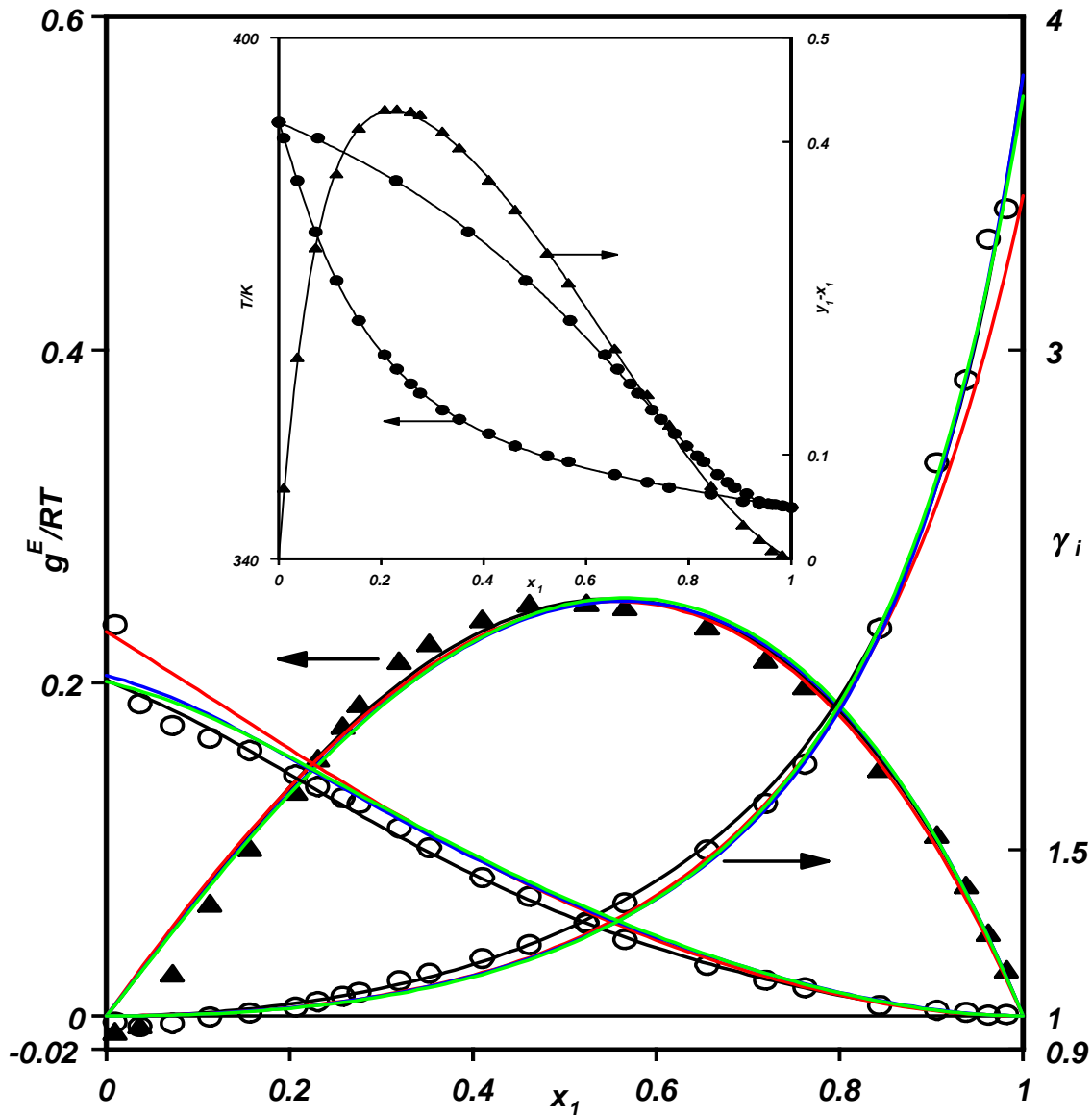


Figura (11-44c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 metanoato de butilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-45a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
411,20	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
407,30	0,0074	0,1137	0,1062	2,572	0,985	-0,008	-28,2
401,98	0,0198	0,2483	0,2286	2,395	0,972	-0,011	-36,1
397,67	0,0318	0,3359	0,3040	2,238	0,977	0,003	8,6
393,88	0,0426	0,4098	0,3671	2,245	0,975	0,010	32,4
387,50	0,0658	0,5229	0,4572	2,199	0,969	0,022	71,1
383,43	0,0837	0,5800	0,4963	2,142	0,980	0,046	144,9
378,35	0,1151	0,6549	0,5398	2,031	0,973	0,057	180,4
373,23	0,1476	0,7135	0,5659	2,004	0,984	0,089	275,5
368,85	0,1853	0,7601	0,5749	1,941	0,992	0,117	357,6
365,34	0,2239	0,7970	0,5730	1,877	0,990	0,133	403,8
361,80	0,2755	0,8281	0,5525	1,773	1,011	0,166	499,1
358,65	0,3377	0,8505	0,5128	1,645	1,071	0,214	637,5
356,45	0,3906	0,8686	0,4780	1,562	1,105	0,235	696,7
353,95	0,4587	0,8896	0,4309	1,481	1,142	0,252	740,8
352,61	0,5307	0,9015	0,3708	1,357	1,232	0,260	762,4
351,55	0,5937	0,9126	0,3188	1,273	1,313	0,254	742,3
350,39	0,6716	0,9249	0,2533	1,187	1,454	0,238	693,9
349,25	0,7249	0,9343	0,2094	1,156	1,584	0,231	672,0
348,55	0,7650	0,9425	0,1776	1,132	1,663	0,215	621,7
348,07	0,8114	0,9500	0,1386	1,094	1,837	0,188	542,8
347,57	0,8672	0,9585	0,0913	1,051	2,203	0,148	427,7
347,11	0,8901	0,9668	0,0767	1,050	2,170	0,128	369,9
346,78	0,9234	0,9758	0,0524	1,033	2,293	0,094	270,3
346,35	0,9519	0,9838	0,0319	1,026	2,483	0,068	196,4
346,10	0,9721	0,9913	0,0192	1,021	2,331	0,044	126,9
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

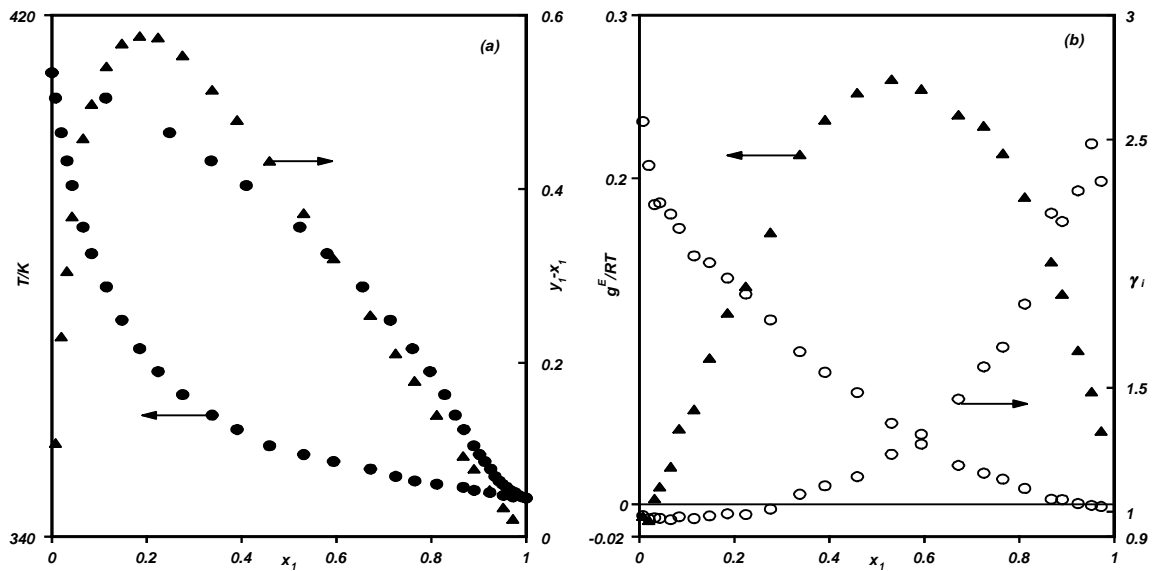


Figura (11-45). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-45b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$
"zetas" $k=1,497$	$A_{01}=631,2$ $A_{02}=-0,80$	$A_{11}=-272,3$ $A_{12}=0,84$	0,107	0,025
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=4586,9$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-1077,3$	0,106	0,020
NRTL ($\alpha=0,13$)	$g_{11}-g_{12}=3963,1$	$g_{21}-g_{22}=-692,4$	0,095	0,021
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-632,5$	$u_{21}-u_{22}=3509,1$	0,102	0,020

Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,070	16,040	-21,630	10,922	-4,640	0,003
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,13	-450,59	396,19	-	-	0,21
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	4,87	29,45	111,88	-224,46	-	0,30

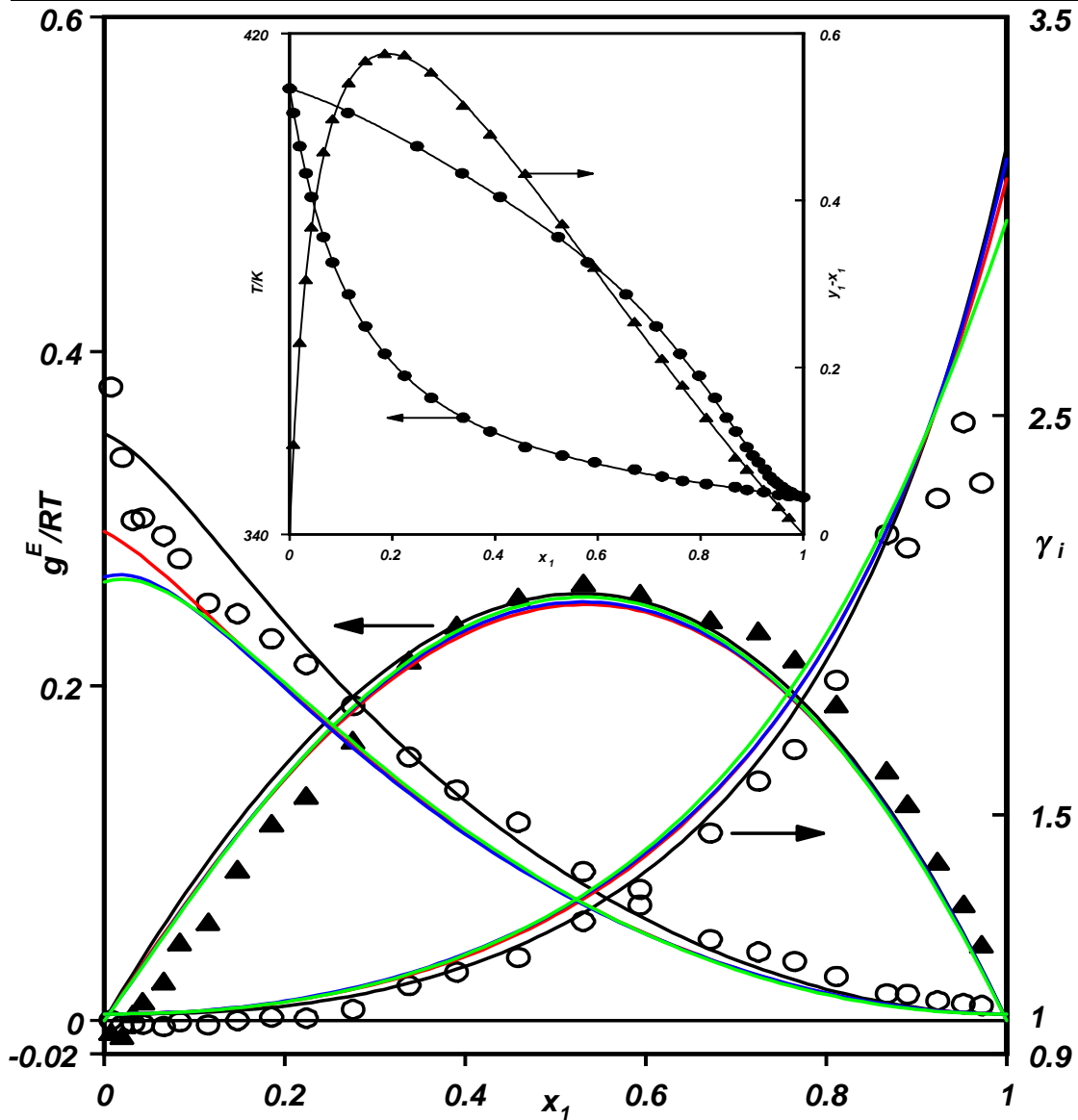


Figura (11-45c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-46a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de butilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
430,56	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
426,28	0,0048	0,1324	0,1276	3,024	0,967	-0,028	-99,5
418,81	0,0149	0,2959	0,2810	2,551	0,958	-0,028	-98,6
409,65	0,0302	0,4533	0,4231	2,372	0,964	-0,009	-31,2
401,55	0,0451	0,5745	0,5294	2,443	0,957	-0,002	-6,0
395,19	0,0632	0,6491	0,5859	2,315	0,969	0,023	75,9
393,20	0,0734	0,6740	0,6006	2,179	0,966	0,025	81,6
387,20	0,0932	0,7315	0,6383	2,186	0,977	0,052	166,0
380,60	0,1237	0,7886	0,6649	2,132	0,982	0,077	244,9
373,35	0,1716	0,8434	0,6718	2,029	0,977	0,102	317,2
367,60	0,2240	0,8789	0,6549	1,928	0,982	0,133	406,7
364,37	0,2694	0,8950	0,6256	1,806	1,013	0,169	511,5
361,91	0,3056	0,9054	0,5998	1,742	1,048	0,202	608,9
358,25	0,3701	0,9220	0,5519	1,649	1,087	0,238	708,3
356,05	0,4252	0,9311	0,5058	1,558	1,143	0,265	785,5
354,55	0,4827	0,9394	0,4566	1,456	1,181	0,267	788,4
352,95	0,5422	0,9461	0,4040	1,378	1,259	0,279	819,3
351,35	0,6368	0,9543	0,3174	1,250	1,432	0,272	795,5
350,50	0,6919	0,9595	0,2676	1,191	1,544	0,255	742,2
349,55	0,7475	0,9643	0,2168	1,145	1,722	0,238	692,7
348,27	0,8334	0,9741	0,1408	1,085	1,988	0,182	527,4
347,73	0,8691	0,9786	0,1096	1,065	2,135	0,154	444,7
347,23	0,9042	0,9833	0,0790	1,046	2,329	0,122	352,2
346,57	0,9505	0,9909	0,0404	1,027	2,526	0,071	204,5
346,29	0,9659	0,9931	0,0272	1,023	2,810	0,057	164,0
346,16	0,9769	0,9955	0,0186	1,018	2,714	0,041	117,5
346,01	0,9876	0,9976	0,0100	1,015	2,763	0,027	78,0
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

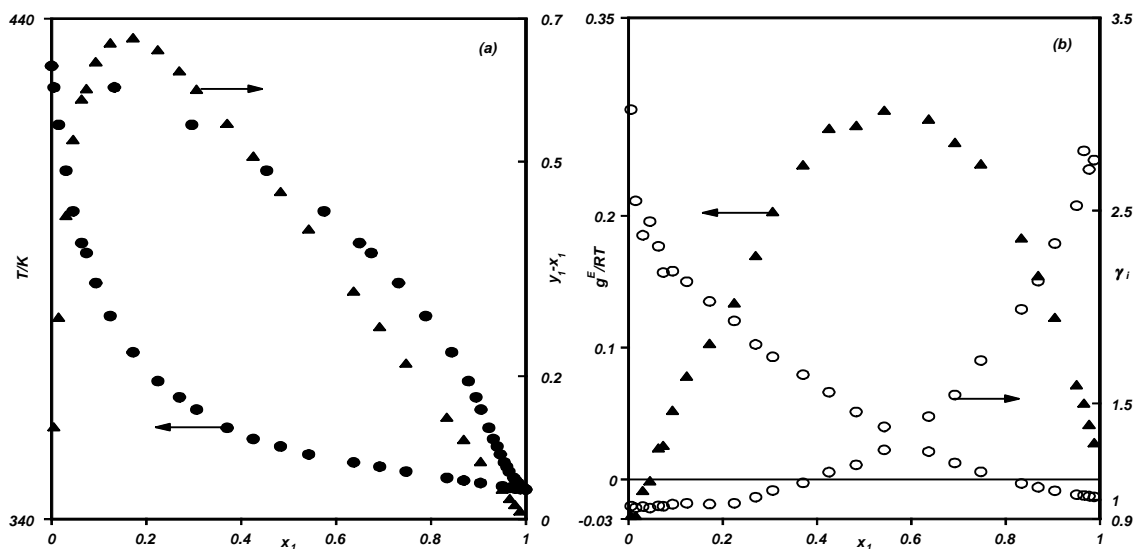


Figura (11-46). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 propanoato de butilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-46b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de butilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$		
"zetas" $k=0,100$	$A_{01}=651,2$ $A_{02}=-0,50$	$A_{11}=-241,5$ $A_{12}=0,36$	0,077	0,037		
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=5208,1$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-1478,5$	0,137	0,026		
NRTL ($\alpha=0,15$)	$g_{11}-g_{12}=3820,2$	$g_{21}-g_{22}=-360,5$	0,130	0,026		
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-751,0$	$u_{21}-u_{22}=4002,7$	0,131	0,026		
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,019	34,885	-50,457	48,847	-32,435	0,004
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,09	-811,17	738,17	-	-	0,36
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	5,05	60,05	20,59	459,63	-635,79	0,30

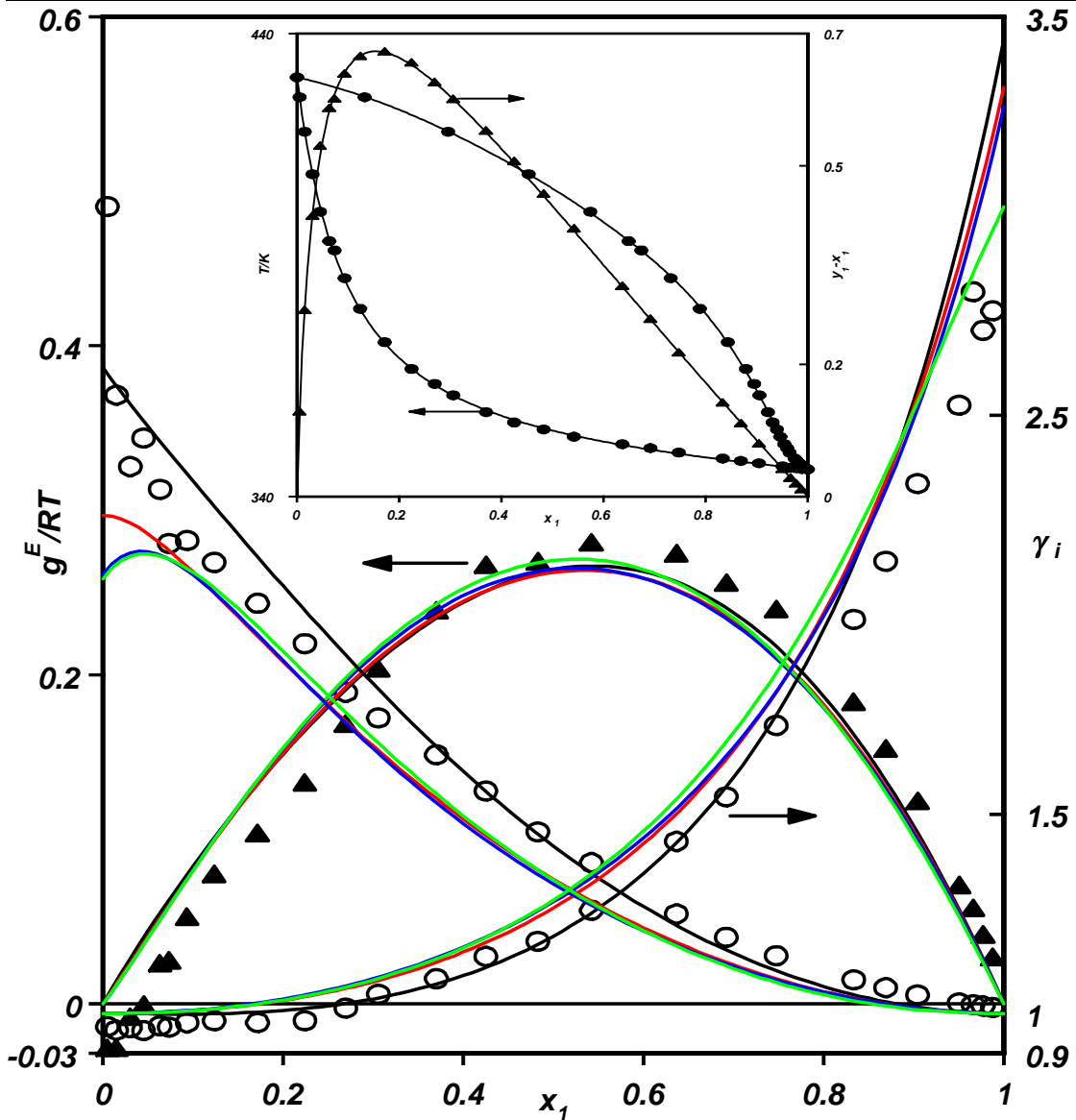


Figura (11-46c). Correlación de datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 propanoato de butilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

Tabla (11-47a). Magnitudes del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de butilo.

T/K	x_1	y_1	y_1-x_1	γ_1	γ_2	g^E/RT	$g^E/Jmol^{-1}$
451,03	0,0000	0,0000	0,0000	-	1,000	0,000	0,0
444,49	0,0044	0,1585	0,1541	2,738	0,991	-0,005	-18,1
436,85	0,0091	0,3164	0,3073	3,066	0,973	-0,017	-61,2
426,11	0,0187	0,4838	0,4652	2,837	0,978	-0,002	-8,1
417,75	0,0294	0,5938	0,5644	2,648	0,978	0,007	24,3
407,37	0,0452	0,7095	0,6643	2,610	0,961	0,005	16,7
398,85	0,0651	0,7768	0,7118	2,448	0,979	0,038	126,3
387,92	0,0989	0,8514	0,7525	2,348	0,965	0,052	168,6
379,45	0,1367	0,8911	0,7545	2,252	0,989	0,101	318,8
371,56	0,1865	0,9234	0,7369	2,156	0,983	0,130	400,2
366,33	0,2398	0,9397	0,6999	2,003	1,010	0,174	529,4
362,97	0,2929	0,9500	0,6570	1,843	1,026	0,197	594,8
359,79	0,3421	0,9571	0,6150	1,761	1,072	0,239	715,3
356,14	0,4069	0,9657	0,5588	1,684	1,102	0,269	797,8
354,15	0,4640	0,9702	0,5062	1,586	1,150	0,289	850,0
351,80	0,5653	0,9757	0,4103	1,417	1,277	0,303	887,4
350,65	0,6359	0,9788	0,3429	1,315	1,391	0,294	858,0
349,65	0,7169	0,9822	0,2653	1,212	1,568	0,265	770,0
349,00	0,7663	0,9842	0,2179	1,162	1,738	0,244	708,2
348,47	0,8100	0,9864	0,1764	1,122	1,886	0,214	619,3
348,13	0,8334	0,9880	0,1546	1,105	1,915	0,192	555,0
347,75	0,8637	0,9899	0,1262	1,083	2,016	0,164	475,2
346,97	0,9216	0,9938	0,0722	1,047	2,233	0,106	304,5
346,59	0,9594	0,9966	0,0372	1,022	2,399	0,057	163,8
346,21	0,9829	0,9984	0,0155	1,013	2,689	0,030	86,3
345,92	1,0000	1,0000	0,0000	1,000	-	0,000	0,0

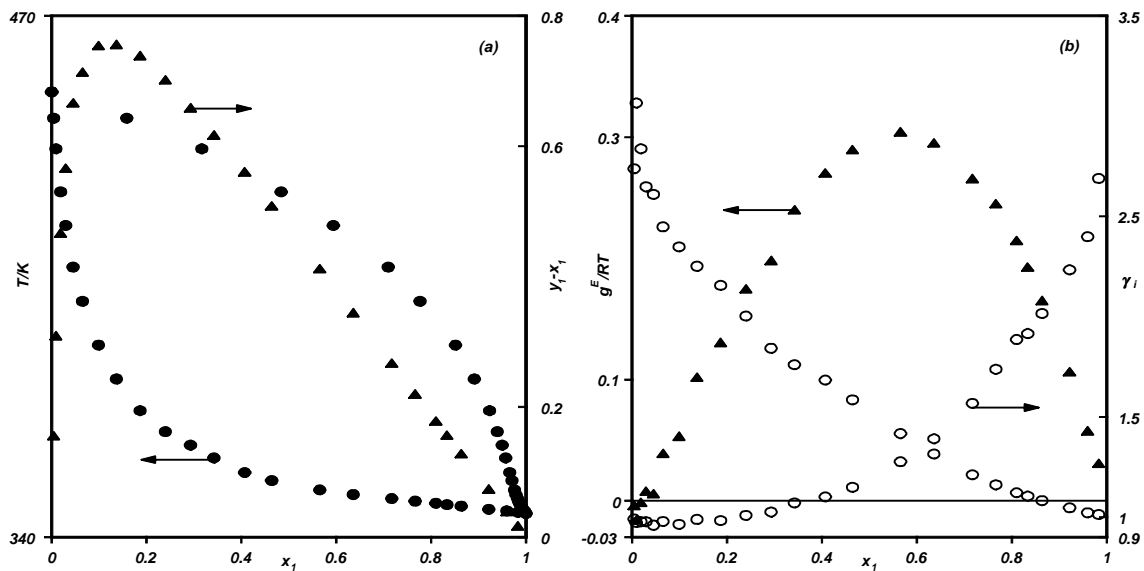


Figura (11-47). Representación de los valores experimentales obtenidos en el ELV a 141,3 kPa de la mezcla binaria x_1 metanol+ x_2 butanoato de butilo. (a) T o (y_1-x_1) vs x_1 ; (b) g^E/RT o γ_1 vs x_1 .

Tabla (11-47b). Correlaciones del ELV a 141,3 kPa para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de butilo.

Ecuación	Parámetros		$s(\gamma_i)$	$s(g^E/RT)$		
"zetas" $k=0,026$	$A_{01}=568,1$ $A_{02}=-0,17$	$A_{11}=-189,0$ $A_{12}=0,29$	0,166	0,031		
Wilson	$\lambda_{11}-\lambda_{12}=6480,1$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}=-2418,3$	0,147	0,030		
NRTL ($\alpha=0,53$)	$g_{11}-g_{12}=2011,7$	$g_{21}-g_{22}=1994,4$	0,141	0,029		
UNIQUAC	$u_{11}-u_{12}=-996,8$	$u_{21}-u_{22}=4883,8$	0,157	0,030		
Ecuación (11-6)	k	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(Q_k)$
$Q_1=y_1-x_1$	0,022	46,017	-45,104	-	-	0,005
$Q_2=T-x_1T_{b,1}^o-x_2T_{b,2}^o$	0,06	-1541,59	1444,00	-	-	0,65
$Q_3=T-y_1T_{b,1}^o-y_2T_{b,2}^o$	0,90	92,98	-120,75	277,31	-	1,62

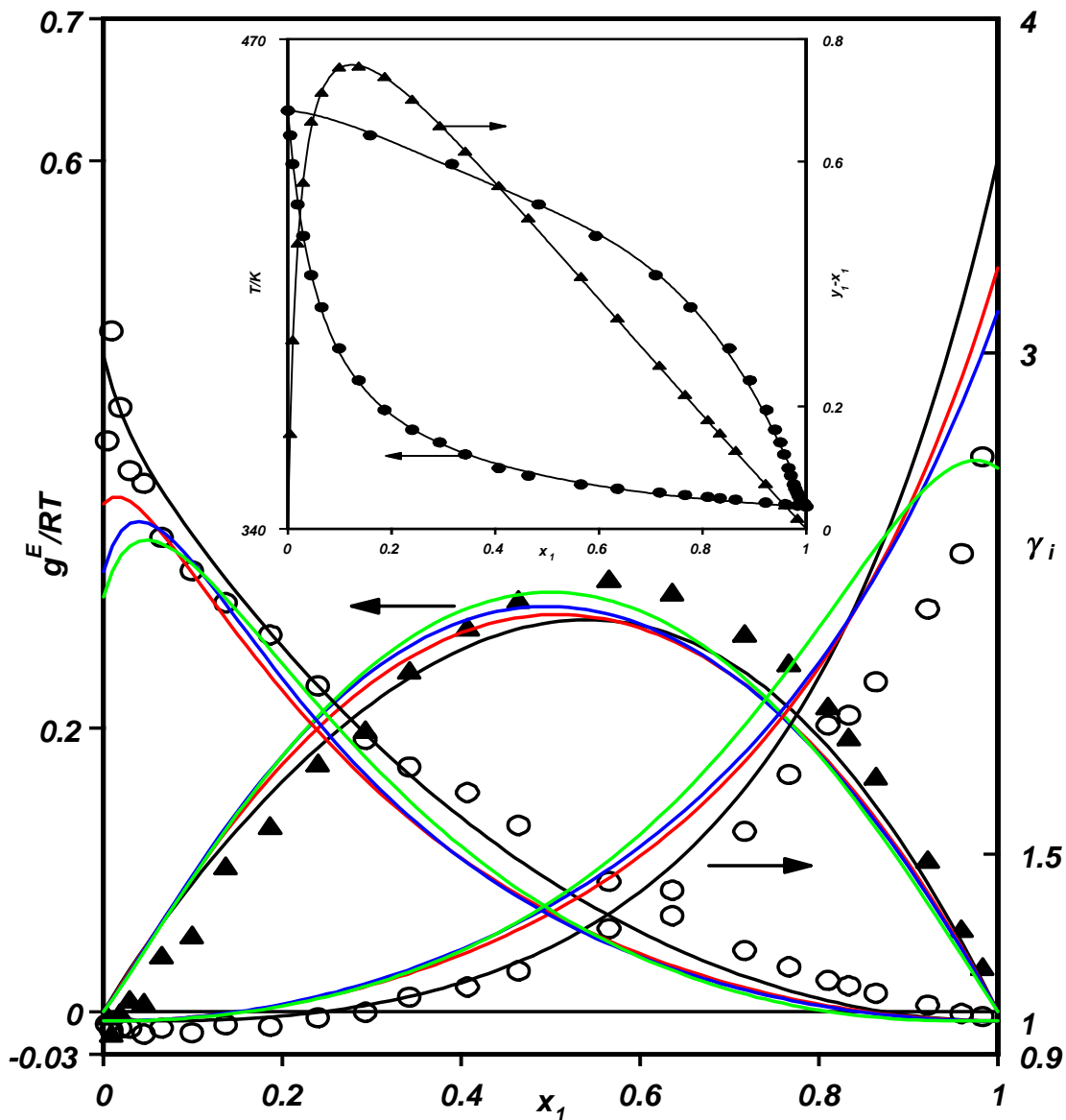


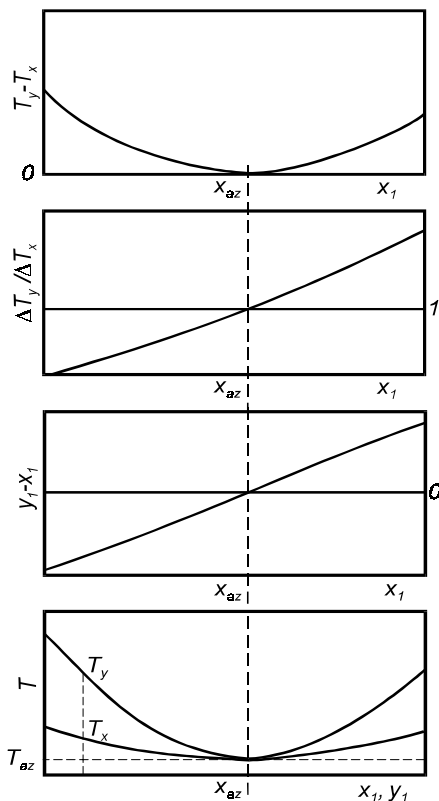
Figura (11-47c). Correlación de los datos de equilibrio para el sistema x_1 metanol+ x_2 butanoato de butilo a 141,3 kPa. Para g^E/RT o γ_i vs x_1 : — ecuación de las zetas, — Wilson, — NRTL, — UNIQUAC. Figura insertada: T o (y_1-x_1) vs x_1 ; curva calculada con la ecuación de las zetas.

11.5. Azeótropos

La determinación exacta de las coordenadas ($T_{az}, x_{az}=y_{az}$) del punto azeotrópico puede realizarse analítica o gráficamente, por interpolación, o a través de las correlaciones de la temperatura y de las composiciones descritas en el **apartado 11.4**.

Las condiciones matemáticas y gráficas que establecen la situación exacta de los azeótropos en las mezclas binarias son bien conocidas, pero nos parece acertada la presentación aquí de las mismas, separadas formalmente tal como lo realiza Hiaki y col. (1986) para sistemas binarios y en condiciones isobáricas.

Condiciones gráficas:



Condiciones analíticas:

a).- *Identificación de las temperaturas correspondientes a la misma composición de la fase vapor y líquida. Es la temperatura a la que se presenta el azeótropo, A efectos de cálculo: $T_y = T_x$.* (11-7)

b).- *Deducida de la condición anterior, en su forma diferencial. En el punto azeotrópico, la identidad de temperaturas de ambas fases, equivale a la igualdad:*

$$(dT_y/dT_x) = (\Delta T_y / \Delta T_x) = 1 \quad (11-8)$$

c).- *En el punto azeotrópico, por definición del mismo, existe una identificación de las concentraciones del compuesto de referencia en las fases vapor y líquido, o bien:*

$$y_1 = x_1 \Leftrightarrow y_1 - x_1 = 0 \quad (11-9)$$

d).- *En el punto azeotrópico, existe una tangente horizontal para las curvas de temperatura frente a composición, de la fase líquida o vapor.*

$$(dT_x/dx_1) = (dT_y/dy_1) = 0 \quad (11-10)$$

Aplicando estas condiciones a las correlaciones de temperatura y de composición

ya mencionadas, cuyos coeficientes aparecen las **Tablas (11-31b) a (11-47b)** se obtienen, para cada mezcla, un conjunto de ecuaciones cuya resolución analítica proporciona los valores de T_{az} , y de x_{az} , correspondientes al punto singular. Así por la identidad de las ecuaciones de correlación de temperaturas con las composiciones de las fases vapor, T_y , y de la fase líquida, T_x , la condición *primera* permite establecer al considerar la **(11-5)**.

$$T_y = T_x \quad \Leftrightarrow \quad \sum(A_i z^i)_y = \sum(A_i z^i)_x \quad (11-11)$$

correspondiendo cada uno de los miembros de la ecuación a la respectiva correlación de temperaturas. De esta relación se obtendría un valor de x_{az} que la satisfaga matemáticamente; la **ecuación (11-11)** es equivalente en la práctica a plantear la *segunda* de las condiciones azeotrópicas, en su forma diferencial o de incrementos:

$$\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{T - y_1 T_{b,1}^o - y_2 T_{b,2}^o}{T - x_1 T_{b,1}^o - x_2 T_{b,2}^o} = 1 \quad (11-12)$$

La tercera de las condiciones establecidas en la página anterior es exclusiva de las composiciones. La identidad para las fracciones molares del compuesto de referencia, el *metanol* en este trabajo, con las correlaciones efectuadas permitirá establecer:

$$y_1 - x_1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum A_i z^i = 0 \quad (11-13)$$

surgiendo también de aquí un valor de x_1 que verifique la citada condición. Por último, la *cuarta* y última condición impuesta antes, da lugar a:

$$\frac{dT_x}{dx_1} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad T_{b,1}^o - T_{b,2}^o + (1 - 2x_1)\alpha + \frac{x_2}{x_1} k z^2 \beta = 0 \quad (11-14)$$

donde: $\alpha = \sum(A_i z^i)_x$ y $\beta = (d\alpha/dz)$

Aunque en principio sería suficiente con la aplicación de las condiciones *tercera* y *cuarta*, las otras dos verifican con mayor precisión el cálculo de la composición y temperatura del azeótropo. Los resultados analíticos deben ser, al menos en la práctica, coincidentes con los obtenidos por interpolación gráfica.

En la bibliografía existen algunas recopilaciones monográficas que recogen infinidad de valores azeotrópicos existentes para sistemas binarios o multicomponentes, muchos de ellos determinados a partir de la experimentación y otros, estimados mediante diversos modelos o procedimientos empíricos elaborados. De especial interés resultan las publicaciones realizadas por Horsley (1973) y más recientemente por Gmehling y col. (1994) con datos más actualizados. Particularmente, en ninguna de ellas se han encontrado valores a la presión de trabajo para los sistemas aquí considerados. No obstante, existen varias referencias en otras condiciones que se utilizarán para comparación.

11.5.1. Azeótropos en las mezclas metanol+n-alcanos

Los sistemas *metanol+n-alcanos*, altamente no ideales, presentan unos marcados puntos azeotrópicos. A la presión de trabajo de esta investigación, *141,3 kPa*, su localización experimental fue la siguiente:

<p><i>x_1metanol+x_2n-pentano, situación de azeótropo en: $x_1=y_1=0,207$ y $T=312,1$ K</i></p> <p><i>x_1metanol+x_2n-hexano, situación de azeótropo en: $x_1=y_1=0,515$ y $T=331,5$ K</i></p>
--

El análisis de la situación de los puntos azeotrópicos, comparándolos con otros valores encontrados en la literatura, aunque estos estén en distintas condiciones las de nuestro trabajo, se realiza gráficamente en la **Figura (11-48)**. En la **Tabla (11-48)** se relacionan todos los valores encontrados en la literatura para las mezclas de *n*-alcanos y el metanol, con expresión de las coordenadas azeotrópicas de cada caso y la referencia a la que pertenecen.

Tabla (11-48). Coordenadas azeotrópicas extraídas de la literatura para la mezclas binarias formadas por x_1 metanol+ x_2 *n*-alcanos.

<i>p</i> /kPa	<i>T</i> /K	x_1	ref.	<i>p</i> /kPa	<i>T</i> /K	x_1	ref.	<i>p</i> /kPa	<i>T</i> /K	x_1	ref.
<i>x₁metanol+x₂n-pentano</i>											
79,9	297,6	0,196	1	101,3	303,8	0,156	5	846,0	372,7	0,348	9
99,6	303,2	0,199	2	101,3	304,0	0,182	6	1518,0	397,7	0,402	9
100,0	303,3	0,199	3	101,3	303,4	0,254	7	2529,0	422,7	0,450	9
101,3	304,0	0,145	4	101,3	303,8	0,335	8				
<i>x₁metanol+x₂n-hexano</i>											
21,8	288,2	0,420	10	68,5	313,2	0,488	17	101,3	322,6	0,505	27
28,0	293,2	0,447	11	68,6	313,2	0,484	18	101,3	323,8	0,510	28
28,0	293,2	0,445	12	68,7	313,2	0,476	16	101,3	323,7	0,511	4
28,1	293,2	0,436	10	69,0	313,2	0,473	11	101,3	323,8	0,511	6
35,4	298,2	0,452	13	83,1	318,2	0,502	19	101,3	322,6	0,521	26
35,5	298,2	0,450	14	84,4	318,2	0,488	16	102,9	323,2	0,500	16
35,7	298,2	0,446	10	99,3	321,9	0,512	20	149,6	333,2	0,516	29
35,7	298,2	0,453	12	101,3	322,7	0,491	21	149,7	333,2	0,520	16
36,3	298,2	0,460	15	101,3	323,1	0,491	22	212,6	343,2	0,538	16
44,7	303,2	0,454	11	101,3	323,1	0,498	23	251,9	348,2	0,547	16
44,9	303,2	0,461	12	101,3	322,7	0,499	24	972,1	398,2	0,670	30
45,0	303,2	0,461	10	101,3	323,0	0,501	25	1837,9	423,2	0,708	30
55,6	308,2	0,469	16	101,3	322,6	0,502	26	3066,4	448,2	0,712	30
1 Gmehling (1994)			11 Goral y col. (1983)			21 Kogan y col. (1957)					
2 Thomas y col. (1991)			12 Schmidt y col. (1969)			22 Kudryavtseva y col. (1966)					
3 Tenn y Missen (1963)			13 Iguchi (1978)			23 Raal y col. (1972)					
4 Swietoslawsky y col. (1956)			14 Hwang y Robinson (1977)			24 Foreman (1952)					
5 Kofman y col. (1960)			15 Hongo y col. (1994)			25 Rhim y Kwak (1981)					
6 Lecat (1928)			16 Wolff y Hoeppel (1968)			26 Budantseva y col. (1975)					
7 Budantseva y col. (1975)			17 Choi y col. (1985)			27 Rudakovskaya y col. (1972)					
8 Welling (1946)			18 Liú y col. (1991)			28 Tanaka (1985)					
9 Wilsak y col. (1987)			19 Ferguson (1932)			29 Scheller y col. (1969)					
10 Schuberth (1967)			20 Vilim (1961)			30 Zawisza (1985)					

Las referencias individuales son recopiladas en las bases de datos exclusivas de azeótropos o de equilibrio líquido-vapor. Así, (1-3,6,9-12,14,16,17,19-30) en Gmehling y col. (1994); (13) en Gmehling y col. (1982a); (7) en Gmehling y col. (1988); (4,5,8) en Horsley (1973).

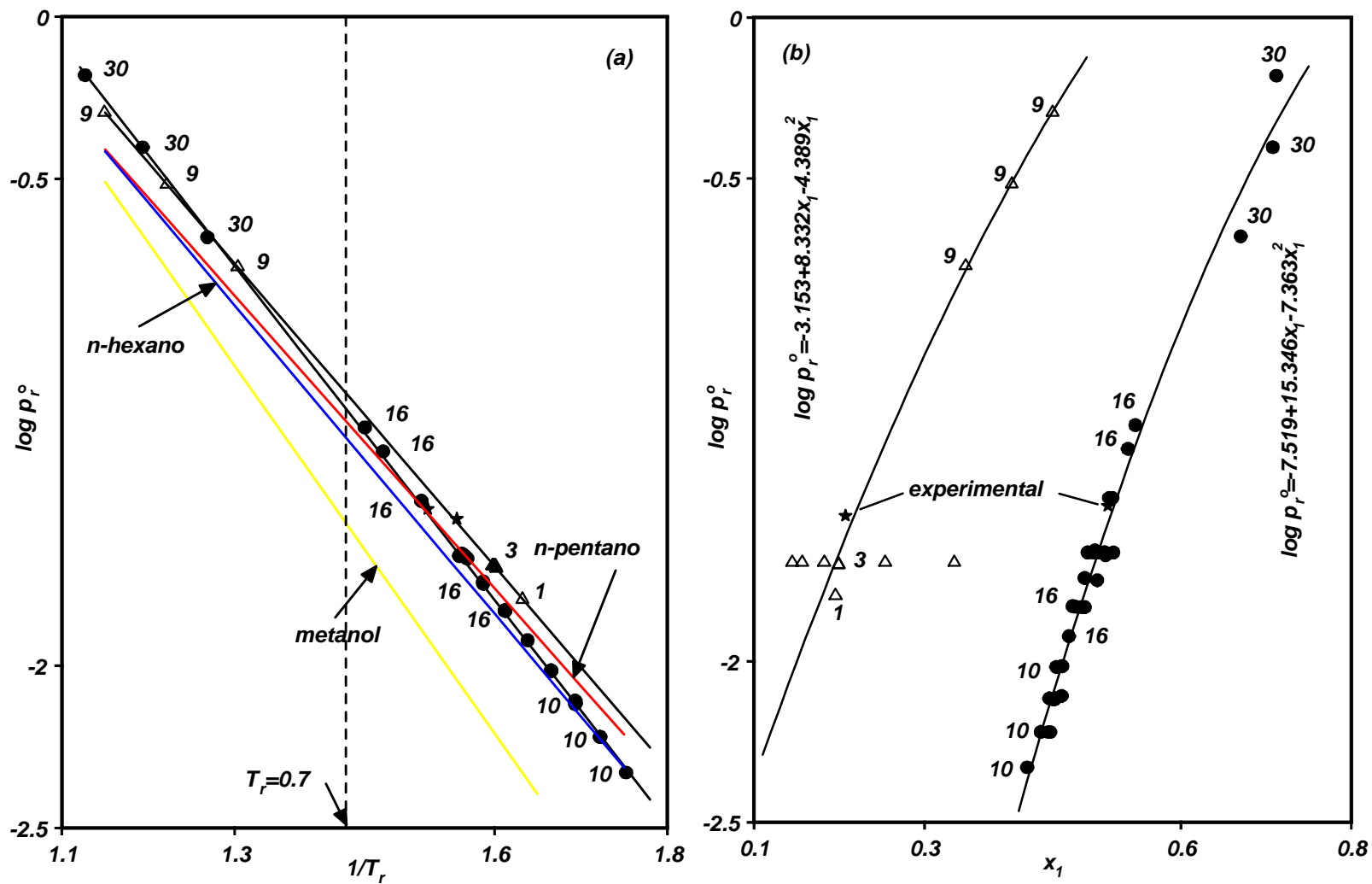


Figura (11-48). Representación de: (a), $\log p_r^o$ vs $1/T_r$ y (b), $\log p_r^o$ vs x_1 para los puntos azeotrópicos de las mezclas x_1 metanol + x_2 n-pentano (Δ) o x_1 metanol + x_2 n-hexano (\bullet) y las correspondientes correlaciones en coordenadas reducidas (a), para x_1 metanol + x_2 n-pentano, $\log p_r^o = 3,276 - 3,106/T_r$; para x_1 metanol + x_2 n-hexano, $\log p_r^o = 3,682 - 3,424/T_r$.

En la **Figura (11-48a,b)** se han representado, tanto los valores experimentales obtenidos y enmarcados anteriormente, como aquellos encontrados en la bibliografía de la **Tabla (11-48)**. Se han escogido coordenadas reducidas para la representación, tanto de las presiones de vapor de las sustancias puras, ver también **Figura (11-11a)**, como de los puntos azeotrópicos, $(x_1, \log p_r^o)$ y $(1/T_r, \log p_r^o)$. En principio, de acuerdo con las gráficas y las cifras tabuladas, los valores obtenidos en este trabajo parecen concordantes con los de algunos otros autores, aunque sea en diferentes condiciones de las magnitudes medibles intensivas. En las gráficas (b) se muestran también las correlaciones que se pueden establecer entre las magnitudes *concentración-log p_r^o* . Estas ecuaciones permitirían estimar, por extrapolación, las coordenadas azeotrópicas cuando no se dispone de datos experimentales. Como ejemplo, los valores calculados para la presión de trabajo, 141,3 kPa, son $T=312,7\text{ K}$, $x_1=0,217$ para la mezcla *metanol+n-pentano*, y $T=332,5\text{ K}$, $x_1=0,521$ para la mezcla *metanol+n-hexano*. Se observa una ligera desviación en el cálculo de la fracción molar, debida a la imprecisión de la correlación por la diferencia que presentan los datos de la literatura en la definición de algunas composiciones de azeótropos; es relevante que para la mezcla $x_1\text{metanol}+x_2\text{n-pentano}$ a la presión de 101,3 kPa, la bibliografía ofrece valores de x_{az} comprendidos en el intervalo [0,14-0,33], si bien los más discordantes fueron eliminados del ajuste.

11.5.2. Azeótropos en las mezclas metanol+ésteres de alquilo

Para el conjunto de las quince mezclas formadas por *metanol* y los distintos *ésteres*

res de alquilo, tan sólo cinco de ellas presentaron azeótropo a la presión de trabajo. Dichos sistemas y las coordenadas experimentales determinadas fueron:

x₁metanol+x₂etanoato de metilo, punto azeotrópico en: x₁=y₁=0,377 y T=335,4 K

x₁metanol+x₂propanoato de metilo, punto azeotrópico en: x₁=y₁=0,766 y T=344,0 K

x₁metanol+x₂metanoato de etilo, punto azeotrópico en: x₁=y₁=0,337 y T=333,7 K

x₁metanol+x₂etanoato de etilo, punto azeotrópico en: x₁=y₁=0,742 y T=343,8 K

x₁metanol+x₂metanoato de propilo, punto azeotrópico en: x₁=y₁=0,781 y T=343,8 K

La recopilación bibliográfica realizada por Horsley (1973) y Gmehling y col. (1994) ofrece numerosas referencias acerca de la localización del azeótropo en los sistemas *x₁metanol+x₂etanoato de metilo* y *x₁metanol+x₂etanoato de etilo* y en diferentes condiciones, como se muestra en la **Tabla (11-49)**. El número es bastante inferior en el caso de las mezclas binarias *x₁metanol+x₂propanoato de metilo* o *x₁metanol+x₂metanoato de etilo*. Para la mezcla *x₁metanol+x₂metanoato de propilo* únicamente se presenta la predicción realizada por Lecat (1926), ver Gmehling y col. (1994), a *101,3 kPa*. En una representación similar a la de los alcanos, en la **Figura (11-49)**, utilizando coordenadas reducidas (*1/T_r, log p_r*) y (*x₁, log p_r*) aparece la comparación de todos los datos recogidos de la literatura junto con los determinados para este trabajo, observándose una adecuada concordancia entre ellos. Las correlaciones incluidas en la segunda de las figuras, **Figura (11-49b)**, permiten estimar el punto singular en otras condiciones diferentes. Como ejemplo, valga decir que para la presión considerada aquí se obtiene, en el cálculo de la temperatura, de acuerdo con la correlación presentada en la **Figura (11-49a)**, un

Tabla (11-49). Coordenadas azeotrópicas de las mezclas binarias x_1 metanol+ x_2 ésteres de alquilo en literatura.

p/kPa	T/K	x_1	ref.	p/kPa	T/K	x_1	ref.	p/kPa	T/K	x_1	ref.
<i>x_1metanol+x_2etanoato de metilo</i>											
13,3	281,7	0,228	1	61,9	313,2	0,346	13	101,3	327,0	0,332	17
24,6	293,2	0,288	2	62,6	314,1	0,304	3	101,3	327,0	0,330	18
26,7	294,7	0,263	1	66,7	316,1	0,302	14	101,3	327,0	0,328	19
27,6	295,2	0,253	3	66,7	316,5	0,290	10	101,3	327,1	0,332	20
31,5	298,2	0,260	4	70,1	316,9	0,312	3	101,3	327,2	0,352	21
32,0	298,2	0,248	5	72,8	318,2	0,323	6	101,3	327,2	0,350	22
34,1	299,8	0,267	3	73,3	318,2	0,310	4	101,3	327,2	0,344	23
39,4	303,2	0,280	2	80,0	320,4	0,322	9	101,3	327,2	0,337	24
39,7	303,3	0,275	3	80,0	321,0	0,306	10	101,3	327,2	0,337	25
40,0	303,6	0,280	1	82,1	321,0	0,323	3	101,3	327,2	0,323	26
48,4	307,9	0,288	3	86,7	323,1	0,310	10	101,3	327,2	0,320	27
48,5	308,2	0,290	6	88,5	322,9	0,340	11	101,3	327,3	0,322	10
48,8	308,2	0,285	4	88,5	323,2	0,343	11	106,7	328,8	0,327	10
49,5	308,2	0,296	7	89,2	324,4	0,332	3	107,2	328,2	0,348	7
52,9	309,9	0,301	8	93,3	325,0	0,316	10	395,4	370,2	0,462	28
53,3	310,2	0,305	9	101,3	326,6	0,340	7	445,8	372,2	0,486	29
53,3	310,4	0,300	1	101,3	326,7	0,336	3	585,7	382,9	0,485	26
53,3	310,9	0,273	10	101,3	326,7	0,338	8	787,5	396,4	0,529	28
56,0	311,4	0,298	3	101,3	326,7	0,352	1	790,3	393,2	0,550	29
59,4	313,2	0,309	2	101,3	326,9	0,350	15	877,5	398,3	0,545	26
59,6	312,9	0,340	11	101,3	327,0	0,347	16	1134,8	408,2	0,611	29
59,6	313,2	0,337	12	101,3	327,0	0,332	9	1172,3	410,2	0,585	26
<i>x_1metanol+x_2propanoato de metilo</i>											
19,7	298,2	0,647	30	101,3	335,2	0,733	31	101,3	335,6	0,713	16
<i>x_1metanol+x_2metanoato de etilo</i>											
53,3	307,3	0,270	32	81,3	318,2	0,300	33	101,3	323,7	0,316	32
66,7	312,8	0,286	32	86,7	319,5	0,301	32	106,7	325,1	0,321	32
80,0	317,4	0,296	32	93,3	321,5	0,308	32	-	-	-	-
<i>x_1metanol+x_2etanoato de etilo</i>											
13,3	291,1	0,608	33	75,8	328,2	0,693	36	101,3	335,4	0,715	38
19,9	298,2	0,634	34	80,0	329,3	0,695	32	101,3	335,4	0,684	16
26,7	304,7	0,643	33	86,7	331,2	0,700	32	101,3	335,5	0,710	39
40,0	312,9	0,675	11	93,3	333,1	0,704	32	101,3	335,5	0,710	22
40,3	313,2	0,630	13	92,1	333,2	0,699	35	101,3	335,4	0,718	33
40,9	313,2	0,650	35	100,9	334,3	0,709	24	101,3	335,5	0,707	35
53,3	319,4	0,670	32	101,3	335,2	0,709	25	101,3	335,6	0,689	40
61,9	323,2	0,686	35	101,3	335,2	0,708	32	101,3	335,7	0,712	41
66,7	324,5	0,694	33	101,3	335,2	0,710	37	101,3	336,0	0,725	42
66,7	324,6	0,682	32	-	-	-	-	106,7	336,5	0,711	32
<i>x_1metanol+x_2metanoato de propilo</i>											
101,3	335,1	0,735	16	-	-	-	-	-	-	-	-
1 Serafimov y Balashov (1966)	15 Bushmakín y Kish (1957)	29 Horsley (1973)									
2 Bekarek (1968)	16 Lecat (1949)	30 Polak y Lu (1972)									
3 Figurski y von Weber (1991)	17 Kudryavtseva y col. (1966)	31 Eastman Data (1973)									
4 Figurski y von Weber (1976)	18 Mato y Cepeda (1984)	32 Lee y col. (1986)									
5 Martin y col. (1994)	19 Nagata (1969)	33 Park y col. (1973)									
6 Nagata (1972)	20 Crawford y col (1949)	34 Staroske y Figursky (1992)									
7 Vasileva y col. (1983)	21 Wuyts (1924)	35 Murti y van Winkle (1958)									
8 Gmehling (1994)	22 Tanaka (1985)	36 Nagata y col. (1975)									
9 Dobroserdov y Bagrov (1967)	23 Hannotte (1926)	37 van Zandijcke y col. (1974)									
10 Lee y col. (1986)	24 Ryland (1899)	38 Nakanishi y col. (1967)									
11 Bredig y Bayer (1927b)	25 Durrans (1920)	39 Akita y Yoshida (1963)									
12 Bredig y Bayer (1927a)	26 Nagahama e Hirata (1971)	40 Rajendran y col. (1988)									
13 Litvinov (1952)	27 Wang y Cai (1993)	41 Nagata (1962)									
14 Nagata y Ohta (1971)	28 Balashov y col. (1967)	42 Ohe y col. (1971)									

Recopilaciones de (1-4,6-28,30,32-39,41,42) en Gmehling y col. (1994); (29,31) en Horsley (1973)

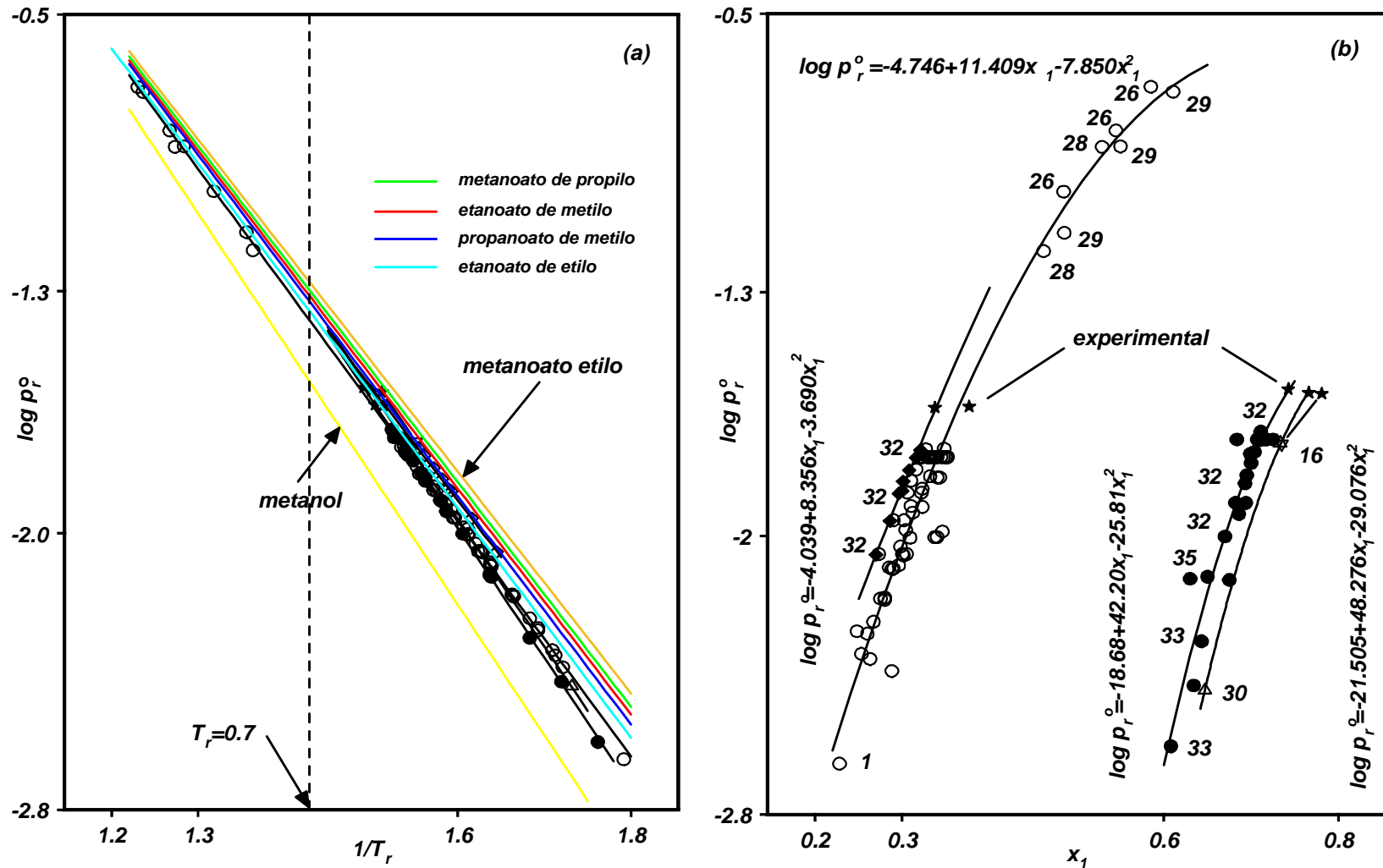


Figura (11-49). Representación de: (a), $\log p_r^o$ vs $1/T_r$ y (b), $\log p_r^o$ vs x_1 para los azeotropos de las mezclas: x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo (O); x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo (Δ); x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo (◆); x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo (●); x_1 metanol+ x_2 metanoato de propilo (∇) y las líneas de ajuste. Correlaciones en (a): $\log p_r = a + b/T_r$, para x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo, $\log p_r = 3,469 - 3,397/T_r$; para x_1 metanol+ x_2 propanoato de metilo, $\log p_r = 3,956 - 3,697/T_r$; para x_1 metanol+ x_2 metanoato de etilo, $\log p_r = 3,328 - 3,271/T_r$; para x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo, $\log p_r = 3,996 - 3,739/T_r$. En (a) se incluyen las líneas de algunos compuestos puros, indicadas también en la **Figura (11-11)**.

error inferior al 0,3 % en todos los casos; sin embargo, la estimación de las composiciones de los azeótropos se obtienen con errores variables, desde un 3% para el sistema $x_1\text{metanol}+x_2\text{etanoato de metilo}$ hasta un valor inferior al 0,4% para los otros sistemas considerados

12. ANALISIS DE RESULTADOS DEL ELV

El primer aspecto de análisis que debe reflejarse en este apartado es comparar la calidad de los resultados obtenidos experimentalmente con los existentes en la literatura. Al comienzo de esta Memoria, más concretamente en la **sección 1.2**, se presentó dicha información, observándose que la bibliografía no presentaba datos de *ELV* isobárico a *141,3 kPa*; por ello, la comparación que se pretende se ve limitada a un análisis cualitativo en función de la presión para la magnitud (y_1-x_1) vs x_1 . Gráficamente se introducirán las correspondientes correlaciones, **en rojo** y ya presentadas en las secciones anteriores a esta, en aquellas figuras que fueron mostradas en el capítulo primero, concretamente de la **(1-1)** a la **(1-4)**.

Comenzando por los sistemas *metanol+n-alcanos*, se trataría de manera particular de superponer las gráficas presentadas en **(11-31c)** y **(11-32c)** en la **(1-1)**, el resultado final es la **Figura (12-1)**, donde se destaca que los valores obtenidos para la mezcla binaria $x_1\text{metanol}+x_2n\text{-pentano}$ son algo inferiores a los presentados por Tenn y Missen (1963) a *99,99 kPa* y por Budantseva y col. (1975), ver Gmehling y col. (1988) a *101,32 kPa*, si bien la presión experimental es superior a la de ambos autores. Sin em-

bargo, para la mezcla x_1 metanol+ x_2 n-hexano los datos experimentales son algo superiores a los de Budantseva y col. (1975), ver Gmehling y col. (1988), y Raal y col. (1972) a 101,32 kPa; con los de Vilim (1961), ver Gmehling y Onken (1977), a 99,99 kPa, se presentan unas diferencias superiores a lo esperado en zonas de baja concentración de metanol.

De manera idéntica se realiza la comparación de los datos en los sistemas metanol+ésteres de alquilo. En este caso, los diversos conjuntos mostrados en la literatura y recogidos en la **Figura (1-2)** deben ser reducidos con el fin que puedan introducirse los correspondientes experimentales obtenidos para este trabajo, dando lugar a la **Figura (12-2)**. Así, en el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo se ha escogido una única curva de (y_1-x_1) vs x_1 para cada presión de trabajo, de todas las citadas en la bibliografía, clarificando así la visualización. En este caso, los valores del *ELV* y las curvas experi-

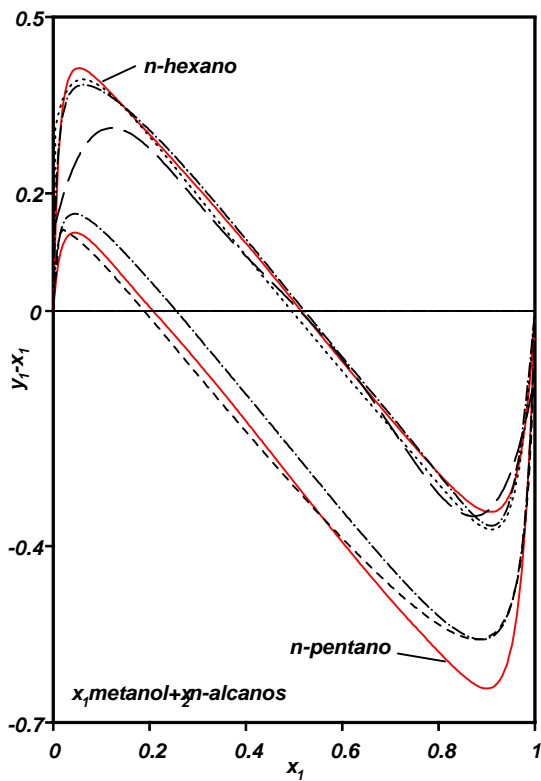


Figura (12-1). Comparación de las curvas experimentales y de la bibliografía para las cantidades (y_1-x_1) vs x_1 obtenidas para las mezclas x_1 metanol+ x_2 n-alcanos.

x_1 metanol+ x_2 n-pentano

- Tenn y Missen (1963), a 99,99 kPa
- . - . - Budantseva y col. (1975), a 101,32 kPa (ver Gmehling y col. 1988)
- — — experimentales, a 141,3 kPa

x_1 metanol+ x_2 n-hexano

- — — Vilim (1961), a 99,32 kPa (ver Gmehling y Onken, 1977)
- . - . - Budantseva y col. (1975), a 101,32 kPa (ver Gmehling y col. 1988)
- Raal y col. (1972), a 101,3 kPa
- — — experimentales a 141,3 kPa

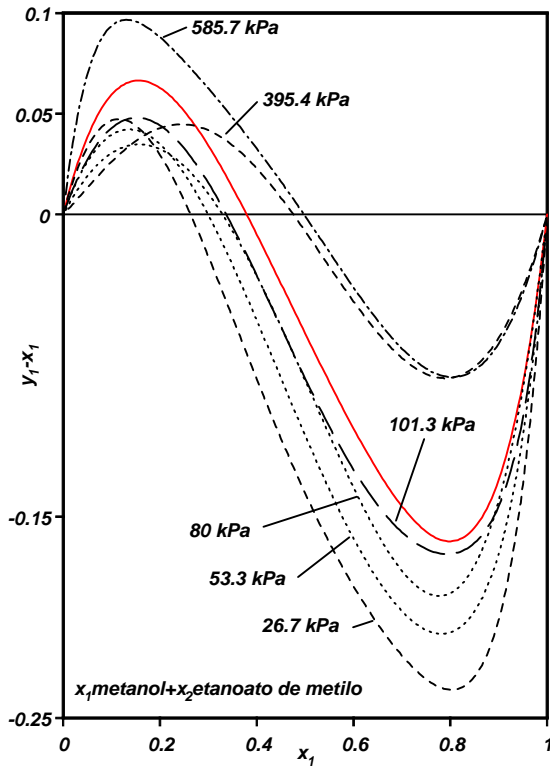


Figura (12-2). Comparación de las cantidades (y_1-x_1) experimentales y bibliográficas para la mezcla x_1 metanol+ x_2 etanoato de metilo.

- Balashov y col. (1967)
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- Dobroserdov y Bagrov (1967)
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- — — — — Mato y Cepeda (1984)
- - - - - Nagahama e Hirata (1971)
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- — — — — experimentales; 141,3 kPa

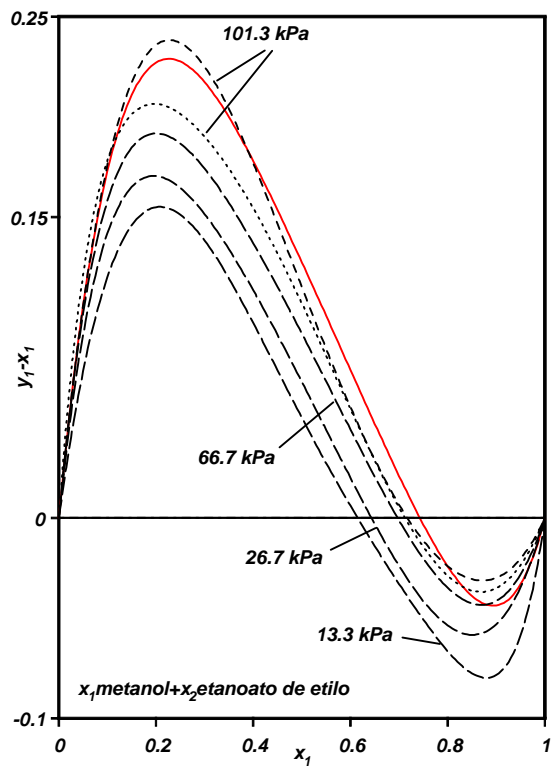


Figura (12-3). Comparación de las cantidades (y_1-x_1) experimentales y bibliográficas para la mezcla x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo.

- Park y col. (1973)
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- Nagata (1962)
(ver Gmehling y Onken, 1977)
- - - - - van Zandijcke y Veroheye (1974)
(ver Gmehling y col., 1982a)
- — — — — experimentales; 141,3 kPa

mentales obtenidas aquí, siguen la variación que se observa con los datos de otros autores, o sea, un aumento progresivo de la magnitud de (y_1-x_1) a medida que aumenta la presión. El sistema reportado por Balashov y col. (1967), ver Gmehling y Onken (1977), a 395,4 kPa muestra una fuerte anomalía con respecto al orden establecido con los de otros autores, sobre todo a bajas concentraciones de *metanol*, presentando también una consistencia negativa con el test punto a punto de Fredenslund y col. (1977b).

Una representación similar se realiza en la **Figura (12-3)** para el sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de etilo. Aquí, la presión escogida para nuestra experimentación es superior a la máxima presentada por otros autores, ya que en la bibliografía no figuran datos de *ELV* isobárico a presiones superiores a la atmosférica. Se observa una progresión similar de las curvas de (y_1-x_1) con la de las mezclas anteriores en casi todo el intervalo de concentraciones, exceptuando la zona rica en éster. En ella, los valores experimentales son algo inferiores a los aportados por Nagata (1962), Gmehling y Onken

(1977), e incluso a los de Park y col. (1973), Gmehling y Onken (1977), a 66,7 kPa, todos ellos con consistencia negativa en la aplicación del test mencionado en el párrafo anterior.

Por último, teniendo en cuenta lo señalado en la **sección 1.2** la **Figura (12-4)** recoge la representación correspondiente al sistema x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo. En contra de lo esperado, los valores experimentales obtenidos para esta mezcla son inferiores a los de la literatura, presentando incluso altas diferencias en la zona correspondiente al máximo de la cantidad (y_1-x_1) . Estas diferencias son muy pronunciadas respecto a

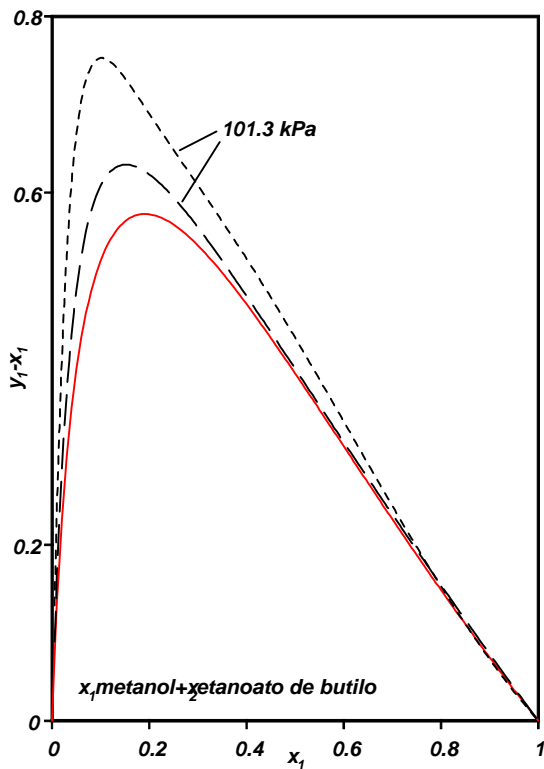


Figura (12-4). Comparación de las cantidades (y_1-x_1) experimentales y bibliográficas para la mezcla x_1 metanol+ x_2 etanoato de butilo.

- Beregovykh y col. (1971)
(ver Gmehling y col., 1982a)
- Patlasov y col. (1977)
(ver Gmehling y col., 1988)
- experimentales; 101,3 kPa

los datos de Beregovykh y col. (1971), ver Gmehling y col. (1982a), a $101,32 \text{ kPa}$ y algo menos con los de Patlashov y col. (1977), ver Gmehling y col. (1988), a $101,32 \text{ kPa}$. Como ya se indicó, el test punto a punto de Fredenslund y col. (1977b) no verificó la consistencia termodinámica de los datos aportados por la bibliografía que se indica.

Resumiendo, en general se considera que los datos experimentales aportados en este trabajo de investigación son de buena calidad para todo el conjunto de los diecisiete sistemas estudiados, siendo asimismo aceptable la situación de las curvas obtenidas en relación a los datos aportados por la literatura para otras condiciones de trabajo.

En una segunda parte de este **apartado** dedicada al análisis de resultados, se procede a realizar representaciones superpuestas de las magnitudes más características del *ELV* y de acuerdo con el tipo de sistema, para observar así la variación de las mismas en función de la cadena del compuesto no-común.

Sistemas metanol+n-alcanos: En la **sección 11.4** se comentó que la correlación de los valores experimentales, directos e indirectos, con la ecuación propuesta en este trabajo es satisfactoria, como se observa en las gráficas del mencionado apartado y la cuantificación de las desviaciones recogidas en las **Tablas (11-31b) y (11-32b)**. Debido a su aplicabilidad son utilizadas en esta sección de análisis, mostrándose el conjunto en las **Figuras (12-5a) a (12-5d)**. En la representación de (y_1-x_1) vs x_1 y sobre todo en la de T vs x_1 o y_1 , destaca lo *marcado* de los puntos azeotrópicos que ofrecen unas curvas características para este tipo de mezclas, con distribución cuasi-lineal en la zona central de concentraciones, propia de sistemas con miscibilidad parcial. La **Figura (12-5c)** revela los altos valores de los coeficientes de actividad, demostrando el carácter fuertemente no-ideal de estas mezclas *metanol+alcanos*, sobre todo en la zona de bajas concentra

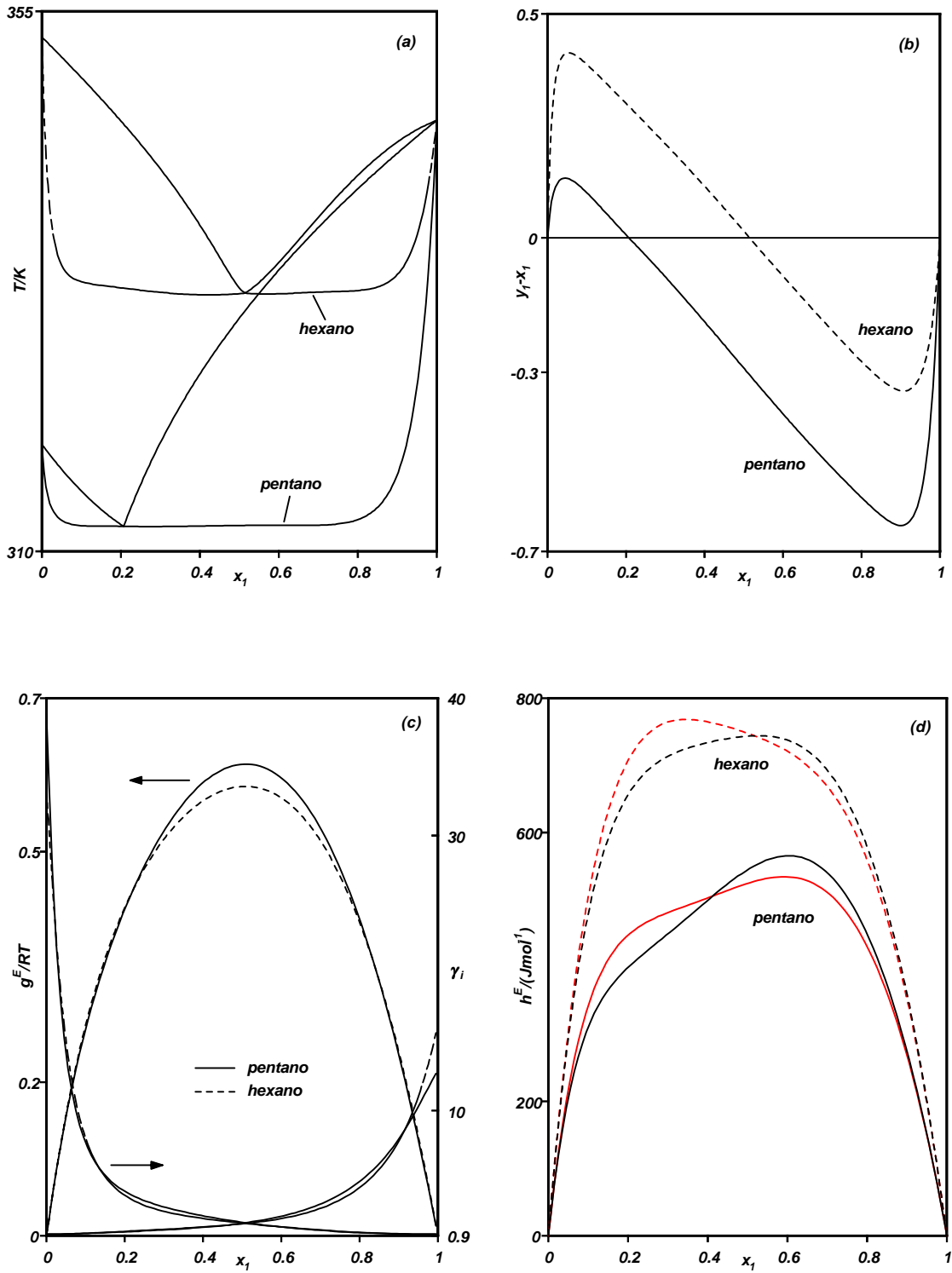


Figura (12-5a-d). Representación de las curvas calculadas mediante la ecuación de las “zetas” para los sistemas binarios x_1 metanol+ x_2 n-alcenos, siendo: (a), T vs x_1 o y_1 ; (b), (y_1-x_1) vs x_1 ; (c), g^E/RT o γ_i vs x_1 ; (d), $h^E/(Jmol^{-1})$ vs x_1 . En negro valores de la bibliografía, en rojo valores estimados en este trabajo.

ciones de *metanol*. Por último, con la modificación realizada en la ecuación de las *zetas* se destaca nuevamente el hecho por el cual se permite, a partir de una correlación única, reproducir, además de los datos de *ELV* la curva de entalpías de exceso para cada mezcla, ver **Figura (12-5d)**. La estimación en estos casos es muy aceptable, con diferencias medias globales inferiores al 5% con relación a las curvas encontradas en la bibliografía, ver última columna de la página 153. Si bien la correlación no reproduce exactamente las mesetas observadas en la zona central de concentraciones, las curvas obtenidas conjuntamente con datos de equilibrio isobárico o bien los valores encontrados, pueden tomarse como satisfactorias.

Por último, indicar que la consecuencia del comportamiento de las mezclas *metanol+alcanos* y por tanto, de la forma de estas representaciones es la influencia de la destacada auto-asociación de las moléculas del *metanol* frente a la inercia de los hidrocarburos saturados y la diferencia del tamaño molecular entre las sustancias que constituyen dichas mezclas binarias. En el proceso de mezclado, de carácter endotérmico de acuerdo con los valores entálpicos y los altos valores de γ_1 a baja fracciones molares de *metanol*, se produce por la rotura de puentes de hidrógeno del *alcanol* frente a los impedimentos de moléculas mayores como son las de los hidrocarburos, de ahí también la alta discrepancia de la ley de Raoult para estos sistemas.

Sistemas *metanol+ésteres de alquilo*: De la misma manera que para las mezclas *metanol+alcanos*, en las **Figuras (12-6a)** y **(12-6b)** se representan, respectivamente, el conjunto de las magnitudes T vs x_1 o y_1 y (y_1-x_1) vs x_1 para las quince mezclas de *metanol+ésteres de alquilo* consideradas aquí, utilizando la expresión de la ecuación de las *zetas* y cuyos valores aparecen en las **Tablas (11-33b)** a la **(11-47b)**. Concretamente,

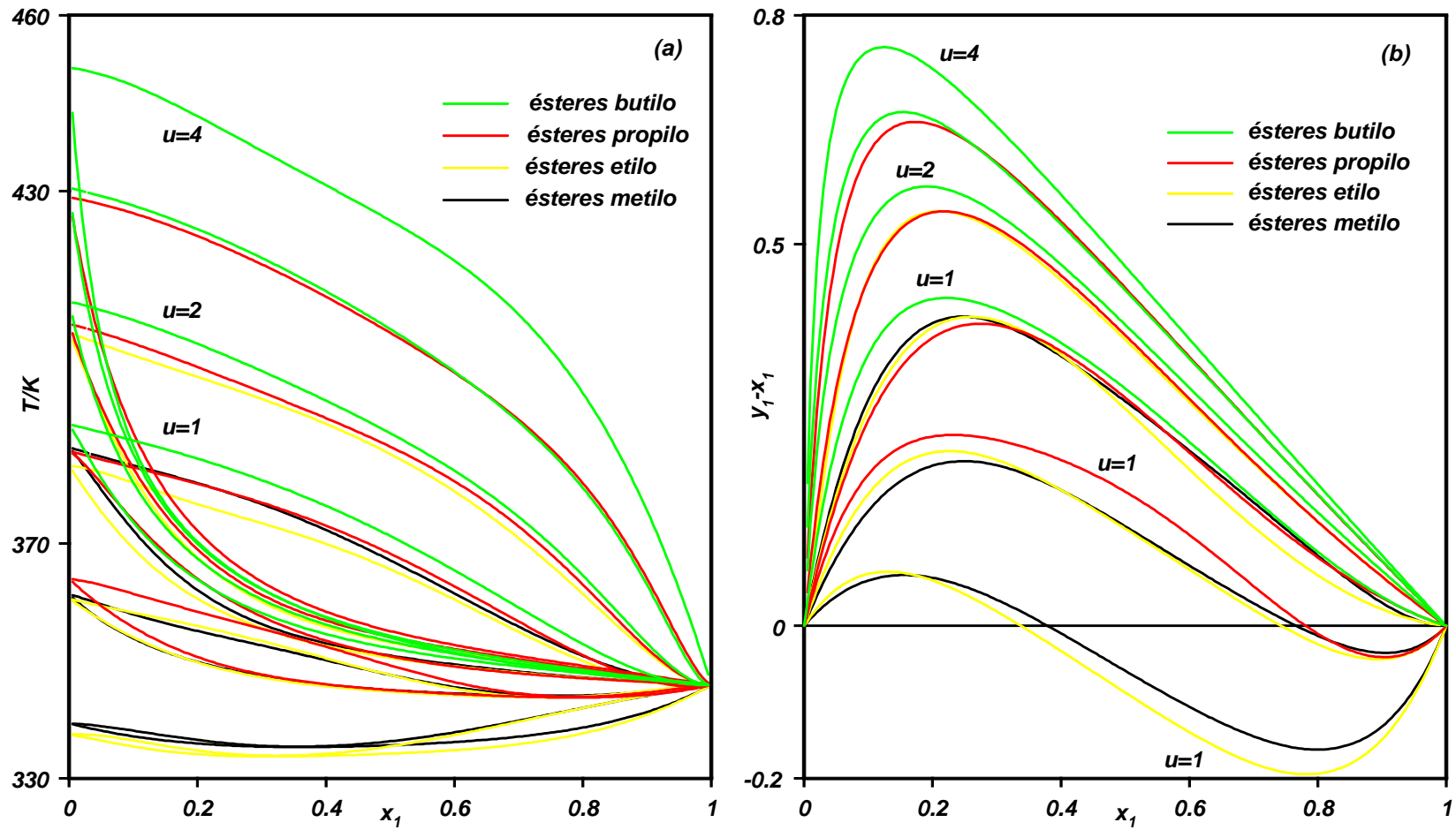


Figura (12-6). Representación de las curvas calculadas mediante la ecuación de las “zetas” para los quince sistemas binarios considerados en este trabajo: $x_1CH_3OH+x_2C_{u-1}H_{2u-1}COOC_vH_{2v+1}$, siendo: (a), T vs x_1 o y_1 ; y (b), (y_1-x_1) vs x_1

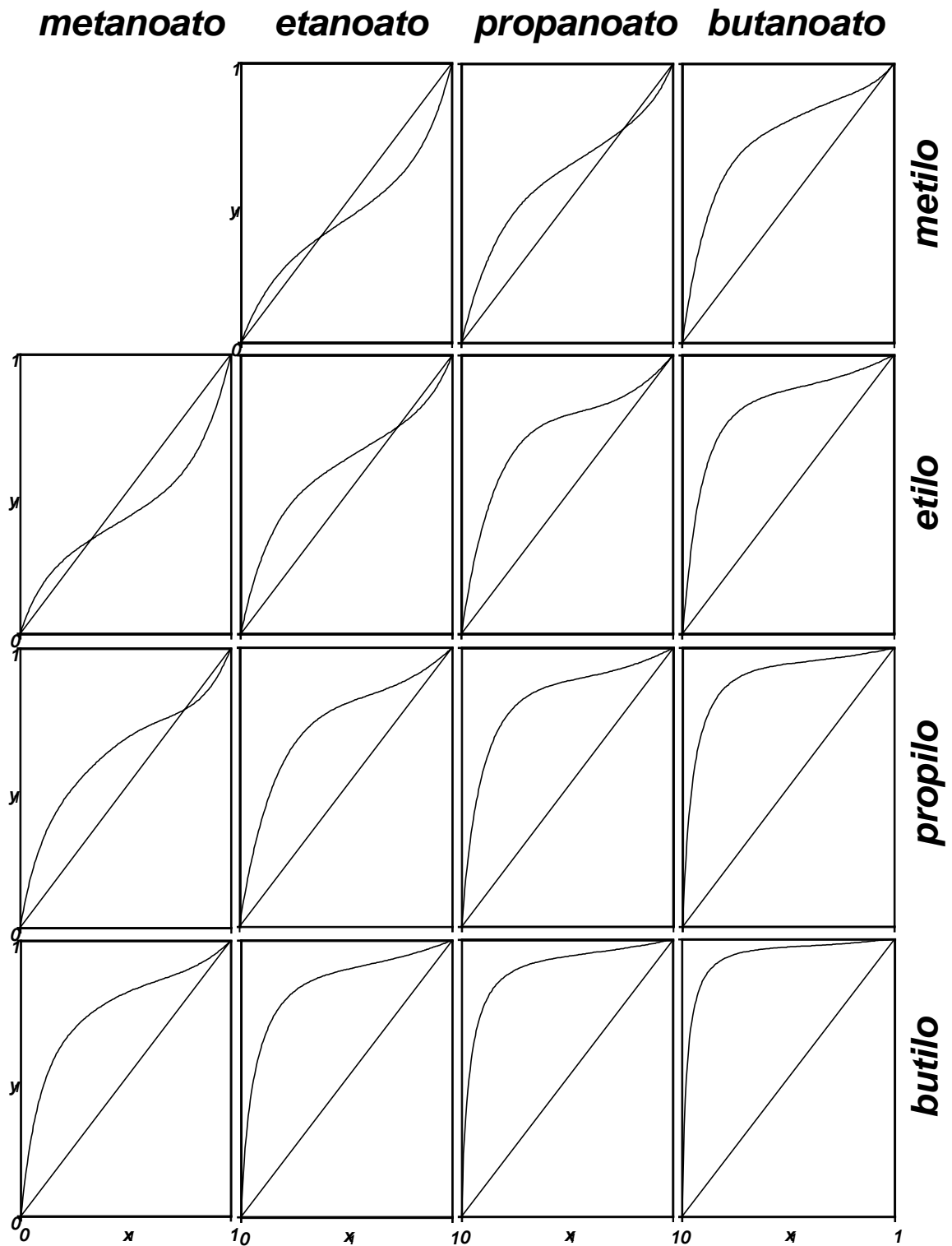


Figura (12-7). Representación en forma matricial del conjunto de curvas de y_1 vs x_1 , obtenidas para los quince sistemas formados por: x_1 metanol+ x_2 alcanoatos (del metanoato al butanoato) de alquilo (desde el metilo al butilo).

en dichas figuras se aprecia un orden creciente de las curvas de T y de las diferencias de (y_1-x_1) a medida que aumenta la cadena carbonada del *alcanoato de alquilo*, $R_1-COO-R_2$, o sea, tanto de R_1 como de R_2 . En ambas representaciones se destaca un claro agrupamiento de las curvas que corresponden a *ésteres* de igual número total de átomos de carbono, dando a entender un comportamiento similar en las moléculas de análogo tamaño. Otra interesante representación, en base a las concentraciones de las fases y que ocasiona un ordenamiento claro de las formas de y_1 vs x_1 es la realizada de forma conjunta para todos los sistemas binarios en estudio. Así, la **Figura (12-7)** constituye una matriz de gráficas individuales, con el vacío de la correspondiente al sistema *metanol+metanoato de metilo* cuyas medidas experimentales no se han realizado en este trabajo por las razones apuntadas en la introducción. Se observa que, en todas las direcciones de la matriz, existe una variación uniforme de la magnitud representada con la cadena del éster, apreciándose también la constancia, mencionada antes con referencia a la **Figura (12-6)**, para aquellas mezclas donde intervienen *alcanoatos* con el mismo número total de átomos de carbono. Este tipo de *representación cuasimatricial* ya fue realizada anteriormente, ver González (1996), para otro conjunto de sistemas y se pretende ir ampliandola con bases de datos más completas. La regularidad en la variación de los valores representados, permitirá posiblemente mejores logros en futuros estudios, sobre todo, en lo referente a la modelización.

Sin embargo, la regularidad observada en las representaciones anteriores para las cantidades procedentes casi directamente del equilibrio, como son las concentraciones y la temperatura, no aparecen en la representación de las magnitudes exceso. Así, en las **Figuras (11-8a-d)** se recogen las curvas de g^E/RT y de γ_i distribuidas de acuerdo con el

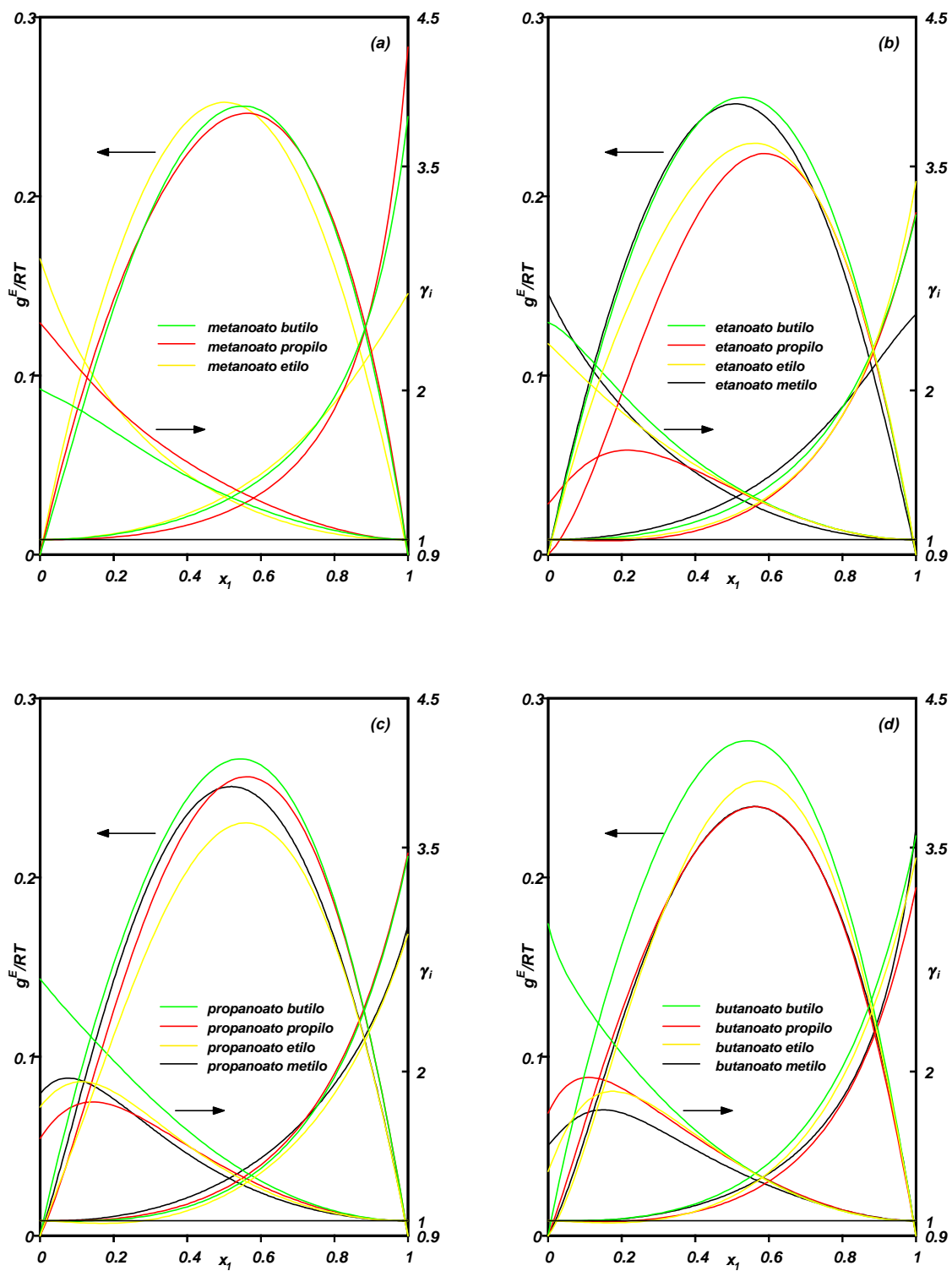


Figura (12-8). Representación de las curvas calculadas mediante la ecuación de las “zetas” para g^E/RT o γ_i vs x_1 en los sistemas binarios: (a), x_1 metanol + x_2 metanoatos de alquilo; (b), x_1 metanol + x_2 etanoatos de alquilo; (c), x_1 metanol + x_2 propanoatos de alquilo; (d), x_1 metanol + x_2 butanoatos de alquilo.

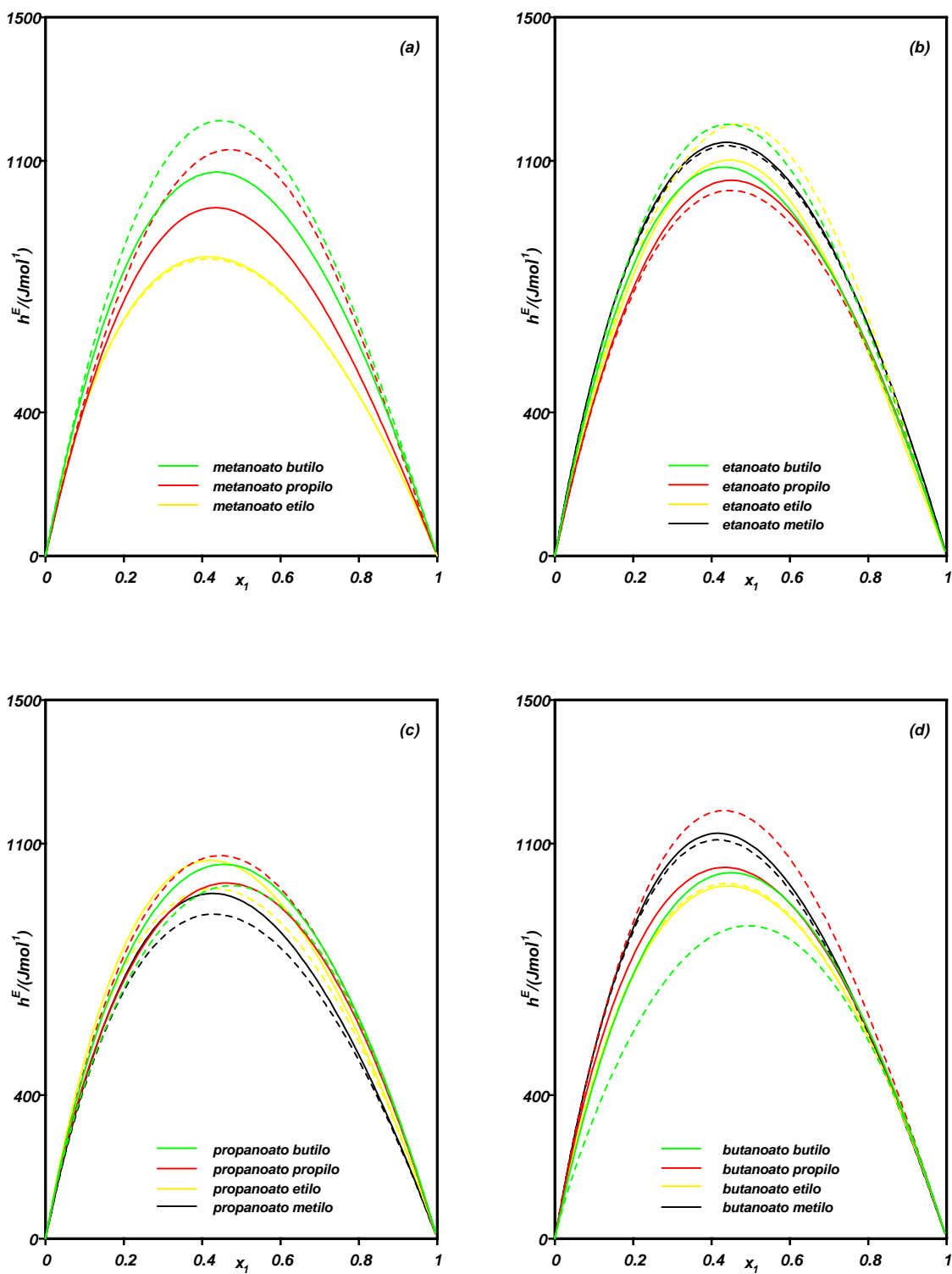


Figura (12-9). Representación de las curvas calculadas para $h^E/(Jmol^{-1})$ vs x_1 en los sistemas binarios: (a) x_1 metanol + x_2 metanoatos de alquilo; (b) x_1 metanol + x_2 etanoatos de alquilo; (c) x_1 metanol + x_2 propanoatos de alquilo; (d) x_1 metanol + x_2 butanoatos de alquilo. En trazo continuo se presentan las curvas experimentales y en discontinuo los estimados en este trabajo con la ecuación de las “zetas”.

tamaño de la *cadena alquílica* del éster, R_2 , sin embargo, no existe una clara variación en función del tamaño molecular de los *alcanoatos*. Incluso, de la representación de temperaturas de la **Figura (12-6a)** podría deducirse que el incremento del número de carbonos del éster y, por tanto, la diferencia entre las temperaturas de ebullición de los productos puros, aumentaría la no-idealidad de la solución, pero este hecho no se manifiesta claramente en la representación de los γ_i . En estas familias homólogas de mezclas y a bajas concentraciones de *metanol*, aparecen máximos-mínimos en los *coeficientes de actividad* y la consiguiente inflexión en la curva de la función de Gibbs, g^E/RT , debido a posibles reacciones de transesterificación que repercuten en los valores de los coeficientes de actividad. Además de la destrucción de los puentes de hidrógeno del *metanol*, existe la hipótesis de que se forman nuevos complejos por fuertes atracciones dipolo-dipolo, con efecto exotérmico en la entalpía de mezcla, si bien, la energía neta del proceso es positiva o endotérmica, ver **Figura (12-9ad)**. Otras técnicas analíticas, como es la espectroscopía infrarroja se requieren para asegurar este hecho. La primera curva con máximo en los γ_i , aparece en la mezcla *metanol+etanoato de propilo*, indicando que las diferencias de tamaño provocan interacciones por las características estructurales de los compuestos que intervienen, siendo una consecuencia las inflexiones en la energías de Gibbs de exceso. Posiblemente, para estas mezclas cabría esperar unos resultados que revelaran una mayor discrepancia del comportamiento ideal, sin embargo, la suma algebraica de dos efectos contrarios, da valores inferiores a lo esperado.

Los resultados de la estimación de las *entalpías de exceso* para las quince mezclas se refleja gráficamente en la **Figura (12-9ad)**. En general puede establecerse una valoración global positiva, si bien ahora, aparecen diferencias medias mayores que para

el caso de las mezclas con *n*-alcanos. De cualquier manera, el sistema más discrepante con los experimentales es el que contiene *metanoato de propilo*, con un error medio inferior al 15%; globalmente, el error medio para el conjunto de quince sistemas es inferior al 6%, resultado que puede considerarse bueno, ver resumen en la última columna de la tabla de la página 160. Además, es necesario tener en cuenta, como ya se indicó en el correspondiente **apartado**, que el tratamiento realizado es sólo una aproximación al no disponerse de *entalpías* cercanas al punto de ebullición de la mezcla, o en su lugar, valores de h^E a diferentes temperaturas.

————— 0 0 0 —————

IV. MODELIZACION DE LAS MECLAS CON METANOL

13. APLICACION DE MODELOS DE PREDICCIÓN DEL ELV

13. APLICACION DE MODELOS DE PREDICCIÓN DEL ELV

En esta sección se presentan los resultados de la estimación de los datos de *ELV* isobárico utilizando los modelos de contribución de grupos *ASOG* y *UNIFAC* descritos en el **apartado 6** de esta Memoria. El modelo *UNIFAC* será aplicado en dos de sus versiones, la original de Fredenslund y col. (1975) y otra que se basa en la modificación propuesta por Weidlich y Gmehling (1987), al considerar la influencia de la temperatura sobre los parámetros de interacción.

En el modelo *ASOG* se proponen, de forma general como principal interacción, las parejas *OH/CH₂* para las mezclas binarias *alcanol-alcano* y *OH/COO* para las mezclas *alcanol-éster*. No considera ninguna interacción específica cuando el *alcanol* utilizado es el *metanol*. Los valores de los parámetros se presentan en la **Tabla (A-2)** del apéndice.

Por otro lado, el modelo *UNIFAC*, ya desde el principio en su forma original, individualiza el comportamiento del *metanol*, dándole un tratamiento diferenciado del resto de los *alcanoles* y proponiendo los parámetros *CH₃OH/CH₂* para las mezclas *metanol-alcano* y *CH₃OH/COOC* para *metanol-éster de alquilo*. Asimismo utiliza para los *metanoatos* el grupo característico *HCOO*. Los parámetros geométricos de los distintos grupos, R_k y Q_k , se determinan respectivamente a partir de los volúmenes y áreas de grupo propuestas por Bondi (1968) y normalizados de acuerdo con (5-34); sus valores se muestran en la **Tabla (A-3)**. Los parámetros energéticos de interacción figuran en la **Tabla (A-4)** del apéndice.

El modelo *UNIFAC-modificado*, presentado inicialmente por Weidlich y Gmehling (1987), considera las mismas interacciones moleculares que la versión original de

UNIFAC, para las mezclas de *metanol* con *alcanos* y con *ésteres de alquilo*, incluyendo la diferenciación de los *metanoatos*, con su grupo específico ya indicado antes. Las **Tablas (A-5)** y **(A-6)** recogen respectivamente los parámetros de volumen y superficie para los distintos grupos y los valores correspondientes a las interacciones consideradas que fueron publicadas por Gmehling y col. (1993).

Después de esta introducción para la aplicación de los modelos, en los siguientes **apartados** se recogen los resultados obtenidos en la predicción de los coeficientes de actividad de la fase líquida, γ_i , de los sistemas binarios considerados en esta investigación. Luego, utilizando la **expresión (3-30)**, se determinan las concentraciones de la fase vapor, y_i , que corresponde a cada pareja de (T, x_i) . En este cálculo, el modelo estima, de acuerdo con los valores de la interacción, la presencia o no del punto azeotrópico, x_{az} . La comparación con los resultados experimentales permitirá verificar la aplicabilidad o no de los diferentes modelos.

13.1. Estimación del ELV en sistemas binarios metanol+n-alcanos

El resumen cuantitativo de la aplicación teórica de los modelos referidos antes se muestra en la **Tabla (13-1)** donde se dan los errores medios obtenidos en la predicción de los coeficientes de actividad de la fase líquida y de la composición de la fase vapor, así como la localización del punto azeotrópico de los dos sistemas estudiados de *metanol+alcanos*.

De igual forma, en la **Figura (13-1)** se aprecian de forma cualitativa las curvas de la predicción realizada con los modelos *ASOG* y *UNIFAC-modificado* que son los

Tabla (13-1). Resultados de la estimación de γ_i , y_i y x_{az} para las mezclas binarias x_1 metanol+ x_2 n-alcanos.

SISTEMA	ASOG			UNIFAC-original			UNIFAC-modificado			$x_{a, exp}$
	$\bar{e}(y_i)\%$	$\bar{e}(\gamma_i)\%$	x_{az}	$\bar{e}(y_i)\%$	$\bar{e}(\gamma_i)\%$	x_{az}	$\bar{e}(y_i)\%$	$\bar{e}(\gamma_i)\%$	x_{az}	
x_1 metanol+ x_2 n-pentano	9,9	7,3	0,224	10,8	9,0	0,258	8,7	5,9	0,224	0,207
x_1 metanol+ x_2 n-hexano	4,4	6,6	0,517	13,2	10,8	0,524	4,6	4,5	0,514	0,515

modelos que mejor estimación produce en los coeficientes de actividad y en las concentraciones de la fase vapor. En base a las presentaciones de resultados en su forma analítica y gráfica la valoración de las estimaciones realizadas es la siguiente. Para ambos sistemas binarios, los modelos *ASOG* y *UNIFAC-modificado* ofrecen mejores predicciones que el modelo *UNIFAC-original* en todas las cantidades, γ_i , g^E/RT e y_i , consideradas. En el sistema x_1 metanol+ x_2 n-pentano se obtienen estimaciones ligeramente más precisas con la versión modificada de *UNIFAC*; en este mismo sistema, *ASOG* y *UNIFAC-modificado* sitúan el punto azeotrópico en la misma composición, con una diferencia de 0,017 unidades respecto a su localización experimental. Para el sistema x_1 metanol+ x_2 n-hexano ambos modelos ofrecen resultados similares y asimismo satisfactorios, destacando la precisión en la estimación de la composición del azeótropo, con una diferencia inferior a $\pm 0,002$ unidades.

13.2. Estimación del ELV en sistemas binarios metanol+ésteres de alquilo

Igual que en el caso de las mezclas con *alcanos*, en la **Tabla (13-2)** se muestran las diferencias porcentuales de las estimaciones de los coeficientes de actividad de la fase líquida, γ_i , y de la concentración de la fase vapor, y_i , de las mezclas *metanol+ésteres de alquilo*, con respecto a los datos experimentales. En ella se recoge también la es-

Tabla (13-2). Resultados de la estimación de γ_i , y_i y x_{az} para las mezclas x_1 metanol+ x_2 ésteres de alquilo.

SISTEMA X_1 metanol+	ASOG			UNIFAC-original			UNIFAC-modificado			$x_{a, exp}$
	$\bar{e}(y_i)\%$	$\bar{e}(\gamma_i)\%$	x_{az}	$\bar{e}(y_i)\%$	$\bar{e}(\gamma_i)\%$	x_{az}	$\bar{e}(y_i)\%$	$\bar{e}(\gamma_i)\%$	x_{az}	
X_2 etanoato de metilo	3,6	3,7	0,389	1,7	2,1	0,351	1,8	2,1	0,348	0,379
X_2 propanoato de metilo	2,1	3,1	0,771	7,6	7,3	0,711	6,7	7,4	0,731	0,766
X_2 butanoato de metilo	2,7	4,2	0,966	10,9	13,5	-	8,6	10,6	0,982	-
X_2 metanoato de etilo	7,8	6,1	0,337	2,7	5,6	0,339	2,6	4,7	0,345	0,340
X_2 etanoato de etilo	3,1	2,9	0,752	2,6	4,4	0,714	2,8	4,7	0,742	0,734
X_2 propanoato de etilo	1,9	4,4	0,952	6,4	12,1	0,959	4,6	9,5	0,954	-
X_2 butanoato de etilo	2,7	6,5	-	10,3	15,7	-	7,6	11,6	-	-
x_2 metanoato de propilo	2,9	4,4	0,789	5,4	8,2	0,713	3,1	5,4	0,736	0,795
x_2 etanoato de propilo	3,1	8,2	0,961	6,1	10,7	-	4,7	7,5	-	-
x_2 propanoato de propilo	1,2	4,3	-	7,7	13,5	-	5,4	9,2	-	-
x_2 butanoato de propilo	2,4	12,8	-	3,3	19,4	-	1,5	14,9	-	-
x_2 metanoato de butilo	1,6	2,7	-	6,9	11,6	-	4,2	8,2	-	-
x_2 etanoato de butilo	4,9	9,4	-	1,3	6,8	-	3,1	6,3	-	-
x_2 propanoato de butilo	6,0	14,0	-	1,8	13,5	-	1,4	11,3	-	-
x_2 butanoato de butilo	8,1	17,1	-	2,1	14,8	-	4,3	14,2	-	-

timación de los modelos sobre los puntos azeotrópicos de cada uno de los sistemas.

Por otro lado, en la **Figura (13-2a-n)** se recogen la comparación de las curvas de la función de Gibbs y los coeficientes de actividad con los modelos que mejor reproducen los datos experimentales, o se los que ofrecen una mejor predicción de los coeficientes de actividad y las concentraciones de la fase vapor, que son los de *ASOG* y *UNIFAC-modificado*, como en el caso de los *alcanos*. La valoración particular para cada uno de los modelos es la siguiente:

Modelo ASOG. La predicción realizada por este modelo es aceptable en los sistemas binarios formados por los *ésteres* de *metilo* y *etilo*, con un error medio en la estimación de los coeficientes de actividad y de la composición de la fase líquida de 4,4% y 3,4% respectivamente. Para los otros dos conjuntos de *ésteres*, de *propilo* y de *butilo*, la estimación de los coeficientes de actividad empeora al aumentar el número de carbonos del

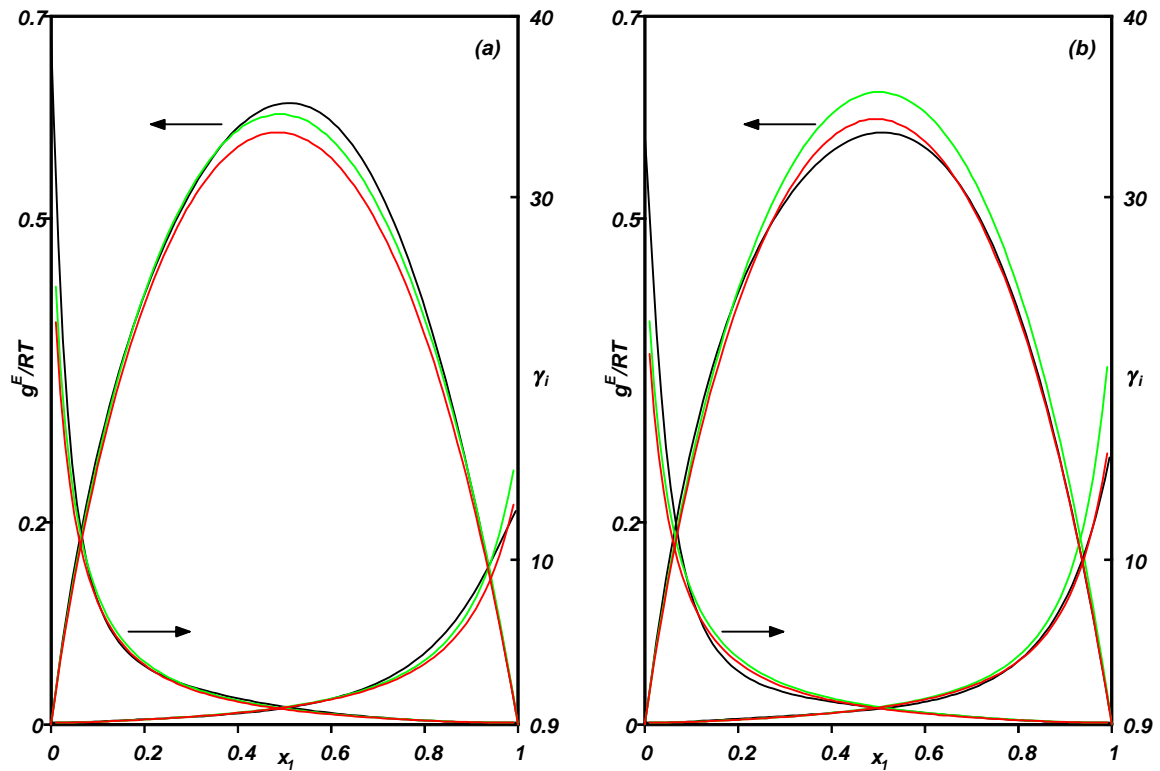


Figura (13-1). Comparación de las curvas de g^E/RT y γ_i obtenidas mediante la ecuación de las “zetas” (—) y los modelos de contribución de grupos ASOG (—) y UNIFAC-modificado (—) para los sistemas: (a) x_1 metanol+ x_2 n-pentano y (b) x_1 metanol+ x_2 n-hexano.

éster y las diferencias en las curvas de g^E/RT son cada vez mayores. La estimación de la composición del azeótropo se realiza con una diferencia inferior a $\pm 0,017$ unidades en todos los casos, sin embargo, el método estima la existencia de un punto singular que no ha sido obtenido experimentalmente en los sistemas formados por *butanoato de metilo*, *propanoato de etilo* y *etanoato de propilo*.

Modelo UNIFAC-original. La predicción que se realiza de los coeficientes de actividad, utilizando la pareja $CH_3OH/COOC$, se aleja progresivamente de los resultados experimentales al aumentar el número de carbonos del éster, con errores medios que van

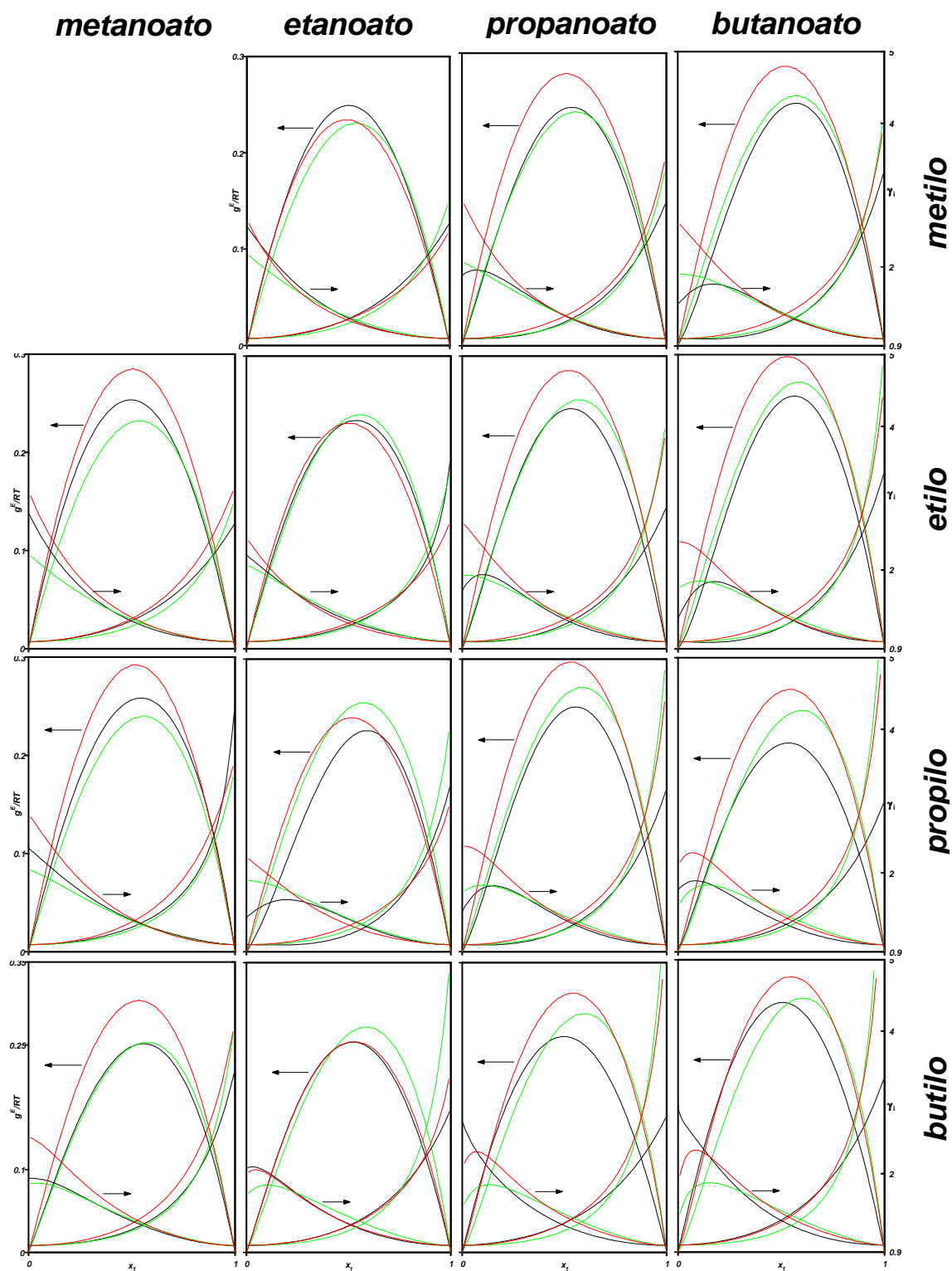


Figura (13-2). Representación en forma matricial del conjunto de curvas g^E/RT y γ_i vs x_1 obtenidas mediante la ecuación de las “zetas” (—) y los modelos de contribución de grupos ASOG (—) y UNIFAC-modificado (—) para los quince sistemas formados por: x_1 metanol+ x_2 alcanoatos (del metanoato al butanoato) de alquilo (desde el metilo al butilo).

desde el 2,1% para el sistema *metanol+etanoato de metilo* al 19,4% para *metanol+butanoato de propilo*. En la composición de la fase vapor la estimación es más irregular, presentando un error medio global del 5%. Para los *ésteres de butilo* las diferencias medias fueron inferior al 2% y superior al 10% para los *butanoatos de metilo y etilo*. En los *metanoatos*, con la interacción específica $CH_3OH/HCOO$, el error de la estimación posición de la fase vapor. La predicción del azeótropo se puede considerar aceptable, salvo para el sistema $x_1\text{metanol}+x_2\text{propanoato de etilo}$, para el que el modelo determina un valor del azeótropo no existente en la experimentación llevada a cabo.

Modelo UNIFAC-modificado. Presenta una estimación similar a la de la versión original de *UNIFAC* con una cierta disminución en el error medio tanto de γ_i como de y_i para la mayoría de las mezclas binarias estudiadas. El error medio global en el cálculo de las concentraciones de la fase vapor, y_1 , fue del 4,2% y del 8,5% en los coeficientes de actividad. Aunque los sistemas que contienen *butanoato de metilo y propanoato de etilo* no presentan azeótropo experimental, esta versión del modelo lo estima. Para los demás sistemas, la situación del azeótropo se predice con una desviación inferior a $\pm 0,035$ unidades, salvo para el sistema $x_1\text{metanol}+x_2\text{metanoato de propilo}$, donde dicha desviación es de 0,06 unidades.

————— 0 0 0 —————

V. CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA

14. CONCLUSIONES

15. BIBLIOGRAFIA

14. CONCLUSIONES

- Uno de los objetivos que se plantearon para el desarrollo de este trabajo, como parte de un amplio proyecto que viene realizándose en nuestro grupo de investigación sobre las mezclas *ésteres de alquilo+alcanoles*, fue la de completar los estudios con el *metanol*, el cual nunca había sido empleado en nuestras investigaciones, dándole con ello un carácter especial al distinguirlo en su comportamiento de los demás alcanoles. Por ello, el primer paso fue la de recopilar y analizar lo publicado en la bibliografía hasta el momento, con el fin de convenir o no la redeterminación de nuevos datos o bien crear nuevas condiciones de trabajo. Esta recopilación, cuya importante labor deseamos destacar, merece la primera de las *conclusiones*, ya que permitió elegir adecuadamente la presión de trabajo en **141,3 kPa** y las mezclas o sistemas para el desarrollo del mismo.
- Asimismo, después de analizar las características de los compuestos, se decide determinar nuevos valores de presiones de vapor, empleando el mismo ebulómetro de *equilibrio*, para aquellas sustancias para las que no hubiesen medidas anteriores de dicha magnitud en nuestro laboratorio. Así, los valores obtenidos de las parejas (T, p_i^o) , realizadas en un número superior a 400, se correlacionaron con la clásica ecuación de Antoine, presentando diferencias medias globales inferiores al 4% respecto a las correlaciones de la literatura y para el mismo intervalo de temperaturas.
- Se determinaron experimentalmente las curvas patrones *densidad-composición*, para las dos mezclas con *n-alcanos* y para las quince con *ésteres de alquilo*, contrastando los resultados a través de la uniformidad de los volúmenes de exceso. Debido a la miscibilidad parcial del *metanol* con *n-hexano* se realizó también su curva de equilibrio bifásica para confirmar el valor del UCSP. Los resultados finales de los v^E ayudaron a explicar el comportamiento de las mezclas binarias y los efectos mayoritariamente de contracción, $v^E < 0$, debido a agrupamientos moleculares en las mezclas con *metanol*.

- Con un ebullómetro de pequeña capacidad, chequeado previamente con la mezcla *metanol+agua* a las presiones de 101,32 y 141,3 kPa, se determinaron experimentalmente los datos de *equilibrio líquido-vapor* a la presión de (141,3±0,2) kPa de dos sistemas binarios formados por el *metanol* y dos *n-alcanos* (C₅,C₆), y del *metanol* con quince *ésteres de alquilo*, desde el *metanoato al butanoato*, con excepción del *metanoato de metilo*. La inclusión de los valores obtenidos en los de la literatura existente, validó el sistema y la técnica experimental utilizada.
- Con los datos de *equilibrio líquido-vapor* se realizó un tratamiento riguroso para verificar la consistencia termodinámica de los mismos. Dicha verificación fue realizada con el método global o de áreas de Herington (1951) y los test punto-a-punto de Fredenslund y col. (1977b) y Wisniak (1993). Para las mezclas con *n-alcanos*, se obtuvo consistencia positiva con los test de Herington (1951) y Wisniak (1993), pero no con el de Fredenslund y col. (1977b). Los quince sistemas con *ésteres de alquilo* ofrecieron consistencia positiva con el de Fredenslund y col. (1977b); el de Wisniak (1993) sólo excluye a las mezclas binarias *metanol+butanoato de propilo* y *metanol+metanoato o +butanoato de butilo*. Por último el test de Herington (1951) no lo verifican aquellas mezclas que contienen al *butanoato de propilo* o a cualquiera de los *ésteres de butilo* aquí considerados. Con ello y la comparación con la bibliografía se concluye la buena calidad de los datos experimentales aportados en esta Memoria para un conjunto de diecisiete sistemas binarios.
- Una de las conclusiones más claras y esperadas en los trabajos de *equilibrio líquido-vapor* suele ser la presencia de los puntos singulares. Para las mezclas de este trabajo, la relación de los sistemas que presentan puntos azeotrópicos y sus coordenadas de situación ($x_{az}; T_{az}$) es la siguiente. *Metanol+n-pentano* (0,207;312,1); *metanol+n-hexano* (0,515;331,5); *metanol+etanoato de metilo* (0,377;335,4); *metanol+propanoato de metilo* (0,766;344,0); *metanol+metanoato de etilo* (0,337;333,7); *metanol+etanoato de etilo* (0,742;343,8); *metanol+metanoato de propilo* (0,781;343,8).

- Se calcularon los valores de la energía de Gibbs en su forma adimensional y los coeficientes de actividad, que se correlacionaron simultáneamente utilizando las ecuaciones derivadas de los modelos de composición local, *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC* y una modificación realizada sobre la ecuación utilizada por nuestro grupo, las *zetas*, en las que se incluyó una variación con la temperatura para los coeficientes de su forma polinómica. El análisis conjunto realizado para todas las mezclas permite valorar positivamente la utilización de la ecuación de las *zetas*, ya que ofrece mejores o similares correlaciones que los otros tres modelos. Una de las conclusiones más positivas es la adecuada reproducción que se hace con dicha ecuación modificada, de las entalpías de exceso de cada mezcla, con errores que, salvo excepciones, no superaban el 10%. Futuras modificaciones se preveen para esta ecuación, cuya extensión permitirá conseguir una óptima correlación para el tratamiento de datos de *ELV* y otras magnitudes.
- Los resultados conjuntos procedentes del *equilibrio líquido-vapor* isobáricos para la serie de mezclas consideradas en este trabajo, se compararon entre sí utilizando la representación de las cantidades (y_1-x_1) y se observó un ordenamiento regular en función de la cadena del éster. Los valores y las curvas son propias de mezclas no-ideales, con desviaciones positivas de la ley de Raoult, exceptuando ciertas zonas extremas de concentración, debidas principalmente a la destacada asociación del *metanol* que da lugar a efectos de naturaleza contraria así como al tamaño de las moléculas participantes. En futuros trabajos sería conveniente analizar los *ELV* de *ésteres* de mayor peso molecular y la utilización de otras técnicas que definan las interacciones existentes.
- Para comprobar los resultados del equilibrio, se compararon los coeficientes de actividad de la fase líquida y las composiciones de la fase vapor con los valores estimados por los métodos de contribución de grupos *ASOG* y *UNIFAC*, en dos de sus versiones. En general, la mejor predicción de los coeficientes de actividad se consiguió con el modelo *ASOG*, aumentando ligeramente las diferencias con la cadena alquilada del éster. Sin embargo, dicha variación se aprecia de manera

más acusada en el método *UNIFAC*, donde se llegan a establecer diferencias en los coeficientes de actividad cercanas al 20%. Con este método, a pesar de tener un grupo específico para la interacción de los *metanoatos*, en la estimación de los γ_i las diferencias se elevaron hasta el 12% en la mezcla *metanol+metanoato de butilo*. La estimación de los puntos azeotrópicos con los distintos modelos fue un tanto irregular y los valores más cercanos fueron los de *ASOG*, si bien se predice la presencia de puntos singulares no existentes en la experimentación, para tres de las mezclas estudiadas. Para las mezclas con *n-alcános*, la estimación de los coeficientes de actividad y de las concentraciones de la fase vapor con todos los modelos puede considerarse buena.

- Por último, la realización del trabajo permitirá dirigir mejor las futuras investigaciones de nuestro grupo de *Termodinámica*. En este sentido, sería conveniente en primer lugar, la modificación de algunos aspectos de la técnica experimental, básicamente el propio ebulómetro de equilibrio. Otro objetivo importante es la finalización de una matriz de sistemas binarios sobre las *mezclas de alcanóles+ésteres de alquilo*, con el fin de su correcta y amplia utilización de las teorías de contribución de grupos. En este tema concreto puede decirse que, aceptando las estimaciones del modelo *ASOG*, se recomendaría para futuros trabajos conseguida una mayor base de datos, plantear la redeterminación de nuevos valores de las dos versiones del modelo *UNIFAC* con las interacciones correspondientes al grupo *carboxilato*; aconsejando la simplificación de dicho grupo y planteando la interacción *alcanol/éster* como *OH/COO*, ya que, si bien el grupo funcional es el mismo, la interacción difiere si se trata de un *éster saturado o insaturado*.

15. BIBLIOGRAFÍA

- **ABRAMS, D.S. y PRAUSNITZ, J.M. (1975).** AIChE. Journal, 21: 116.
- **AKITA, K. y YOSHIDA, F. (1963).** J. Chem. Eng. Data, 8: 484.
- **ALESSI, P.; FERMEGLIA, M. y KIKIC, I. (1989).** J. Chem. Eng. Data 34: 236.
- **ALFONSO de, C.; EZAMA, R.; LOSADA, P.; CALAMA, M.A.; LLANAS, B.; PINTADO, M. y SAENZ DE LA TORRE, A.F. (1983).** An. Quím. Esp., 79: 243.
- **AMBROSE, D.; ELLENDER, J.H.; GUNDRY, H. A.; LEE, D. A. y TOWNSEND, R. (1981).** J. Chem. Thermodyn., 13: 795.
- **AMBROSE, D. y SPRAKE, C.H.S. (1970).** J. Chem. Thermodyn., 2: 631.
- **ARCE, A.; BLANCO, A.; PEREZ, J.C. y SOTO, A. (1994).** J. Chem. Eng. Data, 39: 95.
- **BATTLER, J.R. y ROWLEY, R.L. (1985).** J. Chem. Thermodyn., 17: 719.
- **BENSON, G.C. y KIYOHARA, O. (1980).** J. Solution Chem., 9: 791.
- **BLANCO, A. M. y ORTEGA, J. (1996).** Fluid Phase Equilibria, 122: 207.
- **BONDI, A. (1968).** “*Physical Properties of Crystals, Liquids and Glasses*”, Wiley-Interscience, New York.
- **BOUBLIK, T.; FRIED, V. y HALÁ, E. (1973).** “*The Vapour Pressures of Pure Substances*”. Elsevier, Amsterdam.
- **CHRISTENSEN, C.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. y WEIDLICH, U. (1984).** “*Heats of Mixing Data Collection*”. DECHEMA Chemistry Data Series: Frankfurt, Vol. III/1.
- **COLLINS, S.G.; CHRISTENSEN, J.J.; IZATT, R.M. y HANKS, R.W. (1980).** J. Chem. Thermodyn., 12: 609.
- **COSTAS, M.; CACERES ALONSO, M. y HEINTZ, A. (1987).** Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91: 184.
- **DAUBERT, T.E. y DANNER, R.P. (1984).** “*Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*”, AIChE / D.I.P.P.R., New York.

- **DERR, E.L. y DEAL. C.H. (1969).** *I. Chem. E. Symposium Series.* No. 32, 3: 40.
- **EASTEAL, A.J. y WOOLF, L.A. (1985).** *J. Chem. Thermodyn.*, 17: 69.
- **FÀRKOVÁ, J. y WICHTERLE, I. (1993).** *Fluid Phase Equilibria*, 90: 143.
- **FERGUSON, J. B. (1932).** *J. Phys. Chem.*, 36: 1123.
- **FIGURSKI, G. y MALANOWSKI, S. (1996).** *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 24(3): 218.
- **FIGURSKI, G. y VON WEBER, U. (1982).** *Z. Phys. Chem.* 263(4): 777.
- **FREDENSLUND, Aa, JONES, R.L. y PRAUSNITZ, J.M. (1975).** *AIChE. J.* 21: 1086.
- **FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J.; MICHELSEN, M.L.; RASMUSSEN, P. y PRAUSNITZ, J.M. (1977a).** *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 16: 450.
- **FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J. y RASMUSSEN, P. (1977b).** “*Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. A Group Contribution Method*”, Elsevier, Amsterdam.
- **GALVAN, S.; ORTEGA, J.; SUSIAL, P. y PEÑA, J.A. (1994).** *J. Chem. Eng. Jpn.*, 27: 529.
- **GIAMBERNARDINO, V. (1975).** “*Teoría de los Errores*”. Ed. Reverté Venezolana S.A., Caracas.
- **GMEHLING, J.; LI, J. y SCHILLER, M. (1993).** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 178.
- **GMEHLING, J.; MENKE, J.; KRAFCZYK, J. y FISHER, K. (1994).** “*Azeotropic Data*” VCH: Weinheim.
- **GMEHLING, J. y ONKEN, U. (1977).** “*Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*”, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Vol. I/1 y I/2a.
- **GMEHLING, J.; ONKEN, U. y ARLT, W. (1981).** “*Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*”, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Vol. I/1a.
- **GMEHLING, J.; ONKEN, U. y ARLT, W. (1982a).** “*Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*”, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Vol. I/2c.
- **GMEHLING, J.; ONKEN, U. y GRENZHEUSER, P. (1982b).** “*Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*”, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Vol.

I/5.

- **GMEHLING, J.; ONKEN, U. y RAREY-NIES, J.R. (1988).** “*Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*”, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Vol. I/1b y I/2e.
- **GONZALEZ, E. (1996).** Tesis Doctoral, Ftad. CC. Químicas. Univ. de La Laguna.
- **GONZALEZ, E. y ORTEGA, J. (1995).** J. Chem. Eng. Data, 40: 1178.
- **GROLIER, J.-P.E. (1977).** Int. DATA Ser., Ser. B., Thermodynamic Properties of Aqueous Organic Systems, p.4.
- **GROLIER, J.-P. E. y VIALARD, A. (1971).** J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 68: 1442.
- **GUGGENHEIM, E.A. (1952).** “*Mixtures*”, Clarendon Press, Oxford.
- **HANSEN, H.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa., SCHILLER, M. y GMEHLING, J. (1991).** Ind. Eng. Chem. Res., 30: 2355.
- **HERINGTON, E.F.G. (1951).** J. Inst. Petrol. 37: 457.
- **HIKI, T.; TOCHIGI, K. y KOJIMA, K. (1986).** Fluid Phase Equilibria, 26: 83.
- **HIRATA, M.; OHE, S. y NAGAHAMA, K. (1975).** “*Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*”, Kodansha & Elsevier, Japón.
- **HOLMES, M.J. y VAN WINKLE, P. (1970).** Ind. Eng. Chem., 62: 21.
- **HÖLSCHER, I. F.; SCHNEIDER, G. M. y OTT, J. B. (1986).** Fluid Phase Equilibria, 27: 153.
- **HONGO, M.; TSUJI, T.; FUKUCHI, K. y ARAI, Y. (1994).** J. Chem. Eng. Data, 39: 688.
- **HORSLEY, L. H. (1973).** “*Azeotropic Data-III*”; Advances in Chemistry Series 116; American Chemical Society, Washington D.C.
- **HRADETZKY, G. y BITTRICH, H.-J. (1986).** Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A, (3): 216.
- **HRADETZKY, G. y LEMPE, D. A. (1991).** Fluid Phase Equilibria, 69: 285.
- **KOJIMA, K. y TOCHIGI, K. (1979).** “*Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the*

ASOG Method". Kodansha Ltd., Tokyo.

- **KOJIMA, K.; MOON, H.M. y OCHI, K. (1990).** Fluid Phase Equilibria, 56: 269.
- **LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, Aa. (1986).** "Phase Equilibria and Separation Process. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heat of Mixing". Inst. Kem., Lyngby.
- **LEWIS, G.N. (1901).** Proc. Amer. Acad. Sci., 37: 49.
- **LEWIS, G.N. y RANDALL, M. (1961).** "Thermodynamics". 2^a ed., revisada por Pitzer, K.S. y Brewer, L. McGraw-Hill, Nueva York.
- **LIU, A.; PUSICHA, K.; DEMIRIZ, A. M. y KOHLER, F. (1991).** J. Solution Chem., 20: 39.
- **MARGULES, M. (1895).** Sitzber Akad. Wiss. Wien. Math. Naturen. Kl., II, 104: 1243.
- **MARTIN, M. C.; COCERO, M. J. y MATO, F. (1994).** J. Chem. Eng. Data, 39: 538.
- **MATO, F. y CEPEDA, E. (1984).** An. Quím. Esp. Ser. A, 80: 338.
- **MIKHAIL, S.Z. y KIMEL, W.R. (1961).** J. Chem. Eng. Data, 6: 533.
- **MURTI, P.S. y VAN WINKLE, M. (1958).** Ind. Eng. Chem., 3: 72.
- **NAGATA, I. y OHTA, T. (1971).** J. Chem. Eng. Data, 16: 164.
- **NAGATA, I.; OHTA, T. y TAKAHASHI, T. (1972).** J. Chem. Eng. Jpn., 5: 227.
- **NAGATA, I.; OHTA, T.; OGURA, M. y YASUDA, S. (1976).** J. Chem. Eng. Data, 21: 310.
- **NAKANISHI, K. y SHIRAI, H. (1970).** Bull. Chem. Soc. Jpn., 43: 1634.
- **NELDER, J. A. y MEAD, R. (1965).** Computer Journal, 7: 308.
- **NIKAM, P. S.; MAHALE, T. R. y HASAN, M. (1996).** J. Chem. Eng. Data, 41: 1055.
- **OHE, S.; YOKOYAMA, K. y NAKAMURA, S. (1971).** J. Chem. Eng. Data, 16: 70.

- **ORACZ, P. y WARYCHA, S. (1995).** Fluid Phase Equilibria, 108: 199.
- **ORTEGA, J. (1985).** J. Chem. Eng. Data, 30: 465.
- **ORTEGA, J. (1995).** Int. DATA Ser., Sel Data Mixtures, Ser. A. 23(3): 154.
- **ORTEGA, J. y ALCALDE, R. (1992).** Fluid Phase Equilibria, 71: 49.
- **ORTEGA, J.; BRAVO, R.; JIMENEZ, E. y PAZ-ANDRADE, M. I. (1986).** J. Chem. Thermodyn., 18: 403.
- **ORTEGA, J. y GALVAN, S. (1994).** J. Chem. Eng. Data, 39: 907.
- **ORTEGA, J. y GALVAN, S. (1995).** J. Chem. Eng. Data, 40: 699.
- **ORTEGA, J.; MATOS, J.S.; PAZ-ANDRADE, M.I. y JIMENEZ, E. (1985a).** J. Chem. Thermodyn., 17: 1127.
- **ORTEGA, J.; PAZ-ANDRADE, M. I.; RODRIGUEZ-NUÑEZ, E. y ROMANI, L. (1985b).** Aust. J. Chem., 38: 1435.
- **ORTEGA, J. y SUSIAL, P. (1993).** J. Chem. Eng. Jpn., 26: 259.
- **ORTEGA, J.; SUSIAL, P. y DE ALFONSO, C. (1990).** J. Chem. Eng. Data, 35: 216.
- **PATEL, N.C. y SANDLER, S.I. (1985).** J. Chem. Eng. Data, 30: 218.
- **PEÑA, J.A., (1985).** Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingenieros Industriales. Univ. Politécnica de Las Palmas.
- **PITZER, K.S. y CURL, R.F. (1957).** J. Am. Chem. Soc. 79: 2369.
- **POLAK, J. y LU., B.C.-Y. (1972a).** J. Chem. Thermodyn., 4: 469.
- **POLAK, J. y LU., B.C.-Y. (1972b).** J. Chem. Eng. Data, 17: 456.
- **RAAL, J. D.; CODE, R. K. y BEST, D. A. (1972).** J. Chem. Eng. Data, 17: 211.
- **RAJENDRAN, M.; RENGANARAYANAN, S.; MADHAVAN, P.R. y SRINIVASAN, D. (1988).** Chem. Eng. Comm., 74: 179.
- **REDLICH, O. y KISTER, A.T. (1948).** Ind. Eng. Chem. 40: 345.
- **REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. y SHERWOOD, T. K. (1966).** *"The Properties of*

Gases and Liquids", 2nd. ed; Mac Graw-Hill, New York.

- **RENON, H. y PRAUSNITZ, J.M. (1968).** AIChE. Journal, 14: 135.
- **RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B. y SAKANO, T.K. (1986).** "*Organic Solvents*", Chemistry Techniques, Vol. 2, 4th ed., Wiley Interscience, New York.
- **SCARAMUCCI, M. A. y VANGELL, G. (1984).** J. Chem. Eng. Data, 29: 87.
- **SEVERNS, W. H.; SESONSKE, Jr. A.; PERRY, R. H. y PIGFORD, R. L. (1955).** A.I.Ch.E. Journal, 1: 401.
- **SOTO, A.; HERNANDEZ, P. y ORTEGA, J. (in press).** Fluid Phase Equilibria.
- **SØRENSEN, J. M. y ARLT, W. (1979).** "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Binary Systems"; DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, Vol. V/1.
- **SPENCER, C.F. y DANNER, R.P. (1972)** J. Chem. Eng. Data, 17: 236.
- **STABINGER, D. (1982).** Institute for Measuring Techniques, Anton Paar Information Bulletin, n° 6. Graz, Austria.
- **SUSIAL, P. (1990).** Tesis Doctoral, Ftad. CC. Químicas. Univ. de La Laguna.
- **TENN, F. G. y MISSEN, R. W. (1963).** Can. J. Chem. Eng., 41: 12.
- **THOMAS, S.; BHETHANABOTLA, V. R. y CAMPBELL, S. W. (1991).** J. Chem. Eng. Data, 36: 374.
- **TIMMERMANS, J. (1965).** "*Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*". Elsevier, Amsterdam.
- **TOCHIGI, K.; TIEGS, D.; GMEHLING, J. y KOJIMA, K. (1990).** J. Chem. Eng. Jpn., 23: 453.
- **TRESZCZANOWICZ, A.; TRESZCZANOWICZ, T. y BENSON, G. C. (1993).** Fluid Phase Equilibria, 89: 31.
- **TRC *Thermodynamic Tables Hydrocarbons (1993a)*.** Thermodynamics Research Center. The Texas A & M University, College Station, TX.
- **TRC *Thermodynamic Tables Non-Hydrocarbons (1993b)*.** Thermodynamics Research Center. The Texas A & M University, College Station, TX.
- **TSONOPOULOS C. (1974).** AIChE Journal. 20: 263.

- **VAN LAAR, J.J. (1910).** Z. Phys. Chem., 72: 723.
- **VAN NESS, H.C.; BYERS, S.M. y GIBBS, R.E. (1973).** AIChE. Journal, 19: 238.
- **WEIDLICH, U. y GMEHLING, J. (1987).** Ind. Eng. Chem. Res., 26: 1372.
- **WILSAK, R. A.; CAMPBELL, S. W. y THODOS, G. (1987).** Fluid Phase Equilibria, 33: 157.
- **WILSON, G.M. (1964).** J. Am. Chem. Soc., 86: 127.
- **WILSON, G.M. y DEAL, C.H. (1962).** Ind. Eng. Chem. Fundamentals., 1: 20.
- **WISNIAK, J. (1993).** Ind. Eng. Chem. Res., 32: 1531.
- **WISNIAK, J. (1994).** Ind. Eng. Chem. Res., 33: 177.
- **WOBST, M.; HRADEZKY, G. y BITTRICH, H.-J. (1992).** Fluid Phase Equilibria, 77: 297.
- **WOHL, K. (1946).** Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 42: 215.
- **ZAWISZA, A. (1985).** J. Chem. Thermodyn., 17: 941.

————— 0 0 0 —————

VI. APENDICES

16. APENDICES

Tabla (A-1). Valores de propiedades y constantes características de los compuestos puros utilizados en este trabajo: p_c , presión crítica; T_c , temperatura crítica; v_c , volumen crítico; Z_{RA} , constante de la **ecuación (3-31)**; ω , factor acéntrico; a y b , constantes de la ecuación de Tsonopoulos

<i>Producto</i>	$p_c / MPa^{(1)}$	$T_c / K^{(1)}$	$10^9 v_c^{(1)}$ $/m^3 mol^{-1}$	$Z_{RA}^{(2)}$	$\omega^{(1)}$	ω_{exp}	$a^{(3)}$	$b^{(3)}$
Metanol	8,0959	512,58	117,8	0,2318	0,566	0,561	0,08780	0,0560
n-Pentano	3,3688	469,65	312,3	0,2685	0,249	0,247	0	0
n-Hexano	3,0123	507,43	370,1	0,2635	0,305	0,298	0	0
Etanoato de Metilo	4,6914	506,80	228,0	0,2550	0,325	0,313	-0,01120	0
Propanoato de Metilo	4,0044	530,60	282,0	0,2556	0,353	0,331	-0,00868	0
Butanoato de Metilo	3,4734	554,50	340,0	0,2562	0,381	0,367	-0,00689	0
Metanoato de Etilo	4,7420	508,40	229,0	0,2586	0,285	0,273	-0,01440	0
Etanoato de Etilo	3,8301	523,25	286,0	0,2538	0,361	0,358	-0,00936	0
Propanoato de Etilo	3,3620	546,00	345,0	0,2545	0,394	0,391	-0,00738	0
Butanoato de Etilo	3,0600	571,00	421,0	0,2570	0,419	0,412	-0,00614	0
Metanoato de Propilo	4,0631	538,00	285,0	0,2589	0,318	0,298	-0,01080	0
Etanoato de Propilo	3,3640	549,40	345,0	0,2524	0,394	0,392	-0,00750	0
Propanoato de Propilo	3,1100	578,00	389,0	0,2584	0,376	0,377	-0,00630	0
Butanoato de Propilo	2,8000	594,00	442,0	0,2581	0,448	0,450	-0,00510	0
Metanoato de Butilo	3,5099	559,00	336,0	0,2563	0,384	0,382	-0,00873	0
Etanoato de Butilo	3,1604	579,15	389,0	0,2579	0,417	0,420	-0,00733	0
Propanoato de Butilo	2,7996	594,00	442,0	0,2574	0,475	0,469	-0,00542	0
Butanoato de Butilo	2,5402	616,00	494,0	0,2555	0,485	0,481	-0,00458	0

⁽¹⁾ Daubert y Danner (1984); ⁽²⁾ Spencer y Danner (1972); ⁽³⁾ Tsonopoulos (1974)

Tabla (A-2). Parámetros de interacción m_{kl} y n_{kl} para el modelo ASOG, Tochigi y col., (1990).

$k \backslash l$	Parámetro	CH_2	OH	COO
CH_2	$m(k,l)$	0,00	-41,2503	-15,2623
	$n(k,l)$	0,00	7686,40	515,00
OH	$m(k,l)$	4,7125	0,00	0,0583
	$n(k,l)$	-3060,00	0,00	-455,30
COO	$m(k,l)$	-0,3699	-0,0296	0,00
	$n(k,l)$	162,60	2,60	0,00

Tabla (A-3). Parámetros de volumen y superficie para UNIFAC-original, Hansen y col., (1991)

Grupos	CH_2		$CCOO$		$HCOO$	CH_3OH
Subgrupos	CH_3	CH_2	CH_3COO	CH_2COO	-	-
R_k	0,9011	0,6744	1,9031	1,6764	1,2420	1,4311
Q_k	0,848	0,540	1,728	1,420	1,188	1,432

Tabla (A-4). Parámetros de interacción a_{mn} del modelo UNIFAC-original, Hansen y col., (1991).

$m \backslash n$	CH_2	$CCOO$	$HCOO$	$CH_3 OH$
CH_2	0,00	232,10	507,00	697,20
$CCOO$	114,80	0,00	372,90	249,60
$HCOO$	329,30	-261,10	0,00	227,80
$CH_3 OH$	16,51	-10,72	179,70	0,00

Tabla (A-5). Parámetros de volumen y superficie para UNIFAC-modificado, Gmehling y col., (1993)

Grupos	CH_2		$CCOO$		$HCOO$	CH_3OH
Subgrupos	CH_3	CH_2	CH_3COO	CH_2COO	-	-
R_k	0,6325	0,6325	1,2700	1,2700	1,9000	0,8585
Q_k	1,0608	0,7081	1,6286	1,4228	1,8000	0,9938

Tabla (A-6). Parámetros de interacción para $a''_{mn,i}$ para UNIFAC-modificado, Gmehling y col. (1993).

$m \backslash n$	Parámetro	CH_2	$CCOO$	$HCOO$	CH_3OH
CH_2	$a''_{mn,0}$	0,00	1312,00	508,40	2409,40
	$a''_{mn,1}$	0,00	-3,6430	-0,6215	-3,0099
	$a''_{mn,2}$	0,00	0,00	0,00	0,00
$CCOO$	$a''_{mn,0}$	632,22	0,00	342,40	294,76
	$a''_{mn,1}$	-3,3912	0,00	0,00	0,3745
	$a''_{mn,2}$	$0,3928 \cdot 10^{-2}$	0,00	0,00	0,00
$HCOO$	$a''_{mn,0}$	238,50	-251,70	0,00	444,70
	$a''_{mn,1}$	-0,5358	0,00	0,00	$-0,6819 \cdot 10^{-2}$
	$a''_{mn,2}$	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_3OH	$a''_{mn,0}$	82,593	299,23	220,70	0,00
	$a''_{mn,1}$	-0,4857	-1,2702	-0,6402	0,00
	$a''_{mn,2}$	0,00	0,00	0,00	0,00

A-7. Conceptos y definiciones matemáticas. Simbología y unidades

Magnitudes termodinámicas:

$$R=8,314$$

Constante universal de los gases, [$JK^{-1}mol^{-1}$].

$$H=U+pV$$

Entalpía, [J].

$$G=H-TS$$

Energía de Gibbs, [J].

$$A=U-TS$$

Función de Helmholtz, [J].

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Capacidad calorífica a presión constante, [JK^{-1}].

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

Propiedad molar parcial, [variable].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

Potencial químico, [$Jmol^{-1}$].

Parámetros estadísticos:

$$s(Y) = \sqrt{\frac{\sum (Y_{exp} - Y_{cal})^2}{N - n}}$$

Desviación estándar. N , número de datos experimentales; n , número de coeficientes de la correlación, [s] \equiv [Y]

$$s(Y_i) = [s(Y_1)^2 + s(Y_2)^2]^{1/2}$$

Desviación estándar promedio de Y , [s] \equiv [Y].

$$\bar{e}(Y_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{i,exp} - Y_{i,cal}}{Y_{i,exp}} \right| \cdot 100$$

Error relativo medio porcentual, [-].

$$\bar{e}(Y_i) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \bar{e}(Y_j)$$

Valor medio del error de Y , [\bar{e}] \equiv [Y].

$$\bar{\delta}(Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Y_{i,exp} - Y_{i,cal}|$$

Desviación media, [$\bar{\delta}$] \equiv [Y].

$$\delta(Y) = |Y_{i,exp} - Y_{i,cal}|$$

Desviación absoluta, [δ] \equiv [Y].

