

Curso 1995/96  
**CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS**

**EDUARDO GONZÁLEZ DÍAZ**

**Equilibrio líquido-vapor de las mezclas  
(ésteres de butilo+1-alcano/+2-alcano)  
a 101,32 kPa. Datos experimentales,  
correlación y predicción**

**Director**  
**JUAN ORTEGA SAAVEDRA**



**SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS**  
**Serie Tesis Doctorales**

A mis padres y hermanos

**QUIERO EXPRESAR MI AGRADECIMIENTO:**

Al Prof. Dr. Juan Ortega Saavedra por las muchas horas dedicadas exclusivamente a mi formación investigadora, por los tantos consejos y ánimos cuando el trabajo se hacía "cuesta arriba", y por la confianza depositada en mi en todo momento.

Al Prof. Dr. Bonifacio N. Díaz Chico y a Pilar Díaz Viera por su tutela en Las Palmas, por su comprensión, apoyo y amistad que en todo momento me dispensaron. Gracias Nico. Gracias Pili.

Al Prof. Dr. Sebastián Delgado Díaz, tutor de esta Memoria en la Universidad de La Laguna, por su disposición y afectuosa colaboración.

A mis compañeros del Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales de Las Palmas de Gran Canaria por el estímulo recibido en el "día a día".

A la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por las subvenciones recibidas como becario de la misma durante la realización de este trabajo.

A los miembros del Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de La Laguna por la ayuda dispensada.

A todas aquellas personas que de alguna manera me han ayudado y alentado para que este trabajo fuese realidad, en especial a mi familia y amigos de siempre en Fasnia.

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN .....	4
ABSTRACT .....	5

---

1.- INTRODUCCION .....	7
1.1.- Antecedentes bibliográficos .....	10
1.2.- Análisis comparativo de los datos bibliográficos .....	13
2.- OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL .....	17

I.- PARTE EXPERIMENTAL

3.- CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS EMPLEADOS .....	21
4.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR EL ELV .....	23
4.1.- Descripción y funcionamiento del equipo principal .....	23
4.2.- Equipos auxiliares .....	27
4.2.1.- Control y medida de presión .....	28
4.2.2.- Medida de temperatura .....	29
5.- DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO ..	30
5.1.- Equipo de densimetría .....	31
6.- ERRORES EN LA EXPERIMENTACION .....	33
6.1.- Errores en los valores de $v^E$ .....	35
6.1.- Errores en las composiciones de líquido y vapor .....	36
7.- CORRELACIONES MATEMATICAS DE DATOS EXPERIMENTALES DE ELV .....	37
7.1.- Introducción .....	37

7.2.- Correlaciones con desarrollos en serie .....	40
7.2.1.- Expansión de Redlich-Kister .....	40
7.2.2.- Expansión de Legendre .....	41
7.2.3.- Ecuación de las zetas .....	41
7.3.- Otras ecuaciones: Margules, van Laar, Wilson, NRTL y UNI- QUAC .....	42
7.4.- Comparación de las distintas ecuaciones .....	48

## II.- PARTE TEORICA

8.- TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES .....	53
8.1.- Introducción .....	53
8.2.- El potencial químico .....	54
8.3.- Ecuación de Gibbs-Duhem .....	58
8.4.- Magnitudes termodinámicas auxiliares de uso en el ELV ....	59
8.4.1.- Fugacidad. Coeficiente de fugacidad .....	60
8.4.2.- Actividad. Coeficiente de actividad .....	63
8.5.- Modelo matemático del equilibrio entre fases .....	64
8.5.1.- Aplicación del modelo matemático al ELV .....	65
8.6.- Cálculo de los coeficientes del virial para compuestos pu- ros y mezclas. Correlaciones de Tsonopoulos .....	69
9.- VERIFICACION TERMODINAMICA DE LOS DATOS DE ELV .....	73
10.- METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA LA PREDICION DEL ELV ..	78
10.1.- Introducción .....	78
10.2.- Modelo ASOG .....	80
10.3.- Modelo UNIFAC .....	82
10.4.- Modelo UNIFAC-modificado .....	84

**III.- PRESENTACION Y TRATAMIENTO DE RESULTADOS**

11.- RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	89
11.1.- Presiones de vapor de ésteres de butilo. Correlaciones ..	89
11.2.- Datos experimentales de composición-densidad-volumen de exceso. Correlaciones .....	95
11.3.- Datos experimentales del ELV .....	112
11.3.1.- Correlaciones de los datos de ELV. ....	114
11.3.2.- Azeótropos .....	170
12.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS DE ELV .....	173

**IV.- APLICACION DE MODELOS TEORICOS**

13.- APLICACION DE LOS MODELOS DE PREDICION DEL ELV .....	187
13.1.- Aplicación del modelo ASOG .....	187
13.2.- Aplicación del modelo UNIFAC .....	188
13.3.- Aplicación del modelo UNIFAC-modificado .....	192
13.4.- Resumen de resultados en la modelización .....	195

**V.- CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA**

14.- CONCLUSIONES .....	203
15.- BIBLIOGRAFIA .....	207

**VI.- APENDICES**

16.- APENDICES .....	215
----------------------	-----

————— o o o o o —————

RESUMEN.

En esta Memoria de investigación se presenta el estudio experimental y teórico realizado sobre el equilibrio líquido-vapor (ELV), en condiciones isobáricas de 101,32 kPa, de veinte mezclas binarias, formadas por cuatro ésteres de butilo (desde el metanoato al butanoato) con tres alcoholes normales (etanol, propanol, butanol) y dos isoméricos (2-propanol, 2-butanol). La parte experimental consistió en la determinación previa, para las veinte mezclas, de las curvas patrones de densidad-concentración, que fueron verificadas a través de los volúmenes de exceso,  $v^E$ , cuyo comportamiento se analiza. En el tratamiento de los datos de equilibrio líquido-vapor se considera la fase vapor como no-ideal y los resultados muestran una desviación positiva destacada de la ley de Raoult. Así, todos los sistemas resultan consistentes con una versión del test punto-a-punto y se correlacionan con ecuaciones apropiadas.

Las mezclas binarias ( $x_1$ metanoato de butilo+ $x_2$ etanol, + $x_2$ 1-propanol, + $x_2$ 1-butanol, + $x_2$ 2-propanol, + $x_2$ 2-butanol) y ( $x_1$ etanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol) presentan azeótropo a la presión de trabajo, cercana a la atmosférica.

El estudio teórico se realiza con la aplicación de diferentes modelos de contribución de grupos, ASOG, UNIFAC y UNIFAC-modificado en dos de sus versiones. En algunos de ellos se emplean diferentes parámetros, de acuerdo con la interacción considerada. La predicción de los coeficientes de actividad, realizada por los métodos ASOG y UNIFAC-modificado muestra errores medios del, respectivamente, 7% y 5%. Con el método original de UNIFAC, los errores globales son algo superiores, resaltando el conseguido con la interacción OH/COO, del 10%.

— o o o o o —

Palabras clave: Equilibrio líquido-vapor/Mezclas/Esteres butilo/Alcohol

SUMMARY.

In this research Memory an experimental and theoretical study on vapor-liquid equilibrium (VLE) at isobaric conditions of 101.32 kPa is presented for twenty binary mixtures formed by four butyl esters (from methanoate to butanoate) with three normal alcohols (ethanol, propanol and butanol) and two isomeric alcohols (2-propanol and 2-butanol). Experimental part consists in a previous determination for the twenty mixtures, of the standard curves of density-concentration which they are verified through the excess volumes,  $v^E$ , whose behavior is also analysed. In the treatment of the VLE data the vapor phase is considered as non-ideal and the results show a positive and relevant deviation from Raoult law. So, all systems studied are consistent with a version of the point-to-point test and then they are correlated by available equations.

Binary mixtures ( $x_1$ butyl methanoate+ $x_2$ ethanol, + $x_2$ 1-propanol, + $x_2$ 1-butanol, + $x_2$ 2-propanol, + $x_2$ 2-butanol) and ( $x_1$ butyl ethanoate+ $x_2$ 1-butanol) present azeotrope at the working pressure close to atmospheric pressure.

Theoretical study are carried out with application of different group contribution models, ASOG, UNIFAC and modified-UNIFAC with two of their versions. In some of the models, different parameters are employed depending of the specific interaction considered. The prediction of the activity coefficients carried out by ASOG and modified-UNIFAC models shows an average errors of, respectively, 7% and 5%. Using the original UNIFAC method the average errors are higher, detaching the values get with the OH/COO interaction, close to 10%.

————— o o o o o —————

Key words: Vapor-liquid equilibrium/Mixtures/Butyl esters/Alkanols.

1.- INTRODUCCION.

En la literatura existente dentro de los diferentes campos de la investigación científica, aparecen publicaciones dirigidas de forma exclusiva hacia el estudio de propiedades de fluidos, tanto puros como de mezclas y, concretamente, al estudio del equilibrio de fases, líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV). Una de las razones más importantes de estas investigaciones surge con la demanda, por parte de la Ingeniería Química, de datos experimentales, imprescindibles para el diseño y operación de plantas industriales que rentabilicen, técnica y económicamente, los diferentes procesos de separación que en ellas intervienen. Otra de las razones, puramente científica, tiene como finalidad la interpretación y la simulación del comportamiento de la fase fluida a través del conocimiento de sus propiedades. En este sentido, en los últimos años las teorías de fluidos han experimentado una evolución progresiva, sin embargo, todavía no se predice con exactitud el comportamiento del estado fluido y, en particular, las propiedades de los estados de equilibrios de fases de sistemas multicomponentes. Por esta razón, el estudio del ELV tiene aún que partir inevitablemente de la experimentación obteniendo datos precisos de composición de las fases coexistentes, así como de las magnitudes intensivas de presión y temperatura. Esto nos lleva a realizar, de forma continua, modificaciones en los equipos existentes para conseguir un mejor diseño, de tal forma que se minimice el tiempo de la experimentación, se mejore la manipulación de las muestras de las fases y su valoración y se aumente la precisión y control de las variables termodinámicas por excelencia, *presión y temperatura*.

Además de la experimentación, otro aspecto a considerar es el posterior tratamiento matemático-termodinámico de los resultados obteni-

dos. Normalmente se suelen tener en cuenta una serie de simplificaciones que ayudan al entendimiento del problema. Sin embargo, no existe una teoría generalizada que permita su utilización en todos los casos y, por ello, actualmente se trabaja aceleradamente en este campo. A partir de las lógicas interacciones moleculares y contribuciones de grupos funcionales, se trata de obtener correlaciones que, pudiendo estimar el comportamiento de las mezclas fluidas, eviten trabajo experimental. En los estudios de magnitudes de exceso, representativas de la *no-idealidad* de las soluciones, se analiza la bondad de las pocas teorías existentes sobre mezclas y ello es una señal inequívoca, que indica el largo camino que aún tenemos por recorrer.

En la actualidad han alcanzado cierta relevancia los modelos basados en la contribución de grupos funcionales. En ellos intervienen una serie de parámetros que caracterizan las interacciones entre parejas de grupos y que son calculados a partir de datos experimentales de ELV seleccionando un número adecuado de mezclas *tipo*. A cada grupo también se le asigna un volumen y una superficie. Dos de los métodos más conocidos son el de UNIFAC (UNiversal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficients, de Fredenslund y col., 1975), con diferentes versiones en la actualidad y que serán utilizadas en este trabajo, y ASOG (Analytical Solution Of Group, de Kojima y Tochigi, 1979).

El presente trabajo de Tesis Doctoral se enmarca en la línea de investigación establecida por el *Grupo de Termodinámica y Fisicoquímica* de la *Escuela Superior de Ingenieros Industriales* de la *Universidad de Las Palmas de Gran Canaria* sobre el estudio de las mezclas líquidas orgánicas a través de diferentes propiedades. Más concretamente, analizando el equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias de ésteres de al-

quilo con alcanoles, tanto normales como isoméricos. Anteriormente se han llevado a cabo otros trabajos de equilibrio líquido-vapor isobárico, empleando ésteres de etilo (Peña, 1985), de metilo (Susial, 1990), y de propilo (Galván y col., 1994; Ortega y Galván, 1995). Por ello, intentando profundizar algo más en nuestros estudios e investigaciones, se sistematiza el trabajo realizado hasta el momento, con el que ahora se pretende, presentando nuevos datos de equilibrio líquido-vapor a 101,32 kPa para los sistemas binarios de ésteres de butilo con varios alcoholes. La bibliografía actual recoge bastantes referencias sobre las mezclas que aquí van a ser consideradas, sirviendo ello de comparación y verificación del trabajo experimental realizado.

Atendiendo al orden seguido en la realización de este trabajo de investigación se han establecido dentro de esta Memoria cinco partes claramente diferenciadas. La primera, que constituye la parte experimental, describe el equipo empleado para la obtención de las fases vapor y líquido en equilibrio y las correlaciones empleadas para el tratamiento de los datos. En las siguientes secciones se recoge la parte teórica donde se presentan los aspectos básicos de la *Termodinámica del equilibrio* (segunda parte), donde también se incluye la descripción de los modelos teóricos de contribución de grupos más destacados. Los resultados experimentales del trabajo y su análisis se reflejarán en la parte tercera de esta Memoria. La aplicación a los datos obtenidos del equilibrio isobárico de las mezclas ésteres/alcanoles, de los diferentes modelos teóricos quedará recogida en la cuarta parte. Termina esta Memoria con las conclusiones y bibliografía (quinta parte) y los valores de las magnitudes características utilizadas para el desarrollo de la misma, recogidas en unos apéndices dentro de la parte sexta y última.

### 1.1.- Antecedentes bibliográficos.

En toda labor de investigación se hace necesaria la recopilación y análisis de todo lo publicado en la bibliografía internacional en relación con el tema propuesto. Centrándonos en este trabajo, es importante mostrar aquellas fuentes donde se presentan datos experimentales del ELV de mezclas formadas por (ésteres de butilo+alcoholes). Esta documentación, además de permitir la contrastación de los datos obtenidos con los de la bibliografía, posibilita la creación de una más amplia base de datos que influirá de manera positiva en una mejor valoración del estudio sobre las interacciones moleculares de las mezclas consideradas.

En la literatura consultada se han encontrado valores para el ELV de las mezclas binarias de (etanoato de butilo+etanol, 1-propanol, 1-butanol y 2-propanol) y (butanoato de butilo+1-butanol) en diferentes condiciones de presión y temperatura. A continuación se relacionan las mismas por orden cronológico de aparición:

En el año 1935, Brunjes y Furnas (ver Gmehling y col., 1978) presentaron datos del ELV a (101,32 kPa) de la mezcla formada por (etanoato de butilo+1-butanol).

Othmer (1943) (ver Gmehling y col., 1990) publicó los de la mezcla (butanoato de butilo+1-butanol).

Casi diez años más tarde, Sheinker y Peresleni (1952) (ver Gmehling y col., 1978) reportaron los ELV de la mezcla (etanoato de butilo+1-butanol) isobáricos a las presiones (6,67, 22,07 y 101,32 kPa).

En 1967, Mainkar y Mene, determinaron experimentalmente datos para la misma mezcla a (96,65±1 kPa).

Shono y Kanazawa (1969) (ver Gmehling y col., 1978) obtuvie-

ron, para la mezcla (etanoato de butilo+etanol), valores de  $p$ - $T$ - $x$ - $y$  del ELV a (101,32 kPa).

En 1971, Beregovykh y col. realizaron los equilibrios de las mezclas formadas por (etanoato de butilo+etanol, 1-propanol, ver Gmehling y col. (1988) y 1-butanol, ver Gmehling y col., (1982b)) todos a la presión constante de (101,32 kPa).

En el mismo año, Park (1971) aportó otros nuevos datos de ELV para los mismos sistemas.

En 1973, Davies y col. publicaron los resultados del ELV de las mezclas de (etanoato de butilo+etanol y 1-butanol) a presión atmosférica.

Pereygin y Suntsov (1974) presentaron los datos del ELV isotérmico para la mezcla (etanoato de butilo+etanol) a las temperaturas de 323,15 K (ver Gmehling y col., 1988), 333,15, 343,15 y 353,15 K (ver Gmehling y col., 1982a).

Tres años después, Figurski y von Weber (1977) publicaron datos de los equilibrios isotérmicos a  $T=333,15$ ,  $353,15$ ,  $373,15$  y  $393,15$  K e isobáricos a  $p=6,66$ ,  $20,00$ ,  $40,00$ ,  $79,99$  y  $101,32$  kPa para el sistema (etanoato de butilo+1-butanol).

Volkova y col. (1979) (ver Gmehling y col., 1990) determinan para la presión de 101,32 kPa los datos correspondientes a la mezcla binaria (butanoato de butilo+1-butanol).

En 1982, Gmehling, incluye dentro del *vol.I, parte 2d* de la obra *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* (ver Gmehling y col., 1982b), los datos del ELV del sistema (etanoato de butilo+2-propanol) a 46,66 y 101,32 kPa.

Mato y Cepeda (1985) aportaron los valores  $T-x-y$  del ELV isobárico,  $p=101,32$  kPa, del sistema (etanoato de butilo+1-butanol).

En 1987, Belousov y col. publicaron otros valores del equilibrio líquido-vapor de este mismo sistema y en iguales condiciones.

**Tabla 1-1.** Referencias bibliográficas con datos de ELV para las mezclas de (ésteres de butilo+alcoholes). Entre corchetes se indican las presiones y temperaturas de trabajo según sea isobárico o isotérmico.

	Metanoato de butilo	Etanoato de butilo	Propanoato de butilo	Butanoato de butilo
Etanol		2)4)9)11) 12)14)		
1-Propanol		2)9)11)		
1-Butanol		1)2)3)4) 5)7)8)9) 11)13)		10)15)
2-Propanol		6)		
2-Butanol				

- 1) Belousov y col. (1987) [101,32 kPa]
- 2) Beregovykh y col. (1971) [101,32 kPa] (ver Gmehling y col., 1988, 1982b)
- 3) Brunjes y Furnas (1935) [101,32 kPa] (ver Gmehling y col., 1978)
- 4) Davies y col. (1973) [101,32 kPa]
- 5) Figurski y von Weber (1977) [6,66, 20,00, 40,00, 79,99, 101,32 kPa]  
[333,15, 353,15, 373,15, 393,15 K]
- 6) Gmehling (no public.) [46,66, 101,32 kPa] (ver Gmehling y col., 1982b)
- 7) Mainkar y Mene (1967) [96,65 kPa]
- 8) Mato y Cepeda (1985) [101,32 kPa]
- 9) Ortega y col. (1987) [101,32 kPa]
- 10) Othmer (1943) [101,32 ka] (ver Gmehling y col., 1990)
- 11) Park (1971)
- 12) Pereygin y Suntsov (1974) [323,15, 333,15, 343,15, 353,15 K]  
(ver Gmehling y col., 1988, 1982a)
- 13) Sheinker y Peresleni (1952) [6,67, 22,07, 101,32 kPa]  
(ver Gmehling y col., 1978)
- 14) Shono y Kanazawa (1969) [101,32 kPa] (ver Gmehling y col., 1988)
- 15) Volkova y col. (1979) [101,32 kPa] (ver Gmehling y col., 1990)

Por último, en el *Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica* de la *Escuela Superior de Ingenieros Industriales* de la *Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*, Ortega y col. (1987) realizan un trabajo sobre los equilibrios líquido-vapor de mezclas binarias de (etanoato de butilo+etanol, 1-propanol y 1-butanol) a 101,32 kPa.

Toda esta base de datos donde se recogen los estudios existentes en la literatura sobre el ELV de mezclas de (ésteres de butilo+etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-propanol y 2-butanol) se presenta de forma condensada en el esquema de la **Tabla (1-1)**. Allí se observa que, las mezclas mayoritariamente estudiadas son las formadas por (etanoato de butilo+etanol, 1-propanol y 1-butanol), las cuales, exceptuando los trabajos presentados por Mato y Cepeda (1985), Belousov y col. (1987) y Ortega y col. (1987), pertenecen a la década de los años 70 o anteriores. Naturalmente, sólo se muestran datos de las mezclas constituidas por los mismos compuestos elegidos en nuestro trabajo de investigación.

#### 1.2.- Análisis comparativo de los datos bibliográficos.

Realizada la recopilación y presentación en la **sección 1.1** de lo publicado en la bibliografía internacional como punto de partida de esta investigación, es importante efectuar un análisis detallado de las mezclas que se recogen en la **Tabla (1-1)**. Teniendo en cuenta el contenido de este trabajo, de forma más concreta dicho análisis debe llevarse a cabo en los casos en que se disponga de datos experimentales  $p$ - $T$ - $x$ - $y$  obtenidos de forma isobárica a la presión de 101,32 kPa, u otras condiciones análogas para facilitar la comparación y validación de resultados.

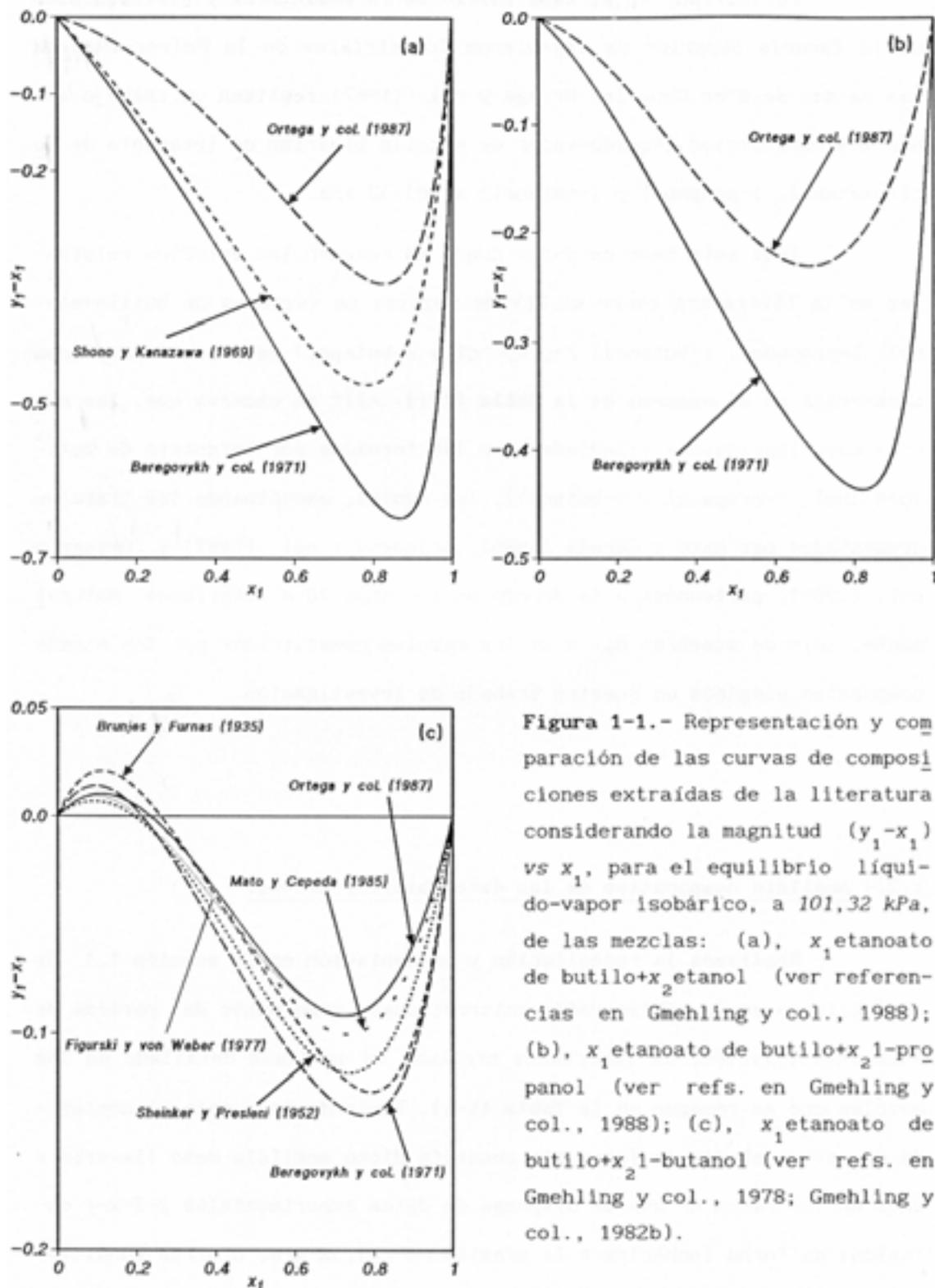


Figura 1-1.- Representación y comparación de las curvas de composición extraídas de la literatura considerando la magnitud  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$ , para el equilibrio líquido-vapor isobárico, a 101,32 kPa, de las mezclas: (a),  $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  etanol (ver referencias en Gmehling y col., 1988); (b),  $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol (ver refs. en Gmehling y col., 1988); (c),  $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol (ver refs. en Gmehling y col., 1978; Gmehling y col., 1982b).

Así, en la **Figura (1-1,a)** se muestran las curvas correspondientes a las correlaciones de  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  para el sistema ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  etanol) de los datos publicados por Beregovykh y col. (1971) (ver Gmehling y col., 1988), Ortega y col. (1987) y Shono y Kanazawa (1969) (ver Gmehling y col., 1988), donde se observan las diferencias existentes entre los valores publicados por los diferentes autores. Cualitativamente hablando, las discrepancias entre las distintas curvas parecen muy significativas, ninguno de los sistemas presentados ofreció una consistencia termodinámica positiva con el test punto a punto propuesto por Fredenslund y col. (1977b), con las modificaciones presentadas más adelante en este trabajo. La desviación media,  $\bar{\delta}y_1$ , que representa la fracción molar del éster en la fase vapor,  $y_1$ , entre los datos de Beregovykh y col. (1971) (ver Gmehling y col., 1988) y los de Ortega y col. (1987) y entre los primeros y los de Shono y Kanazawa (1969) (ver Gmehling y col. 1988) fue de 0,180 y 0,080, respectivamente, la diferencia de estas dos cantidades corresponde a las otras dos curvas que restan.

Para el sistema ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol), la desviación media en  $y_1$ , entre las curvas dadas por Beregovykh y col. (1971) (ver Gmehling y col., 1988) y Ortega y col. (1987) fue de 0,116 y la consistencia termodinámica en ambos casos negativa. La discrepancia cualitativa y cuantitativa puede apreciarse en la **Figura (1-2,b)**.

De todas las mezclas que se recogen en la **Tabla (1-1)**, la más estudiada es la que corresponde a (etanoato de butilo + 1-butanol). En la **Figura (1-3,c)** se presentan las curvas de ajuste de valores experimentales de composición publicados por los diferentes autores. En este caso, a pesar de las diferencias cualitativas de las distintas curvas, todos los sistemas fueron termodinámicamente consistentes excepto los presenta

dos por Beregovykh y col. (1971) (ver Gmehling y col., 1982b), que son los más discrepantes. Aquí, los valores más concordantes, con una desviación media en  $y_1$  de 0,003, fueron los obtenidos por Figurski y von Weber (1972), Mato y Cepeda (1985) y Ortega y col. (1987).

Los únicos datos encontrados para la mezcla (butanoato de butilo+1-butanol) fueron obtenidos por Volkova y col. (1979) (ver Gmehling y col., 1990) y presentaron consistencia negativa.

Por último, en la colección de datos de ELV publicados por DEHEMA, Gmehling y col. (1982b) se presentan los valores de la mezcla formada por (etanoato de butilo+2-propanol), los cuales se verificaron como consistentes.

De todo lo expuesto hasta ahora cabe resumir que, con la excepción de la mezcla (etanoato de butilo+1-butanol), para la que existen bastantes trabajos con datos más coherentes y válidos, aunque también con diferencias en los resultados de distintos autores, para el resto de las mezclas que aquí se pretenden analizar, la bibliografía sólo presenta valores de ELV isobárico bastante discrepantes y no-consistentes. Por ello, puesto que estos sistemas se encuentran formando parte de la matriz de mezclas binarias que se forman por la combinación de los cuatro primeros ésteres de butilo y los tres primeros alcoholes, se cree conveniente la redeterminación de nuevos valores de equilibrio isobárico, a 101,32 kPa, de tal forma que, además de realizar un estudio conjunto y sistemático de estas familias de compuestos, se intenta la consecución de resultados más precisos y exactos para la mejor modelización del equilibrio líquido vapor isobárico de estas mezclas. Los objetivos concretos de este trabajo se plantean en el siguiente apartado.

## 2.- OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL.

La recopilación bibliográfica realizada en la sección anterior constituye uno de los primeros objetivos de este trabajo de investigación, de la cual se concluye la determinación experimental del ELV isobárico, a 101,32 kPa, de un conjunto de mezclas binarias formadas por cuatro ésteres de butilo, desde el metanoato al butanoato, con tres n-alcoholes normales, etanol, 1-propanol, 1-butanol, y dos isoméricos, 2-propañol y 2-butanol, con un total de veinte mezclas binarias. Se impone la necesidad de conseguir datos precisos de ELV para estos sistemas, no solo para verificar y contrastar lo ya presentado en la bibliografía internacional sino, lo que es más importante, modelizar adecuadamente este conjunto de mezclas.

Obtenidos los datos experimentales  $p$ - $T$ - $x$ - $y$ , se verificará la calidad de los mismos a través de algunos de los test de consistencia termodinámica más comunmente usados en trabajos de esta naturaleza y, sobre todo, teniendo en cuenta las funciones de exceso de energía libre de Gibbs a que dan lugar los datos de equilibrio líquido-vapor isobárico y los coeficientes de actividad.

Efectuada la primera reducción de datos con los test de consistencia, se efectuará la correlación de las distintas magnitudes obtenidas en el equilibrio líquido-vapor, empleando las distintas ecuaciones o modelos de disolución existentes en la literatura y ya clásicas en el tratamiento de datos de equilibrio de fases, tales como las de van Laar, Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC y la ecuación polinómica de las "zetas" (Ortega, 1985; Ortega y Alcalde, 1992) que venimos usando en nuestras investigaciones desde hace años, sobre todo cuando se trata de correlacionar magnitudes de exceso. Una vez más se desea observar la utilidad de

esta ecuación para correlacionar y, por supuesto, reproducir los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor cuando fuese necesario y de la forma más exacta posible.

Finalmente, las mezclas elegidas serán también analizadas con varios modelos de contribución de grupos como el de ASOG (Kojima y Tochigi, 1979), UNIFAC, que en lo sucesivo distinguiremos como UNIFAC-1 (Fredenslund y col., 1975) considerando aquí diferentes parejas para la interacción alcohol/éster ya publicadas, y las versiones de UNIFAC (UNIFAC-modificado), que señalaremos como UNIFAC-2, de Larsen y col. (1986) y la de Weidlich y Gæhling (1987), cuyos parámetros, dependientes de la temperatura, se calculan con diversas magnitudes termodinámicas. En todos los casos se compararán los coeficientes de actividad,  $\gamma_1$ , y los valores de la concentración de la fase vapor,  $y_1$ . Con ello se pretende verificar la validez de los modelos en la estimación de los datos de ELV, reforzando la teoría termodinámica que soporta esos estudios para las mezclas escogidas en esta investigación.

Considerando los distintos aspectos que se han presentado en esta sección parece adecuado la realización y presentación de este trabajo de investigación bajo el título: **EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE LAS MEZCLAS (ESTERES DE BUTILO+1-ALCANOL/+2-ALCANOL) a 101,32 kPa: DATOS EXPERIMENTALES, CORRELACION Y PREDICION.**

————— o o o o o —————

I. PARTE EXPERIMENTAL

CONTENIDO:

- 3.- CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS.
- 4.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR EL ELV.
- 5.- DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO
- 6.- ERRORES EN LA EXPERIMENTACION.
- 7.- CORRELACIONES MATEMATICAS DE DATOS EXPERIMENTALES DE ELV.

### 3.- CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS EMPLEADOS.

Como normal general, los productos químicos utilizados en la realización de las diferentes experiencias que componen este trabajo han sido seleccionados entre aquellos que presentaban una mayor calidad comercial dentro de las distintas firmas. Ninguno de ellos fue sometido a manipulación, si bien, previamente a su empleo, fueron desgasificados con ultrasonidos durante varias horas y, luego desecados con un tamiz molecular (Fluka, tipo 0,3 nm), guardados en la oscuridad durante 24 horas como mínimo antes de su utilización.

Con el fin de obtener mayor información sobre los índices de pureza, se determinaron, para todos los productos, las temperaturas de ebullición normal,  $T_{b,1}^{\circ}$ , las densidades,  $\rho$ , y los índices de refracción  $n(D,T)$ , a 298,15 K y presión atmosférica normal. La procedencia y pureza comercial, los valores obtenidos experimentalmente de las magnitudes citadas y los encontrados en la bibliografía consultada se muestran en la **Tabla (3-1)**. Se observan unas discrepancias inexplicables para los valores de  $n(D,T)$  y  $T_{b,1}^{\circ}$  para el propanoato de butilo.

Las densidades fueron determinadas con una precisión de  $\pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$ , empleando un densímetro digital cuya descripción se recoge en la **sección 5.1**. Los índices de refracción fueron obtenidos con un refractómetro de la firma *Bausch & Lomb* a una longitud de onda de 5893 nm, correspondiente a la línea-D del sodio, con una precisión de  $\pm 0,0001$  unidades de  $n(D)$ . Ambos equipos se mantuvieron en funcionamiento isotérmico a  $(298,15 \pm 0,01) \text{ K}$ . Las temperaturas normales de ebullición de los productos puros se determinaron en el mismo equipo ebuliométrico del ELV manteniendo constante la presión a  $(101,32 \pm 0,02) \text{ kPa}$ .

Tabla 3-1. Características físicas de los ésteres de butilo y alcoholes utilizados en este trabajo.

Productos.....	Procedencia, %pureza	$T_{b,1}^{\circ}/(K)$		$\rho/(kgm^{-3})$		$n(D,298,15 K)$	
		exp.	bib.	exp.	bib.	exp.	bib.
Metanoato de butilo...	Aldrich, 97%	379,30	379,25 <sup>1,2,3)</sup>	887,64	886,89 <sup>1)</sup> 886,9 <sup>2,3)</sup>	1,3872	1,3874 <sup>1,2,3)</sup>
Etanoato de butilo....	Fluka, "puriss">99,0%	399,26	399,15 <sup>1,3)</sup> 399,21 <sup>2)</sup>	875,89	876,06 <sup>1)</sup> 876,36 <sup>2)</sup> 876,6 <sup>3)</sup>	1,3920	1,3918 <sup>1,2,3)</sup>
Propanoato de butilo..	Aldrich, 99%	418,26	419,75 <sup>1,3)</sup>	871,12	871,88 <sup>1)</sup> 871,4 <sup>3)</sup>	1,3989	1,4000 <sup>1,3)</sup>
Butanoato de butilo...	Fluka, "purum">99%	438,15	438,15 <sup>1,3)</sup>	864,67	865,75 <sup>1)</sup> 866,4 <sup>3)</sup>	1,4040	1,4029 <sup>1,3)</sup>
Etanol.....	Fluka, "puriss">99,8%	351,45	351,44 <sup>1,2,3)</sup>	785,38	787,30 <sup>1)</sup> 784,93 <sup>2)</sup> 785,09 <sup>3)</sup>	1,3595	1,3594 <sup>1)</sup> 1,3594 <sup>1,2,3)</sup>
1-Propanol.....	Fluka, "puriss">99,5%	370,35	370,35 <sup>1,3)</sup> 370,30 <sup>2)</sup>	799,60	801,93 <sup>1)</sup> 799,60 <sup>2)</sup> 799,75 <sup>3)</sup>	1,3835	1,3837 <sup>1)</sup> 1,38370 <sup>2,3)</sup>
1-Butanol.....	Fluka, "puriss">99,5%	390,77	390,81 <sup>1,3)</sup> 390,87 <sup>2)</sup>	805,68	806,17 <sup>1)</sup> 805,75 <sup>2)</sup> 806,0 <sup>3)</sup>	1,3971	1,3971 <sup>1)</sup> 1,3974 <sup>2)</sup> 1,3973 <sup>3)</sup>
2-Propanol.....	Fluka, "puriss">99,5%	355,40	355,41 <sup>1)</sup> 355,39 <sup>2)</sup> 355,48 <sup>3)</sup>	780,85	781,25 <sup>1)</sup> 781,26 <sup>2)</sup> 780,82 <sup>3)</sup>	1,3752	1,3752 <sup>1,2)</sup> 1,37527 <sup>3)</sup>
2-Butanol.....	AnalaR, >99,0%	372,66	372,70 <sup>1)</sup> 372,66 <sup>2)</sup> 372,65 <sup>3)</sup>	802,49	804,64 <sup>1)</sup> 802,41 <sup>2)</sup> 802,3 <sup>3)</sup>	1,3949	1,3949 <sup>1,3)</sup> 1,39530 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Daubert y Danner (1985); <sup>2)</sup> Riddick y col. (1986); <sup>3)</sup> TRC (1993)

#### 4.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR EL ELV.

La determinación experimental de datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor conlleva la obtención de las concentraciones de las fases líquida y vapor en equilibrio cuando se alcanza la constancia de la temperatura en dicho estado. Actualmente existen diferentes tipos de recintos, clasificados de acuerdo con el método empleado para alcanzar los estados de equilibrio. Los más relevantes son los de *punto de burbuja*, los de *punto de rocío*, los *estáticos*, los de *flujo* y los de *recirculación*. Precisamente, son estos últimos los más utilizados en trabajos de presión constante. 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 la concentración en ambos recipientes permanece constante, en cuyo instante, se extraen las muestras de líquido y vapor para su análisis. De acuerdo con la forma de recirculación de las fases, estos recintos pueden clasificarse en: circulación de la fase vapor y circulación de las fases vapor y líquido, que es del tipo utilizado en este trabajo de investigación.

##### 4.1.- Descripción y funcionamiento del equipo principal.

De acuerdo con la clasificación realizada en la sección 4, el equipo empleado en este trabajo pertenece a la familia de los que recirculan ambas fases y su capacidad de carga es de, aproximadamente, unos  $60 \text{ cm}^3$ , pudiendo por ello considerarse, de reducido volumen. Un esquema

detallado del mismo se presenta en la **Figura (4-1)**.

Este equipo fue presentado originalmente por de Alfonso y col (1983) donde se analizaron las principales fuentes de error en el funcionamiento del equipo de equilibrio líquido-vapor. Teniendo en cuenta todo ello, se diseña y construye un nuevo recinto en el que caben destacar algunas mejoras, como por ejemplo, la forma de evitar la condensación parcial de la fase vapor, evitar el arrastre de gotas de líquido por el vapor mediante un adecuado apantallamiento y proporcionar un sistema simple de toma de muestras. Posteriores modificaciones fueron, la adaptación de un refrigerante de bolas más largo y efectivo y, sobre todo, la puesta en funcionamiento de una dinámica de trabajo de forma continuada, con la ayuda de agujas especiales para la toma de muestras (Peña, 1985; Susial, 1990). Más recientemente, se han realizado también algunas variaciones en los sistemas auxiliares, destacando la sustitución comparando con los trabajos anteriores, de uno de los recipientes-trampa por otro de menor capacidad para conseguir un mejor control de la presión de operación, al trabajar con un volumen menor de las mezclas gas-vapor.

En la descripción del ebulómetro o aparato de ELV se utilizará la nomenclatura indicada en la **Figura (4-1)** para cada una de sus partes. La ebullición de la mezcla líquida tiene lugar en un vaso invertido de doble pared (*A*) mediante calefacción eléctrica estabilizada. Por la parte superior de este recipiente de ebullición, asciende la mezcla de líquido y vapor mediante un tubo (*B*) que actúa de *bomba Cottrell*, además de evitar el sobrecalentamiento del líquido. En la boca *T<sub>1</sub>* se encuentra colocado un termopar cuyo bulbo se sitúa al nivel de la desembocadura de la *bomba Cottrell* marcando el punto de ebullición de la mez-

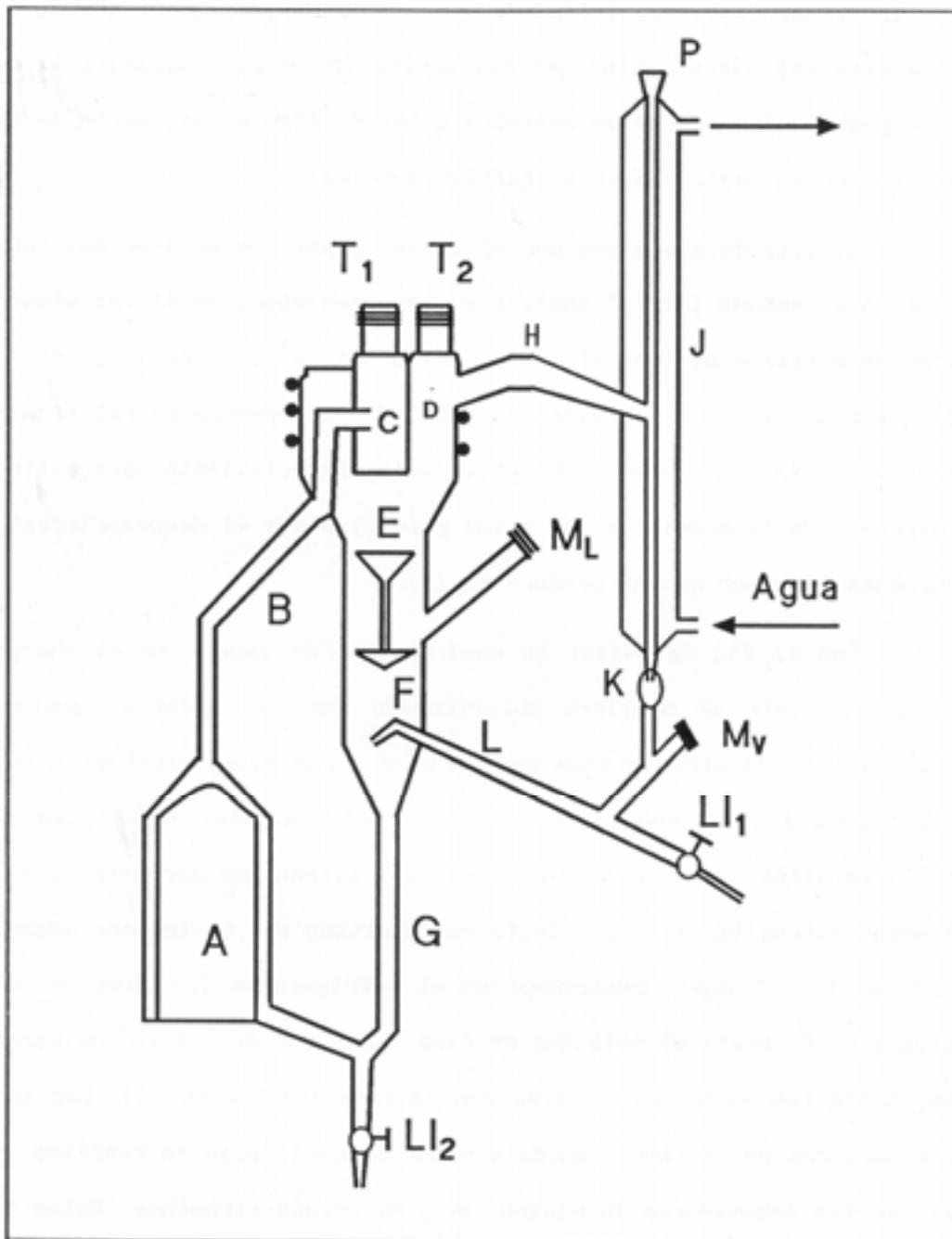


Figura 4-1. Ebulómetro de equilibrio: (A), recipiente invertido de ebullición; (B), bomba Cottrell; (C), apantallamiento; (E), embudo; (F), colector de fase líquida; (J), refrigerante; (K), cuentagotas; (L), colector de fase vapor; (P), conexión a sistema de presurización.

cla. Dicho sensor está apantallado por un tubo (C) que, junto con el ensanchamiento del cuerpo principal del equipo (D) y la tubuladura lateral (H) reduce el arrastre de posibles gotas de líquido por parte de la fase vapor en su camino hacia el refrigerante (J).

El líquido que gotea por el sensor y por las paredes del tubo (C) cae en el embudo (E), el cual, a su vez, desemboca en el recipiente de toma de muestras de fase líquida (F) con  $3,5 \text{ cm}^3$  de capacidad. El líquido que desborda en (F), pasará al tubo (G) que conduce al recipiente de ebullición (A). Dicho tubo (G) posee un estrangulamiento para evitar el retroceso de la mezcla de (A) a (G) producido por el desprendimiento de burbujas de vapor que se produce en (A).

Con el fin de evitar la condensación de vapor en el cuerpo del aparato, este se mantiene calorifugado con una primera capa de amianto seguida de otra de lana de vidrio y, todo ello, recubierto con una vestidura de yeso que sirve de sostén del aislante. Además, en la zona (D) se sitúa una resistencia eléctrica, alimentada por otra fuente de tensión estabilizada, cuyo efecto es observado por un segundo sensor situado en  $T_2$ . El vapor condensado en el refrigerante (J) pasa por un cuentagotas (K) hasta el colector de fase vapor (L) de  $2,5 \text{ cm}^3$  de capacidad, donde rebosa para mezclarse con la fase líquida en (G). Las tomas de muestras de la fase líquida y vapor en equilibrio se realizan a través de las tubuladuras laterales,  $M_L$  y  $M_V$ , respectivamente. Estas tubuladuras están provistas de una aguja hipodérmica de gran longitud adaptada a una jeringa para extraer la muestra por succión. Las llaves  $L1_1$  y  $L1_2$  se emplean para el drenaje del equipo de equilibrio.

Para obtener un óptimo funcionamiento del equipo de equilibrio líquido-vapor es necesario el estudio de variables, tales como el

nivel de calorifugación, la velocidad de vaporización y el tiempo para alcanzar el equilibrio, entre otras.

De la observación de los distintos ensayos realizados cabe puntualizar lo siguiente:

a) Cuando la temperatura de calorifugación es menor que la de ebullición de la mezcla,  $T_2 < T_1$ , 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 se obtienen verdaderos estados de equilibrio.

b) Para un sistema dado, el tiempo de obtención del equilibrio depende del caudal de vaporización, de tal forma que, a mayor caudal de vaporización menor tiempo de operación.

c) Cuando las diferencias entre las temperaturas de ebullición de los compuestos puros son relevantes, es necesario un período de tiempo más largo para alcanzar el equilibrio.

d) No se observa fenómeno de arrastre de fase líquida aún a caudales altos.

e) A caudales bajos de fase vapor y, para un tiempo constante de operación, se produce un sobrecalentamiento en dicha fase.

#### 4.2.- Equipos auxiliares.

De acuerdo con el esquema de la Figura (4-1), podrían ser incluidos dentro de esta sección todos aquellos elementos imprescindibles para la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor, *distintos* del equipo principal, descrito anteriormente. De ellos, se destacan los co-

respondientes a la medida y control de la presión, como variable fundamental para fijar en el equilibrio isobárico, y el equipo de medida de la temperatura, la otra variable que permite establecer las condiciones exactas del equilibrio. Prescindiremos de otras descripciones diferentes a las de los equipos mencionados, que corresponden a elementos que aparecen en el esquema, como el sistema de enfriamiento, el de calefacción, y otros.

#### 4.2.1.- Control y medida de presión.

Este sistema resulta de vital importancia en los trabajos de equilibrio líquido-vapor isobárico. Tanto para alcanzar la presión constante de operación, de 101,32 kPa, como para conseguir valores precisos

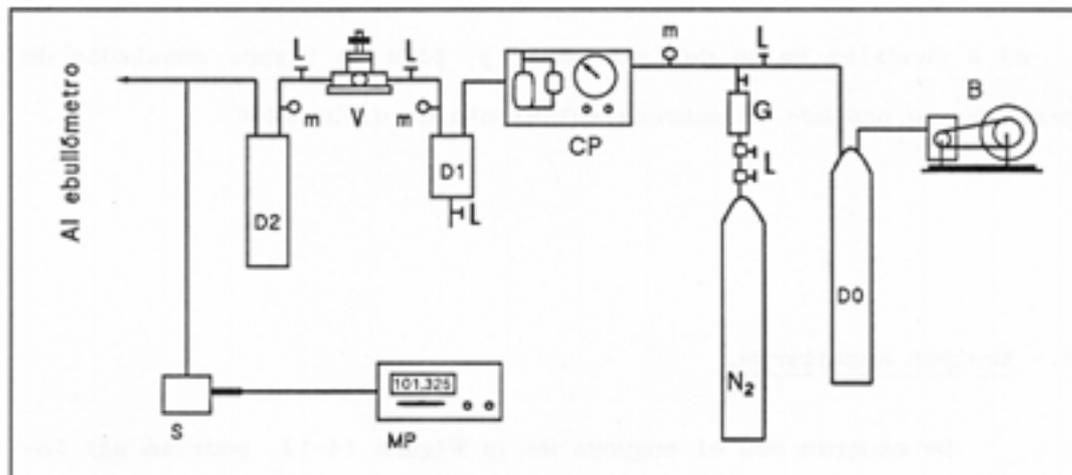


Figura 4-2. Sistema de presurización: (B), bomba de vacío; (CP), controlador de presión; (D0,D1,D2), recipientes amortiguadores; (G), desecante; (L), llaves; (m), manómetros; (MP), equipo medida de presión; (S), sensor de presión; (V), válvula de aguja.

de las parejas de presiones de vapor,  $(T, p_1^0)$ , para los compuestos puros utilizados, es necesario disponer de un buen sistema de presurización, ver Figura (4-2).

Para llevar esto a cabo, el ebullómetro va conectado, por la parte superior del refrigerante, a un sistema de regulación que está formado por dos equipos dispuestos en serie. El primero, de ajuste llámémosle "grueso", consiste en un controlador automático de presión (CP) de la firma Fisher, modelo VK1, con un rango de trabajo entre 0,3 y 160 kPa y una precisión del  $\pm 0,7\%$ . El segundo, de ajuste "fino", lo constituye una válvula mecánica de aguja (V) modelo VPC1, de la firma Edwards con un 0,01% de precisión. Toda esta instalación permite lograr una estabilidad de  $\pm 0,02$  kPa en la presión. La observación de dicha magnitud se realiza con un equipo (MP) MKS-Instruments, modelo 270B, que presenta una exactitud del 0,001 % de la lectura; el sensor (S), modelo 390, es sensible hasta presiones cercanas a 160,0 kPa y presenta una precisión media del 0,05 %. La bomba de vacío, (B), se utiliza en la mayor parte del trabajo experimental, ya que la presión atmosférica en nuestro laboratorio excede normalmente la de 101,32 kPa. Los depósitos D0, D1 y D2 utilizados como expansores, amortiguan las emboladas de la bomba y los efectos de la ebullición turbulenta.

#### 4.2.2.- Medida de temperatura.

La medida de la temperatura es una de las más importantes operaciones que deben realizarse en la experimentación del equilibrio líquido-vapor pues, su valor, influye de forma relevante en el cálculo de

otras magnitudes características del equilibrio y en la propia verificación de los datos obtenidos. Por ello, debe cuidarse la selección del instrumento, poniendo especial atención a la precisión y estabilidad de las medidas.

El termómetro digital empleado es de la firma *Comark Electronics Ltd.*, modelo 6800, con un rango de medida entre  $-200$  y  $+700$  °C y lectura de  $\pm 0,01$  °C. Los sensores que se sitúan en las bocas  $T_1$  y  $T_2$  del ebulómetro son resistencias de platino *PRT* calibradas con normas *ITS-90*, y cuyo error se estimó en  $0,01\%$  de la lectura. No obstante, se dispone de otro termómetro-calibrador de temperatura *ASL*, modelo *F25*, con el cual se contrasta periódicamente de acuerdo con la norma de temperaturas antes mencionada.

---

##### 5.- DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO.

Las muestras de las fases líquida y vapor son analizadas mediante una técnica densimétrica. A partir del valor de densidad de una muestra y, previa elaboración de las curvas patrones de cada una de las mezclas de las cuales se pretende estudiar su equilibrio líquido-vapor, se determina la composición de la fase. Existen otras técnicas que permiten obtener, ya sea de forma directa o indirecta, las concentraciones en equilibrio, como son, respectivamente, la cromatografía y la refractometría. Sin embargo, la técnica densimétrica se ofrece hoy día como una de las más precisas para desempeñar esta función. Además, permite

la caracterización de la mezcla a través de su comportamiento volumétrico, obteniendo información adicional sobre otra magnitud característica en el estudio de soluciones, como son los volúmenes molares de exceso, determinados mediante,

$$v^E = (M_1 x_1 + M_2 x_2) / \rho - (M_1 x_1 / \rho_1 + M_2 x_2 / \rho_2) \quad (5-1)$$

donde  $M_i$ ,  $x_i$  y  $\rho_i$  son, respectivamente, la masa molecular, fracción molar y densidad del componente "i" puro y,  $\rho$ , la densidad de la mezcla. La consecución de valores de  $v^E$  uniformes en todo el campo de concentración, permitirá validar los valores de densidad obtenidos y, de esta manera, asegurar la correlación que se pretende, del tipo  $\rho = \rho(x)$ .

### 5.1.- Equipo de densimetría.

El densímetro empleado para las determinación de las concen-

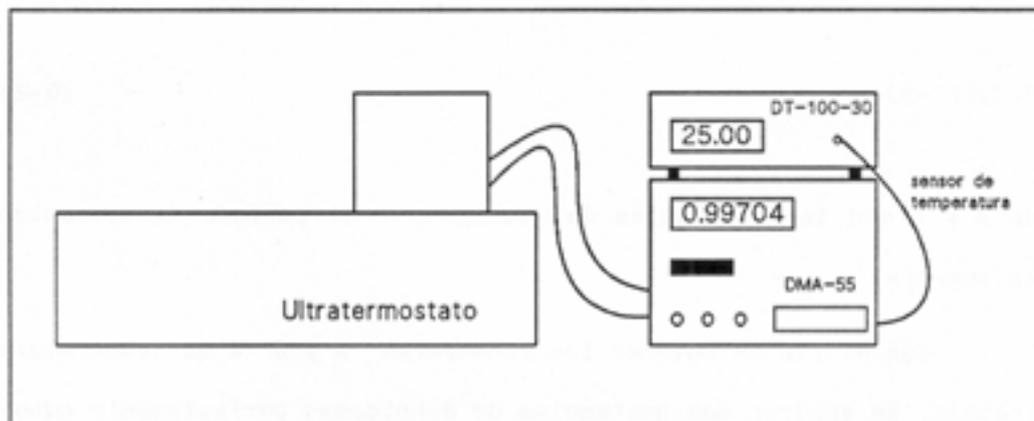


Figura 5-1. Esquema de montaje del equipo de densimetría.

traciones del equilibrio líquido-vapor es de la firma *Anton Paar* (Graz, Austria), modelo *DMA-55* y su funcionamiento isotérmico se consigue mediante su conexión a un ultratermostato *Heto-Birkeröd PT-623* (Dinamarca) con una precisión de  $\pm 0,01$  K. Un esquema del sistema montado al efecto aparecen en la **Figura (5-1)**, mientras que, en la contraportada de esta Memoria aparecen mejor identificados los elementos del mencionado esquema.

Este densímetro de oscilación mecánica está basado en el cambio de frecuencia natural de vibración de un oscilador hueco cuando se llena de líquidos o gases. El oscilador consiste en un tubo muestral construido de vidrio borosilicatado (*DURAN 50*) que es excitado electrónicamente de una forma armónica sostenida. El tubo muestral está situado en el centro de un cilindro de vidrio cobreado y soldado por ambos extremos. En el interior de este cilindro y abierto al exterior, se encuentra un tubo capilar donde se introduce el sensor de temperatura conectado a un termómetro digital exterior, también de la misma firma *Anton Paar*, modelo *DT100-30*, con una precisión de  $\pm 0,01$  K y un intervalo de medida de 298,15-308,15 K. La densidad de la muestra se determina por la expresión:

$$\rho = (1/A)(T^2 - B) \quad (5-2)$$

donde *A* y *B* son las constantes del equipo y *T* el período de vibración de la muestra.

Con el fin de obtener las constantes *A* y *B* a la temperatura de trabajo, se emplean dos sustancias de densidades perfectamente conocidas. En este trabajo se han empleado como sustancias patrones de cali

bración, el agua y el n-nonano (Ortega y col., 1985a). El agua, bidestilada y desgasificada previamente con ultrasonidos, tenía una conductividad eléctrica inferior a  $1 \mu\text{S}$  y una densidad asignada de  $\rho(298,15 \text{ K}) = 997,04 \text{ kgm}^{-3}$  (Riddick y col., 1986). El n-nonano fue suministrado por Fluka (purum > 99%) y, antes de su empleo, se desgasificó con ultrasonidos y luego tratado con un tamiz molecular (Fluka, de 0,3 nm) para eliminar las trazas de humedad, al cual se le asignó un valor de densidad, a 298,15 K, de  $713,85 \text{ kgm}^{-3}$  determinada por el Dr. Stabinger (Austria), y publicada en el Boletín Oficial núm. 6 de 1982 de Anton Paar. Conseguido entonces los períodos de estos productos, a partir de la ecuación (5-2), se calculan las constantes A y B. Una vez introducidos estos valores en el contador digitalizado del densímetro, este se encuentra dispuesto para medir, indicando directamente valores de densidad del líquido muestral.

---

## 6.- ERRORES EN LA EXPERIMENTACION.

En los valores finales de las magnitudes obtenidas experimentalmente se ha de tener en cuenta el error con el que se ven afectadas haciendo que dichos valores presenten una precisión limitada. Estos errores pueden ser, **de medida**, debido a las limitaciones físicas de lectura en una escala graduada, **errores de precisión**, debido a defectos en la construcción de los equipos y **errores de método**, debido a la falta

de consideración de algunos parámetros o cantidades que influyen en la medida de cualquier magnitud física.

Las medidas de magnitudes, tales como la temperatura, la presión, la densidad, y otras, son realizadas directamente, sin embargo, los volúmenes molares de exceso, las composiciones de la fase vapor y líquida, son valores obtenidos indirectamente y, en cuyo cálculo, están involucradas las medidas directas. Cuando una magnitud  $M$ , que se obtiene de forma indirecta, depende de  $n$  variables medidas directamente, como  $z_1, z_2, \dots, z_n$  y, por tanto sujetas a cierto error, puede ocurrir que, Giambardino (1975):

- 1) todas las variables  $z_i$  sean estadísticas,
- 2) ninguna de las variables  $z_i$  sean estadísticas y,
- 3) algunas de las variables  $z_i$  sean estadísticas y otras no.

En el tercero de estos casos es donde se encuentran nuestras determinaciones y el error en la magnitud  $M$  puede obtenerse como función de los errores cometidos en cada una de las variables. Si  $M$  está relacionada con las  $n$  variables  $z_i$  mediante una ecuación del tipo:

$$M=M(z_1, z_2, \dots, z_n) \quad (6-1)$$

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

$$dM=(\partial M/\partial z_1)dz_1+(\partial M/\partial z_2)dz_2+ \dots +(\partial M/\partial z_n)dz_n \quad (6-2)$$

donde, al remplazar las cantidades  $dz_1, dz_2, \dots, dz_n$  por pequeños incrementos finitos que se identifican con los errores de dichas variables,

se tiene que:

$$E(M) = (\partial M / \partial z_1) E(z_1) + (\partial M / \partial z_2) E(z_2) + \dots + (\partial M / \partial z_n) E(z_n) \quad (6-3)$$

expresión que da el error que se comete en la determinación de  $M$  como función de los errores de cada una de las variables.

Concretándonos al caso del equilibrio líquido-vapor, lo más importante es analizar los errores cometidos en la determinación de las concentraciones en equilibrio, valores que se consiguen de forma no-directa en la experimentación. Las otras variables intensivas, presión y temperatura, son observadas directamente durante la operación.

#### 6.1.- Errores en los valores de $v^E$ .

Los volúmenes molares de exceso de las mezclas se determinan de forma indirecta a partir de la **expresión (5-1)**. Entonces, y según la ecuación (6-3), los errores que podrían tenerse en cuenta en los cálculos de  $v^E$ ,  $E(v^E)$ , serían,

$$E(v^E) = (\partial v^E / \partial \rho_1) E(\rho_1) + (\partial v^E / \partial \rho_2) E(\rho_2) + (\partial v^E / \partial \rho) E(\rho) + (\partial v^E / \partial M_1) E(M_1) + (\partial v^E / \partial M_2) E(M_2) + (\partial v^E / \partial x_1) E(x_1) + (\partial v^E / \partial x_2) E(x_2) \quad (6-4)$$

Aunque la densidad es una medida que deriva del período de oscilación del tubo muestral del densímetro, esta magnitud puede considerarse como directa, ya que el aparato da valores de densidad después del calibrado previo del mismo. La incertidumbre en la medida de la densidad, estima-

da por el fabricante, es de  $0,02 \text{ kgm}^{-3}$ . Las masas moleculares  $M_1$  se determinan con un error de  $\pm 0,0001$  una y, por ello, el error cometido en el cálculo de las fracciones molares es de  $\pm 10^{-4}$  unidades. Sustituyendo las correspondientes derivadas parciales por sus expresiones respectivas en la ecuación (6-4), se determina para cada punto un valor del error experimental que, en el caso más desfavorable, fue inferior a la cantidad de  $\pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 6.2.- Errores en las composiciones de líquido y vapor.

El error cometido en la determinación de las composiciones de las fases en equilibrio, líquida y vapor, puede calcularse también por aplicación de la ecuación (6-3), de tal forma que,

$$E(\rho) = (\partial\rho/\partial x_1)E(x_1) + (\partial\rho/\partial T)E(T) \quad (6-5)$$

de donde, despejando el valor correspondiente al error de la concentración:

$$E(x_1) = [E(\rho) - (\partial\rho/\partial T)E(T)] / (\partial\rho/\partial x_1) \quad (6-6)$$

si consideramos que, de forma aproximada:  $(\partial\rho/\partial T) = \pm 10^{-3}$  y  $E(T) = \pm 0,01 \text{ K}$ , el segundo sumando de la ecuación anterior se puede considerar despreciable frente al primero, por lo que ahora, dicha relación se simplifica como,

$$E(x_1) = E(\rho) / (\partial\rho/\partial x_1) \quad (6-7)$$

teniendo en cuenta que,  $E(\rho) = \pm 0,02 \text{ kgm}^{-3}$  y que, si las curvas patrones densidad *versus* composición se correlacionan según una ecuación polinómica sencilla, como  $\rho = \sum_1 A_{1-1} x_1^{1-1}$ , entonces,  $(\partial\rho/\partial x_1) = \sum_1 i A_1 x_1^{i-1}$ , se obtiene una estimación media para las composiciones de la fase líquida en el equilibrio de  $\pm 0,001$ ; para la fase vapor, teniendo en cuenta mayores pérdidas por evaporación, podrían estimarse en  $\pm 0,002$  unidades.

## 7.- CORRELACIONES MATEMATICAS DE DATOS EXPERIMENTALES DE ELV.

### 7.1.- Introducción.

Es conocido que la ecuación de Gibbs-Duhem plantea en el equilibrio de fases el análisis de esta temática con la variación simultánea de la temperatura, de la presión y de cualquier función extensiva que incida sobre las fases. Cuando la mencionada ecuación se escribe en términos de la función de exceso de Gibbs, se puede expresar de forma general como:

$$s^E dT - v^E dp + \sum_j x_j d\mu_j^E = 0 \quad (7-1)$$

donde  $s^E$ ,  $v^E$  y  $\mu^E$  son, respectivamente, la entropía, el volumen y el potencial químico de exceso. Para el caso que nos ocupa del equilibrio lí

quido-vapor isobárico, la ecuación (7-1) se convierte en:

$$\sum_j x_j d\mu_j^E = -(h^E/T)dT \quad (7-2)$$

donde ahora,  $h^E$ , es la entalpía de mezcla. Considerando que se verifica la igualdad de fugacidades al alcanzarse el estado de equilibrio L-V, tal como se verá en la sección correspondiente, los coeficientes de actividad de la fase vapor,  $\phi$ , y de la fase líquida,  $\gamma$ , son funciones de los siguientes parámetros.

$$\phi_j = \phi(T, p, y_1, \dots, y_{n-1}) \quad \exp(\mu_j^E/RT) = \gamma_j = \gamma(T, p, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (7-3)$$

En la sencilla forma analítica que se expresan los coeficientes de actividad, estos pueden ser sustituidos por la función termodinámica potencial de energía de Gibbs de exceso en su forma adimensional, combinada con las fracciones molares y los coeficientes de actividad, de la siguiente forma,

$$Q = (g^E/RT) = \sum_j x_j \ln \gamma_j \quad \text{o bien,} \quad (7-4)$$

$$\ln \gamma_j = Q + \left( \frac{\partial Q}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_k} - \sum_i x_i \left( \frac{\partial Q}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_k} \quad (7-5)$$

todas las ecuaciones que aparecen en la literatura constituyen formas analíticas de la ecuación (7-3) y son soluciones aproximadas de la ecuación diferencial de Gibbs-Duhem (7-1), ver sección 8.3. De las primeras relaciones conocidas destaca la de Margules, en 1895, y la de van Laar en 1910. Van Ness y col. (1973), asumen la siguientes formas generales para estas ecuaciones de correlación,

$$g_{jk}^E = x_j x_k \sum_1 A_1 (x_j - x_k)^{1-1} \quad g_{jk}^E = \frac{x_j x_k}{\sum_1 A_1 (x_j - x_k)} \quad (7-6)$$

donde  $A_1$  son constantes. Estas ecuaciones, junto a la de NRTL, a las distintas formas de la ecuación de Wohl y a varias otras, pueden ser reducidas a la forma caracterizada por el mismo número de constantes que la ecuación original.

$$g_{jk}^E = x_j x_k \frac{\sum_h A_h x_j^{h-1}}{\sum_1 B_1 x_j^{1-1}} \quad (7-7)$$

En este sentido la ecuación de Wilson se presenta como bastante satisfactoria,

$$g_{jk}^E = -x_j \ln(x_j + a_{jk} x_k) - x_k \ln(x_k + a_{kj} x_j) \quad (7-8)$$

$$\text{donde: } a_{jk} = (V_k / V_j) \exp\left(\frac{A_{jk} - A_{jj}}{RT}\right) \quad (7-9)$$

En 1975, Abrams y Prausnitz publicaron una ecuación general, que es conocida por la siglas UNIQUAC, que integra las mencionadas ecuaciones anteriores; sin embargo, para una ecuación universal, como es la (7-7) o la (7-8), es muy difícil desarrollar un procedimiento de evaluación eficaz. En el momento actual se desarrollan numerosos trabajos para proponer una ecuación tipo con un número de constantes que representen el equilibrio líquido-vapor de forma adecuada, esto viene favorecido porque también aumentan las exactitudes de los métodos empleados en la correlación de datos experimentales.

Después de este resumen, es conveniente pasar a plantear de

forma más clara las distintas ecuaciones utilizadas en el equilibrio y más de uso en los ELV que serán empleadas en este trabajo de investigación. Existen otras, incluso modificaciones de las que se presentan, pero sus aplicaciones no están demasiado extendidas y, por ello, no serán consideradas.

Se han desarrollado muchas formas funcionales de la energía de Gibbs de exceso pero, como ninguna de ellas representa de forma exacta todos los tipos de sistemas y en todas las condiciones, con los años aparecen otras nuevas formas. Siempre que presente una adecuada exactitud, puede emplearse cualquier expresión para correlacionar la energía de Gibbs,  $g^E$ , verificando lógicamente las condiciones de contorno, típicas de una función de exceso, cuando  $x_1$  y  $x_2$  tiendan a cero, también lo hace  $g^E$ .

## 7.2.- Correlaciones con desarrollos en serie.

### 7.2.1.- Expansión de Redlich-Kister.

La siguiente serie de fracciones molares se puede utilizar para desarrollar modelos de sistemas binarios, considerando la función adimensional,  $Q=g^E/RT$ .

$$Q=x_1 x_2 [a+bx_1+cx_1^2+dx_1^3+ \dots] \quad (7-10)$$

un desarrollo alternativo es la expansión de Redlich-Kister (ver Redlich y Kister, 1948).

$$Q=x_1 x_2 [A_0 + A_1 (x_1 - x_2) + A_2 (x_1 - x_2)^2 + A_3 (x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (7-11)$$

### 7.2.2.- Expansión de Legendre.

Otra forma alternativa para correlacionar los valores de "Q" es la expansión de Legendre,

$$Q=x_1 x_2 [B_0 + B_1 (2x_1 - 1) + B_2 (6x_1^2 - 6x_1 + 1) + \dots] \quad (7-12)$$

donde  $B_k$  son los coeficientes para el polinomio de Legendre de orden  $k$ . En la ecuación (7-12) sólo se han presentado los tres primeros términos del desarrollo; sin embargo, una detallada presentación de los otros términos de Legendre puede obtenerse en cualquier obra especializada. La ventaja del desarrollo de Legendre es que los coeficientes conseguidos,  $B_k$ , son ortogonales en un intervalo cerrado  $[0,1]$ , en otras palabras, el valor de cualquier  $B_i$  es independiente de cualquier otro coeficiente,  $B_j$ . Una aplicación importante de la ecuación de Legendre es en la verificación de datos (*test de consistencia*) termodinámicos. La base de datos de equilibrio más relevante, DECHEMA, realizada por el grupo de Dortmund (Alemania) que dirige el profesor Gmehling, lo utiliza en el tratamiento de datos de equilibrio líquido-vapor.

### 7.2.3.- Ecuación de las zetas.

La llamada ecuación de las "zetas" es también una ecuación de

linómica en "z" que surge simplificando el desarrollo en serie planteado por Wohl (1946). La expresión final propuesta por Ortega (1985) y Ortega y Alcalde (1992), tiene la forma:

$$Q=x_1(1-x_1)[A_0+A_1z+A_2z^2+A_3z^3+\dots] \quad (7-13)$$

$$\text{donde: } z=x_1/[x_1+k(1-x_1)] \quad (7-14)$$

Normalmente los coeficientes  $A_i$  se obtienen por mínimos cuadrados, mientras que el valor de  $k$  se optimiza para la mejor correlación de la función  $Q$ . Si bien en su forma (7-13) presenta una total analogía con las otras ecuaciones anteriormente planteadas, en su desarrollo se observa una base teórica que no tienen las otras, sobre todo, en los valores del parámetro  $k$ . Así, en el tratamiento de volúmenes de exceso de una mezcla binaria, dicho parámetro se aproxima al cociente de los volúmenes molares de las sustancias puras que integran la solución.

### 7.3.- Otras ecuaciones: Margules, van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC.

La ecuación de *Margules*, propuesta en 1895, se puede extraer de la expansión de Redlich-Kister. La forma más sencilla de la ecuación de *Margules* desprecia los términos de orden elevado, haciendo  $A_1=A_2=A_3=\dots=A_n=0$ . Así, la ecuación (7-11) se presenta como,

$$Q=A_0x_1(1-x_1) \quad (7-15)$$

esta función es simétrica en la relación de  $x_1$  con  $Q$ , pero la mayoría de los sistemas reales muestran un comportamiento no-simétrico, haciendo que dicha expresión no sea adecuada para sistemas no-ideales. Por ello, la ecuación (7-15) puede utilizarse para mostrar la desviación de la idealidad de las soluciones. Para considerar un comportamiento más complejo, deben tenerse en cuenta otros términos de la expresión de Redlich-Kister; por ello, con los dos primeros,

$$Q = x_1(1-x_1)[A_0 + A_1(x_1 - x_2)] \quad (7-16)$$

multiplicando  $A_0$  por  $(x_1+x_2)$ , y haciendo que  $A_{21} = A_0 + A_1$  y  $A_{12} = A_0 - A_1$ , resulta la siguiente relación para expresar la función adimensional de la energía libre de Gibbs de exceso,

$$Q = x_1(1-x_1)[A_{21}x_1 + A_{12}x_2] \quad (7-17)$$

que es la ecuación de *Margules* de dos parámetros, una de las más utilizadas en el campo del equilibrio líquido-vapor.

Otra de las ecuaciones más conocidas es la de *van Laar* (1910) cuya forma más simplificada es,

$$Q = \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad (7-18)$$

si bien la ecuación de *van Laar* tiene en cuenta la diferencia de tamaño de las moléculas, aún no representa bien a los sistemas muy discrepantes de la idealidad. Por ello, se necesita un modelo más avanzado para considerar la interacción de los componentes en la fase líquida.

En 1964, *Wilson* publicó un nuevo modelo como extensión del trabajo de Flory-Huggins. El modelo de *Wilson*, no solo considera el caso en que las moléculas de cada componente difieren en tamaño, sino también desarrolló una expresión para la energía de interacción entre dos moléculas. El desarrollo de la ecuación de *Wilson* comienza con la definición de composición local y la fracción de volumen local. Para una mezcla binaria, en la vecindad de una molécula de tipo *i*, la probabilidad de encontrar otras moléculas del mismo tipo es  $p_{11}$  y la probabilidad de encontrar otra de tipo 2 es  $p_{12}$ . La relación de ambas probabilidades es, para uno de los casos,

$$(p_{11}/p_{21}) = \frac{x_1 \exp(-a_{11}/RT)}{x_2 \exp(-a_{21}/RT)} \quad (7-19)$$

las fracciones de volumen genéricas en términos de estas probabilidades son:

$$\xi_1 = \frac{p_{11} v_1}{p_{11} v_1 + p_{12} v_2} \quad (7-20)$$

donde aquí,  $v_i$  es el volumen molar del componente *i*. *Wilson* utilizó estas fracciones de volumen para expresar la energía de Gibbs de exceso. Así, para una mezcla binaria,

$$Q = (g^E/RT) = x_1 \ln\left(\frac{\xi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\xi_2}{x_2}\right) \quad (7-21)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (7-19), (7-20) y (7-21) se definen los términos del tipo:

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(\frac{a_{ji} - a_{jj}}{RT}\right) \quad (7-22)$$

El siguiente paso es considerar que la energía de Gibbs depende de  $\ln \xi_1$ , de la misma forma que el valor ideal,  $G^{id}$ , depende de  $\ln x_1$ . De esta forma, la energía de exceso de Gibbs según Wilson es,

$$Q = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \quad (7-23)$$

Renon y Prausnitz (1968) publicaron un modelo que usa el concepto de composición local de la misma manera que Wilson, pero añadiendo un término para tener en cuenta la aleatoriedad en la solución. Así, estas fracciones se definieron como:

$$\frac{x_{j1}}{x_{i1}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} g_{j1}/RT)}{x_i \exp(-\alpha_{ji} g_{i1}/RT)} \quad (7-24)$$

Un próximo paso fue el desarrollo de un modelo por Renon, conocido por las siglas *NRTL* (Non Random Two Liquids), con la aplicación de la teoría de dos líquidos y que se describe brevemente. Considérese una molécula del componente  $i$ , rodeada por moléculas de componentes  $i$  y  $j$ . A este conjunto lo referiremos como celda  $i$ . La diferencia entre la energía de Gibbs del gas ideal y la celda se denomina energía de Gibbs residual. La energía total residual de Gibbs de la celda  $i$  en una mezcla binaria,  $g^{(i)} = x_1 g_{11} + x_2 g_{21}$ , puede utilizarse para calcular la energía molar de exceso de Gibbs,  $g^E$ , para una solución binaria como la suma de todos los cambios residuales de la energía de Gibbs, tomando  $x_1$  moléculas desde una celda de sustancia pura a una celda de solución. De esta forma,

$$g^E = x_1 (g_1^1 - g_{\text{pura}}^1) + x_2 (g_2^2 - g_{\text{pura}}^2) \quad (7-25)$$

Y, considerando la relación anterior, puede presentarse la siguiente expresión para la energía de exceso de Gibbs,

$$g^E = x_1 x_2 (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_1 (g_{12} - g_{22}) \quad (7-26)$$

Sustituyendo la ecuación (7-24) y reordenando los términos, se llega a una forma final de la ecuación *NRTL*.

$$Q = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (7-27)$$

$$\text{donde: } \tau_{j1} = \frac{g_{j1} - g_{11}}{RT} \quad \text{y} \quad G_{j1} = \exp(-\alpha_{j1} \tau_{j1}) \quad (7-28)$$

Para una mezcla binaria hay tres parámetros ajustables,  $(g_{12} - g_{22})$ ,  $(g_{21} - g_{11})$ , y  $\alpha_{12}$ .

En 1975, Abrams y Prausnitz propusieron un modelo para correlacionar la energía libre de Gibbs de exceso, ampliando la teoría de red quasi-química de Guggenheim (1952). La base del modelo aparece al considerar que un líquido se puede representar por una red tridimensional. Mientras que los modelos *NRTL* y *Wilson* emplean un fracción de volumen local, para desarrollar sus expresiones para la energía libre de Gibbs de exceso, este modelo, denominado *UNIQUAC* (UNiversal QUAsiChemical) emplea una fracción de área de superficie. Para un sistema binario atérmico (sin energía de interacción entre los segmentos de las moléculas) la fracción media de área es igual al promedio de las fracciones de áreas totales y, para una mezcla binaria puede expresarse por:

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (7-29)$$

La forma final de la energía libre de exceso de Gibbs para el modelo *U-NIQUAC* contiene dos partes, una combinatorial y otra residual. La parte combinatorial representa la contribución atérmica a la energía de exceso de Gibbs y es función de la concentración, la parte residual tiene en cuenta la energía de interacción entre los segmentos y, por ello, es función de la temperatura y de los parámetros energéticos  $\Delta u_{ij}$ . Para un sistema binario,

$$Q^{com} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left( q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad (7-30)$$

$$Q^{res} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (7-31)$$

en las que,  $z=10$ , es el número de coordinación, la fracción de área fue presentada en la ecuación (7-29) y el parámetro de energía,  $\tau_{ij}$ , y la fracción de segmento vienen dadas por,

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) \quad \text{verificándose que } \tau_{ij} = \tau_{ji} \quad (7-32)$$

$$\phi_1 = \frac{r_1 x_1}{\sum r_j x_j} \quad \text{siendo } r_i = \sum n_j R_j \quad \text{y} \quad q_i = \sum n_j Q_j \quad (7-33)$$

donde  $n_j$  es el número de grupos de tipo  $j$  en la molécula del componente  $i$  en la que se distinguen varios grupos. Los parámetros de volumen,  $R_j$ , y de área,  $Q_j$ , se determinan empleando las siguientes ecuaciones que contienen unos factores de normalización,

$$R_j = V_{w1} / 15,17 \quad \text{y} \quad Q_j = A_{w1} / 2,5 \cdot 10^9 \quad (7-34)$$

donde,  $V_{w1}$  y  $A_{w1}$  representan el volumen y área de grupo del tipo de van der Waals, dadas por Bondi (1968). Los valores de 15,17 y  $2,5 \cdot 10^9$  son factores de normalización antes indicados y que fueron introducidos por Abrams y Prausnitz (1975).

#### 7.4.- Comparación de las distintas ecuaciones.

El resumen que puede plantearse sobre la aplicabilidad de cada una de las ecuaciones analizadas en la sección anterior se sintetiza en los siguientes apartados:

- Las ecuaciones de *Margules*, *van Laar* y otras formas algebraicas similares, como la de *Redlich-Kister* y la de las *zetas*, tienen la ventaja de la sencillez, con la facilidad de evaluación de parámetros a partir de los datos experimentales y la excelente representación de los mismos, incluso para sistemas no-ideales o parcialmente miscibles.
- La ecuación de *Wilson* representa bien los equilibrios líquido-vapor de las mezclas binarias con solo dos parámetros y, debido a su simplicidad, es preferible a otras, como la de *NRTL* y *UNIQUAC*. Asimismo, es la base del método predictivo ASOG.
- La ecuación *NRTL* representa bastante bien el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios y multicomponentes. Es más sencilla que *UNIQUAC* pero tiene la desventaja de presentar tres parámetros para cada pareja de sustancias. A veces el tercer parámetro,  $\alpha$ , se puede calcular como

ciendo la naturaleza química de los componentes.

- Si bien la ecuación *UNIQUAC* utiliza sólo dos parámetros por cada pareja de componentes, es la más compleja algebraicamente hablando. Necesita conocer las superficies moleculares y los volúmenes de los compuestos puros que pueden estimarse de las contribuciones estructurales y, por ello, el método es aplicable a mezclas de diferente tamaños moleculares; es la base del modelo de predicción *UNIFAC*.

————— o o o o o —————

II. PARTE TEORICA

CONTENIDO:

- 8.- TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.
- 9.- VERIFICACION TERMODINAMICA DE LOS DATOS DE ELV.
- 10.- METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA LA PREDICION DEL ELV.

## 8.- TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.

### 8.1.- Introducción.

El equilibrio en Termodinámica implica una situación en la cual no se producen cambios con respecto al tiempo en las propiedades macroscópicas de la cantidad de materia que está en estudio. En realidad, un verdadero estado de equilibrio nunca se alcanza, probablemente debido a las continuas variaciones en los alrededores y a las inercias de los posibles cambios; sin embargo, en los estudios científicos se considera que se llega al equilibrio cuando los cambios no pueden ser detectados con los aparatos de medición disponibles. En problemas de ingeniería, la hipótesis de equilibrio se justifica cuando los resultados, calculados de acuerdo con los métodos de equilibrio, tienen una exactitud satisfactoria.

Las consideraciones termodinámicas del equilibrio entre fases se expresan en términos de propiedades especiales que se relacionan a través de ecuaciones de la Termodinámica, con las composiciones de las fases, la temperatura y la presión. En 1961, Gibbs establece las restricciones que la Termodinámica impone para lograr estados de equilibrio interno en sistemas multifases y multicomponentes.

En un sistema cerrado multicomponente constituido por un número arbitrario de fases, las primeras restricciones que pueden imponerse son la constancia de las variables intensivas, temperatura,  $T$ , y presión,  $p$ , como situación más corriente. De las posibles expresiones que representan la aplicación de los *Principios de la Termodinámica* al sistema imaginado, la más sencilla puede escribirse, utilizando magnitudes intensivas, como:

$$\Delta(u+pv-Ts)\leq 0, \text{ o bien, } \Delta g\leq 0 \quad (8-1)$$

ecuación que debe satisfacerse para cambios de estado de cualquier sistema cerrado a  $p$  y  $T$  constantes, sin restricciones en las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica con los alrededores. La igualdad/desigualdad se aplica a cualquier cambio del sistema entre estados de equilibrio/desequilibrio en los procesos reversibles/irreversibles, señalando la dirección del cambio que conduce al equilibrio. Así la ecuación (8-1) indica que todos los procesos irreversibles que se llevan a cabo a  $T$  y  $p$  constantes evolucionan en la dirección que causa una disminución de la energía libre de Gibbs,  $g$ , del sistema. De esta forma, el estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel que se alcanza cuando la energía libre de Gibbs total es un mínimo respecto a todos los cambios posibles a  $p$  y  $T$  dadas. Este criterio,  $\Delta g=0$ , proporciona una condición general para determinar los estados de equilibrio que, junto a la constancia de la presión y la temperatura, suponen la condición necesaria y suficiente para asegurar el equilibrio entre fases.

## 8.2.- El potencial químico.

Cuando un sistema heterogéneo está constituido por varios componentes, es necesario considerar la función de entalpía libre de Gibbs dependiente de la cantidad de cada uno de los compuestos presentes en el sistema total, o sea que, además de la presión y de la temperatura, la función  $G$  dependerá del número de moles de cada sustancia en la solución o sistema.

$$G=G(p,T,n_1,n_2,n_3,\dots) \quad (8-2)$$

y donde, la variación experimentada por esta magnitud al modificar cada una de las variables que la definen, implícitas en (8-2), será:

$$dG=(\partial G/\partial p)_{T,n_i} dp+(\partial G/\partial T)_{p,n_i} dT+\sum_i (\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_j} dn_i \quad (8-3)$$

la derivada parcial del último sumando se denomina potencial químico  $\mu_i$  y coincide con la propiedad parcial de la correspondiente función de energía libre de Gibbs.

$$\mu_i = \bar{g}_i = (\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_j} \quad (8-4)$$

Si se tiene en cuenta la ecuación original de definición de  $G$  expresada en su forma diferencial,

$$dG=-SdT+Vdp \quad (8-5)$$

y considerando la ecuación (8-4), puede plantearse una relación más general introduciendo los términos correspondientes a los potenciales químicos, o sea:

$$dG=-SdT+Vdp+\sum_i \mu_i dn_i \quad (8-6)$$

expresión que, aplicada al caso de equilibrio entre fases, permite obtener otras relaciones de uso más directo sobre el criterio de equilibrio.

Si se considera un sistema genérico, constituido por varios

componentes, por  $f$  fases y  $c$  componentes, formando el conjunto un sistema cerrado a la misma presión y temperatura, la ecuación (8-6) aplicada a cada una de las fases o subsistemas produce:

$$\left. \begin{aligned} dG^{1)} &= -S^{1)} dT + V^{1)} dp + \sum \mu_i^{1)} dn_i^{1)} \\ dG^{2)} &= -S^{2)} dT + V^{2)} dp + \sum \mu_i^{2)} dn_i^{2)} \\ &\dots\dots\dots \\ dG^{F)} &= -S^{F)} dT + V^{F)} dp + \sum \mu_i^{F)} dn_i^{F)} \end{aligned} \right| \quad (8-7)$$

donde, las propiedades de cada fase vienen indicadas con superíndices y los distintos componentes "i" con subíndices.

Pero, teniendo en cuenta la aditividad de la función de energía libre G, puede plantearse,

$$dG = dG^{1)} + dG^{2)} + \dots + dG^{F)} \quad (8-8)$$

y como la condición de equilibrio nos dice que  $(dG)_{p,T} = 0$ , a T y p constantes, puede escribirse:

$$\sum \mu_i^{1)} dn_i^{1)} + \sum \mu_i^{2)} dn_i^{2)} + \dots + \sum \mu_i^{F)} dn_i^{F)} = 0 \quad (8-9)$$

como, globalmente el sistema es cerrado, el número total de moles permanecerá constante, pudiéndose establecer matemáticamente:



Esta condición, generalizada para un sistema multicomponente de varias fases y basada en el concepto de potencial químico, fue introducida por J.W. Gibbs en 1948 y es ineludible en el tratamiento termodinámico riguroso del equilibrio entre fases.

### 8.3.- Ecuación de Gibbs-Duhem.

Como ya se ha mencionado en los apartados anteriores, el estado de equilibrio de cada fase presente en un sistema heterogéneo se puede caracterizar por su temperatura, presión y potencial químico. Una relación importante entre estas variables es la llamada ecuación de Gibbs-Duhem.

Para una determinada fase dentro de un sistema heterogéneo, a la que puede aplicarse la ecuación (8-6), se puede escribir:

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (8-14)$$

que por diferenciación resulta,

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (8-15)$$

relación que puede sustituirse en la ecuación (8-6) para conseguir una primera forma de la expresión de Gibbs-Duhem, aplicada de forma general a cualquier caso de equilibrio.

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad (8-16)$$

Pero, en un estado de equilibrio donde la presión y la temperatura permanecen constantes, dicha relación puede tomar otra forma mucho más simplificada,

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (8-17)$$

O sea, en una fase en equilibrio, con  $T$  y  $p$  constantes, la variación de la composición muestra que los potenciales químicos no varían de forma independiente, sino relacionados por la ecuación (8-17).

#### 8.4.- Magnitudes termodinámicas auxiliares de uso en el equilibrio líquido-vapor (ELV).

La ecuación (8-13) deducida en el apartado 8.2 es lo suficientemente general como para ser la base termodinámica en el tratamiento de los sistemas en equilibrio. Sin embargo, el potencial químico no es una propiedad práctica bajo el punto de vista matemático y, sobre todo, no tiene un sentido físico inmediato. Por otra parte, resulta de gran utilidad comparar las propiedades de un sistema *real* con las de otro *ideal*. Por ello, es conveniente introducir nuevas funciones termodinámicas auxiliares, tales como *la fugacidad, la actividad* y sus respectivos *coeficientes*, que van a ser la conexión entre el mundo abstracto de las *Matemáticas* y el de la *Termodinámica*, con el de la realidad física. Por ello en las siguientes secciones se plantean las definiciones de estas nuevas magnitudes, intentando darle un sentido físico a la vez que matemático dentro del formalismo de la *Termodinámica*.

## 8.4.1.- Fugacidad. Coeficiente de fugacidad.

Físicamente la fugacidad se considera como una presión termodinámica ya que, en una mezcla de gases ideales, la fugacidad de cada componente coincide con su presión parcial. En las mezclas de *gases reales* la fugacidad se puede considerar como una presión parcial, corregida por el comportamiento no-ideal. G. N. Lewis (1901) definió la fugacidad e función de la energía libre de Gibbs para una sustancia pura como,

$$(dg = RT d \ln f^{\circ})_T \quad (8-18)$$

que, para un componente  $i$  de una fase de composición constante, la definición de potencial químico, ecuación (8-4), conduce a,

$$(d\bar{g}_i = d\mu_i = RT d \ln f_i)_T \quad (8-19)$$

Como el único estado de un gas real que representa un estado de gas ideal es aquel en que la presión es cero, para completar la definición formal de las ecuaciones (8-18) y (8-19) se requiere, respectivamente para cada una de ellas, que se verifique:

$$\lim_{p \rightarrow 0} [f/p] = 1, \text{ o bien } \lim_{p \rightarrow 0} [f_i / (x_i p)] = 1 \quad (8-20)$$

definición que, teniendo en cuenta las condiciones de equilibrio para un sistema a presión y temperatura constantes (8-13), permite sustituirla por las igualdades,

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = \dots = f_i^F \quad (8-21)$$

Sin embargo, esta expresión, lo mismo que la (8-13), no es interesante para la aplicación directa, ya que no conlleva ninguna de las magnitudes termodinámicas medibles o accesibles experimentalmente. Por ello, es conveniente efectuar algunas transformaciones que permitan plantearlas de forma más práctica. Así, a temperatura constante, si la ecuación (8-5) se refiere a un mol de sustancia, se deducen las dos siguientes:

$$(\partial g / \partial p)_T = v \quad \text{y} \quad (\partial \bar{g}_i / \partial p)_T = (\partial \mu_i / \partial p)_T = \bar{v}_i \quad (8-22)$$

siendo  $v$  y  $\bar{v}_i$ , respectivamente, el volumen molar del sistema y el volumen molar parcial del componente  $i$  en la mezcla.

Dada la íntima relación entre la fugacidad y la presión, ver ecuación (8-20), se definen los siguientes coeficientes de fugacidad para una sustancia pura y para el componente  $i$  en la mezcla

$$\phi^\circ = f^\circ / p \quad \text{y} \quad \phi_i = f_i / (x_i p) = f_i / (p_i) \quad (8-23)$$

siendo  $p_i$  la presión parcial del componente  $i$ .

Operando de forma adecuada las ecuaciones (8-19) y (8-22) puede deducirse que,

$$\left( d \ln (f_i / p) \right)_T = \frac{1}{RT} \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (8-24)$$

ecuación que, integrada entre límites de presión 0 y  $p$  y, teniendo en cuenta además, la consideración del comportamiento ideal para presiones casi nulas, es decir,  $f_i \approx x_i p$ , se llega a las expresiones que se plasman a continuación:

$$\ln(f_1/p) - \ln x_1 = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_1 - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (8-25)$$

$$f_1 = p x_1 \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_1 - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \quad (8-26)$$

la cual, para el componente  $i$  puro a la misma temperatura, presión y estado de agregación de la fase considerada, toma la forma:

$$f_1^\circ = p \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^p \left( v_1^\circ - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \quad (8-27)$$

en la que  $f_1^\circ$ , representa la fugacidad del componente puro en las condiciones indicadas y  $v_1^\circ$  el volumen molar.

El estado que se acaba de especificar, es decir el correspondiente a un componente puro a igual temperatura, presión y estado de agregación de la fase que forma parte, se denomina comúnmente el estado normal o estándar que servirá de referencia en el tratamiento del equilibrio entre fases. Se comprende, que con esta elección, el estado normal del mismo componente en dos fases distintas en equilibrio también será distinto, al corresponder ambos a temperatura y presión iguales pero a estados de agregación diferentes.

De las ecuaciones (8-26) y (8-27), teniendo en cuenta el valor del coeficiente de fugacidad, de acuerdo con (8-23), se deduce,

$$f_1 = f_1^\circ x_1 \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_1 - v_1^\circ \right) dp \right] = \phi_1^\circ p x_1 \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_1 - v_1^\circ \right) dp \right] \quad (8-28)$$

## 8.4.2.- Actividad. Coeficiente de actividad.

La relación entre la fugacidad de un componente  $i$  de una mezcla en un estado cualquiera y la de la misma sustancia en el estado normal recibe el nombre de actividad, que puede expresarse por:

$$a_i = (f_i / f_i^\circ) \quad (8-29)$$

Lewis y Randall (1961) definieron las mezclas ideales como aquellas que cumplieran la relación  $f_i = f_i^\circ x_i$ , de forma que, las mezclas ideales verifican, de acuerdo con la ecuación (8-28),  $\bar{v}_i = v_i^\circ$ , y de acuerdo con la ecuación (8-29),  $a_i = x_i$ . Por ello, y con objeto de establecer el grado en que una mezcla se desvía de la idealidad se introduce la definición de coeficiente de actividad como el cociente entre la actividad y la fracción molar:

$$\gamma_i = (a_i / x_i) = [f_i / (f_i^\circ x_i)] \quad (8-30)$$

cuyo valor es la *unidad* para el comportamiento ideal. Para una mezcla real, de acuerdo con esta ecuación y la (8-23), se cumple,

$$f_i = f_i^\circ a_i = (\phi_i^\circ p) (\gamma_i x_i) \quad (8-31)$$

En esta ecuación, el coeficiente  $\gamma_i$  representa la desviación de la idealidad de la mezcla debido a la presencia de moléculas de distinto tipo, forma, tamaño, etc. y para determinadas concentraciones donde pueden establecerse fuerzas intermoleculares de distinta naturaleza. El coeficiente  $\phi_i^\circ$  representa también, para cada componente puro, su desviación res-

pecto a su comportamiento de gas ideal.

### 8.5.- Modelo matemático del equilibrio entre fases.

Bajo un punto de vista termodinámico como se ha visto en apartados anteriores, la condición de equilibrio se establece por la igualdad de potenciales químicos de una misma especie química en las fases coexistentes. Particularmente, en cada una de las fases,  $\mu_1$  puede expresarse como la suma de dos términos,

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + \Delta\mu_1 \quad (8-32)$$

donde  $\mu_1^\circ$  es el potencial químico del compuesto  $i$  en el estado de referencia o estado estándar. Normalmente se elige este estado de referencia en aquellas condiciones que simplifican el problema. Aquí conviene tomar como estado estándar el correspondiente al componente puro a la presión y temperatura del sistema. Más aún, para el caso concreto de dos fases en equilibrio, cada uno de los componentes tendrá un estado estándar diferente. La cantidad,  $\Delta\mu_1$ , coincide con la variación de energía libre molar parcial de la mezcla y se calcula generalmente en función de  $\gamma_1$ . Integrando la ecuación (8-19) se tiene:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \left( \frac{f_1}{f_1^\circ} \right) = RT \ln a_1 = RT \ln (\gamma_1 x_1) \quad (8-33)$$

sustituyendo la ecuación anterior, (8-32), en esta última, puede establecerse una relación con los potenciales estándar:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(\gamma_1 x_1) \quad (8-34)$$

Cuando esta ecuación se aplica a dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio,

$$(\mu_1^\circ)^\alpha + RT \ln(\gamma_1 x_1)^\alpha = (\mu_1^\circ)^\beta + RT \ln(\gamma_1 x_1)^\beta \quad (8-35)$$

o bien,

$$(\mu_1^\circ)^\alpha - (\mu_1^\circ)^\beta = RT \ln \left( \frac{(\gamma_1 x_1)^\beta}{(\gamma_1 x_1)^\alpha} \right) \quad (8-36)$$

$$\frac{(\gamma_1 x_1)^\beta}{(\gamma_1 x_1)^\alpha} = \exp \left( \frac{\Delta \mu_1}{RT} \right) \quad (8-37)$$

La ecuación (8-37) es la relación termodinámica o modelo matemático que describe cuantitativamente el equilibrio entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Para su adecuada utilización es necesario determinar en cada caso: a), la variación de energía libre,  $\Delta \mu_1$ , para los compuestos puros, y b), los coeficientes de actividad de cada compuesto en cada fase.

#### 8.5.1.- Aplicación del modelo matemático al ELV.

La aplicación concreta del modelo general, representado por la ecuación (8-37), al caso del equilibrio líquido-vapor (ELV) y considerando su específica nomenclatura, vendrá dada por,

$$\left(\frac{\gamma_1^v x_1}{\gamma_1^L y_1}\right) = \exp\left(\frac{\mu_1^{\circ L} - \mu_1^{\circ V}}{RT}\right) \quad (8-38)$$

Para evaluar las diferencias de energía libre molar parcial se emplea la ecuación diferencial ya conocida,

$$d\mu_1 = -s_1 dT + v_1 dp \quad (8-39)$$

la variación global de energía libre para una sustancia que pasa del estado líquido al vapor a presión y temperatura constantes, viene dada por dos sumandos que corresponden a cada uno de los casos.

$$\Delta\mu_1^{\circ} = \int_p^{p_1^{\circ}} v_1^{\circ L} dp + \int_{p_1^{\circ}}^p v_1^{\circ V} dp \quad (8-40)$$

donde  $v_1^{\circ V} = z_1 \left(\frac{RT}{p}\right)$ ; y  $v_1^{\circ L} = Cte$  (por ser un líquido incompresible). La adecuada sustitución de cada uno de estos términos de volumen lleva a reescribir la (8-40) de esta otra forma,

$$\Delta\mu_1^{\circ} = v_1^{\circ L} (p_1^{\circ} - p) + \int_{p_1^{\circ}}^p [1 - (1 - z_1)] \left(\frac{RT}{p}\right) dp \quad (8-41)$$

$$\Delta\mu_1^{\circ} = v_1^{\circ L} (p_1^{\circ} - p) + RT \ln(p/p_1^{\circ}) - \int_{p_1^{\circ}}^p \left(\frac{RT}{p} - v_1^{\circ V}\right) dp \quad (8-42)$$

Y al sustituir esta ecuación en la (8-38) se obtiene:

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{\gamma_1^L}{\gamma_1^V} \frac{p_1^\circ}{p} \exp\left[\frac{v_1^{\circ L}(p_1^\circ - p)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_1^\circ}^p (RT - v_1^{\circ V}) dp\right] \quad (8-43)$$

o bien,

$$\gamma_1^L = \frac{\gamma_1^V y_1 p}{x_1 p_1^\circ} \exp\left[\frac{v_1^{\circ L}(p_1^\circ - p)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_p^{p_1^\circ} (RT - v_1^{\circ V}) dp\right] \quad (8-44)$$

Existen todavía dos dificultades que hay que resolver antes de la aplicación directa de la ecuación (8-44). Por un lado, la resolución de la integral y, por otro, la determinación de  $\gamma_1^V$ . En ambos casos, es necesario tener en cuenta la dependencia de  $v_1^{\circ V}$  con las otras variables termodinámicas, como presión y temperatura, es decir, es preciso conocer la correspondiente *ecuación de estado*.

Se han propuesto numerosas ecuaciones de estado empíricas para los fluidos reales. La complejidad de las mismas y el número de parámetros que implican dependen de la exactitud de las medidas experimentales, de la precisión deseada y del intervalo experimental de las variables. Una de las ecuaciones de estado más sencillas empleadas en la actualidad es la de virial, que será la utilizada para este trabajo en su forma truncada en el segundo término según la conocida expresión,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} \quad (8-45)$$

Para tener valores precisos del segundo coeficiente del virial se requiere disponer de buenos datos volumétricos de los gases puros y de sus mezclas. Pero, como normalmente no se dispone de ellos, para la estimación de los mismos debe recurrirse a las correlaciones presentadas

en la bibliografía que serán analizadas en el apartado 8.6.

Para determinar  $\gamma_1^v$  es preciso partir de la ecuación de definición,

$$\ln \gamma_1^v = \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_1^v - v_1^o) dp \quad (8-46)$$

Representando por  $v_m$ , el volumen molar de la mezcla y recordando el concepto de volumen molar parcial,  $\bar{v}_1$ , es inmediata la siguiente relación,

$$\bar{v}_1 = v_m + \frac{\partial v_m}{\partial y_1} - \sum_j y_j \frac{\partial v_m}{\partial y_j} \quad (8-47)$$

La sustitución de esta ecuación en la (8-46) da,

$$\ln \gamma_1^v = \frac{1}{RT} \left[ \int_0^p (\bar{v}_1^v - v_1^o) dp + \int_0^p \frac{\partial v_m^v}{\partial y_1} dp - \sum_j y_j \int_0^p \frac{\partial v_m^v}{\partial y_j} dp \right] \quad (8-48)$$

y, teniendo presente la ecuación del virial truncada (8-45), el coeficiente de actividad de la fase vapor resulta finalmente,

$$\gamma_1^v = \exp \left( \frac{p}{RT} (-B_{11} - \sum_k \sum_j y_k y_j B_{kj} + 2 \sum_k y_k B_{1k}) \right) \quad (8-49)$$

expresión que se utiliza en el cálculo de los coeficientes de actividad de la fase vapor empleando la ecuación de estado del virial, que para un sistema binario la expresión resulta:

$$\gamma_1^v = \exp \left( \frac{p}{RT} (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) y_2^2 \right) \quad (8-50)$$

Ahora, la integral incluida en la ecuación (8-44) se resuelve de forma inmediata sin más que tener en cuenta el valor de  $v_1^v$ , obtenido de la ecuación de virial (8-45). Finalmente, el valor de  $\gamma_1^v$  viene dado por la expresión:

$$\gamma_1^L = \frac{y_1 p}{x_1 p_1^o} \left( \frac{\exp\left(\frac{p}{RT}(-\sum y_k y_j B_{kj} + 2\sum y_k B_{1k})\right)}{\exp\left[\frac{v_1^L(p-p_1^o)}{RT}\right] \exp\left[\frac{p_1^o B_{11}}{RT}\right]} \right) \quad (8-51)$$

Ecuación básica en cualquier análisis termodinámico riguroso del ELV. El conocimiento de  $\gamma_1^L$  nos permite, además de la obtención de otras propiedades termodinámicas como la variación de la entalpía libre de exceso de Gibbs, el conocer cuantitativamente la desviación de la idealidad de los sistemas estudiados.

#### 8.6.- Cálculo de los coeficientes del virial para compuestos puros y mezclas. Correlaciones de Tsonopoulos.

Tal y como se indicó en el apartado anterior, para la obtención de valores precisos de los segundos coeficientes del virial es necesario disponer de buenos datos volumétricos sobre los gases puros y sus mezclas. Como ello no es usual, debe recurrirse a estimaciones de los mismos utilizando correlaciones o métodos empíricos publicados en la bibliografía (Black, 1958, 1959; O'Connell y Prausnitz, 1967; Tsonopoulos, 1974; Hayden y O'Connell, 1975; etc.). Concretamente para este trabajo de investigación, donde intervienen ésteres y alcanoles, se han utilizado las correlaciones publicadas por Tsonopoulos (1974) para conseguir los

segundos coeficientes del virial para los compuestos puros y mezclas.

En 1957, Pitzer y Curl, partiendo de la aplicabilidad de las ecuaciones logradas con la teoría de los estados correspondientes, presentan una correlación de los segundos coeficientes del virial para diferentes tipos de fluidos, cuya expresión genérica es:

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = \tilde{\gamma}_{PC}^{\circ}(T_r) + \omega \tilde{\gamma}_{PC}^1(T_r) \quad (8-52)$$

donde  $\omega$  es el factor acéntrico (Pitzer y col., 1955) definido como,

$$\omega = -\log(p_1^{\circ}/p_c)_{T_r=0,7} - 1,00 \quad (8-53)$$

$p_1^{\circ}$  es la presión de vapor y  $p_c$  la presión crítica del compuesto considerado. La función  $\tilde{\gamma}_{PC}^{\circ}$  da los coeficientes del virial reducidos para fluidos simples ( $\omega=0$ ), mientras que  $\tilde{\gamma}_{PC}^1$  es una función de corrección que, multiplicada por  $\omega$ , da el efecto de acentricidad sobre el segundo coeficiente del virial. Las dos funciones  $\tilde{\gamma}_{PC}^{\circ}$  y  $\tilde{\gamma}_{PC}^1$  se calculan a partir de datos experimentales de sustancias no-polares o ligeramente polares.

Tsonopoulos (1974), mejora la correlación propuesta por Pitzer y Curl (1957), modificando las funciones  $\tilde{\gamma}_{PC}^{\circ}$  y  $\tilde{\gamma}_{PC}^1$  por  $\tilde{\gamma}_T^{\circ}$  y  $\tilde{\gamma}_T^1$  disminuyendo así el error con la experimentación, añadiendo un nuevo término,  $\tilde{\gamma}_T^2$ , que tiene en cuenta el comportamiento de las sustancias altamente polares. De esta forma la **relación (8-52)** puede ahora ponerse como:

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = \tilde{\gamma}_T^{\circ}(T_r) + \omega \tilde{\gamma}_T^1(T_r) + \tilde{\gamma}_T^2(T_r) \quad (8-54)$$

donde,

$$\beta_T^0(T_r) = 0,1445 - \frac{0,333}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (8-55)$$

$$\beta_T^1(T_r) = 0,0637 - \frac{0,333}{T_r} - \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (8-56)$$

La nueva función  $\beta_T^2(T_r)$  diferenciará el comportamiento entre los gases polares, que presenten o no enlaces por puentes de hidrógeno. Así, cuando no existan dichos enlaces, caso de las cetonas, los ésteres...etc, la función  $\beta_T^2$  toma la forma:

$$\beta_T^2 = a/T_r^6 \quad (8-57)$$

donde,  $a$ , es una constante discreta para cada componente que viene en función del momento dipolar reducido, dado por la ecuación,

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu p_c^2}{T_c^2} \quad (8-58)$$

O'Connell y Prausnitz (1967) introdujeron el factor de  $10^5$  para que  $\mu_R$  tomara valores superiores a la unidad cuando  $\mu$  se expresa en *Debyes*,  $p_c$  en *atmósferas* y  $T_c$  en *Kelvin*. Cuando los compuestos poseen enlaces por puentes de hidrógeno, como ocurre con los alcoholes, se presentan asociaciones moleculares que originan con este efecto una mayor complejidad en la influencia de la temperatura sobre el segundo coeficiente del virial de los compuestos que se asocian. En este caso, la función  $\beta_T^2(T_r)$  se expresa como,

$$\beta_T^2(T_r) = a/T_r^6 - b/T_r^8 \quad (8-59)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes características de los compuestos.

En la Tabla (A-2) del apéndice se presentan los valores de  $a$  y  $b$  para cada una de las sustancias que constituyen las mezclas estudiadas en este trabajo.

Los segundos coeficientes del virial de mezcla  $B_{1j}$ , tienen la misma dependencia con la temperatura que la que tienen los coeficientes  $B_{11}$  y  $B_{jj}$ , pero las propiedades que usan las ecuaciones (8-54 a 8-57) y (8-59) son las denominadas pseudocríticas ( $p_{c1j}$ ,  $T_{c1j}$ ,  $\omega_{1j}$ ,  $a_{1j}$  y  $b_{1j}$ ). Estas magnitudes pueden determinarse mediante las siguientes reglas:

$$T_{c1j} = (T_{c1} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{1j}) \quad (8-60)$$

donde  $k_{1j}$  es una constante característica para cada mezcla binaria, cuyo valor suele ser pequeño e independiente de la temperatura.

$$p_{c1j} = \frac{4T_{c1j} \left( \frac{p_{c1} v_{c1}}{T_{c1}} + \frac{p_{cj} v_{cj}}{T_{cj}} \right)}{\left( v_{c1}^{1/3} + v_{cj}^{1/3} \right)^3} \quad \text{y} \quad \omega_{1j} = 0,5(\omega_1 + \omega_j) \quad (8-61)$$

Para una mezcla binaria polar/no-polar, las constantes  $a_{1j}$  y  $b_{1j}$  son iguales a cero. Si la mezcla binaria es polar/polar, la contribución polar a  $B_{1j}$  es calculada tomando la media aritmética,

$$a_{1j} = 0,5(a_1 + a_j) \quad \text{y} \quad b_{1j} = 0,5(b_1 + b_j) \quad (8-62)$$

9.- VERIFICACION TERMODINAMICA DE LOS DATOS DE ELV.

Las medidas experimentales de los datos de equilibrio están sujetas a errores, los cuales dependen de múltiples factores. Los errores de mayor magnitud se aprecian normalmente en la distribución no-uniforme de las representaciones gráficas de los datos, especialmente en los diagramas de  $(y_1-x_1)$ ,  $g^E/RT$  o  $g^E$ ,  $\ln\gamma_1$  y otras magnitudes, generalmente en función de la concentración de uno de los componentes. Sin embargo, es necesario realizar un análisis de los datos con el fin de observar las relaciones que plantea la *Termodinámica*. Este tipo de análisis es lo que se conoce como *test de consistencia termodinámica* y tiene como finalidad demostrar la ausencia de errores sistemáticos, ocasionados fundamentalmente por el incorrecto funcionamiento de los equipos o el análisis de las muestras.

De los diferentes test de consistencia publicados en la bibliografía, los más utilizados son aquellos que estudian la verificación termodinámica de los datos, partiendo de la ecuación de Gibbs-Duhem, ecuación (8-16), modificada en términos de coeficientes de actividad y propiedades de exceso,

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \frac{v^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (9-1)$$

en la que  $v^E$  y  $h^E$  representan, respectivamente, los volúmenes y las entalpías molares de exceso. Para el caso de un sistema binario, si se integra cada uno de los sumandos del primer miembro de la ecuación (9-1) entre los límites  $x_1=0$  y  $x_1=1$ , se tiene:

$$\int_0^1 x_1 d \ln \gamma_1 + \int_0^1 x_2 d \ln \gamma_2 = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 \quad (9-2)$$

con lo que la (9-1), puede ponerse ahora,

$$\int \ln \frac{y_2}{y_1} dx_1 = \int \frac{v^E}{RT} dp - \int \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (9-3)$$

Esta ecuación nos permite establecer una forma conveniente de comprobar la consistencia de los datos de equilibrio líquido-vapor de forma global (Redlich y Kister, 1948; Herington, 1951; Wisniak, 1994). Por otro lado, partiendo de la ecuación (9-1) también puede realizarse un chequeo individual de los datos experimentales. En la bibliografía se describen varios métodos de esta naturaleza, pero quizás el más extendido sea el método numérico desarrollado por Van Ness y col. (1973). Una modificación del mismo, realizada posteriormente por el grupo de Lyngby (Dinamarca), Fredenslund y col. (1977b), se describe a continuación.

A grandes rasgos, este método de valoración "punto a punto" de los datos (Fredenslund y col., 1977b) consiste en el cálculo de las fracciones molares de la fase vapor,  $y_1$ , a partir de los valores de las concentraciones de la fase líquida,  $x_1$ , y de las presiones totales para el equilibrio líquido-vapor isotérmico, o de las temperaturas de ebullición de la mezcla en el equilibrio líquido-vapor isobárico. Para ello se emplea la ecuación de Gibbs-Duhem en términos de los coeficientes de actividad,  $\gamma_1$ , ecuación (9-1), comparando los valores calculados resultantes con los experimentales.

Partiendo de la ecuación (9-1) particularizada para el caso que nos ocupa de ELV isobárico de mezclas binarias, se tiene:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = \frac{-h^E}{RT^2} dT \quad (9-4)$$

Como  $g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$ , con las ecuaciones anteriores puede escribirse que,

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = Q' + \frac{h^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \quad (9-5)$$

$$\text{o también, } \ln \gamma_1 = Q + x_2 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (9-6)$$

donde  $g^E$  es la energía libre de Gibbs de exceso,  $Q = g^E/RT$ , y  $Q' = (dQ/dx_1)_s$  (el subíndice  $s$  indica a lo largo de la línea de saturación). Sin embargo, debido a la escasez de datos experimentales de entalpías de exceso a diferentes temperaturas para las mezclas que se estudian en este trabajo y a la poca fiabilidad de los métodos de predicción existentes, la forma de operar en estas condiciones es considerar despreciable el término entálpico de la ecuación (9-5), con lo que las relaciones (9-6):

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 Q' \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 Q' \quad (9-7)$$

Por otra parte, según la relación de equilibrio (ecuación 8-21), de la igualdad de fugacidades, particularizada al caso del equilibrio líquido-vapor, se deduce:

$$y_1 p \phi_1 = \gamma_1 x_1 f_1^\circ \quad (9-8)$$

Operando con las ecuaciones (8-18), (8-22), (9-6), (9-7), (9-8), y como

$$p = \sum y_1 p_1^\circ$$

$$p = x_1 p_1^{\circ} \left( \frac{\phi_1^{\circ}}{\phi_1} \right) \exp \left[ Q + x_2 Q' + \frac{v_1^{\circ} (p - p_1^{\circ})}{RT} \right] + x_2 p_2^{\circ} \left( \frac{\phi_2^{\circ}}{\phi_2} \right) \exp \left[ Q - x_1 Q' + \frac{v_2^{\circ} (p - p_2^{\circ})}{RT} \right] \quad (9-9)$$

El cálculo de los coeficientes de fugacidad de los componentes puros en la mezcla de vapor y en condiciones estándar,  $\phi_1^{\circ}$ , se realiza mediante la ecuación del virial truncada, ver apartados 8.4.1. y 8.5.1. Fredenslund y col. (1977b) determinan los coeficientes del virial con las correlaciones de Hayden y O'Connell (1975) y los volúmenes molares del líquido puro,  $v_1^{\circ}$ , en función de la temperatura, por la expresión de Yen y Woods (1966).

La verificación de los datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos obtenidos para este trabajo se realiza con el procedimiento descrito, si bien, con algunas variantes. Así, los coeficientes del virial de la correspondiente ecuación de estado se determinan por las expresiones empíricas de Tsonopoulos (1974) y la variación con la temperatura de los volúmenes molares de líquido puro saturado con la ecuación de Rackett (ver Spencer y Danner, 1972).

La representación de  $Q(x_1)$  se efectúa con los polinomios de Legendre, cuyas características se analizaron en el apartado 7.2.2. Los coeficientes,  $a_k$ , de este polinomio se calculan sustituyendo su expresión en la ecuación (9-9), minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias entre la presión calculada y la experimental mediante las expresiones (9-6), (9-7), (9-9) y,

$$y_1 (calc.) = \frac{x_1 \gamma_1 f_1^{\circ}}{\phi_1 p} \quad (9-10)$$

en un procedimiento iterativo, ya que  $\phi_1 = \phi_1(y_1)$ , se obtiene la composi-

ción de la fase vapor. Fredenslund y col. (1977b) considera los datos *termodinámicamente consistentes* cuando la diferencia entre la  $y_1(\text{exp.})$  y la  $y_1(\text{calc.})$  es menor que 0,01 (consistencia positiva). Sin embargo, para aquellos sistemas que presentan un alto factor de separación, o para los que existen grandes diferencias entre los puntos de ebullición de los componentes puros, la condición fundamental de consistencia es la calidad obtenida en el ajuste de la presión total. Este hecho se debe a que, en estos casos, la fracción molar de vapor del componente más volátil estará cercana a la unidad en la mayor parte del rango de concentraciones de la fase líquida, ocasionando pequeños valores de la diferencia  $\delta y_1 = (y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{cal}})$ .

Para el análisis de los datos que aquí se presentan, pertenecientes a series de familias de compuestos orgánicos homólogos, parece adecuado emplear un sólo método para comprobar la consistencia termodinámica y no un método para ciertos sistemas y otro para los restantes. No obstante, si bien no se han descrito anteriormente, por su simplicidad y aparición en cualquier texto de *Termodinámica elemental*, la validación global de los datos se determinará además con los procedimientos de áreas descritos por Redlich y Kister (1948) y por Herington (1951). El empleo del método presentado recientemente por Wisniak (1994), producto de adecuar el procedimiento global del test de áreas establecido por Herington al introducir convenientemente los resultados de entalpías de mezcla, tampoco puede ser aplicado en este trabajo como ya se comentó por la escasez de datos experimentales para dicha magnitud.

## 10.- METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA LA PREDICION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

### 10.1.- Introducción.

Para describir el comportamiento de una solución es deseable expresar sus propiedades en términos que puedan ser calculadas a partir de la de los componentes puros con un mínimo requerimiento de la información experimental. En la actualidad, no existe ningún modelo teórico de fluidos puros y mezclas que dé una respuesta satisfactoria, de manera absoluta, al comportamiento del estado líquido, posiblemente, debido a la dificultad que presenta la estimación de magnitudes macroscópicas en función de la estructura molecular. La mayoría de los métodos actuales se basan en modelos moleculares simples que consideran las interacciones existentes.

De los diferentes modelos que pueden encontrarse en la bibliografía, los de contribución de grupos son los más utilizados para la predicción del equilibrio líquido-vapor.

En 1925, Langmuir, indicó que las interacciones físicas entre las moléculas pueden estimarse por adición de las que existen entre los distintos grupos funcionales que la constituyen. Era de esperar, que si se consigue evaluar las interacciones entre los distintos grupos funcionales, pueda llegarse, mediante adecuados modelos, no sólo a estimar las interacciones entre las moléculas de los componentes de la mezcla, sino a establecer valores de propiedades termodinámicas, destacando entre ellas, por su especial interés y empleo en el tratamiento del equilibrio líquido-vapor, el de sus coeficientes de actividad.

Basándose en estas ideas, Deal y col. (1967), Wilson y Deal

(1962) y Derr y Deal (1969), desarrollaron el método teórico ASOG (Analytical Solutions Of Groups). Posteriormente, Fredenslund y col. (1975, 1977a) publicaron la utilización de otro modelo de la misma índole, denominado UNIFAC (UNIQuac Functional-group Activity Coefficients). De este último modelo surgen dos versiones, conocidas como UNIFAC-modificado, la propuesta por Larsen y col. (1986), y la de Weidlich y Gmehling (1987).

Todos estos métodos y otros que han surgido en los últimos años, permiten la estimación de los coeficientes de actividad de los componentes de las mezclas líquidas alejadas de las condiciones críticas. Consideran para ello que las mezclas son conjuntos globales de los grupos funcionales que integran sus componentes. A cualquier combinación de grupos funcionales corresponden parámetros de interacción característicos, que se calculan por regresión de los coeficientes de actividad conocidos previamente, para los componentes de ciertas mezclas seleccionadas. Una vez conocidos estos parámetros, se podrán estimar los coeficientes de actividad de sus sustancias a una determinada concentración y temperatura. Aunque son millares las mezclas líquidas de interés en la Industria Química, todas ellas pueden formarse con un número reducido de grupos funcionales. Los métodos de contribución de grupos son necesariamente aproximados, puesto que cada grupo en cada molécula no es completamente independiente de los otros presentes en las mismas y, sin embargo, los modelos en cuestión se basan en tal supuesta independencia. En algunos casos, la definición de los grupos se realiza de manera un tanto arbitraria, pero la experiencia de su aplicación demuestra que la calidad de las estimaciones dependen de como fueron identificados los mencionados grupos.

De acuerdo con las ideas originales establecidas por Wilson y Deal (1962), se considera que el coeficiente de actividad de un componente  $i$ ,  $\gamma_i$ , en una mezcla, es el producto de dos contribuciones, una combinatorial,  $\gamma_i^C$ , y otra residual,  $\gamma_i^R$ . La parte combinatorial se refiere a las diferencias de tamaño y forma de las moléculas, mientras que la residual, es debida esencialmente a las interacciones intermoleculares. En forma logarítmica puede ponerse como,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (10-1)$$

En los siguientes apartados se expondrán brevemente los planteamientos básicos de los modelos de ASOG y UNIFAC en sus diferentes versiones, que serán utilizadas en este trabajo de investigación para estimar las propiedades del equilibrio líquido-vapor isobárico del conjunto de mezclas binarias de (*ésteres de butilo+alcoholes*).

### 10.2.- Modelo ASOG.

La contribución combinatorial,  $\gamma_i^C$ , puede expresarse por una ecuación del tipo de Flory-Huggins como función del número de átomos (excluidos los de hidrógeno) que constituyen la molécula,  $\phi_i$ , con la fracción molar,  $x_i$ , del componente,  $i$ , en la mezcla:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{\sum x_j \phi_j} + \left( 1 - \frac{\phi_i}{\sum x_j \phi_j} \right) \quad (10-2)$$

La contribución residual,  $\gamma_i^R$ , se supone suma de las contribu-

ciones individuales de todos y cada uno de los grupos funcionales que constituyen la molécula del componente  $i$ , menos la suma de las contribuciones individuales de los mismos grupos funcionales cuando se encuentran en un estado de referencia constituido exclusivamente por las moléculas del componente en cuestión,

$$\ln \gamma_i^R = \sum \psi_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (10-3)$$

donde  $\psi_k^{(i)}$  representa el número total de átomos distintos del hidrógeno en el grupo  $k$  de la molécula  $i$ ,  $\Gamma_k$ , la contribución del grupo  $k$  al coeficiente de actividad del componente  $i$  cuando cada molécula se encuentra rodeada por moléculas de todos los componentes de la mezcla. Por último,  $\Gamma_k^{(i)}$ , es la contribución del grupo  $k$  cuando cada molécula está rodeada únicamente por moléculas del mismo, es decir, cuando es el componente puro.

Las contribuciones de los grupos individuales  $\Gamma_k$  y  $\Gamma_k^{(i)}$ , pueden determinarse por una ecuación como la (7-23), en función de las concentraciones o fracciones de los grupos funcionales individuales,  $X_k$ , y de los parámetros de interacción  $a_{k1}$  entre los mismos:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left( \sum_l X_l a_{k1} \right) - \sum_l \frac{X_l a_{1k}}{\sum_m X_m a_{1m}} \quad (10-4)$$

siendo,

$$X_k = \frac{\sum \psi_k^{(i)} x_i}{\sum x_i \sum \psi_k^{(i)}} \quad (10-5)$$

$$a_{k1} = \exp(m_{k1} + n_{k1}/T) \quad (10-6)$$

Los  $m_{kl}$ ,  $n_{kl}$ , son parámetros característicos de los grupo  $k$  y  $l$ , e independientes de la temperatura. Para poder aplicar la ecuación (10-6) en el modelo ASOG para predecir los coeficientes de actividad, los parámetros anteriores deben ser determinados previamente con un mínimo de valores experimentales. El parámetro de interacción de grupo  $a_{kl}$  a una temperatura deseada se calcula determinando los  $m_{kl}$  y  $n_{kl}$ , lo que hace posible predecir los coeficientes de actividad de multitud de componentes que contengan el mismo número de grupos. En el apéndice (A-3) se recogen un conjunto de dichos parámetros para los grupos utilizados en este trabajo de Tesis Doctoral.

### 10.3.- Modelo UNIFAC.

Este método propuesto por Fredenslund y col. (1975, 1977a) se basa en la ecuación UNIQUAC de Abrams y Prausnitz (1975). En este caso, la contribución al coeficiente de actividad de la parte combinatorial, que se presenta en la ecuación (10-1), debido a las diferencias de tamaño de las moléculas presentes, viene dado por:

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left(\frac{z}{2}\right) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + l_1 - \frac{\phi_1}{x_1} \sum x_j l_j \quad (10-7)$$

siendo,

$$l_1 = \left(\frac{z}{2}\right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (10-8)$$

Los parámetros volumétricos,  $r_1$ , y superficiales,  $q_1$ , de cada componen-

te implicados en la ecuación (10-8), bien directamente o través de las expresiones de  $\phi_i$  (ver ecuación 7-33), de  $\theta_i$  (ver ecuación 7-29) o de  $I_i$  (ver ecuación 10-8), se calculan mediante las expresiones (7-33) y (7-34) que se incluyeron en el apartado 7.3.

La contribución residual,  $\gamma_1^R$ , se evalúa como en el método ASOG mediante la expresión (10-3), pero estimando las contribuciones de los grupos individuales  $\Gamma_k$  y  $\Gamma_k^{(1)}$  utilizando la ecuación,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_n \theta_n^g \psi_{nk} \right) - \sum_n \frac{\theta_n^g \psi_{kn}}{\sum_n \theta_n^g \psi_{nm}} \right] \quad (10-9)$$

en la que,

$$\theta_n^g = \frac{Q_n X_n}{\sum_n Q_n X_n} \quad (10-10)$$

donde  $Q$  y  $X$  vienen dados, respectivamente, por las relaciones (7-34) y (10-5), y  $\psi_{nk}$  por,

$$\psi_{nk} = \exp(-a_{mn}/T) \quad (10-11)$$

y donde los  $a_{mn}$  son los parámetros de interacción binaria correspondientes a los grupos  $m$  y  $n$ . Para distinguirlo de otras versiones del mismo modelo, su aplicación en este trabajo será conocida como UNIFAC original y los parámetros de interacción, que para este caso son independientes de la temperatura, se recogen en el apéndice (A-5) de esta Memoria. Asimismo, en el apéndice (A-4) se presentan los valores de volumen,  $R_k$ , y área,  $Q_k$ , para un conjunto de grupos funcionales empleados en la realización de esta investigación.

10.4.- Modelo UNIFAC-modificado.

Dentro de esta sección se incluyen, tanto la versión que surge en el grupo de investigación de Lyngby (Dinamarca), como la del equipo de investigación de Dortmund (Alemania). Partiendo del mismo planteamiento Larsen y col. (1986), por un lado, y Weidlich y Gmehling (1987), por otro, utilizan un modelo que permite la estimación simultánea del equilibrio líquido-vapor, entalpías y capacidades térmicas de mezcla, con un único juego de parámetros dependientes de la temperatura. Las modificaciones introducidas en ambas versiones con relación al modelo original se detallan a continuación. Para distinguir su aplicación de la versión del modelo descrita anteriormente, las dos teorías aquí detalladas serán designadas como UNIFAC-modificado. En primer lugar, el término combinatorial del coeficiente de actividad, ver ecuación (10-7), se sustituye en la versión de Larsen y col. (1986) por,

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\phi_1'}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1'}{x_1} \quad (10-12)$$

y en la versión de Weidlich y Gmehling (1987) por,

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\phi_1'}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1'}{x_1} - 5q_1 \left( \ln \frac{\phi_1'}{\theta_1} + 1 - \frac{\phi_1'}{\theta_1} \right) \quad (10-13)$$

Siendo la fracción de volumen,  $\phi_1'$ , según Larsen y col. (1986),

$$\phi_1' = \frac{x_1 r_1^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (10-14)$$

mientras que para Weidlich y Gmehling (1987) el exponente (2/3) se convierte en (3/4).

Los parámetros  $a_{mn}$  de la expresión (10-11) se hacen depender de la temperatura de acuerdo con la siguiente ecuación (Larsen y col., 1986):

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}(T-T_0) + a_{mn,3} \left( T \ln(T_0/T) + T - T_0 \right) \quad (10-15)$$

donde  $T_0$ , es una temperatura de referencia arbitraria, normalmente se considera 298,15 K.

Sin embargo, de acuerdo con Weidlich y Gmehling (1987) dicho coeficiente se plantea en función de la temperatura absoluta como una expresión polinómica

$$a_{mn} = a_{mn,0} + a_{mn,1}T + a_{mn,2}T^2 \quad (10-16)$$

A diferencia del modelo UNIFAC original y la versión modificada de Larsen y col. (1986), en la versión del grupo de Dortmund (Weidlich y Gmehling (1987), los parámetros de volumen  $R_j$  y de área  $Q_j$  se determinan en el mismo ajuste que los datos experimentales con los  $a_{mn,1}$ . Los valores de los parámetros para las distintas versiones, están recogidos en los apéndices (A-4) a (A-8) para las mezclas aquí estudiadas.

————— o o o o o —————

III. PRESENTACION Y TRATAMIENTO DE RESULTADOS

CONTENIDO:

11.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

12.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ELV.

## 11.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La parte experimental de este trabajo de investigación consistió en la determinación de los valores de temperatura,  $T$ , y composiciones de las fases líquida,  $x_1$ , y vapor,  $y_1$ , a la presión constante de  $(101,32 \pm 0,02)$  kPa, para las mezclas binarias de cuatro ésteres de butilo (desde el metanoato al butanoato) con tres alcoholes normales (etanol, 1-propanol y 1-butanol) y dos isoméricos (2-propanol y 2-butanol), o sea, para un total de veinte sistemas binarios, caracterizados empíricamente como  $\{x_1 H_{2u-1} C_u OOC H_4 (u=1,2,3,4) + x_2 C_v H_{2v+1} (OH) (v=2,3,4) \text{ o } x_2 C_{v-1} H_{2v-2} (OH) CH_3 (v=3,4)\}$ . Es norma en los trabajos de equilibrio líquido-vapor (ELV) hacer que las composiciones  $x_1$  e  $y_1$  representen la fracción molar del componente más volátil, sin embargo, en este trabajo estarán referidas al éster de la correspondiente mezcla, con la idea de facilitar la comparación entre los diferentes sistemas.

Siguiendo el orden establecido en la realización de la parte experimental, se presenta en esta sección los apartados correspondientes a la experimentación directa y sus correlaciones para las magnitudes de presiones de vapor de los ésteres de butilo, densidades y volúmenes de exceso y, finalmente, los valores del equilibrio líquido-vapor isobáricos a la presión indicada.

### 11.1.- Presiones de vapor de los ésteres de butilo. Correlaciones.

Dentro del estudio del equilibrio líquido-vapor, las presiones de vapor y/o sus correspondientes correlaciones ejercen una rele-

vante influencia, tanto en el cálculo de los coeficientes de actividad como en su posterior verificación termodinámica, mediante los test de consistencia más usados. Por ello, y debido a los escasos datos bibliográficos de presiones de vapor para los ésteres de butilo, principalmente para el propanoato y butanoato de butilo, se decidió determinar experimentalmente nuevos valores de  $(T, p_1^0)$ , los cuales se presentan en las **Tablas (11-1) a (11-4)**. Para los alcoholes normales (etanol, 1-propanol, 1-butanol) así como para los isoméricos (2-propanol, 2-butanol) se emplearon las correlaciones obtenidas con datos experimentales de este laboratorio, en trabajos anteriores (Ortega y col., 1990; Ortega y Susial, 1991; Susial y Ortega, 1993; Ortega y Hernández, en prensa).

La clásica ecuación de *Antoine*, puesta de la forma,

$$\log(p_1^0/\text{kPa})=A-B/(T/K-C) \quad (11-1)$$

se empleó para correlacionar los valores experimentales que se han mostrado en las tablas para cada uno de los ésteres de butilo. Para conseguir los valores de las constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , se empleó el método de regresión no-lineal Simplex, modificado por Nelder y Mead (1965), el cual minimiza la desviación estándar,  $s(p_1^0)$ . Las constantes de la ecuación (11-1) obtenidas aparecen en la **Tabla (11-5)** junto con la desviación estándar resultante de la correlación y los valores bibliográficos encontrados para comparación de cada uno de los compuestos considerados. Gráficamente, en las **Figuras (11-1,a-c)** se reflejan las desviaciones de las curvas que representan la ecuación de *Antoine*, al emplear los distintos valores de las constantes mostradas en la **Tabla (11-5)** de la bibliografía y para un mismo intervalo de temperaturas, con respecto a

**Tabla 11-1.** Presiones de vapor,  $p_1^{\circ}$ , en función de la temperatura para el metanoato de butilo.

$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$
362,88	59,04	373,77	84,88	383,65	115,65
363,53	60,43	374,82	87,75	384,24	117,85
364,45	62,30	375,56	90,02	385,27	121,58
365,33	64,25	376,51	92,73	385,95	124,07
366,12	65,85	377,17	94,63	386,99	128,16
366,89	67,67	377,93	96,82	387,80	131,31
367,55	69,18	378,91	99,95	388,57	134,07
368,83	72,21	379,67	102,29	389,37	137,60
369,56	73,98	380,49	105,01	389,55	138,19
370,75	76,93	381,20	107,40	390,74	143,00
372,15	80,61	381,99	110,03	392,35	150,16
373,03	82,87	382,73	112,59	-	-

**Tabla 11-2.** Presiones de vapor,  $p_1^{\circ}$ , en función de la temperatura para el etanoato de butilo.

$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$
382,06	60,64	393,63	86,34	402,86	112,56
383,80	64,06	394,43	88,39	403,51	114,65
384,36	65,15	395,26	90,58	404,10	116,43
385,07	66,60	395,89	92,26	404,92	119,21
386,33	69,27	396,69	94,38	405,49	121,07
387,30	71,34	397,46	96,54	406,07	123,08
388,07	73,06	398,34	99,07	406,65	125,27
389,19	75,60	399,09	101,24	407,11	126,74
390,18	77,90	399,82	103,31	407,75	129,02
391,01	79,85	400,42	105,15	408,44	131,44
391,61	81,32	401,13	106,95	409,34	134,64
392,33	83,08	401,90	109,62	410,04	136,98
392,90	84,50	402,38	111,01	-	-

**Tabla 11-3.** Presiones de vapor,  $p_1^{\circ}$ , en función de la temperatura para el propanoato de butilo.

$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$
403,00	65,82	414,14	90,86	423,78	118,37
403,77	67,30	414,79	92,62	424,34	120,18
404,54	68,88	415,42	94,12	424,91	121,97
405,22	70,31	416,02	95,69	425,32	123,30
406,10	72,12	416,71	97,52	425,95	125,23
407,06	74,20	417,43	99,49	426,46	126,95
407,42	74,99	418,05	101,17	427,68	131,16
408,10	76,53	418,48	102,49	428,05	132,49
409,06	78,65	419,15	104,31	428,54	134,27
410,17	81,22	419,75	106,17	429,09	136,19
410,66	82,37	420,26	107,60	429,84	138,81
411,32	83,92	421,01	109,72	430,24	140,36
412,08	85,73	421,88	112,46	430,81	142,45
412,76	87,43	422,19	113,41	431,46	144,86
413,46	89,16	422,94	115,71	-	-

**Tabla 11-4.** Presiones de vapor,  $p_1^{\circ}$ , en función de la temperatura para el butanoato de butilo.

$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$	$T/K$	$p_1^{\circ}/kPa$
425,06	71,00	434,29	91,52	443,64	116,62
425,93	72,73	434,97	93,26	444,13	118,11
426,66	74,27	435,54	94,68	444,83	120,10
427,42	75,84	436,23	96,35	445,19	121,28
428,05	77,15	437,00	98,30	445,77	123,05
428,96	79,11	437,65	99,94	446,31	124,70
429,59	80,44	438,30	101,65	446,92	126,64
430,17	81,75	438,79	103,10	447,39	128,07
430,71	83,07	439,65	105,42	448,03	130,20
431,25	84,24	440,20	106,94	448,80	132,72
431,99	85,99	440,99	109,12	449,34	134,50
432,53	87,25	441,54	110,70	449,81	136,06
433,08	88,62	442,38	113,01	-	-
433,67	90,04	443,19	115,22	-	-

Tabla 11-5. Coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$ , de la ecuación de Antoine, rango de temperaturas y desviación estándar,  $s(p_1^0)$ , para los compuestos empleados en este trabajo.

	$A$	$B$	$C$	Rango $T/K$	$s(p_1^0)$ $kPa$	Ref.
Metanoato de butilo...	6,70820	1627,85	33,17	350-400	0,08	(a)
	6,81853	1698,73	25,74	300-385	0,42	(b)
	6,5277	1533,4	40,2	-	-	(c,d)
Etanoato de butilo...	6,44352	1584,05	42,20	350-450	0,08	(a)
	6,25202	1430,42	62,40	330-400	-	(b)
	6,1760	1385,80	67,05	-	-	(c)
	6,5000	1596,7	43,85	-	-	(d)
Propanoato de butilo...	6,57595	1745,90	36,04	350-450	0,07	(a)
	8,60979	2852,58	-23,83	305-365	-	(b)
Butanoato de butilo...	6,13153	1500,71	74,43	400-480	0,07	(a)
	7,27661	2309,44	0,00	325-435	-	(e)
Etanol.....	7,0675	1486,91	57,64	330-370	0,02	(f)
1-Propanol..	6,9611	1490,41	69,22	350-390	0,03	(f)
1-Butanol...	6,9170	1572,51	70,40	350-410	0,04	(g)
2-Propanol..	7,1182	1510,57	59,63	330-380	0,05	(h)
2-Butanol...	6,3129	1159,84	102,90	330-400	0,04	(i)

(a) González y Ortega (1995)

(b) Boublick y col. (1973)

(c) Riddick y col. (1986)

(d) T.R.C. (1993)

(e) Gmehling y col. (1990)

(f) Ortega y col. (1990)

(g) Susial y Ortega (1993)

(h) Ortega y Susial (1991)

(i) Ortega y Hernández (1995)

las obtenidas en nuestro laboratorio que serán las empleadas en este trabajo y ya se mencionaron anteriormente. Allí se observa, que el error medio para el metanoato de butilo, con relación a la curva del T. R.C. (1993) es inferior al 1%, y con relación a la de Boublick y col.

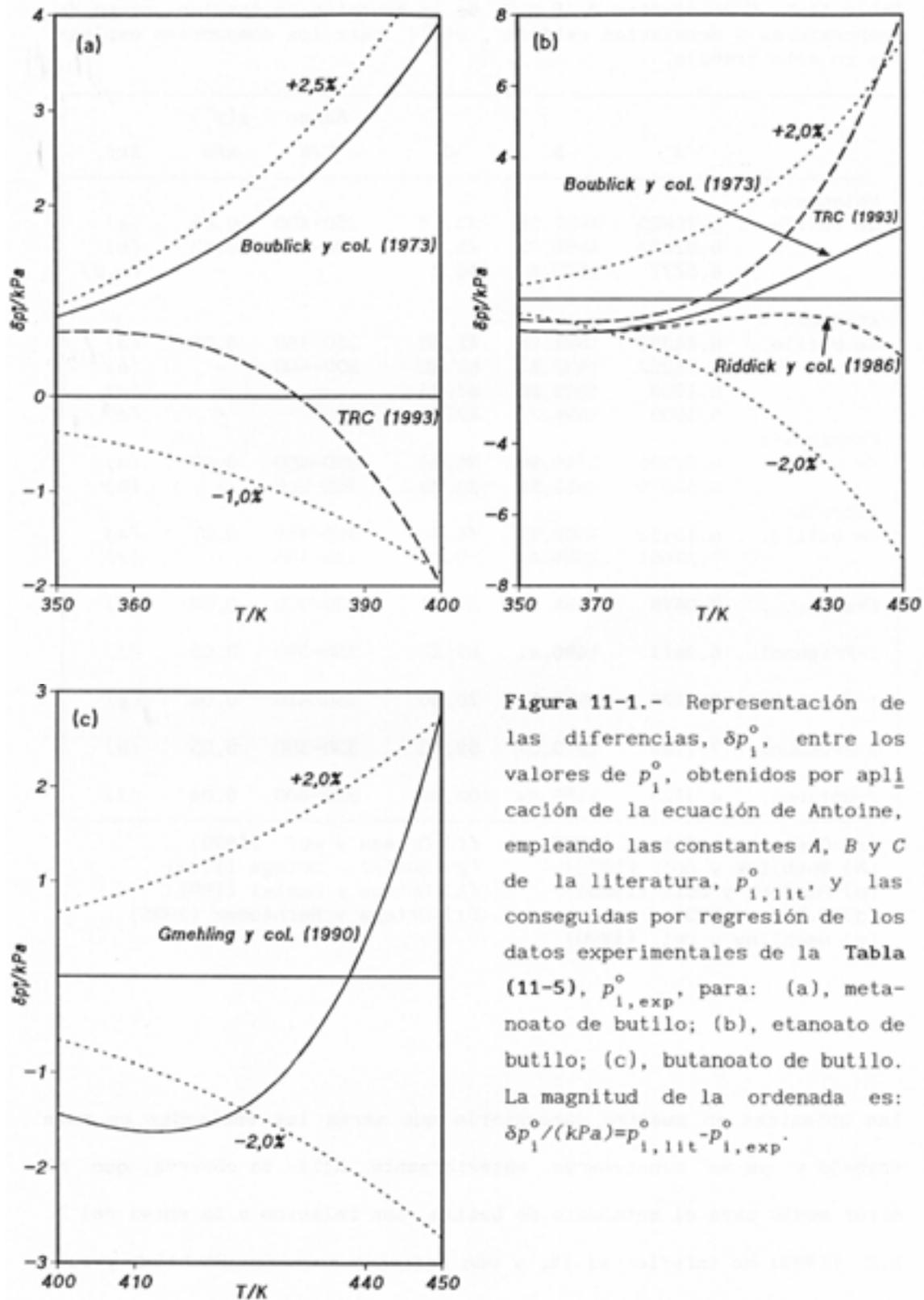


Figura 11-1.- Representación de las diferencias,  $\delta p_i^0$ , entre los valores de  $p_i^0$ , obtenidos por aplicación de la ecuación de Antoine, empleando las constantes  $A$ ,  $B$  y  $C$  de la literatura,  $p_{i, lit}^0$ , y las conseguidas por regresión de los datos experimentales de la Tabla (11-5),  $p_{i, exp}^0$ , para: (a), metanoato de butilo; (b), etanoato de butilo; (c), butanoato de butilo. La magnitud de la ordenada es:  $\delta p_i^0 / (kPa) = p_{i, lit}^0 - p_{i, exp}^0$ .

(1973) es del 2%. Para el etanoato de butilo, con respecto a la curva del T.R.C. (1993) y a la mostrada por Boublick y col.(1973), el error medio es inferior al 1,5% mientras que, con relación a la de Riddick y col. (1986) es del 1%. La curva de presión de vapor para el butanoato de butilo presenta una diferencia del 2% con relación a los valores de Gmehling y col. (1990), que corresponde a los únicos valores encontrados en la literatura para este compuesto. No puede efectuarse ninguna comparación y por ello, no se ha realizado la correspondiente gráfica de las curvas del propanoato de butilo, ya que los valores mostrados por Boublick y col. (1973) tienen su aplicabilidad en un rango de trabajo que corresponde a temperaturas muy diferentes, desvirtuándose entonces el análisis comparativo de las mismas.

#### 11.2.- Datos experimentales de composición-densidad-volumen de exceso. Correlaciones.

Para cada mezcla binaria de ( $x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  alcoholes) se prepararon mediante pesadas, alrededor de veinte muestras de concentración conocida, determinándose entonces la densidad,  $\rho$ , de cada una de ellas a la temperatura de  $(298,15 \pm 0,01) K$ ; la precisión en los valores de fracción molar se estimó en  $\pm 10^{-4}$ . Con el fin de verificar los datos obtenidos de  $\rho$  vs  $x_1$  para las curvas que van a constituir los patrones de cada mezcla, se calcularon los correspondientes volúmenes de exceso,  $v^E$ , empleando la ecuación (5-1), en función de la concentración de éster de butilo. En las Tablas (11-6) a (11-25) se recogen los valores numéricos de las citadas magnitudes, mientras que, las representaciones

aparecen en las Figuras (11-2) y (11-3).

Por un lado, los volúmenes molares de exceso se correlacionaron con la composición del éster de butilo,  $x_1$ , de cada mezcla, utilizando una ecuación polinómica, análoga a la (7-13), pero ahora adecuada a esta magnitud obtenida indirectamente de las densidades y concentraciones, tanto de productos puros como de las mezclas. Los coeficientes  $k$  y  $V_1$  se determinaron por un método de mínimos cuadrados, optimizando el grado del polinomio, (11-2), con un criterio estadístico, un *F-test*.

$$10^9 v^E / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1}) = x_1 x_2 \sum_1 V_1 \{x_1 / [x_1 + kx_2]\}^1 \quad (11-2)$$

El procedimiento se realizó de forma iterativa para diferentes valores de  $k$  hasta lograr la minimización de la desviación estándar de los datos,  $s(v^E)$ . Los coeficientes obtenidos en los ajustes se recogen en la Tabla (11-26) y se emplearon en las representaciones que aparecen en las Figuras (11-2) y (11-3). En dichas figuras también se recogen las curvas que se han encontrado en la bibliografía para los sistemas de (etanoato de butilo+etanol, 1-propanol, 1-butanol) de Ortega (1985), y de (etanoato de butilo+etanol, 1-propanol, 1-butanol) de Ortega y col. (1985b); las diferencias medias en las tres primeras mezclas, con respecto a los resultados obtenidos en nuestro laboratorio en años anteriores, fueron, respectivamente de, 9, 15 y 8%, mientras que, para las del etanoato de butilo fueron de 4, 6 y 16%. Como las representaciones de las Figuras (11-2) y (11-3) presentan cruces que impiden analizar, de forma adecuada, los resultados, se realizaron las Figuras (11-4) con los valores equimolares de los  $v^E$ , bien en función de la cadena del éster o de la cadena del alcohol. En todo el conjunto de gráficas realiza

das para esta magnitud, se observa un aumento inicial relevante de los  $v^E$  con la cadena del alcohol normal, aumento que va suavizándose, llegando incluso a decrecer los efectos de expansión observados, caso de la mezcla (butanoato de butilo+1-butanol). El análisis de las mencionadas representaciones da a entender que la mayor irregularidad, por un brusco aumento, aparece en las mezclas que contienen metanoato de butilo (hecho que también se refleja en las entalpías), debido posiblemente a la componente de asociación de ambos compuestos polares. No obstante, este comportamiento, que puede calificarse de extraño por su no-uniformidad, también se observa en otras magnitudes de exceso para este tipo de mezclas. Tal como se aprecia en dichas figuras, la variación para el caso de los alcoholes isoméricos es similar.

Aunque para la obtención de las composiciones del equilibrio líquido-vapor podrían emplearse las correspondientes funciones de ajuste,  $v^E=v^E(x_1)$ , de cada mezcla, aquí se han realizado correlaciones más directas, de  $\rho=\rho(x_1)$ , para disminuir los errores de cálculos intermedios. De esta forma, el intervalo de concentraciones se dividió en tres zonas,  $[0-0,25]$ ,  $[0,25-0,75]$  y  $[0,75-1,0]$ , para conseguir mejores ajustes en las fracciones molares extremas, correlacionando cada uno de los intervalos con polinomios sencillos del tipo  $\rho=\sum_0^3 A_1 x_1^1$ , obteniéndose los coeficientes  $A_1$  con un método de mínimos cuadrados; para todos los casos, la bondad de ajuste,  $r^2$ , fue cercana a la *unidad*. De esta forma, la precisión con la que se presentan las composiciones en equilibrio se estimó en  $\pm 0,001$  unidad de fracción molar; no obstante, para la fase vapor, al considerar la alta volatilidad de algunas sustancias, hace aumentar dicha cantidad hasta el doble, o sea,  $\pm 0,002$  unidades.

Tabla 11-6. Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoa to de butilo+ $x_2$  etanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0242	790,61	-16	0,5213	854,50	65
0,0716	799,35	-22	0,5536	857,31	66
0,1043	804,56	7	0,6195	862,70	69
0,1426	810,53	18	0,7615	873,06	63
0,2076	819,94	30	0,8284	877,43	57
0,2724	828,41	39	0,8931	881,41	45
0,3554	838,11	52	0,9431	884,40	25
0,4740	850,18	63	-	-	-

Tabla 11-7. Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoa to de butilo+ $x_2$  1-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0297	803,25	12	0,5769	857,37	148
0,0774	809,06	36	0,6125	860,15	146
0,1137	813,26	57	0,7368	869,41	125
0,2030	823,14	90	0,7838	872,74	110
0,3040	833,50	110	0,9005	880,61	63
0,3788	840,55	128	0,9543	884,02	42
0,4120	843,55	133	-	-	-
0,4950	850,72	143	-	-	-

**Tabla 11-8.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoa to de butilo+ $x_2$  1-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0774	812,93	55	0,4638	846,46	178
0,1282	817,62	80	0,5257	851,44	180
0,1620	820,61	106	0,6002	857,33	172
0,2009	824,08	123	0,6856	863,91	155
0,2576	829,10	140	0,7291	867,21	143
0,2696	830,14	145	0,7893	871,73	119
0,2994	832,70	154	0,8859	878,79	74
0,3432	836,41	168	0,9416	882,82	37
0,3970	840,93	176	-	-	-

**Tabla 11-9.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoa to de butilo+ $x_2$  2-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0490	787,99	51	0,5306	845,56	320
0,1072	796,22	96	0,6134	853,88	300
0,1583	802,79	166	0,6428	856,98	261
0,2627	815,90	241	0,7054	862,97	225
0,3331	824,13	286	0,7687	868,81	183
0,3759	828,98	304	0,8296	874,19	143
0,4266	834,58	316	0,8963	879,83	98
0,4750	839,77	322	0,9752	886,31	30

**Tabla 11-10.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  meta-noato de butilo+ $x_2$  2-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0462	806,43	110	0,5579	851,06	488
0,1025	811,35	215	0,5965	854,38	473
0,1659	816,89	313	0,6610	859,83	442
0,2115	820,86	372	0,7141	864,34	402
0,2559	824,81	410	0,7647	868,62	354
0,2991	828,58	447	0,7926	870,93	330
0,3484	832,87	478	0,8526	875,96	258
0,3985	837,27	494	0,9172	881,36	166
0,4463	841,42	502	0,9542	884,59	89
0,4991	846,00	501	-	-	-

**Tabla 11-11.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoa to de butilo+ $x_2$  etanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0343	791,89	17	0,4542	843,35	123
0,0720	798,56	26	0,5118	847,89	130
0,1128	805,03	46	0,5693	852,05	135
0,1537	810,97	65	0,6861	859,63	130
0,2078	818,20	79	0,7607	863,99	112
0,2639	824,94	91	0,8590	869,13	89
0,3043	829,38	98	0,9446	873,31	43
0,3432	833,32	109	-	-	-

**Tabla 11-12.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0430	804,94	26	0,4589	843,96	166
0,0871	810,07	52	0,5151	847,98	170
0,1409	815,95	79	0,5768	852,16	170
0,1915	821,09	105	0,6344	855,86	164
0,2507	826,78	124	0,7315	861,67	149
0,3139	832,45	138	0,7963	865,35	125
0,3603	836,34	148	0,8872	870,16	89
0,4011	839,59	156	-	-	-

**Tabla 11-13.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0475	810,05	44	0,5062	846,11	196
0,0879	813,67	71	0,5687	850,32	188
0,1330	817,61	98	0,6445	855,20	178
0,1815	821,74	119	0,7041	858,94	158
0,2466	827,05	145	0,7641	862,49	148
0,3162	832,47	166	0,8441	867,15	115
0,3784	837,14	178	0,9309	872,07	60
0,4552	842,61	191	-	-	-

**Tabla 11-14.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  etanol + to de butilo +  $x_2$  2-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0628	789,88	93	0,5240	840,00	371
0,1131	796,62	148	0,5769	844,63	351
0,1628	802,68	221	0,6426	849,97	336
0,1996	807,18	245	0,6979	854,40	297
0,2579	813,75	300	0,7738	860,00	260
0,2983	818,18	321	0,8113	862,68	234
0,4020	828,74	362	0,8803	867,53	164
0,4682	835,00	371	0,9622	873,06	60

**Tabla 11-15.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  etanol + to de butilo +  $x_2$  2-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0532	806,87	126	0,5153	842,70	533
0,0907	810,00	196	0,5679	846,48	518
0,1310	813,27	269	0,6192	850,11	494
0,1626	815,82	318	0,6765	854,06	460
0,2107	819,65	382	0,7402	858,38	409
0,2528	822,94	431	0,7985	862,28	347
0,2932	826,09	467	0,8699	867,01	250
0,3662	831,71	508	0,9335	871,21	141
0,4125	835,21	521	0,9634	873,20	79
0,4653	839,10	531	-	-	-

**Tabla 11-16.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo+ $x_2$  etanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0511	795,27	20	0,4511	842,39	110
0,1031	804,21	34	0,4801	844,55	112
0,1464	810,71	50	0,5777	851,07	114
0,1872	816,25	62	0,6921	857,55	111
0,2468	823,51	74	0,7826	862,00	100
0,3033	829,51	87	0,8284	864,07	90
0,3481	833,82	94	0,9295	868,39	40
0,4023	838,52	104	-	-	-

**Tabla 11-17.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo+ $x_2$  1-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0495	806,42	23	0,4871	845,49	137
0,0931	811,66	39	0,5361	848,54	142
0,1485	817,75	60	0,5782	851,05	141
0,1928	822,20	77	0,6344	854,23	136
0,2327	825,97	89	0,7159	858,48	127
0,3263	834,00	109	0,7802	861,56	120
0,3860	838,54	124	0,8849	866,32	78
0,4324	841,84	131	0,9307	868,37	38

**Tabla 11-18.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo+ $x_2$  1-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0424	809,78	34	0,5134	845,97	149
0,1049	815,67	55	0,5924	850,65	149
0,1582	820,32	78	0,6851	855,76	145
0,2018	823,94	93	0,7473	858,98	139
0,2504	827,79	108	0,7777	860,52	132
0,2857	830,48	117	0,8136	862,29	124
0,3374	834,25	130	0,8909	866,01	92
0,4063	839,03	137	0,9233	867,54	72
0,4627	842,71	143	0,9686	869,68	33

**Tabla 11-19.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo+ $x_2$  2-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0564	789,72	50	0,5453	841,42	325
0,0851	793,78	87	0,6109	846,35	319
0,1623	803,97	162	0,6761	851,02	292
0,2186	810,69	209	0,7472	855,67	271
0,2561	814,98	224	0,7952	858,77	233
0,3474	824,32	278	0,8305	861,03	191
0,3836	827,70	300	0,9550	868,32	56
0,4394	832,73	314	-	-	-

Tabla 11-20. Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  2-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0652	808,45	120	0,5348	843,64	459
0,1165	812,93	194	0,5934	847,38	441
0,1704	817,32	276	0,6522	850,88	431
0,2312	822,15	344	0,7159	854,68	389
0,2933	827,03	378	0,7801	858,44	325
0,3574	831,62	429	0,8124	860,25	294
0,4043	834,92	449	0,8908	864,64	188
0,4652	839,12	454	0,9714	869,05	51

Tabla 11-21. Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  etanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0593	796,87	26	0,4671	840,91	126
0,1087	805,02	49	0,5948	848,37	133
0,1603	812,37	67	0,6794	852,51	129
0,2055	818,03	77	0,7108	853,90	128
0,2603	824,00	93	0,7482	855,51	120
0,3102	828,81	104	0,8456	859,33	94
0,3504	832,29	112	0,8938	861,07	74
0,3961	835,93	116	0,9265	862,27	44

**Tabla 11-22.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0500	806,45	28	0,4611	841,30	147
0,1022	812,60	44	0,5151	844,33	155
0,1607	818,61	73	0,5861	848,04	154
0,2159	823,73	91	0,7284	854,51	142
0,2535	826,94	100	0,8113	857,82	124
0,3107	831,39	117	0,8484	859,25	107
0,3543	834,50	129	0,8864	860,69	82
0,4022	837,69	138	0,9349	862,41	55

**Tabla 11-23.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0486	810,50	19	0,7528	854,85	126
0,0947	814,73	40	0,8222	857,72	110
0,1723	821,26	71	0,9185	861,52	65
0,2247	825,32	85	0,9349	862,15	54
0,2892	829,91	107	-	-	-
0,3441	833,56	119	-	-	-
0,4714	841,18	137	-	-	-
0,5842	847,11	142	-	-	-

**Tabla 11-24.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  2-propanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0627	790,93	57	0,6564	846,49	303
0,1064	797,07	107	0,7353	851,24	253
0,2004	808,77	187	0,8031	854,87	227
0,2547	814,58	239	0,8641	858,15	156
0,3087	820,06	259	0,9640	863,04	44
0,3865	826,91	315	-	-	-
0,5156	837,06	335	-	-	-
0,5878	842,05	330	-	-	-

**Tabla 11-25.** Volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  2-butanol) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$x_1$	$\rho$ $\text{kgm}^{-3}$	$10^9 v^E$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0598	807,87	120	0,5152	840,25	470
0,1074	812,01	191	0,6331	846,76	443
0,1538	815,74	263	0,6928	849,83	416
0,2160	820,46	348	0,7353	851,91	397
0,2482	822,90	371	0,7850	854,44	337
0,3163	827,73	419	0,8484	857,42	274
0,3605	830,68	445	0,8863	859,27	210
0,4100	833,83	468	0,9606	862,74	76
0,4594	836,91	474	-	-	-

Tabla 11-26. Parámetros de ajuste de la ecuación (11-2) y desviaciones estándar,  $10^9 s(v^E)$ , a 298,15 K.

Mezcla binaria	k	$V_0$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$10^9 s(v^E)$
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ etanol	0,23	-1449,2	7554,2	-11514,4	5900,3	4
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	5,89	515,2	395,7	-	-	3
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	0,04	335,5	1139,9	-764,7	-	2
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	0,59	828,3	1892,6	-1890,2	-	8
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	1,39	2460,7	-1732,3	1512,0	-	3
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ etanol	1,45	471,8	-96,2	503,4	-	3
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	1,50	674,7	-224,1	535,2	-	2
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	1,06	910,7	-651,1	699,5	-	3
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	1,04	1474,7	984,7	-3281,3	2602,9	5
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	1,42	2493,7	-1427,0	1305,0	-	2
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ etanol	1,21	397,8	-56,0	397,8	-	2
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	0,80	491,8	-119,6	408,7	-	3
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	1,76	636,4	-538,2	1104,7	-	2
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	0,65	1072,4	377,8	2106,5	-	5
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	0,76	2051,5	-780,8	740,3	-	5
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ etanol	0,90	537,5	-396,0	684,0	-	3
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	1,18	520,4	-18,2	457,9	-	2
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	4,09	469,6	430,3	161,2	-	1
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	0,57	905,7	1117,2	-692,5	-	7
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	1,19	2176,8	-1183,3	1296,0	-	6

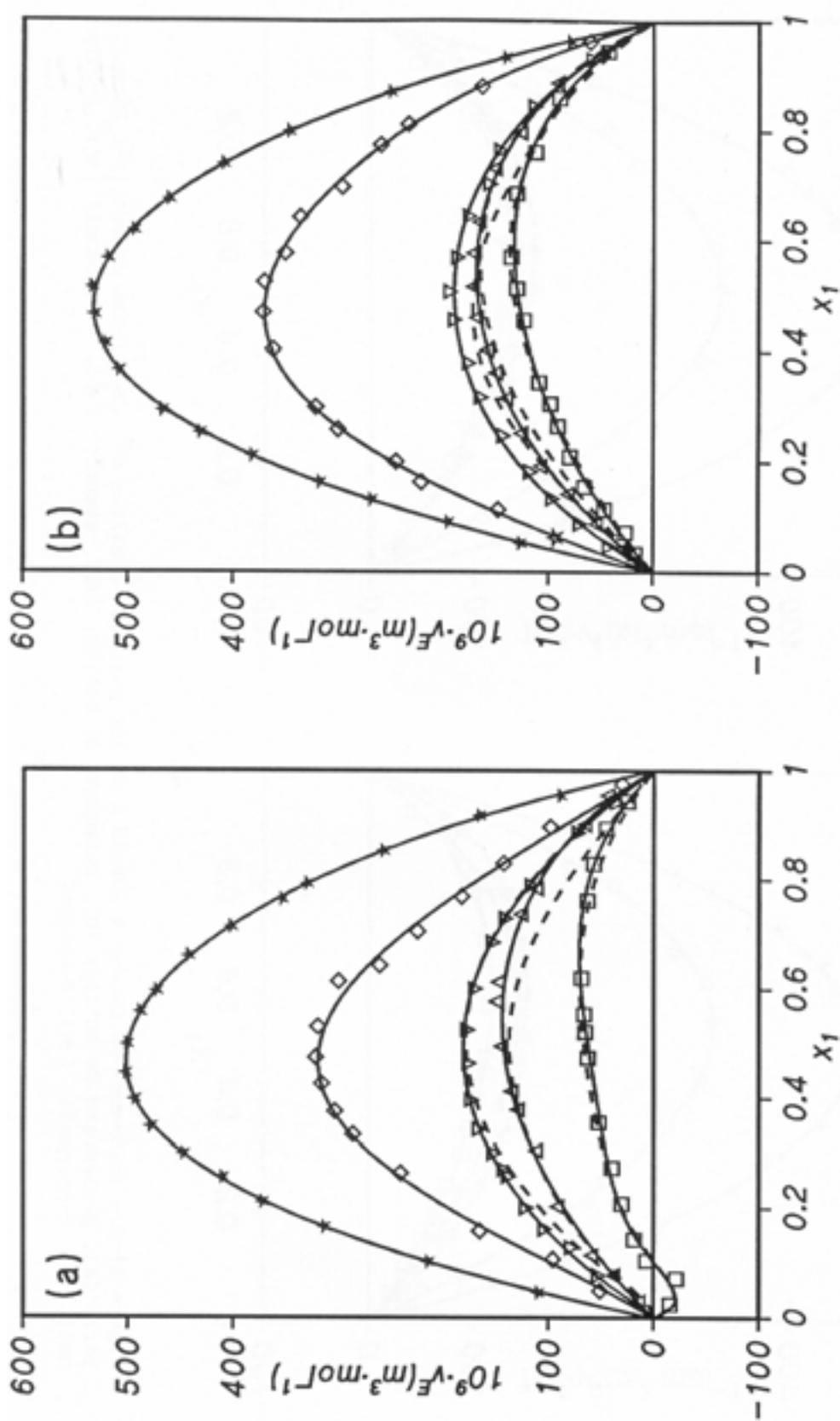


Figura 11-2.- Volúmenes de exceso a 298,15 K de las mezclas binarias de ( $x$  ésteres de butilo+x alcohol) para: (a), metanoato de butilo; (b), etanoato de butilo. ( $\square$ ), etanol; ( $\Delta$ ), 1-propanol; ( $\nabla$ ), 1<sup>o</sup>-butanol; ( $\diamond$ ), 2-propanol; ( $\star$ ), 2-butanol. Las líneas discontinuas corresponden a valores de la literatura extraídas de: (a), Ortega (1985); (b), Ortega y col. (1985b).

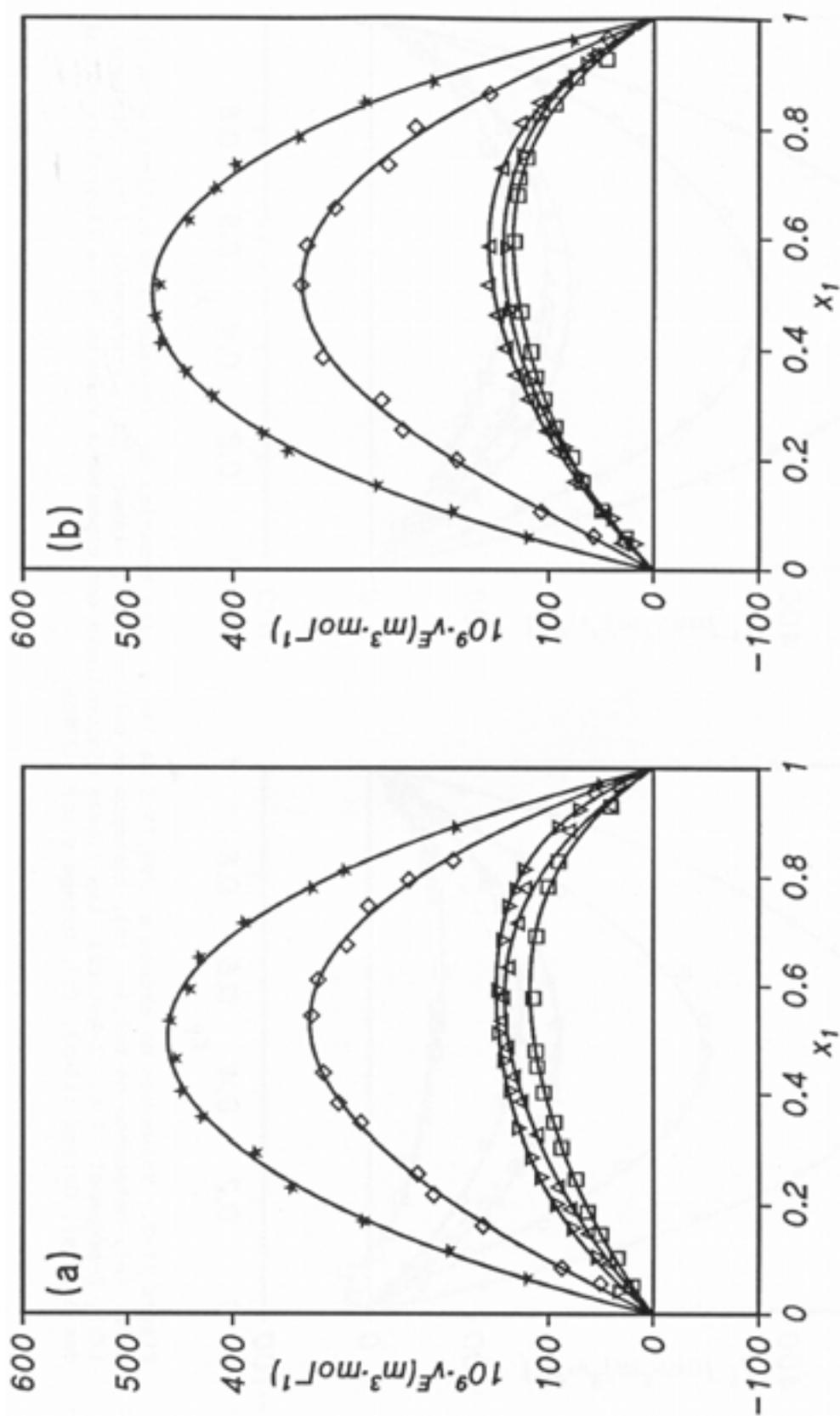


Figura 11-3.- Volúmenes de exceso a 298,15 K de las mezclas binarias de ( $x$  ésteres de butilo+ $x$  alcohol) para: (a), propanoato de butilo; (b), butanoato de butilo. ( $\square$ ), etanol; ( $\Delta$ ), 1-propanol; ( $\nabla$ ), 1-butanol; ( $\diamond$ ), 2-propanol; ( $\star$ ), 2-butanol.

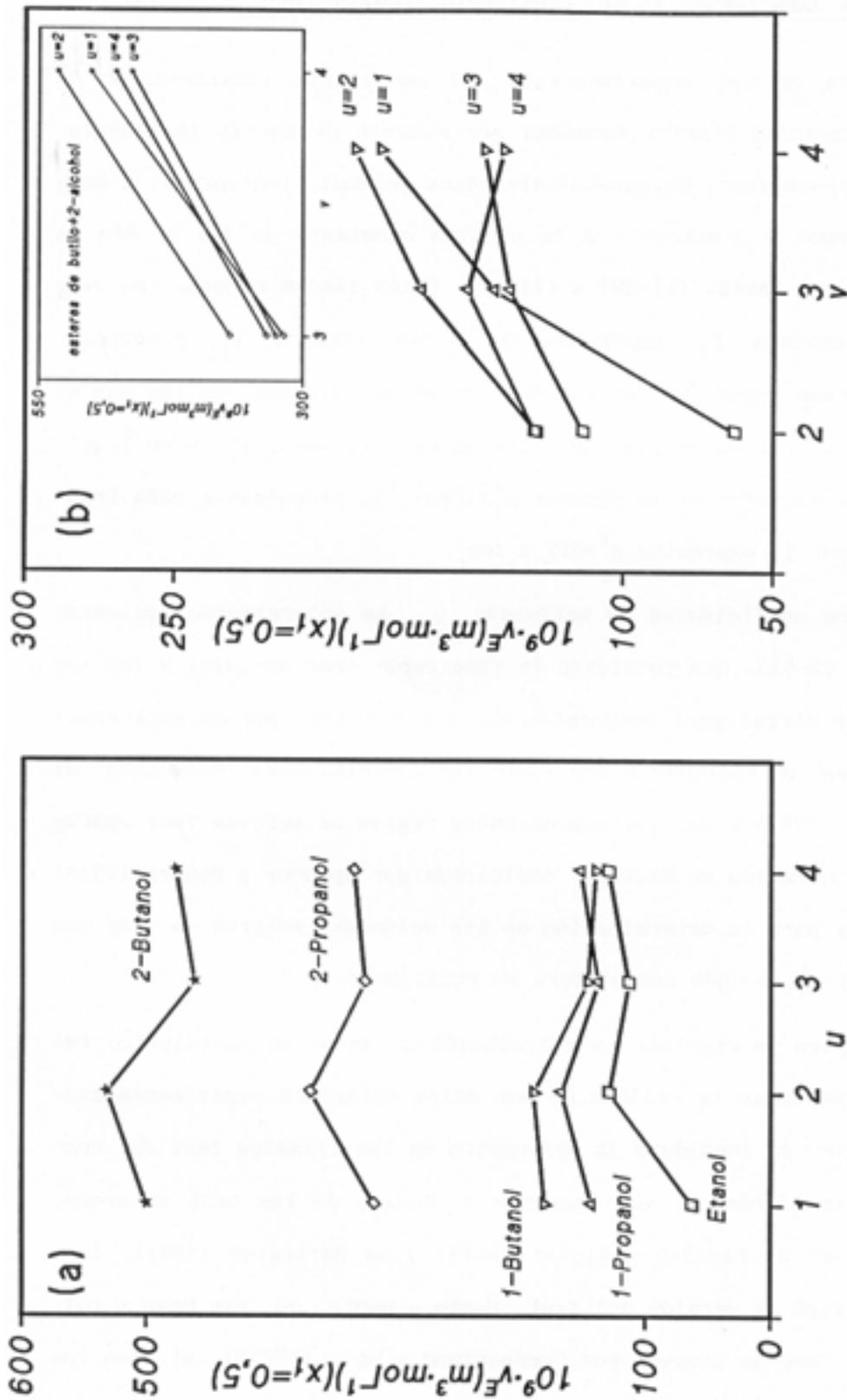


Figura 11-4.- Variación de los volúmenes de exceso equimolares,  $v^E(x=0,5)$ , con la cadena del: (a), éster de butilo y (b), alcohol en las mezclas  $(x_1 H_{1-2u-1} C_{u-1} OOC H_{u-1,2,3,4})^1 + x_2 C H_{2v+1} (OH) (v=2,3,4)$ .

### 11.3.- Datos experimentales del equilibrio líquido-vapor.

Los valores experimentales del equilibrio líquido-vapor de las veinte mezclas binarias formadas por ésteres de butilo (metanoato, etanoato, propanoato y butanoato)+alcoholes (etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-propanol y 2-butanol) a la presión constante de 101,32 kPa se muestran en las **Tablas (11-28) a (11-47)**. Estas tablas recogen los valores de temperatura,  $T$ , composición de la fase líquida,  $x_1$ , y composición de la fase vapor,  $y_1$ , en sus tres primeras columnas, en las dos siguientes, los valores de los coeficientes de actividad,  $\gamma_1$ , y en la última columna el valor de la función  $g^E/(Jmol^{-1})$ , calculada a cada fracción molar por la expresión  $g^E = RT \sum x_1 \ln \gamma_1$ .

Los coeficientes de actividad,  $\gamma_1$ , se determinaron aplicando la **ecuación (8-51)**, que considera la fase vapor como no-ideal y los coeficientes de virial para compuestos puros y mezclas que en esta ecuación aparecen, se calcularon empleando las correlaciones empíricas de Tsonopoulos (1974) y sus correspondientes reglas de mezclas (ver **apartado 8.6**). La ecuación de Rackett, modificada por Spencer y Danner (1972) fue empleada para la determinación de los volúmenes molares de cada compuesto puro,  $v_1^L$ , a cada temperatura de equilibrio.

Antes de efectuar la correlación de datos de equilibrio, fue necesario comprobar la calidad de los datos obtenidos experimentalmente. Para ello, se consideró la aplicación de los llamados *test de consistencia termodinámica*, ver **apartado 9**. Además de los test de áreas, conocidos como de Redlich y Kister (1948) y de Herington (1951), también se utilizó la versión del test punto a punto de Van Ness y col. (1973), tal como se propuso por Fredenslund y col. (1977b), si bien fue

ron introducidas las mismas modificaciones indicadas anteriormente para el cálculo de los coeficientes de actividad, más concretamente sobre los coeficientes del virial y volúmenes molares de líquido saturado a las temperaturas de equilibrio. En la Tabla (11-27) se muestra la valo-

Tabla 11-27. Verificación termodinámica de los datos de ELV utilizando el test de Redlich-Kister (1), Herington (2) y Fredenslund y col. (3).

Mezcla binaria	$Test_1$	$Test_2$	$Test_3$
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ etanol.....	●	●	●
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol....	●	●	●
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol.....	●	●	●
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol....	●	●	●
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol.....	●	●	●
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ etanol.....	●	●	●
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol....	●	●	●
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol.....	●	●	●
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol....	●	●	●
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol.....	●	●	●
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ etanol.....	●	●	●
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol...	●	●	●
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol....	●	●	●
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol...	●	●	●
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol....	●	●	●
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ etanol.....	●	●	●
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol....	●	●	●
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol....	●	●	●
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol....	●	●	●
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol....	●	●	●

● Consistente    ● No-consistente

ración cualitativa de los resultados obtenidos al aplicar los diferentes métodos a las veinte mezclas consideradas en este trabajo de investigación.

Resumiendo, sólo tres mezclas binarias parecen ser consistentes con el test global de áreas de Redlich y Kister (1948), catorce lo son con el Herington (1951), y la totalidad de ellos verifican el test punto a punto propuesto por Fredenslund y col. (1977b). Ahora, efectuada la reducción de datos, todas las magnitudes características del equilibrio serán correlacionadas con diferentes ecuaciones, con el fin de conseguir la adecuada reproducción de las mismas cuando fuese necesario. La comparación con los resultados encontrados en la bibliografía para las mismas mezclas se realizará en el apartado 12 de esta Memoria.

#### 11.3.1.- Correlaciones de los datos de equilibrio líquido-vapor.

En la primera parte de esta Memoria y más concretamente en la sección 7, se han descrito algunos modelos para el tratamiento de valores experimentales de equilibrio. Si bien allí se presentaron para su utilización con la función adimensional  $Q=g^E/RT$ , también es usual su desarrollo para tratar como magnitud primaria a los coeficientes de actividad relacionándolos con la composición de la mezcla. Sin embargo, la utilización de los  $\gamma_1$  para correlacionar los datos de ELV se hace bastante compleja y el resultado no siempre es satisfactorio, al igual que la justificación teórica de este procedimiento y, más aún, cuando se aplica a datos isobáricos.

Los distintos modelos ya descritos y clásicos en la literatu-

ra, para correlacionar los datos de equilibrio líquido-vapor, Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC y Redlich-Kister serán aplicados a los datos de las **Tablas (11-28) a (11-47)** junto a la ecuación de las "zetas", empleada en los trabajos realizados en nuestro grupo de investigación con buenos resultados desde hace varios años, sobre todo, para las magnitudes de exceso.

Con los datos de la primera y última columna de las **Tablas (11-28) a (11-47)** se consiguen los valores de la función adimensional de energía libre, creando entonces el conjunto de parejas  $(x_1, g^E/RT)$ , las cuales fueron correlacionadas con las ecuaciones antes mencionadas. Para la regresión de los datos con van Laar, Margules, Redlich-Kister y la de las "zetas" se utilizó un procedimiento de mínimos cuadrados para funciones lineales, mientras que, para las de Wilson, NRTL y UNIQUAC el método propuesto por Marquardt (1963) para expresiones no-lineales. Los parámetros obtenidos para cada modelo y las correspondientes desviaciones estandar de los datos,  $s(g^E/RT)$ , se muestran en las **Tablas (11-48) a (11-54)**.

En un rápido análisis de los resultados que se presentan en esas tablas se observa que, de manera global, existe una mejor correlación de los datos con la ecuación de las zetas, cuyas desviaciones estándar sólo son comparables a las obtenidas empleando la ecuación de Redlich-Kister, dado que ambas poseen la misma raíz matemática (desarrollos en serie). Por esta razón, la correlación de los datos experimentales directos, de concentraciones y temperaturas, así como la de otras magnitudes derivadas del equilibrio líquido-vapor se realizó con dicha ecuación. En las **Tablas (11-55) a (11-58)** se presentan, respectivamente, los valores de ajuste de las composiciones, de las temperaturas de

equilibrio y de la función de energía libre de Gibbs de exceso,  $g^E$  vs  $x_1$ , correlacionadas con una expresión, análoga a la (7-13), o a la (11-2), pero puesta de la forma genérica siguiente:

$$Q_k = x_1 x_2 \sum A_i (x_1 / [x_1 + kx_2])^i \quad (11-3)$$

para ser utilizada de acuerdo con la función  $Q_k$  que se haya establecido. Así, en el ajuste de composiciones se hace que,  $Q_1 = (y_1 - x_1)$ . Para la función de energía libre,  $Q_2 = g^E / (Jmol^{-1})$  y, finalmente para las temperaturas haciendo en este caso,  $Q_3 = T - x_1 T_{b,1}^0 - x_2 T_{b,2}^0$  y  $Q_4 = T - y_1 T_{b,1}^0 - y_2 T_{b,2}^0$ , donde  $T_{b,i}^0$  es la temperatura de ebullición del compuesto puro  $i$ , y  $T$  la temperatura de la mezcla en equilibrio. Con los valores de los parámetros presentados en las **Tablas (11-55) a (11-58)** y los datos experimentales directos del equilibrio,  $T - x_1 - y_1$  se construyeron las gráficas señaladas como (a), dentro de las **Figuras** que corresponden al conjunto de la (11-5) a la (11-24). Igualmente, e indicadas como (b), para cada mezcla se han representado los valores de  $\gamma_1$  vs  $x_1$  y de la función de energía libre  $g^E$  vs  $x_1$  en las gráficas anteriormente citadas, junto a su correspondiente curva de ajuste obtenida de acuerdo con el procedimiento descrito seguidamente. Para la correlación de los coeficientes de actividad se han empleado las ecuaciones presentadas anteriormente, (9-5) y (9-6), y que ahora pueden reescribirse como:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = Q' + \frac{h^E}{RT^2} \left( \frac{dT}{dx_1} \right) \quad (11-4)$$

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = Q - x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (11-5)$$

siendo  $Q = g^E/RT$  y  $Q' = \partial Q / \partial x_1$ . Debido a la ausencia en la bibliografía de datos experimentales de entalpías de exceso a diferentes temperaturas para las mezclas estudiadas de (ésteres de butilo+1-alcohol o +2-alcohol) el término  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ , que viene dado por la ecuación (11-4), ha sido sustituido por una expresión similar a la propuesta por Chao y Hougen (1958) y luego por Chao (1959) para condiciones isobáricas. En dichos trabajos, los autores identifican dicho término con la derivada de la ecuación de Redlich-Kister, añadiéndole una constante  $u$  que se introduce en la expresión. En nuestro caso, la equiparación se realiza con la derivada de la ecuación de las zetas, y el término introducido se escribe como:  $x_1 x_2 (u_1 + u_2 x_1)$ . De esta forma se tiene que,

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = (1-2x_1) \left( \sum a_i z^i \right) + x_1 x_2 k (z/x_1)^2 \left( \sum (i+1) z^i a_{i+1} \right) + x_1 x_2 (u_1 + u_2 x_1) \quad (11-6)$$

donde  $z = x_1 / (x_1 + kx_2)$ . De igual manera que ocurre con la ecuación modificada por los autores indicados arriba [Chao y Hougen, 1958; Chao, 1959] los coeficientes  $a_i$  y  $k$ , debido a la repercusión de las nuevas constantes introducidas, no coinciden con los  $A_i$  y  $k$  de la ecuación original de las zetas, **Tabla (11-51)**, obtenidos previamente. La técnica para correlacionar conjuntamente los coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , utilizando las ecuaciones (11-5), fue similar a la propuesta por Holmes y van Winkle (1970) que optimizan la función objetivo siguiente, aplicada al conjunto de datos de equilibrio.

$$FO = \sum (\gamma_{1,exp} - \gamma_{1,cal})^2 + \sum (\gamma_{2,exp} - \gamma_{2,cal})^2 \quad (11-7)$$

Los coeficientes de la ecuación (11-6), obtenidos de esta forma, se recogen en la **Tabla (11-59)** junto con la desviación estándar promedio de

Tabla 11-28. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo +  $x_2$  etanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
351,07	0,0108	0,0185	4,280	0,994	27,5
351,00	0,0422	0,0505	3,008	0,995	122,6
350,97	0,0643	0,0670	2,624	1,002	187,1
351,00	0,0975	0,0945	2,439	1,007	272,9
351,05	0,1320	0,1171	2,228	1,019	357,2
351,09	0,1895	0,1312	1,737	1,073	471,1
351,14	0,2044	0,1455	1,782	1,073	507,8
351,45	0,2749	0,1725	1,555	1,126	606,8
351,57	0,2984	0,1821	1,505	1,146	635,4
352,30	0,3957	0,2235	1,358	1,229	719,1
352,69	0,4343	0,2396	1,308	1,267	734,5
353,53	0,5060	0,2686	1,222	1,352	736,9
353,87	0,5228	0,2795	1,216	1,362	735,0
354,27	0,5435	0,2931	1,210	1,377	734,8
354,85	0,5845	0,3097	1,165	1,446	715,4
355,52	0,6141	0,3292	1,152	1,476	700,5
356,24	0,6267	0,3379	1,130	1,467	650,6
356,60	0,6437	0,3483	1,120	1,494	640,1
357,45	0,6903	0,3698	1,077	1,611	591,4
358,55	0,7189	0,3953	1,065	1,638	548,5
361,01	0,7893	0,4538	1,025	1,810	433,6
362,27	0,8091	0,4829	1,020	1,809	390,1
364,07	0,8462	0,5286	1,006	1,924	321,4
365,10	0,8603	0,5555	1,006	1,928	294,2
367,82	0,8935	0,6275	1,002	1,935	220,6
369,93	0,9114	0,6733	0,986	1,904	134,8
371,25	0,9232	0,7071	0,980	1,885	93,9
372,57	0,9322	0,7458	0,983	1,775	70,5
375,67	0,9655	0,8498	0,983	1,871	15,2
377,47	0,9764	0,9111	0,987	1,528	-9,5

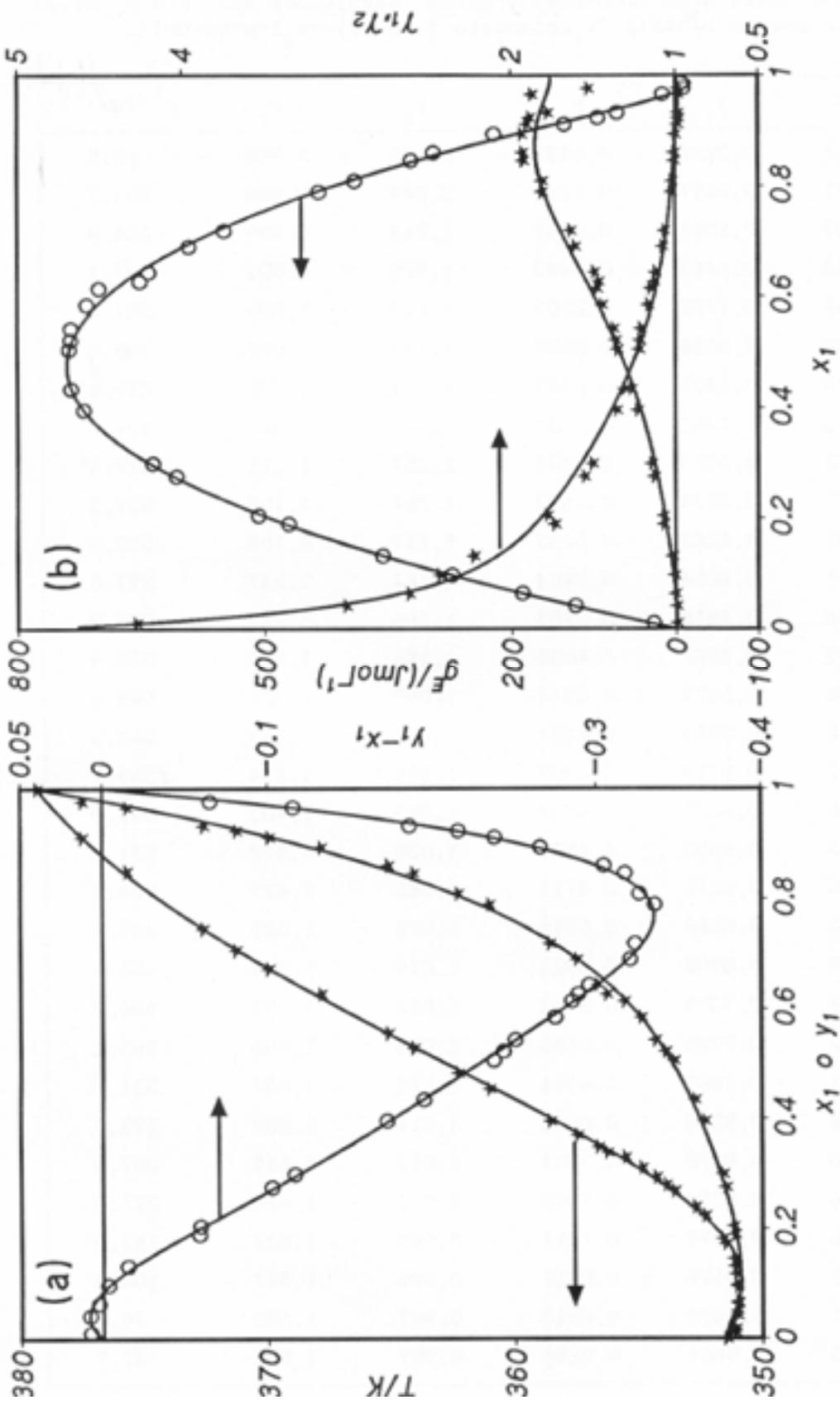


Figura 11-5.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo +  $x_2$  etanol). (a),  $T$  o  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^F$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-29. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
369,37	0,0236	0,0437	2,526	0,998	62,5
368,71	0,0691	0,1118	2,249	0,996	161,7
368,37	0,1086	0,1581	2,044	0,999	234,9
368,12	0,1463	0,1993	1,928	1,001	297,1
367,94	0,1790	0,2289	1,819	1,009	351,3
367,86	0,2058	0,2507	1,739	1,017	388,5
367,78	0,2407	0,2749	1,634	1,032	435,1
367,73	0,2962	0,2982	1,442	1,080	497,2
367,74	0,3375	0,3200	1,357	1,111	529,4
367,77	0,3834	0,3442	1,284	1,150	557,3
367,82	0,4263	0,3633	1,217	1,198	573,3
367,91	0,4654	0,3804	1,164	1,247	577,2
367,98	0,4816	0,3953	1,166	1,252	582,8
368,03	0,4907	0,4000	1,156	1,262	580,8
368,06	0,5173	0,4012	1,099	1,327	568,0
368,18	0,5283	0,4101	1,096	1,333	562,3
368,22	0,5513	0,4205	1,075	1,374	559,1
368,36	0,5727	0,4338	1,063	1,403	549,9
368,55	0,6093	0,4534	1,038	1,470	531,3
368,76	0,6270	0,4711	1,041	1,479	524,9
369,30	0,6666	0,5016	1,025	1,529	484,8
369,85	0,6992	0,5322	1,019	1,559	450,5
370,58	0,7376	0,5712	1,013	1,595	406,5
371,42	0,7729	0,6156	1,014	1,604	365,2
372,11	0,7985	0,6504	1,015	1,604	331,7
372,84	0,8232	0,6854	1,014	1,602	295,1
373,56	0,8478	0,7201	1,012	1,615	257,8
374,34	0,8732	0,7590	1,011	1,624	221,0
375,46	0,8977	0,7981	0,999	1,622	152,0
376,35	0,9176	0,8359	0,996	1,587	108,8
377,31	0,9425	0,8843	0,997	1,550	70,2
378,15	0,9664	0,9298	0,997	1,562	37,7

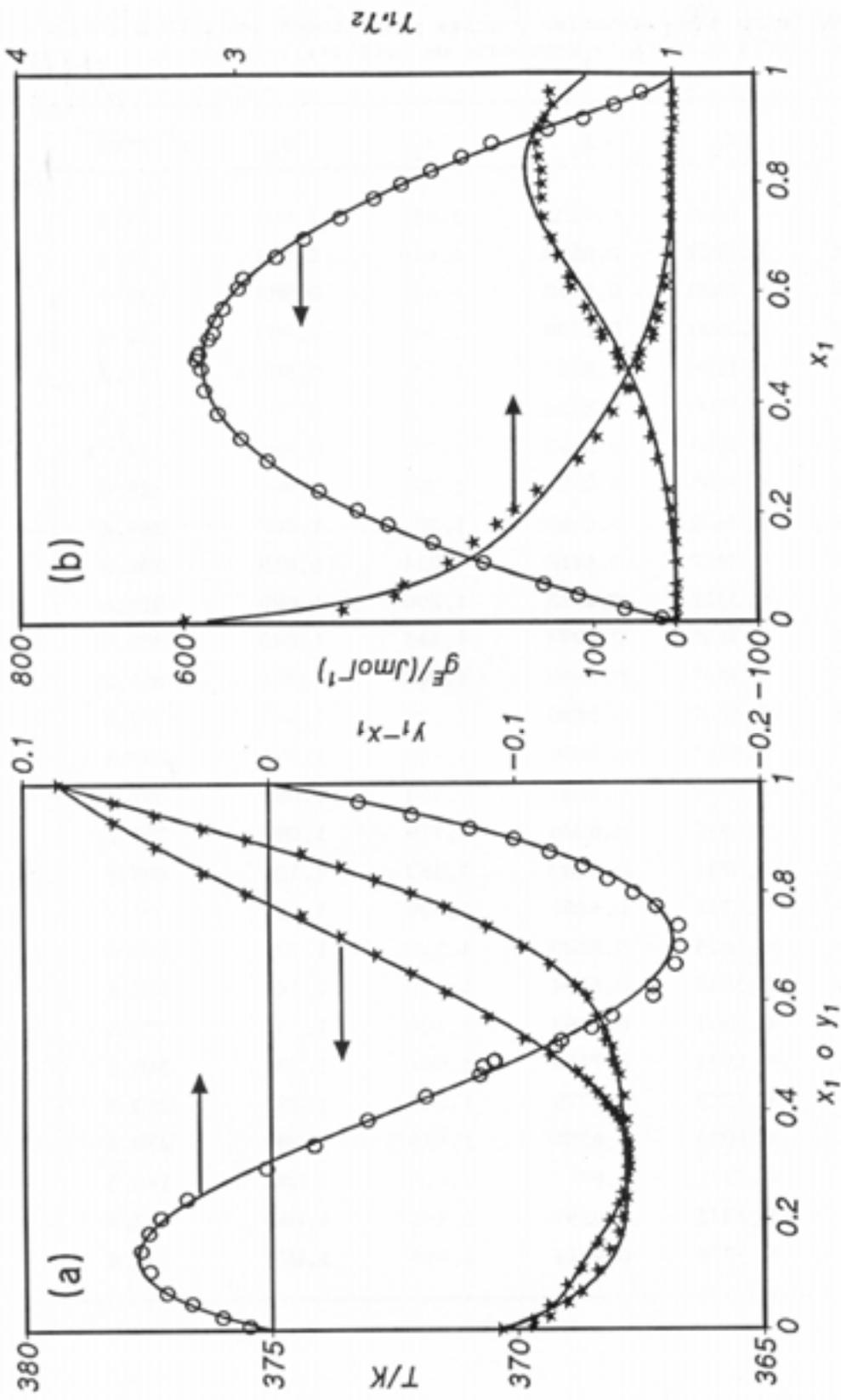


Figura 11-6.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo+ $x_2$  1-propanol). (a),  $T$  o  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

**Tabla 11-30.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
389,83	0,0105	0,0235	1,656	1,000	17,9
389,44	0,0269	0,0579	1,616	0,994	23,9
388,67	0,0522	0,1112	1,631	0,989	48,7
387,72	0,0903	0,1790	1,560	0,983	80,6
386,90	0,1180	0,2247	1,532	0,986	121,3
386,23	0,1508	0,2722	1,479	0,984	145,8
385,33	0,1967	0,3263	1,395	0,994	194,0
384,58	0,2295	0,3687	1,380	0,997	229,4
383,86	0,2632	0,4060	1,353	1,007	269,4
383,25	0,2977	0,4416	1,324	1,015	298,8
382,70	0,3312	0,4712	1,290	1,029	329,6
382,23	0,3630	0,4997	1,265	1,040	350,4
381,87	0,3937	0,5260	1,241	1,049	361,2
381,49	0,4207	0,5480	1,223	1,061	377,8
381,17	0,4469	0,5686	1,206	1,073	389,1
380,88	0,4710	0,5882	1,194	1,083	397,1
380,63	0,4970	0,6086	1,179	1,092	399,3
380,39	0,5241	0,6233	1,153	1,121	407,9
380,29	0,5508	0,6451	1,139	1,123	391,2
380,20	0,5604	0,6529	1,136	1,126	390,6
379,95	0,5962	0,6794	1,119	1,142	382,4
379,63	0,6361	0,7092	1,106	1,163	375,6
379,44	0,6934	0,7418	1,067	1,235	345,6
379,26	0,7389	0,7778	1,055	1,257	313,3
379,14	0,8099	0,8207	1,019	1,399	250,4
379,16	0,8712	0,8711	1,005	1,484	174,5
379,26	0,9375	0,9297	0,994	1,663	82,3
379,28	0,9774	0,9714	0,995	1,875	30,8

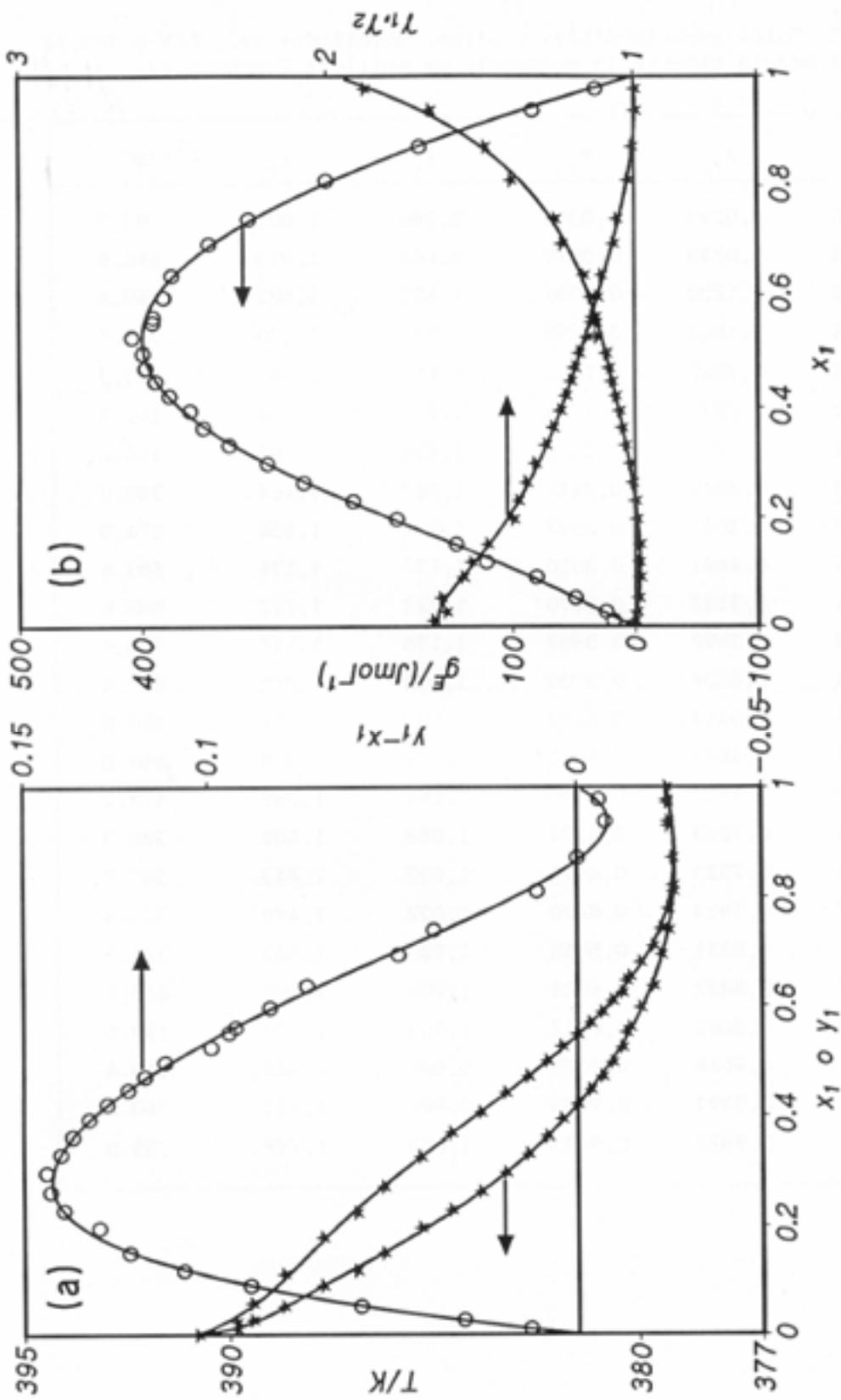


Figura 11-7.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol). (a),  $T$  o  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

**Tabla 11-31.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo +  $x_2$  2-propanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
354,86	0,0292	0,0304	2,286	1,008	93,7
354,94	0,0740	0,0676	2,002	1,013	186,8
355,10	0,1200	0,1005	1,825	1,022	269,8
355,38	0,1666	0,1298	1,681	1,033	335,5
355,60	0,2088	0,1622	1,663	1,039	403,3
355,93	0,2547	0,1816	1,510	1,064	446,8
356,44	0,3208	0,2215	1,436	1,089	516,3
356,83	0,3620	0,2411	1,367	1,114	540,0
357,29	0,4093	0,2697	1,332	1,138	574,8
358,02	0,4681	0,3016	1,270	1,176	589,6
358,71	0,5152	0,3270	1,222	1,212	585,6
359,50	0,5592	0,3509	1,176	1,248	563,6
360,26	0,6038	0,3739	1,132	1,302	537,4
361,36	0,6469	0,4029	1,097	1,338	489,8
362,45	0,6869	0,4341	1,074	1,375	448,0
363,29	0,7122	0,4585	1,064	1,389	418,7
363,74	0,7263	0,4704	1,054	1,405	398,3
364,66	0,7523	0,4915	1,032	1,443	347,7
366,02	0,7913	0,5400	1,032	1,479	322,4
367,51	0,8251	0,5755	1,005	1,542	244,3
368,37	0,8437	0,6024	1,001	1,569	218,0
369,53	0,8665	0,6412	1,000	1,592	190,5
371,72	0,9018	0,7072	0,989	1,640	119,4
374,28	0,9397	0,7953	0,986	1,713	60,0
377,46	0,9820	0,9293	1,000	1,788	35,8

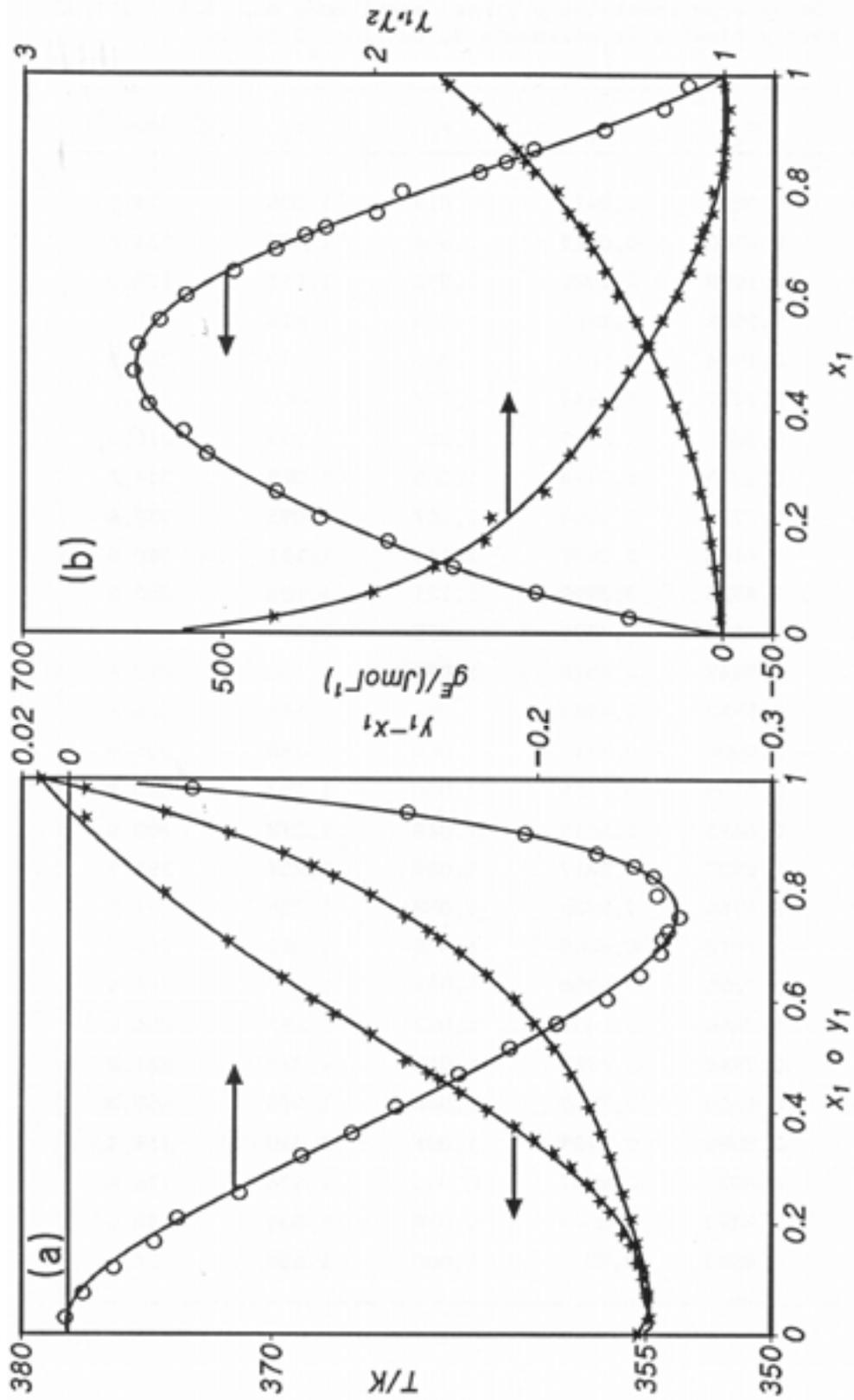


Figura 11-8.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo+ $x_2$  2-propanol). (a),  $T$  o  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-32. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo +  $x_2$  2-butanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
371,63	0,0329	0,0473	1,819	1,005	74,5
371,30	0,0703	0,0914	1,664	1,008	134,2
371,13	0,1088	0,1320	1,562	1,011	179,3
371,09	0,1505	0,1682	1,439	1,018	215,3
371,04	0,1974	0,2060	1,346	1,030	254,5
371,02	0,2427	0,2444	1,299	1,040	287,2
371,00	0,2858	0,2749	1,242	1,059	316,8
371,01	0,3325	0,3114	1,209	1,075	344,2
371,13	0,3727	0,3384	1,167	1,095	353,4
371,28	0,4144	0,3697	1,141	1,111	360,4
371,52	0,4520	0,3990	1,121	1,123	355,8
371,73	0,4903	0,4295	1,105	1,138	354,5
371,91	0,5248	0,4570	1,092	1,154	353,9
372,15	0,5582	0,4842	1,080	1,169	346,6
372,41	0,5906	0,5112	1,069	1,185	336,9
372,70	0,6199	0,5368	1,060	1,197	323,4
372,99	0,6495	0,5615	1,048	1,217	308,6
373,23	0,6737	0,5817	1,039	1,237	295,7
373,28	0,6756	0,5836	1,038	1,236	291,9
373,53	0,7018	0,6088	1,035	1,252	282,4
373,79	0,7200	0,6250	1,027	1,267	265,4
374,03	0,7450	0,6485	1,022	1,293	254,8
374,61	0,7845	0,6887	1,013	1,329	221,3
375,19	0,8233	0,7303	1,005	1,376	189,3
375,85	0,8586	0,7739	1,001	1,410	154,4
376,61	0,8973	0,8237	0,996	1,474	114,4
377,17	0,9243	0,8649	0,998	1,504	92,5
378,07	0,9593	0,9236	1,000	1,538	54,4

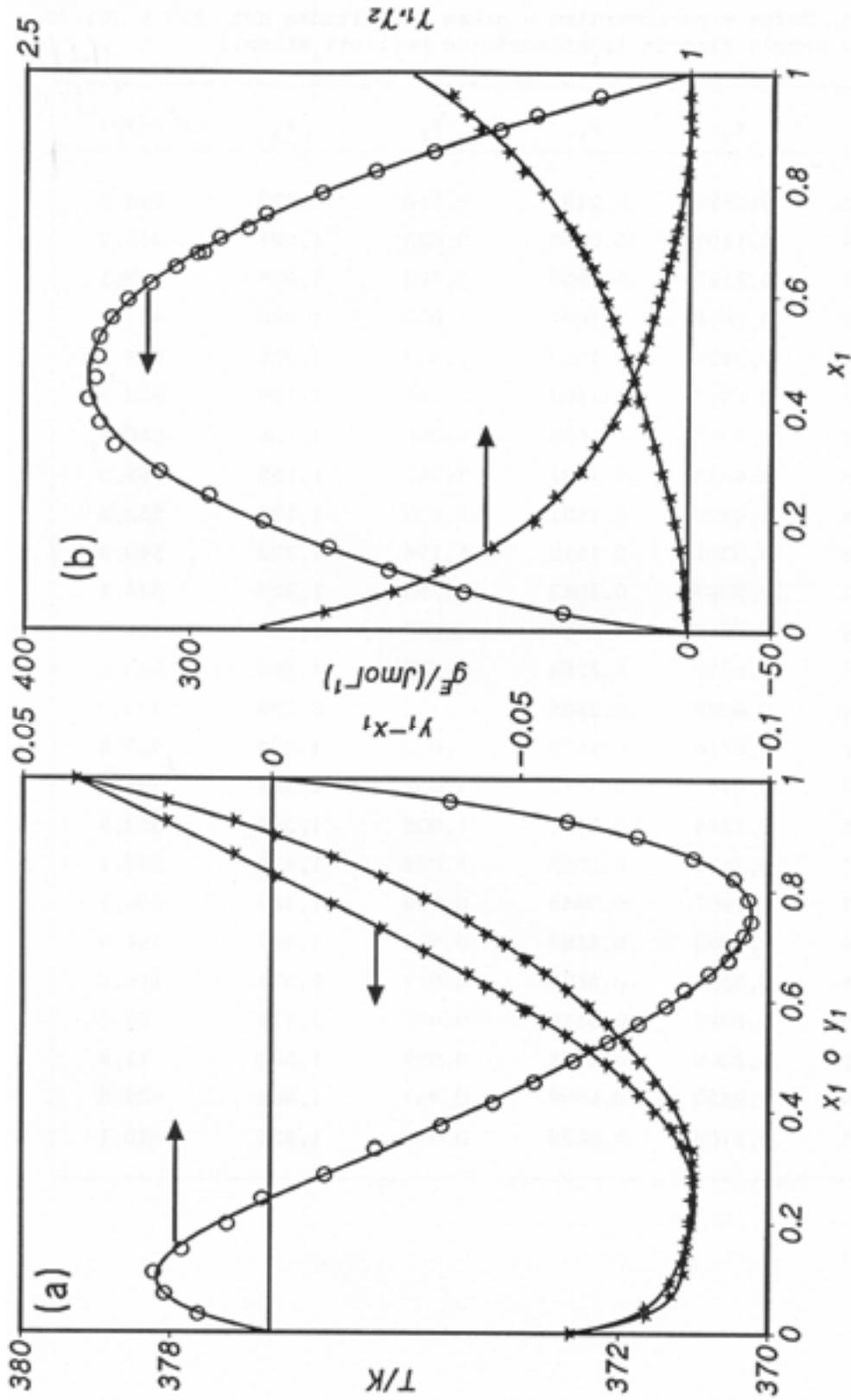


Figura 11-9.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  metanoato de butilo+ $x_2$ -butanol). (a),  $T^o$  ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-33. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$  etanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
352,32	0,0856	0,0492	2,514	0,993	213,8
353,16	0,1437	0,0685	2,022	1,007	315,8
354,21	0,2121	0,0936	1,803	1,025	425,1
355,12	0,2664	0,1091	1,620	1,046	477,6
356,52	0,3439	0,1310	1,433	1,085	524,9
357,42	0,3897	0,1462	1,368	1,109	550,5
358,37	0,4340	0,1608	1,306	1,136	560,8
359,04	0,4626	0,1701	1,267	1,155	558,3
359,76	0,4920	0,1801	1,230	1,177	552,0
360,58	0,5231	0,1912	1,194	1,202	540,6
361,62	0,5589	0,2063	1,163	1,229	528,1
362,32	0,5813	0,2167	1,147	1,247	519,0
362,97	0,6010	0,2254	1,128	1,266	503,1
364,12	0,6324	0,2408	1,102	1,294	473,3
365,70	0,6716	0,2622	1,072	1,334	429,5
366,82	0,6963	0,2770	1,052	1,361	394,0
368,25	0,7244	0,2971	1,035	1,390	353,9
370,52	0,7631	0,3302	1,014	1,430	293,1
372,77	0,7957	0,3645	0,998	1,463	236,1
376,04	0,8353	0,4183	0,984	1,497	164,8
378,76	0,8627	0,4671	0,977	1,512	116,2
383,05	0,8987	0,5516	0,972	1,514	53,3
386,12	0,9205	0,6171	0,969	1,505	11,8
389,68	0,9430	0,6998	0,967	1,486	-29,5
394,31	0,9703	0,8279	0,975	1,435	-46,1

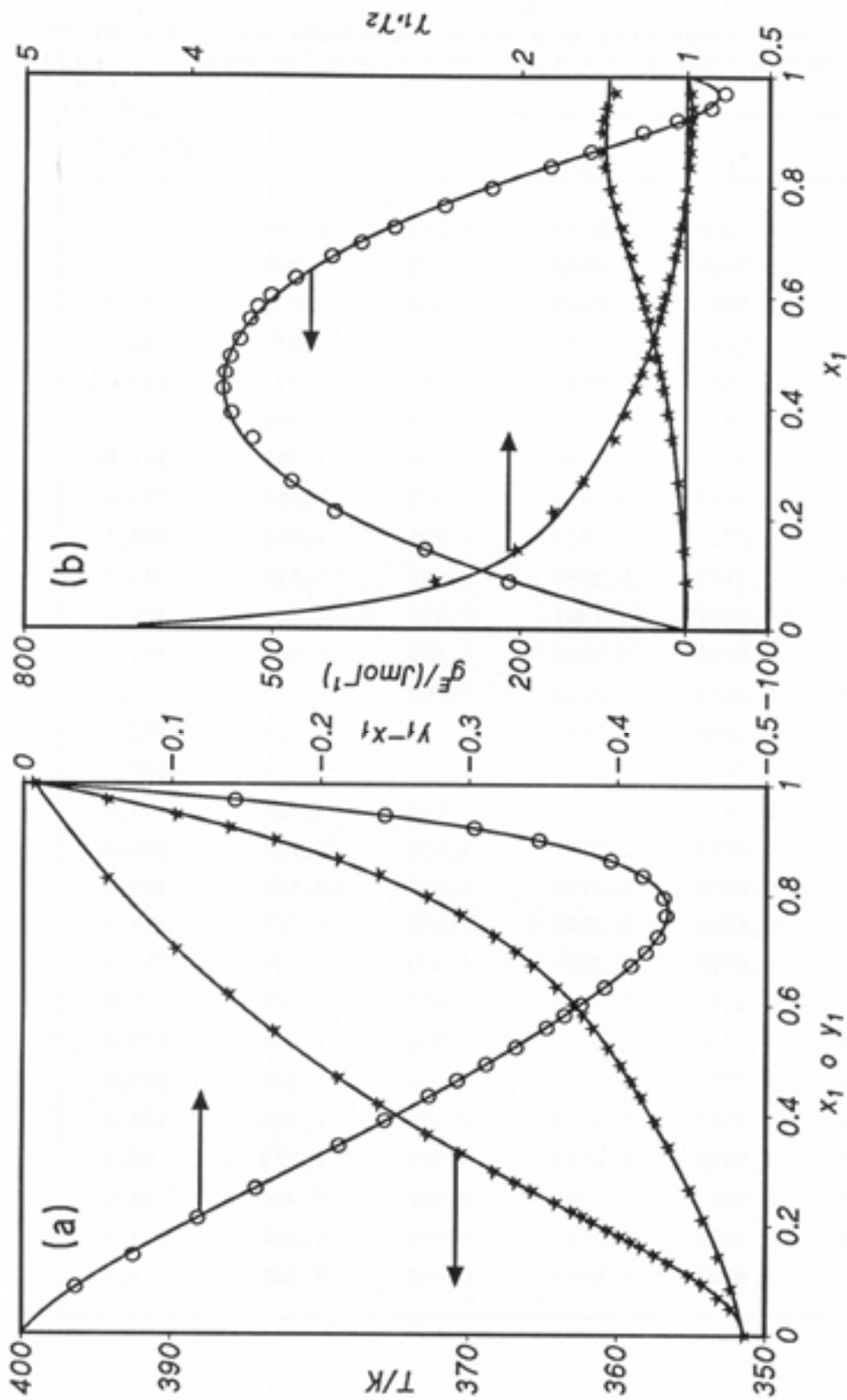


Figura 11-10.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$  etanol). (a),  $T$  o ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-34. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
370,40	0,0320	0,0187	1,375	0,996	18,2
370,47	0,0480	0,0280	1,373	1,000	47,3
370,51	0,0857	0,0498	1,366	1,016	128,4
370,59	0,1193	0,0698	1,370	1,030	196,3
370,83	0,1483	0,0867	1,358	1,037	235,0
371,14	0,1826	0,1069	1,347	1,045	278,0
371,57	0,2182	0,1285	1,336	1,049	311,8
371,92	0,2487	0,1459	1,315	1,057	339,5
372,38	0,2771	0,1619	1,291	1,060	350,1
372,81	0,3113	0,1799	1,259	1,072	371,7
373,29	0,3432	0,1981	1,238	1,081	386,6
373,80	0,3718	0,2149	1,220	1,087	392,3
374,40	0,4082	0,2334	1,184	1,103	395,1
374,63	0,4205	0,2417	1,181	1,105	398,8
375,05	0,4437	0,2540	1,161	1,116	397,1
375,21	0,4548	0,2583	1,146	1,126	395,0
375,78	0,4818	0,2767	1,139	1,132	396,3
375,94	0,4900	0,2799	1,127	1,139	390,2
376,92	0,5369	0,3072	1,094	1,167	374,9
378,03	0,5795	0,3367	1,073	1,184	351,9
379,34	0,6242	0,3700	1,051	1,203	318,0
381,04	0,6708	0,4128	1,036	1,208	273,4
383,15	0,7273	0,4639	1,008	1,242	205,6
385,75	0,7867	0,5379	0,999	1,256	155,0
388,42	0,8375	0,6114	0,987	1,273	90,4
391,07	0,8856	0,6942	0,982	1,308	46,5
393,68	0,9272	0,7817	0,980	1,354	11,9
396,45	0,9690	0,8921	0,991	1,445	8,7

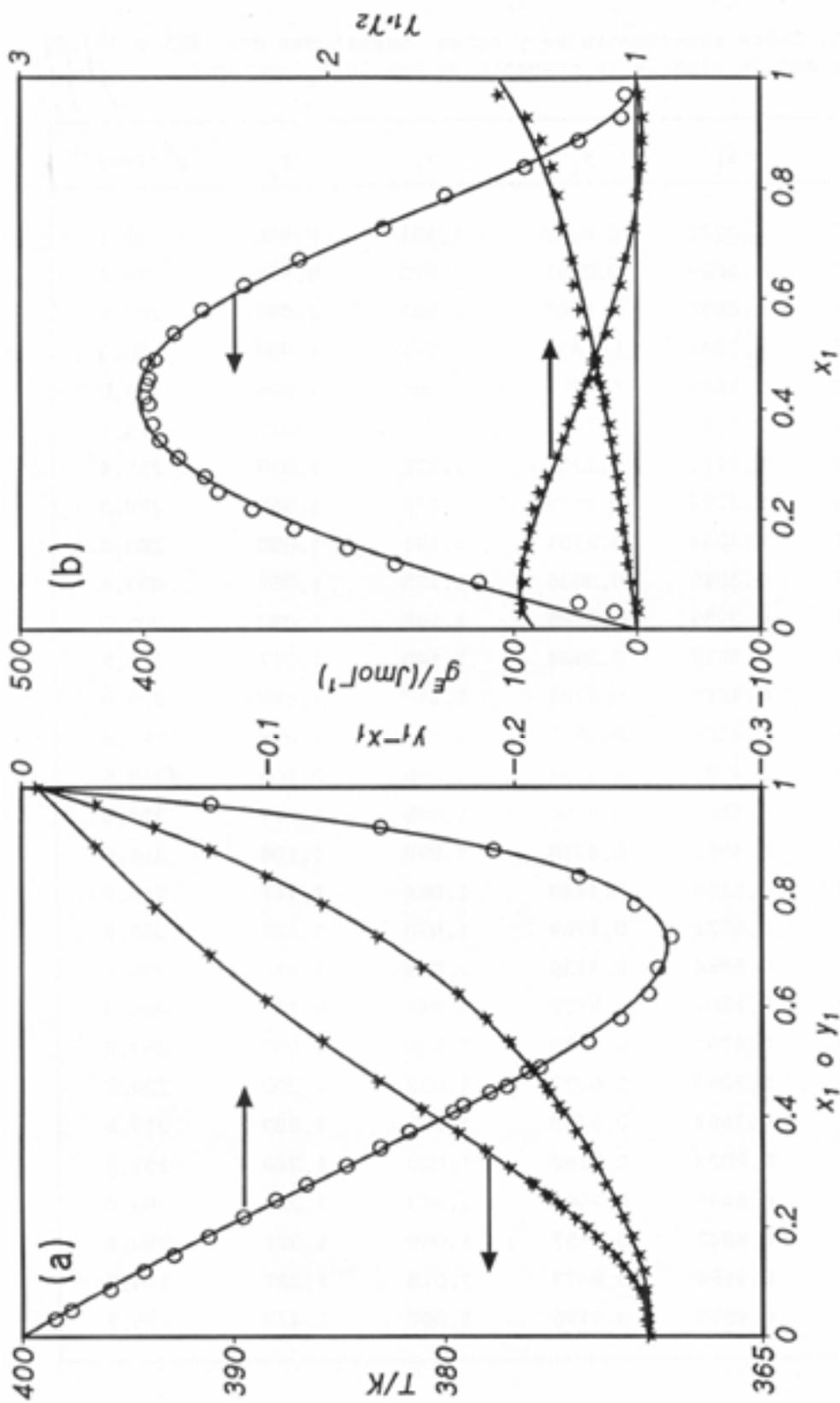


Figura 11-11.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELY a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$  1-propanol). (a),  $T$  o ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-35. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$  1-butanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
390,13	0,0271	0,0322	1,531	0,998	31,1
389,96	0,0629	0,0761	1,570	0,995	76,1
389,90	0,0892	0,1067	1,554	0,992	102,8
389,82	0,1342	0,1434	1,391	1,003	152,3
389,72	0,1625	0,1718	1,380	1,006	186,0
389,64	0,1981	0,2010	1,327	1,017	224,2
389,69	0,2411	0,2256	1,222	1,039	251,4
389,76	0,2789	0,2515	1,175	1,055	270,3
389,84	0,3034	0,2781	1,191	1,050	282,9
389,94	0,3346	0,3036	1,175	1,057	295,4
390,07	0,3759	0,3285	1,128	1,082	306,3
390,15	0,3913	0,3464	1,140	1,077	312,5
390,32	0,4245	0,3701	1,117	1,092	315,9
390,48	0,4505	0,3917	1,109	1,098	317,8
390,65	0,4783	0,4134	1,096	1,109	318,5
390,71	0,4806	0,4156	1,095	1,107	314,3
390,82	0,4961	0,4318	1,099	1,106	316,6
390,97	0,5159	0,4449	1,084	1,117	312,0
391,29	0,5521	0,4769	1,076	1,127	305,9
391,67	0,5964	0,5126	1,059	1,151	295,7
392,13	0,6401	0,5513	1,047	1,170	280,3
392,60	0,6797	0,5885	1,038	1,187	263,2
393,25	0,7269	0,6377	1,033	1,200	239,7
393,77	0,7659	0,6753	1,023	1,233	217,6
394,42	0,8023	0,7182	1,020	1,240	191,2
395,12	0,8449	0,7665	1,013	1,280	163,0
395,89	0,8842	0,8157	1,009	1,321	130,9
396,59	0,9168	0,8679	1,015	1,287	114,7
397,43	0,9570	0,9196	1,007	1,475	76,9

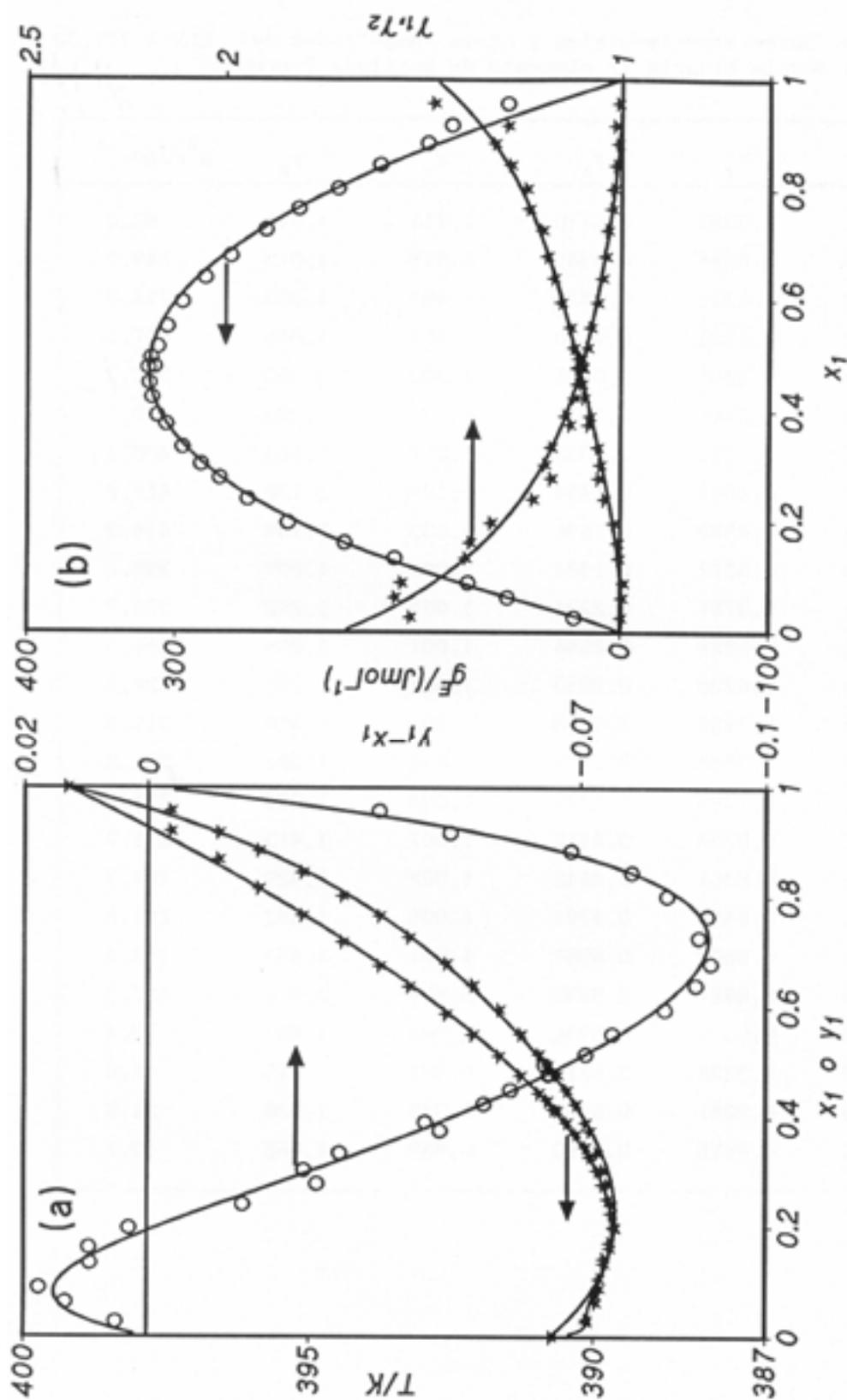


Figura 11-12.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el EIV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo- $x_2$  1-butanol). (a),  $T$  o  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-36. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$  2-propanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
355,41	0,0390	0,0170	1,711	1,011	92,0
356,15	0,0866	0,0345	1,519	1,015	149,0
356,82	0,1329	0,0530	1,484	1,023	214,3
357,32	0,1828	0,0710	1,419	1,045	297,1
358,13	0,2296	0,0905	1,400	1,053	348,3
359,10	0,2781	0,1079	1,332	1,063	370,0
360,32	0,3525	0,1303	1,217	1,104	400,4
361,31	0,4032	0,1494	1,179	1,130	419,2
362,54	0,4570	0,1696	1,133	1,159	414,3
364,30	0,5272	0,1984	1,082	1,207	395,2
365,81	0,5781	0,2231	1,055	1,242	372,7
367,50	0,6258	0,2544	1,051	1,266	364,9
369,40	0,6720	0,2853	1,031	1,297	324,5
371,29	0,7132	0,3218	1,030	1,319	311,3
373,45	0,7547	0,3605	1,018	1,352	271,2
375,53	0,7898	0,3989	1,008	1,384	232,5
377,55	0,8208	0,4412	1,007	1,413	211,7
378,75	0,8366	0,4642	1,002	1,429	187,7
379,32	0,8455	0,4791	1,005	1,442	191,8
380,62	0,8602	0,5054	1,001	1,453	168,4
382,93	0,8847	0,5535	0,994	1,478	127,3
384,89	0,9013	0,5904	0,982	1,491	73,4
387,39	0,9234	0,6512	0,982	1,515	48,6
389,35	0,9381	0,6985	0,979	1,528	21,8
393,13	0,9655	0,8080	0,988	1,562	13,1

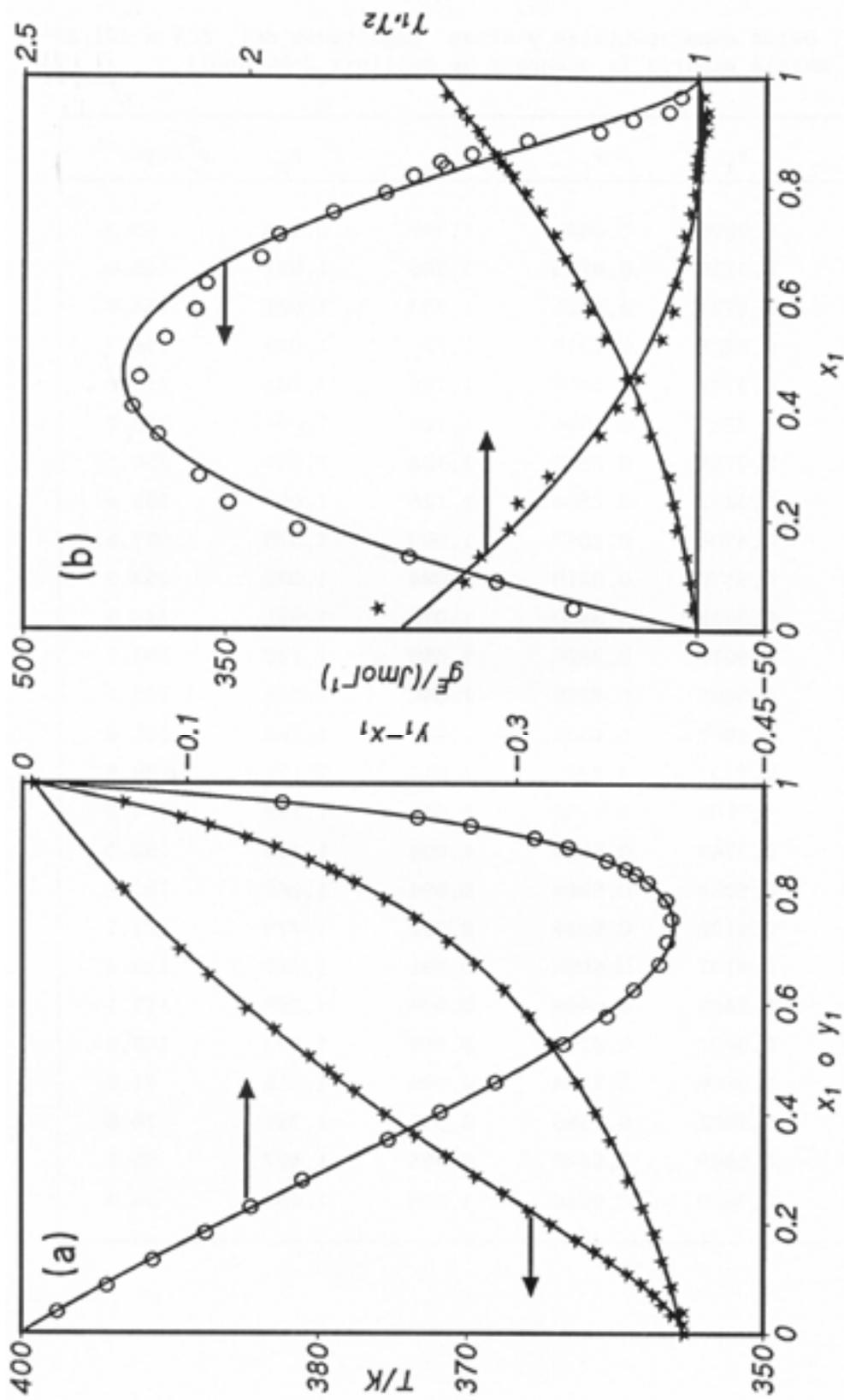


Figura 11-13.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELY a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$  2-propanol). (a),  $T$  o  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

**Tabla 11-37.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$ -butanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
373,00	0,0696	0,0441	1,369	0,998	63,3
373,20	0,1229	0,0723	1,265	1,021	145,0
373,95	0,1721	0,1011	1,233	1,021	164,8
374,60	0,2208	0,1310	1,220	1,025	196,7
375,36	0,2721	0,1607	1,185	1,032	216,9
376,07	0,3243	0,1896	1,147	1,048	238,7
376,95	0,3758	0,2219	1,128	1,057	250,1
377,91	0,4222	0,2564	1,125	1,057	256,6
378,80	0,4704	0,2867	1,099	1,073	257,6
379,83	0,5170	0,3210	1,084	1,082	253,3
380,90	0,5612	0,3560	1,072	1,091	244,8
381,97	0,6072	0,3926	1,058	1,110	238,7
382,99	0,6465	0,4255	1,044	1,128	225,3
383,96	0,6809	0,4536	1,027	1,152	201,9
384,89	0,7137	0,4845	1,017	1,177	188,5
386,08	0,7509	0,5252	1,012	1,199	174,2
387,03	0,7760	0,5539	1,004	1,216	152,3
388,09	0,8084	0,5889	0,994	1,268	130,6
388,24	0,8132	0,5939	0,992	1,279	127,1
388,50	0,8197	0,6028	0,991	1,285	123,4
389,66	0,8469	0,6466	0,995	1,299	117,1
390,53	0,8632	0,6773	0,998	1,293	107,6
391,69	0,8868	0,7184	0,996	1,316	91,0
392,72	0,9082	0,7566	0,995	1,361	78,0
395,00	0,9489	0,8427	0,995	1,477	50,1
397,72	0,9880	0,9546	1,004	1,680	34,4

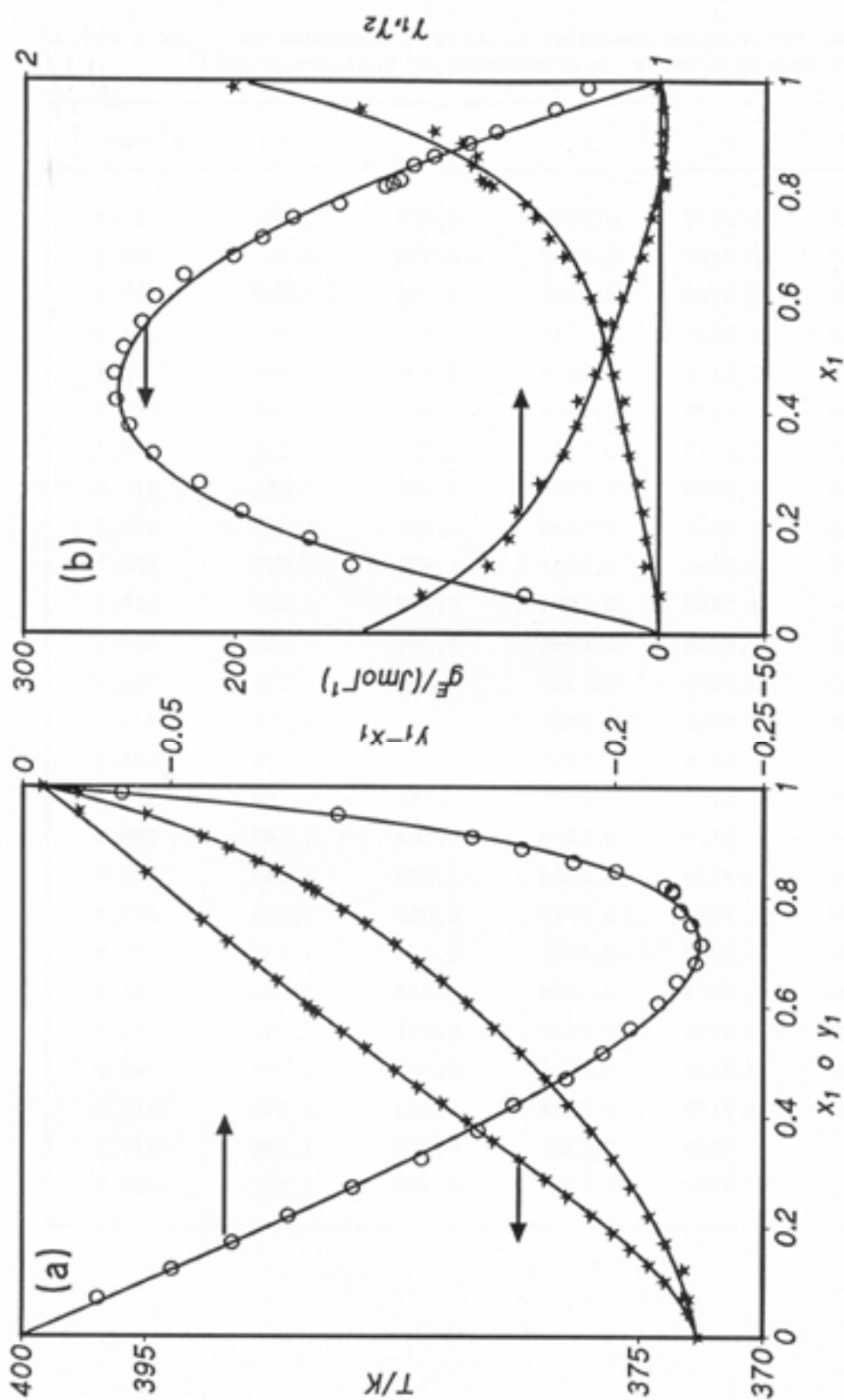


Figura 11-14.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el EIV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  etanoato de butilo+ $x_2$ -butanol). (a),  $T$  o  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-38. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  etanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
351,50	0,0137	0,0046	2,820	0,994	25,0
351,63	0,0417	0,0117	2,339	1,011	134,5
352,32	0,0744	0,0195	2,126	1,012	197,2
352,88	0,1037	0,0257	1,970	1,017	251,0
353,11	0,1203	0,0305	2,000	1,022	302,1
353,89	0,1530	0,0373	1,863	1,025	340,5
354,53	0,1877	0,0442	1,757	1,036	396,7
355,28	0,2264	0,0510	1,635	1,051	441,9
356,25	0,2652	0,0592	1,561	1,059	474,1
357,55	0,3156	0,0697	1,471	1,073	504,7
358,94	0,3590	0,0804	1,417	1,077	515,5
361,35	0,4255	0,0992	1,351	1,081	519,5
365,50	0,5316	0,1333	1,251	1,106	506,3
367,52	0,5732	0,1493	1,211	1,113	475,0
369,61	0,6114	0,1662	1,175	1,118	436,1
371,25	0,6431	0,1807	1,147	1,134	411,4
373,16	0,6725	0,1948	1,108	1,142	349,5
377,29	0,7273	0,2350	1,076	1,143	282,7
381,00	0,7688	0,2713	1,041	1,146	197,5
383,31	0,7903	0,2971	1,029	1,137	158,5
387,03	0,8254	0,3439	1,014	1,143	111,1
391,01	0,8558	0,3942	0,991	1,140	35,7
395,00	0,8828	0,4479	0,967	1,144	-45,0
401,05	0,9173	0,5424	0,943	1,142	-141,3
405,73	0,9409	0,6321	0,938	1,140	-177,1
411,70	0,9702	0,7857	0,959	1,137	-126,3

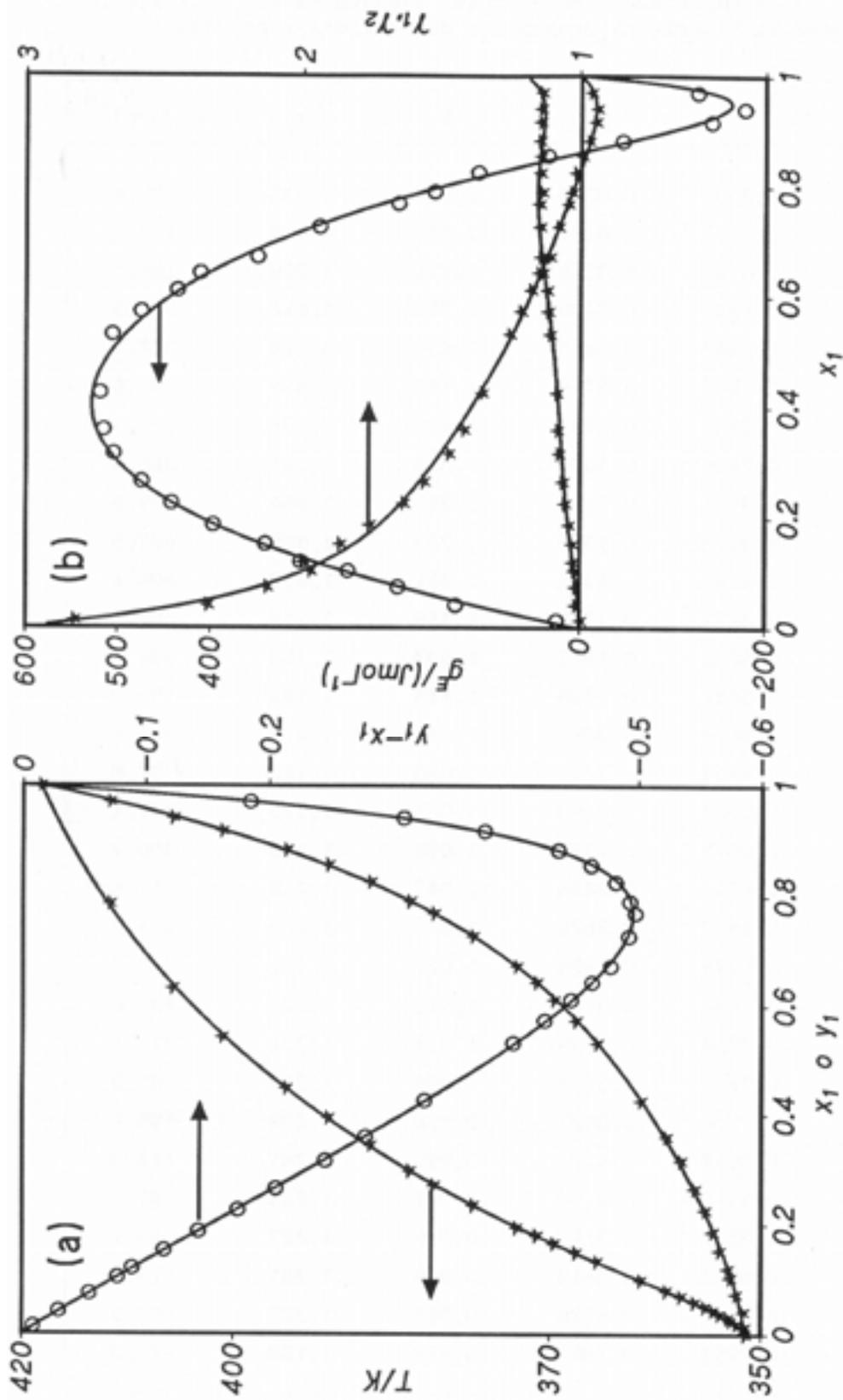


Figura 11-15.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el E<sub>LV</sub> a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  etanol). (a),  $T$  o  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^F$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

**Tabla 11-39.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol)

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
370,37	0,0306	0,0209	2,878	0,993	78,6
370,49	0,0476	0,0237	2,091	1,003	118,2
370,92	0,0755	0,0348	1,911	1,006	168,0
371,51	0,1131	0,0490	1,756	1,012	228,6
372,21	0,1482	0,0613	1,638	1,014	262,7
372,93	0,1846	0,0739	1,546	1,018	295,6
373,72	0,2300	0,0881	1,440	1,033	337,3
374,46	0,2696	0,1007	1,369	1,046	365,8
375,41	0,3161	0,1144	1,285	1,064	379,5
376,48	0,3673	0,1328	1,239	1,085	407,5
377,76	0,4142	0,1516	1,201	1,097	408,4
379,20	0,4675	0,1731	1,159	1,119	406,8
380,62	0,5232	0,1921	1,097	1,164	382,3
380,89	0,5261	0,1980	1,115	1,152	393,3
381,69	0,5674	0,2081	1,059	1,213	367,6
382,75	0,5804	0,2206	1,060	1,188	337,8
383,18	0,5927	0,2293	1,064	1,193	346,4
383,94	0,6078	0,2392	1,056	1,193	326,9
384,43	0,6247	0,2466	1,043	1,215	317,6
385,47	0,6467	0,2628	1,039	1,220	304,7
387,51	0,6828	0,2924	1,027	1,221	262,3
388,82	0,7082	0,3131	1,018	1,236	239,6
389,85	0,7229	0,3289	1,014	1,231	219,1
391,62	0,7503	0,3572	1,005	1,237	185,3
393,18	0,7720	0,3827	0,998	1,239	155,4
395,48	0,8014	0,4222	0,990	1,241	114,2
398,19	0,8313	0,4708	0,982	1,233	67,2
400,69	0,8581	0,5191	0,975	1,237	28,7
403,72	0,8872	0,5814	0,968	1,241	-13,9
407,17	0,9151	0,6586	0,965	1,220	-53,0
411,82	0,9467	0,7803	0,973	1,100	-72,3

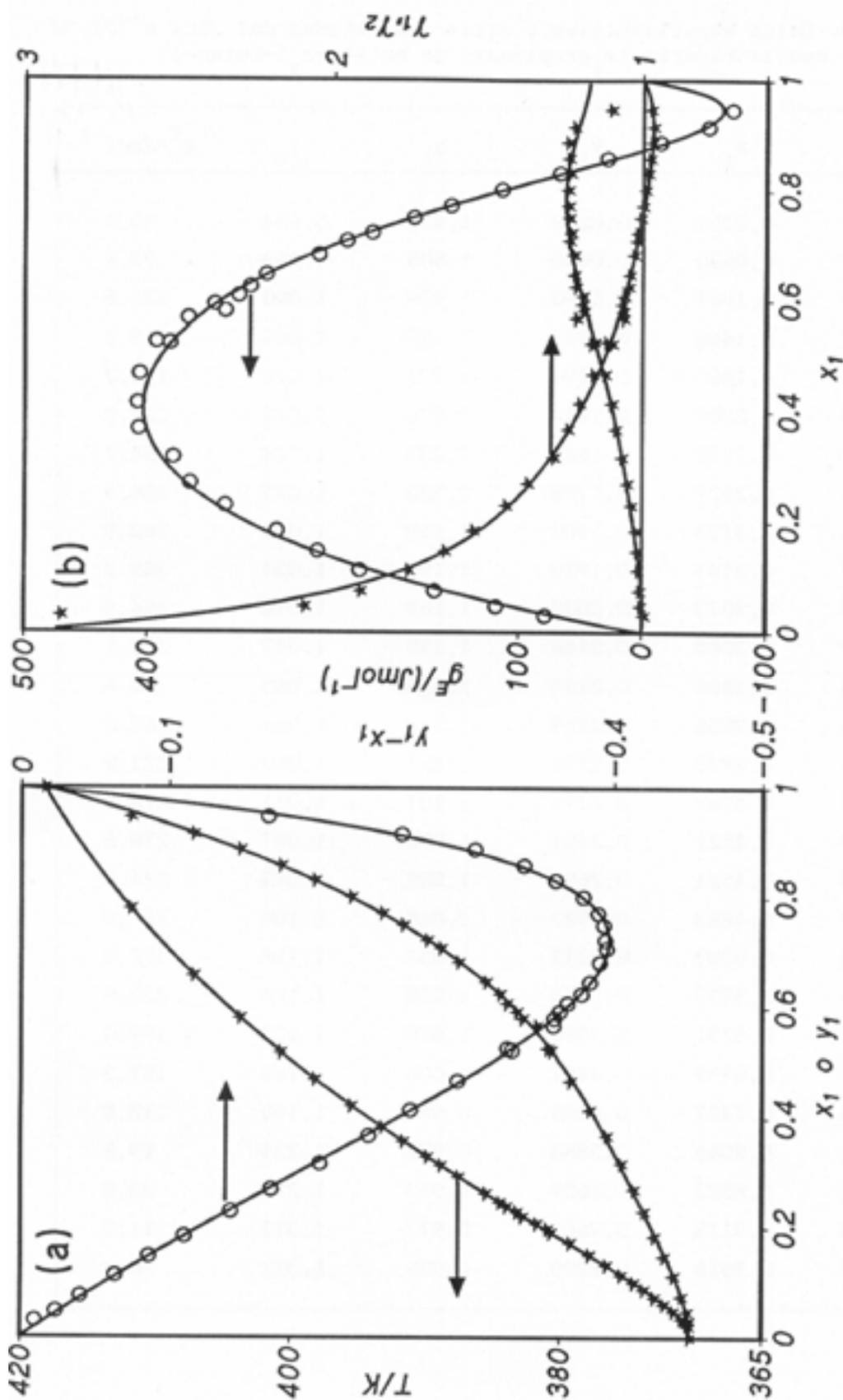
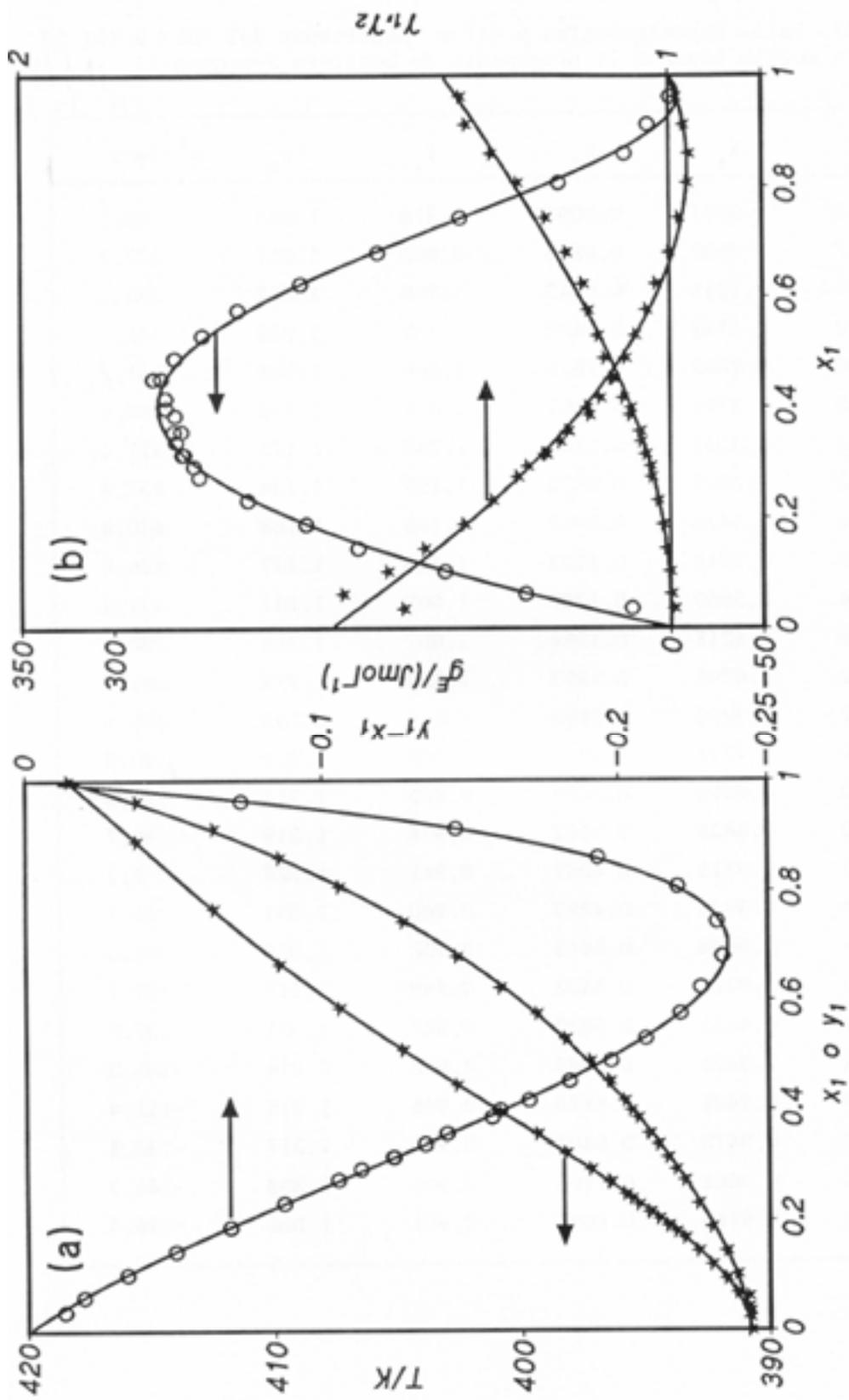


Figura 11-16.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$ propanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol). (a),  $T$  o ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^F$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-40. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
390,78	0,0357	0,0232	1,412	0,994	20,9
390,85	0,0620	0,0430	1,505	0,999	78,4
391,30	0,1027	0,0690	1,436	1,000	121,9
391,72	0,1446	0,0945	1,380	1,006	168,8
392,31	0,1880	0,1196	1,318	1,010	196,7
392,85	0,2309	0,1444	1,274	1,018	228,0
393,40	0,2730	0,1682	1,235	1,028	254,2
393,75	0,2922	0,1798	1,220	1,029	256,9
394,06	0,3139	0,1902	1,190	1,038	262,0
394,07	0,3143	0,1910	1,193	1,037	263,2
394,44	0,3373	0,2032	1,169	1,044	266,4
394,79	0,3560	0,2146	1,158	1,047	267,7
394,84	0,3566	0,2149	1,156	1,045	263,6
395,26	0,3856	0,2289	1,124	1,061	267,0
395,54	0,3992	0,2396	1,127	1,060	271,8
395,79	0,4169	0,2476	1,107	1,071	272,0
396,38	0,4521	0,2691	1,090	1,087	278,5
396,43	0,4524	0,2694	1,089	1,085	274,3
397,18	0,4893	0,2923	1,068	1,100	267,0
398,18	0,5303	0,3215	1,052	1,110	252,0
399,34	0,5759	0,3554	1,035	1,125	232,9
400,81	0,6231	0,3956	1,020	1,133	199,0
402,58	0,6799	0,4451	1,000	1,159	157,3
404,76	0,7427	0,5096	0,985	1,190	112,8
407,31	0,8062	0,5864	0,972	1,234	59,5
409,72	0,8589	0,6659	0,969	1,274	23,8
412,38	0,9115	0,7665	0,977	1,313	11,3
415,49	0,9618	0,8890	0,989	1,322	-0,8



**Tabla 11-41.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  2-propanol)

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
355,50	0,0291	0,0090	2,214	1,005	83,1
356,42	0,0902	0,0266	2,043	1,017	237,7
357,26	0,1315	0,0343	1,755	1,024	282,1
358,18	0,1788	0,0420	1,529	1,038	318,0
359,10	0,2282	0,0511	1,406	1,058	361,2
360,05	0,2761	0,0601	1,321	1,078	393,6
361,20	0,3307	0,0706	1,243	1,105	417,4
362,53	0,3878	0,0832	1,189	1,136	437,9
364,10	0,4420	0,0972	1,153	1,160	440,4
365,85	0,5012	0,1133	1,113	1,197	436,6
368,04	0,5650	0,1347	1,087	1,241	431,5
370,75	0,6218	0,1584	1,057	1,264	380,2
374,32	0,6796	0,1893	1,024	1,274	291,6
377,07	0,7230	0,2184	1,013	1,298	255,5
381,10	0,7725	0,2626	0,998	1,310	190,9
384,80	0,8098	0,3058	0,985	1,314	127,5
388,70	0,8439	0,3562	0,974	1,319	68,7
392,40	0,8715	0,4067	0,961	1,322	5,7
395,59	0,8936	0,4583	0,960	1,331	-20,1
398,35	0,9088	0,5018	0,952	1,321	-62,3
400,73	0,9215	0,5432	0,949	1,317	-89,1
402,80	0,9323	0,5820	0,947	1,321	-107,7
403,08	0,9336	0,5883	0,948	1,316	-105,3
404,49	0,9405	0,6170	0,948	1,316	-112,8
406,12	0,9478	0,6491	0,946	1,317	-130,5
409,16	0,9608	0,7165	0,946	1,309	-144,3
412,89	0,9760	0,8095	0,951	1,306	-146,4

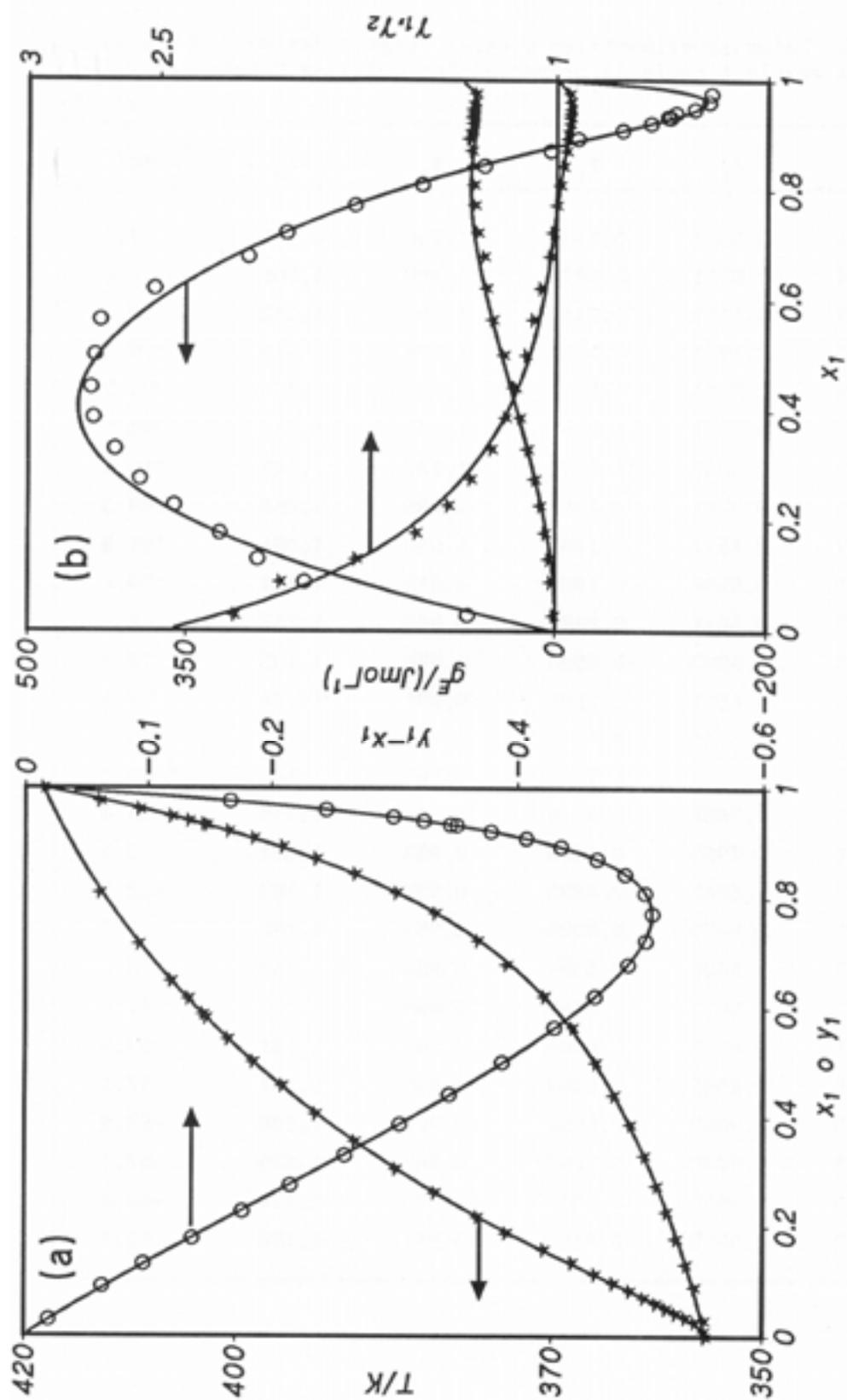


Figura 11-18.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  2-propanol). (a),  $T$  o ( $y_1 - x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^F$  o  $y_1$  vs  $x_1$ .

**Tabla 11-42.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo +  $x_2$  2-butanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
372,84	0,0302	0,0134	1,718	0,994	32,8
373,24	0,0711	0,0278	1,488	1,008	112,2
374,15	0,1179	0,0441	1,381	1,012	150,2
375,25	0,1723	0,0617	1,274	1,019	178,8
376,24	0,2216	0,0775	1,204	1,030	200,2
377,50	0,2768	0,0962	1,148	1,040	209,5
378,95	0,3285	0,1176	1,127	1,042	210,6
380,43	0,3861	0,1397	1,085	1,058	209,3
382,27	0,4517	0,1662	1,040	1,081	191,8
384,13	0,5100	0,1938	1,012	1,101	170,6
386,02	0,5616	0,2224	0,994	1,117	145,1
387,97	0,6090	0,2523	0,978	1,133	114,2
390,09	0,6582	0,2891	0,971	1,154	96,6
392,01	0,6949	0,3227	0,968	1,162	75,7
394,33	0,7352	0,3667	0,969	1,168	59,7
396,50	0,7688	0,4079	0,966	1,175	35,4
398,64	0,7983	0,4470	0,958	1,181	-3,3
400,67	0,8242	0,4893	0,957	1,182	-22,7
402,56	0,8475	0,5326	0,959	1,182	-31,7
402,62	0,8482	0,5337	0,959	1,183	-33,3
404,03	0,8642	0,5668	0,960	1,182	-41,4
405,85	0,8838	0,6105	0,961	1,181	-53,9
406,86	0,8945	0,6364	0,962	1,181	-57,1
408,10	0,9068	0,6686	0,963	1,180	-62,9
410,28	0,9280	0,7290	0,967	1,179	-67,1
412,63	0,9500	0,8010	0,973	1,174	-60,4
416,12	0,9808	0,9150	0,981	1,196	-51,5

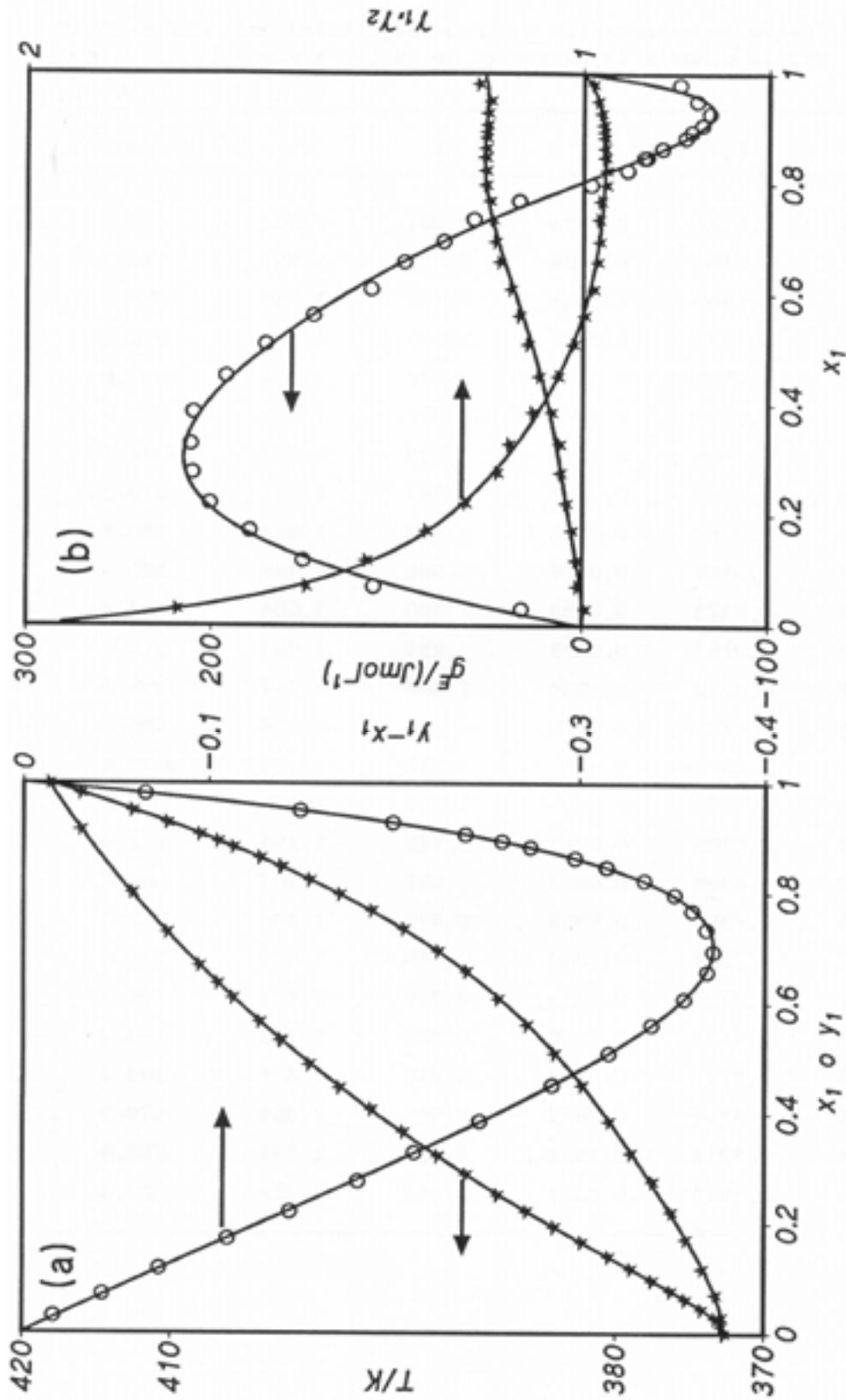


Figura 11-19.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  propanoato de butilo+ $x_2$  2-butanol). (a),  $T$  o ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

**Tabla 11-43.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo+ $x_2$  etanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
351,48	0,0188	0,0033	3,001	1,002	65,1
352,27	0,0482	0,0084	2,910	0,997	143,2
353,01	0,0946	0,0129	2,193	1,015	258,7
353,35	0,1175	0,0151	2,045	1,026	314,5
354,47	0,1462	0,0190	1,974	1,014	327,9
355,18	0,1696	0,0221	1,922	1,012	357,8
355,93	0,1985	0,0250	1,799	1,018	386,7
357,04	0,2290	0,0297	1,767	1,011	413,2
358,30	0,2762	0,0346	1,623	1,024	450,5
360,07	0,3265	0,0429	1,586	1,025	500,6
360,15	0,3472	0,0433	1,500	1,054	524,4
361,30	0,3753	0,0475	1,453	1,053	519,1
363,04	0,4218	0,0539	1,369	1,064	508,2
364,42	0,4637	0,0591	1,292	1,088	497,7
365,10	0,4853	0,0617	1,254	1,105	489,8
366,16	0,5172	0,0659	1,208	1,131	478,8
368,30	0,5705	0,0745	1,140	1,173	438,4
370,09	0,6390	0,0813	1,037	1,305	366,8
372,95	0,6969	0,0926	0,973	1,400	257,0
375,94	0,7349	0,1062	0,948	1,433	175,6
379,51	0,7738	0,1233	0,919	1,474	70,9
384,34	0,8131	0,1518	0,909	1,493	-9,8
395,45	0,8729	0,2380	0,915	1,437	-103,3
400,80	0,8916	0,2853	0,906	1,369	-179,3
414,45	0,9374	0,4521	0,907	1,291	-258,9
425,50	0,9657	0,6327	0,907	1,228	-307,8

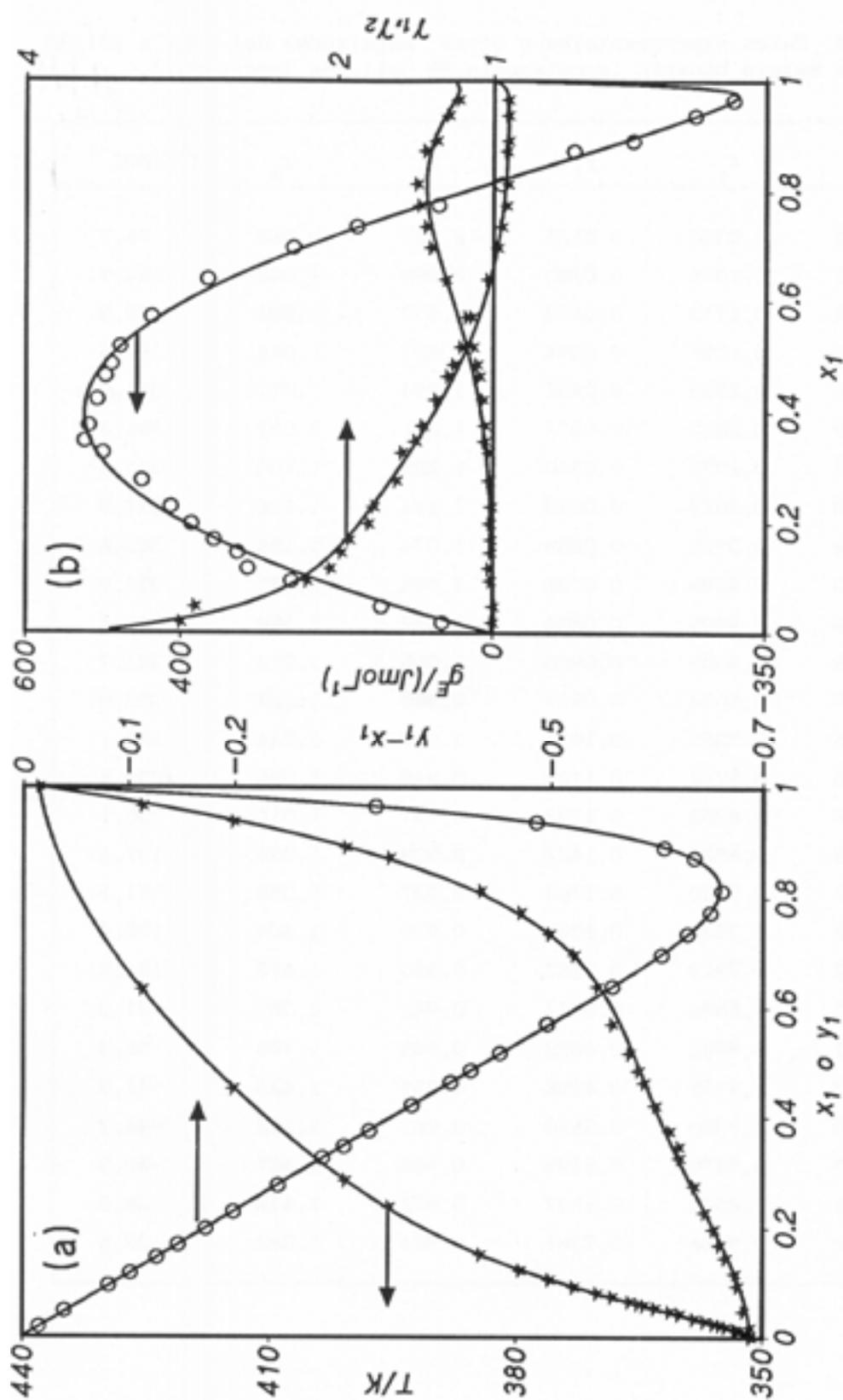


Figura 11-20.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo+ $x_2$  etanol). (a),  $T$  o  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

**Tabla 11-44.** Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo+ $x_2$  1-propanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
370,84	0,0340	0,0125	2,921	0,988	76,7
371,87	0,1018	0,0280	2,098	1,008	254,9
373,04	0,1713	0,0370	1,579	1,038	338,3
373,37	0,1895	0,0394	1,501	1,046	352,6
374,66	0,2559	0,0482	1,294	1,079	381,9
375,19	0,2810	0,0517	1,241	1,092	386,4
375,57	0,2973	0,0540	1,208	1,100	383,8
377,13	0,3629	0,0643	1,114	1,136	377,9
377,88	0,3925	0,0689	1,074	1,156	363,6
378,63	0,4205	0,0738	1,044	1,175	351,0
379,58	0,4495	0,0804	1,029	1,188	340,4
380,94	0,4909	0,0900	1,005	1,214	321,7
381,30	0,5034	0,0919	0,988	1,227	303,0
382,56	0,5350	0,1010	0,977	1,244	284,1
384,20	0,5794	0,1123	0,948	1,286	239,8
386,18	0,6203	0,1292	0,951	1,310	230,1
387,89	0,6526	0,1422	0,939	1,335	191,4
391,66	0,7150	0,1764	0,937	1,386	151,1
394,52	0,7520	0,2040	0,938	1,409	120,8
398,42	0,7919	0,2467	0,950	1,412	104,5
409,01	0,8694	0,3717	0,942	1,383	-31,3
411,01	0,8842	0,4022	0,945	1,405	-36,3
416,33	0,9155	0,4908	0,955	1,423	-41,8
419,60	0,9320	0,5510	0,961	1,432	-44,2
423,03	0,9470	0,6199	0,968	1,427	-40,9
424,61	0,9533	0,6537	0,972	1,418	-38,0
428,22	0,9666	0,7361	0,981	1,382	-28,5

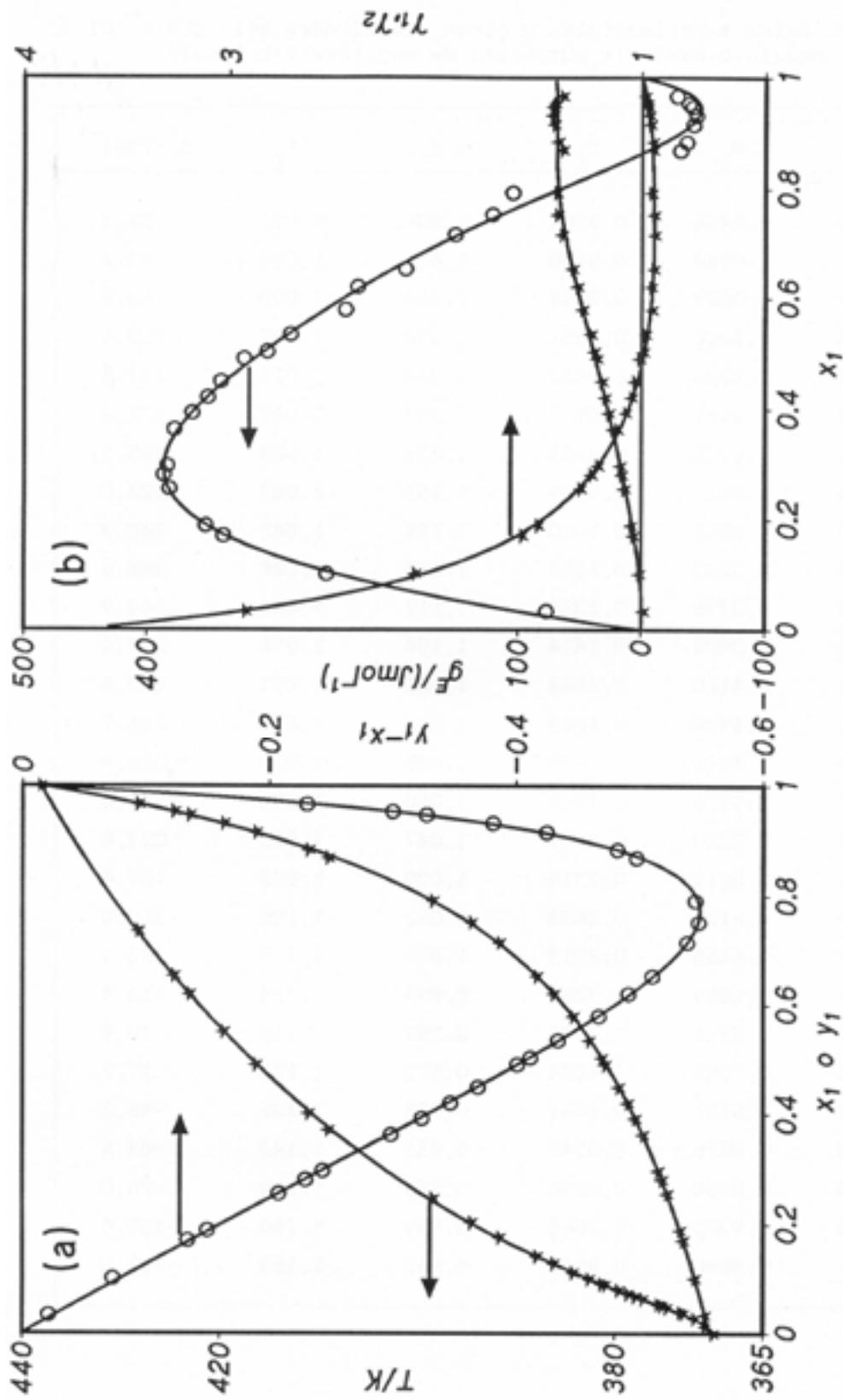


Figura 11-21.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo+ $x_2$  1-propanol). (a),  $T$  o ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-45. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol).

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/\text{Jmol}^{-1}$
390,79	0,0266	0,0104	1,536	0,997	28,3
390,87	0,0344	0,0130	1,476	1,000	43,4
391,49	0,0687	0,0251	1,398	1,003	83,4
392,04	0,1002	0,0361	1,352	1,007	120,0
392,66	0,1323	0,0472	1,312	1,011	149,3
393,29	0,1642	0,0577	1,267	1,017	172,2
394,05	0,2008	0,0703	1,232	1,023	195,9
394,76	0,2426	0,0825	1,168	1,040	222,2
395,93	0,2891	0,1010	1,155	1,045	240,3
396,86	0,3283	0,1151	1,125	1,056	248,6
398,29	0,3796	0,1384	1,117	1,063	264,9
398,45	0,3904	0,1414	1,104	1,072	269,6
399,36	0,4160	0,1544	1,100	1,071	263,8
400,21	0,4426	0,1668	1,087	1,076	258,7
400,29	0,4446	0,1678	1,086	1,076	256,9
401,62	0,4828	0,1865	1,066	1,082	240,5
403,08	0,5233	0,2077	1,047	1,092	222,0
404,81	0,5619	0,2314	1,030	1,093	187,4
406,88	0,6107	0,2633	1,013	1,106	159,8
408,58	0,6465	0,2913	1,006	1,113	142,4
410,67	0,6869	0,3257	0,995	1,124	113,4
413,25	0,7261	0,3682	0,987	1,115	70,7
416,15	0,7687	0,4174	0,973	1,120	17,7
419,38	0,8121	0,4741	0,955	1,136	-46,2
423,23	0,8576	0,5545	0,952	1,143	-82,9
426,80	0,8958	0,6396	0,955	1,148	-96,0
431,30	0,9375	0,7564	0,959	1,150	-109,0
434,81	0,9660	0,8547	0,962	1,153	-118,3

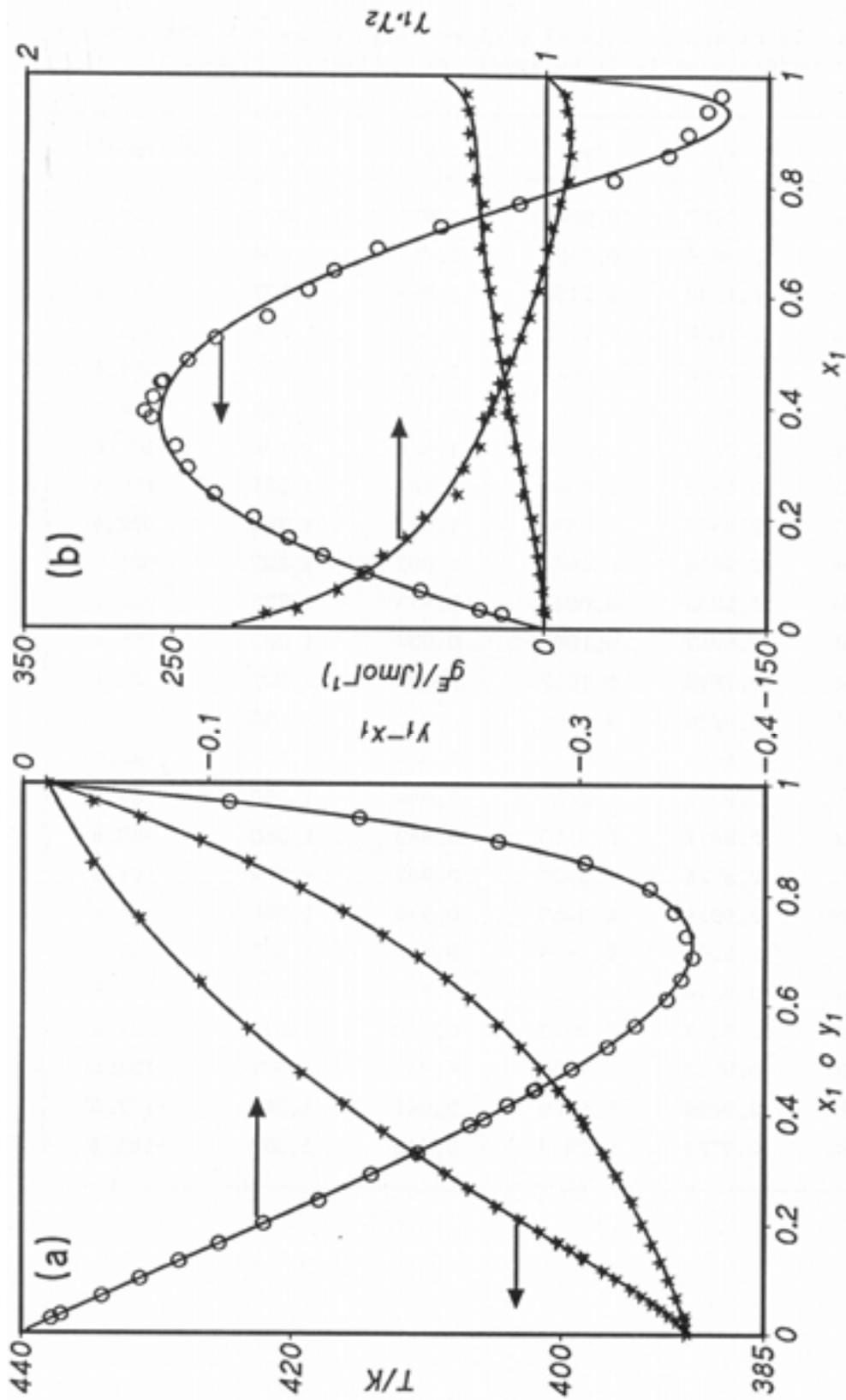


Figura 11-22.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELY a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo+ $x_2$  1-butanol). (a),  $T$  o ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-46. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  2-propanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
355,46	0,0457	0,0062	1,976	1,027	167,3
356,17	0,0814	0,0101	1,751	1,034	227,2
357,13	0,1193	0,0138	1,568	1,037	253,9
357,76	0,1668	0,0177	1,402	1,066	326,3
358,99	0,2258	0,0228	1,268	1,090	359,4
359,73	0,2706	0,0263	1,186	1,122	388,9
360,96	0,3168	0,0316	1,160	1,138	406,6
362,81	0,3838	0,0394	1,107	1,171	410,5
365,17	0,4547	0,0492	1,065	1,203	392,4
369,04	0,5444	0,0644	1,002	1,237	301,0
373,34	0,6253	0,0844	0,973	1,271	226,1
378,08	0,6959	0,1099	0,957	1,303	156,4
384,50	0,7695	0,1512	0,949	1,337	86,1
390,69	0,8220	0,1967	0,938	1,358	5,0
397,20	0,8651	0,2561	0,938	1,375	-40,0
398,10	0,8707	0,2658	0,940	1,380	-39,5
402,26	0,8918	0,3110	0,943	1,380	-59,8
402,45	0,8926	0,3131	0,942	1,379	-61,3
405,08	0,9051	0,3453	0,946	1,386	-66,1
406,52	0,9107	0,3619	0,943	1,382	-82,9
410,60	0,9264	0,4133	0,938	1,387	-120,8
415,35	0,9421	0,4833	0,940	1,378	-137,4
420,20	0,9562	0,5632	0,942	1,371	-152,6
425,04	0,9686	0,6505	0,941	1,366	-172,8
429,55	0,9786	0,7419	0,943	1,335	-182,9

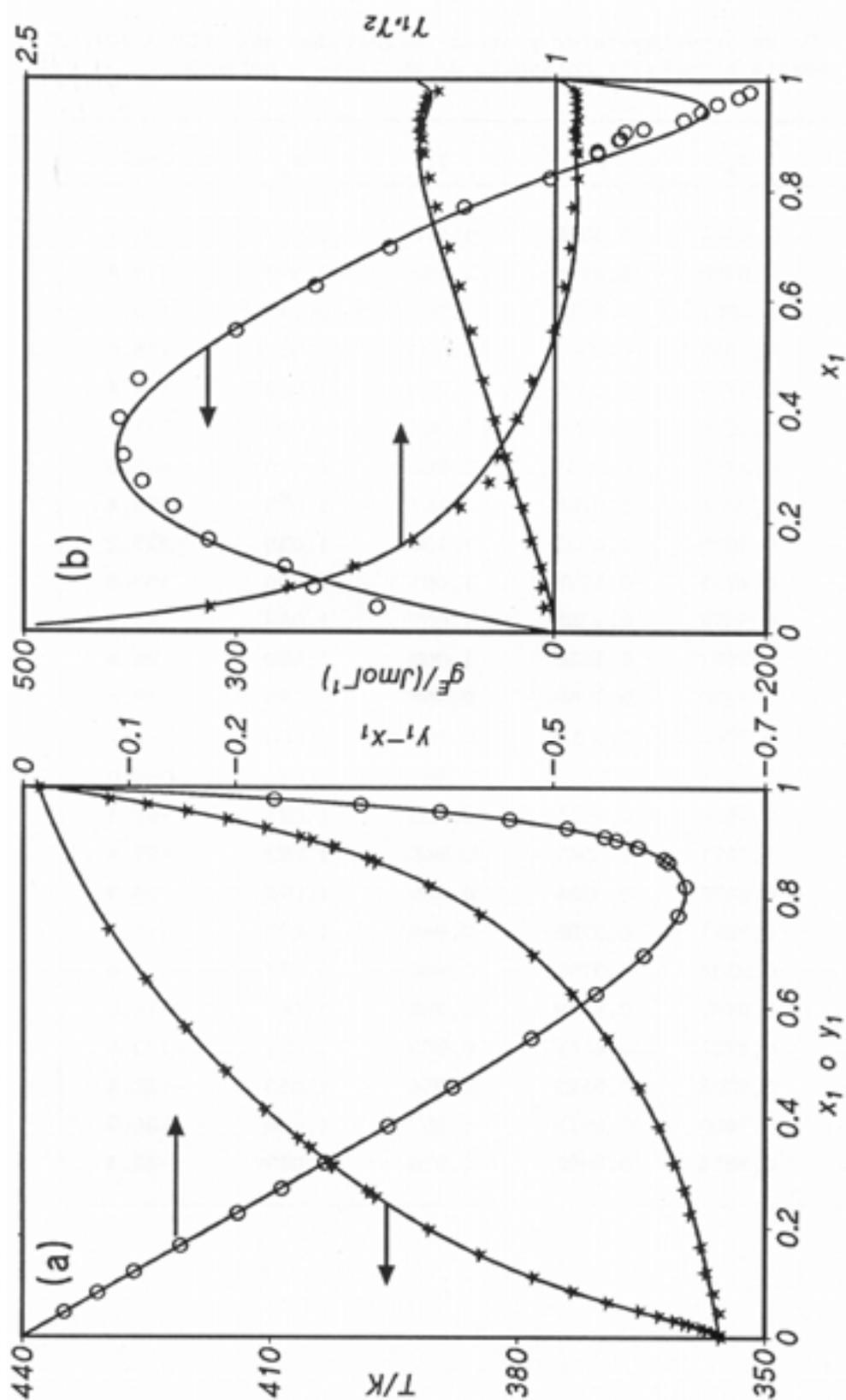


Figura 11-23.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELV a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo+ $x_2$ -propanol). (a),  $T$  o  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-47. Datos experimentales y otras magnitudes del ELV a 101,32 kPa para la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo +  $x_2$  2-butanol).

$T/K$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^E/Jmol^{-1}$
372,92	0,0314	0,0085	1,976	0,997	58,7
373,27	0,0490	0,0146	2,142	0,997	108,4
374,25	0,0887	0,0218	1,707	0,999	143,9
375,32	0,1315	0,0302	1,534	1,001	178,6
376,63	0,1799	0,0395	1,399	1,004	199,5
377,98	0,2289	0,0506	1,342	1,008	231,5
379,64	0,2847	0,0631	1,266	1,015	245,3
381,58	0,3456	0,0768	1,187	1,025	239,4
383,80	0,4079	0,0933	1,130	1,035	225,2
386,47	0,4735	0,1135	1,081	1,046	193,8
389,40	0,5372	0,1365	1,037	1,058	147,4
392,61	0,5971	0,1626	1,000	1,068	86,8
396,08	0,6530	0,1958	0,984	1,075	47,2
399,94	0,7062	0,2352	0,967	1,080	-4,7
401,09	0,7204	0,2472	0,961	1,081	-23,0
404,82	0,7626	0,2911	0,953	1,081	-61,4
408,25	0,7971	0,3347	0,945	1,082	-97,4
409,43	0,8075	0,3526	0,949	1,075	-94,9
411,26	0,8241	0,3785	0,946	1,077	-110,9
411,30	0,8244	0,3791	0,946	1,077	-111,0
413,84	0,8449	0,4198	0,950	1,067	-114,6
417,74	0,8737	0,4866	0,953	1,051	-123,6
421,80	0,9028	0,5629	0,954	1,053	-132,4
427,82	0,9400	0,6915	0,957	1,046	-136,2
435,15	0,9814	0,8892	0,976	1,029	-82,4

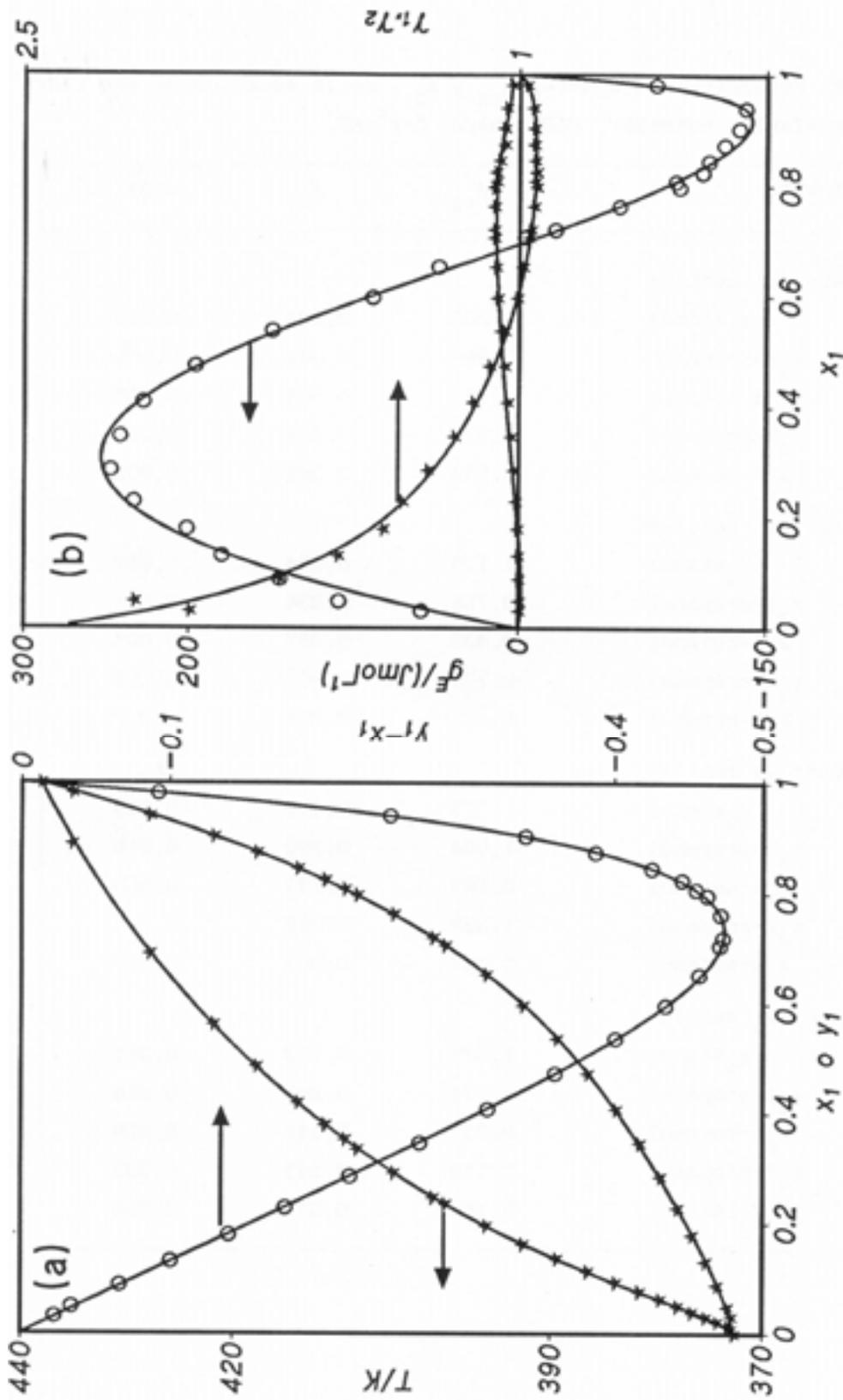


Figura 11-24.- Representación de los valores y curvas de ajuste obtenidas en el ELY a 101,32 kPa de la mezcla binaria ( $x_1$  butanoato de butilo+ $x_2$ -butanol). (a),  $T$  o ( $y_1-x_1$ ) vs  $x_1$ ; (b),  $g^E$  o  $\gamma_1$  vs  $x_1$ .

Tabla 11-48. Parámetros de ajuste,  $A_{12}$  y  $A_{21}$ , de la ecuación de van Laar (7-18) y desviación estándar,  $s(Q)$ , para:  $Q=g^E/RT$ .

Mezcla binaria	$A_{12}$	$A_{21}$	$s(Q)$
$x_1$ Metanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,200	0,824	0,012
$x_2$ 1-propanol	0,866	0,644	0,005
$x_2$ 1-butanol	0,411	0,594	0,005
$x_2$ 2-propanol	0,976	0,598	0,008
$x_2$ 2-butanol	0,594	0,384	0,002
$x_1$ Etanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,179	0,494	0,017
$x_2$ 1-propanol	0,766	0,336	0,011
$x_2$ 1-butanol	0,433	0,357	0,002
$x_2$ 2-propanol	0,779	0,403	0,006
$x_2$ 2-butanol	0,422	0,258	0,002
$x_1$ Propanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,375	0,370	0,029
$x_2$ 1-propanol	1,004	0,290	0,016
$x_2$ 1-butanol	0,587	0,197	0,008
$x_2$ 2-propanol	1,359	0,288	0,031
$x_2$ 2-butanol	1,187	0,093	0,017
$x_1$ Butanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,577	0,323	0,041
$x_2$ 1-propanol	1,771	0,208	0,016
$x_2$ 1-butanol	0,717	0,142	0,020
$x_2$ 2-propanol	2,149	0,195	0,033
$x_2$ 2-butanol	2,154	0,076	0,030

Tabla 11-49. Parámetros de ajuste,  $A_{12}$  y  $A_{21}$ , de la ecuación de Margules (7-17) y desviación estándar,  $s(Q)$ , para:  $Q=g^E/RT$ .

Mezcla binaria	$A_{12}$	$A_{21}$	$s(Q)$
$x_1$ Metanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,190	0,777	0,011
$x_2$ 1-propanol	0,859	0,624	0,005
$x_2$ 1-butanol	0,387	0,589	0,005
$x_2$ 2-propanol	0,948	0,551	0,007
$x_2$ 2-butanol	0,567	0,371	0,002
$x_1$ Etanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,077	0,354	0,013
$x_2$ 1-propanol	0,722	0,218	0,008
$x_2$ 1-butanol	0,429	0,355	0,002
$x_2$ 2-propanol	0,722	0,362	0,006
$x_2$ 2-butanol	0,401	0,245	0,002
$x_1$ Propanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,152	0,095	0,023
$x_2$ 1-propanol	0,837	0,117	0,011
$x_2$ 1-butanol	0,510	0,082	0,005
$x_2$ 2-propanol	1,034	0,001	0,025
$x_2$ 2-butanol	0,560	-0,150	0,007
$x_1$ Butanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1,233	-0,129	0,030
$x_2$ 1-propanol	0,908	-0,114	0,007
$x_2$ 1-butanol	0,590	-0,109	0,013
$x_2$ 2-propanol	1,085	-0,267	0,019
$x_2$ 2-butanol	0,721	-0,365	0,009

Tabla 11-50. Parámetros de ajuste,  $A_1$ , de la ecuación de Redlich-Kister (7-11) y desviación estándar,  $s(Q)$ , para:  $Q=g^E/RT$ .

Mezcla binaria	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(Q)$
$x_1$ Metanoato de butilo+					
$x_2$ etanol	1,014	-0,069	-0,229	-0,335	0,006
$x_2$ 1-propanol	0,754	-0,065	-0,109	-0,134	0,003
$x_2$ 1-butanol	0,504	0,073	-0,149	0,046	0,002
$x_2$ 2-propanol	0,777	-0,105	-0,185	-0,245	0,003
$x_2$ 2-butanol	0,461	-0,079	0,057	-0,064	0,001
$x_1$ Etanoato de butilo+					
$x_2$ etanol	0,745	-0,145	-0,282	-0,554	0,004
$x_2$ 1-propanol	0,497	-0,263	-0,226	-	0,004
$x_2$ 1-butanol	0,387	-0,084	0,036	0,142	0,001
$x_2$ 2-propanol	0,542	-0,180	-	-	0,006
$x_2$ 2-butanol	0,323	-0,078	-	-	0,003
$x_1$ Propanoato de butilo+					
$x_2$ etanol	0,705	-0,199	-0,488	-0,911	0,010
$x_2$ 1-propanol	0,503	-0,180	-0,247	-0,519	0,003
$x_2$ 1-butanol	0,315	-0,204	-0,154	-0,045	0,002
$x_2$ 2-propanol	0,593	-0,019	-0,353	-1,111	0,010
$x_2$ 2-butanol	0,225	-0,207	-0,110	-0,342	0,003
$x_1$ Butanoato de butilo+					
$x_2$ etanol	0,673	-0,243	-0,742	-1,277	0,012
$x_2$ 1-propanol	0,398	-0,375	0,026	-0,396	0,005
$x_2$ 1-butanol	0,292	-0,230	-0,381	-0,361	0,004
$x_2$ 2-propanol	0,471	-0,333	-0,227	-0,721	0,014
$x_2$ 2-butanol	0,221	-0,393	-0,242	-0,349	0,004

Tabla 11-51. Parámetros de ajuste,  $k$  y  $A_1$ , de la ecuación de las "zetas" (7-13) y desviación estándar,  $s(Q)$ , para:  $Q=g^E/RT$ .

Mezcla binaria	$k$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(Q)$
$x_1$ Metanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	7,630	1,083	-0,806	1,376	-2,595	0,004
$x_2$ 1-propanol	7,128	0,804	-0,508	0,698	-1,068	0,002
$x_2$ 1-butanol	0,276	0,352	-0,528	1,858	-1,196	0,001
$x_2$ 2-propanol	0,561	1,156	-2,288	4,827	-3,369	0,003
$x_2$ 2-butanol	0,180	1,039	-1,928	2,545	-1,262	0,001
$x_1$ Etanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	2,594	0,955	-1,279	2,577	-2,946	0,002
$x_2$ 1-propanol	1,220	0,558	0,233	-0,816	-	0,004
$x_2$ 1-butanol	0,093	0,180	0,730	-0,548	-	0,002
$x_2$ 2-propanol	2,594	0,663	-0,387	-	-	0,006
$x_2$ 2-butanol	0,392	0,384	0,030	-0,162	-	0,003
$x_1$ Propanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	3,348	1,018	-2,459	5,602	-6,489	0,004
$x_2$ 1-propanol	1,925	0,807	-1,776	3,719	-3,538	0,002
$x_2$ 1-butanol	1,082	0,408	-0,043	-0,185	-0,272	0,002
$x_2$ 2-propanol	4,828	0,823	-2,185	5,107	-6,239	0,006
$x_2$ 2-butanol	2,227	0,544	-1,801	3,212	-2,665	0,002
$x_1$ Butanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	18,151	0,909	-5,339	5,848	-10,821	0,006
$x_2$ 1-propanol	1,856	1,048	-3,337	5,461	-3,740	0,003
$x_2$ 1-butanol	12,035	0,419	-1,803	-	-	0,002
$x_2$ 2-propanol	7,696	0,897	-5,056	11,856	-11,824	0,006
$x_2$ 2-butanol	5,166	0,566	-2,668	3,608	-3,016	0,003

Tabla 11-52. Parámetros de ajuste,  $(a_{ij} - a_{jj})/Jmol^{-1}$ , de la ecuación de Wilson (7-23) y desviación estándar,  $s(Q)$ , para:  $Q=g^E/RT$ .

Mezcla binaria	$a_{12} - a_{11}$	$a_{21} - a_{22}$	$s(Q)$
$x_1$ Metanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	977,02	2633,98	0,012
$x_2$ 1-propanol	894,59	1799,57	0,005
$x_2$ 1-butanol	-870,85	2750,43	0,005
$x_2$ 2-propanol	1837,52	1057,91	0,008
$x_2$ 2-butanol	1681,79	185,88	0,002
$x_1$ Etanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1851,28	1653,79	0,016
$x_2$ 1-propanol	1782,73	754,08	0,010
$x_2$ 1-butanol	216,75	1185,36	0,002
$x_2$ 2-propanol	1499,25	845,77	0,006
$x_2$ 2-butanol	1030,56	337,93	0,002
$x_1$ Propanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	2855,83	1412,10	0,028
$x_2$ 1-propanol	2821,03	664,39	0,015
$x_2$ 1-butanol	2607,22	-188,03	0,007
$x_2$ 2-propanol	4356,83	118,83	0,031
$x_2$ 2-butanol	5980,30	-1302,40	0,015
$x_1$ Butanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	3692,04	1397,26	0,039
$x_2$ 1-propanol	6058,24	205,02	0,014
$x_2$ 1-butanol	3681,46	-419,15	0,019
$x_2$ 2-propanol	7324,35	-214,95	0,032
$x_2$ 2-butanol	8242,59	-1322,83	0,027

Tabla 11-53. Parámetros de ajuste,  $(g_{j1} - g_{i1})/Jmol^{-1}$ , de la ecuación NRTL (7-27) y desviación estándar,  $s(Q)$ , para:  $\alpha=0,47$  y  $Q=g^E/RT$ .

Mezcla binaria	$\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22}$	$\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11}$	$s(Q)$
$x_1$ Metanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	669,72	2899,65	0,012
$x_2$ 1-propanol	380,41	2292,61	0,005
$x_2$ 1-butanol	2110,96	-239,71	0,005
$x_2$ 2-propanol	-23,97	2883,07	0,008
$x_2$ 2-butanol	-404,92	2240,16	0,002
$x_1$ Etanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	-711,52	4148,38	0,016
$x_2$ 1-propanol	-1122,78	3656,06	0,010
$x_2$ 1-butanol	82,80	1315,68	0,002
$x_2$ 2-propanol	-642,09	2956,91	0,006
$x_2$ 2-butanol	-694,45	2056,09	0,002
$x_1$ Propanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	-1357,98	5452,51	0,029
$x_2$ 1-propanol	-1565,10	4873,29	0,015
$x_2$ 1-butanol	-1746,84	4083,29	0,007
$x_2$ 2-propanol	-1676,96	5716,47	0,031
$x_2$ 2-butanol	-2567,67	6285,22	0,013
$x_1$ Butanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	-1639,42	6322,96	0,040
$x_2$ 1-propanol	-2178,60	7111,08	0,013
$x_2$ 1-butanol	-2319,16	5447,90	0,018
$x_2$ 2-propanol	-2216,51	7764,12	0,031
$x_2$ 2-butanol	-2878,64	8099,99	0,023

Tabla 11-54. Parámetros de ajuste,  $(u_{ij} - u_{jj})/Jmol^{-1}$ , de la ecuación de UNIQAC (7-30), (7-31) y desviación estándar,  $s(Q)$ , para:  $Q=g^E/RT$ .

Mezcla binaria	$u_{12} - u_{22}$	$u_{21} - u_{11}$	$s(Q)$
$x_1$ Metanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	1338,05	103,77	0,011
$x_2$ 1-propanol	469,88	386,19	0,005
$x_2$ 1-butanol	1637,64	-890,85	0,005
$x_2$ 2-propanol	15,55	866,73	0,008
$x_2$ 2-butanol	-648,64	1265,97	0,002
$x_1$ Etanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	773,05	392,37	0,015
$x_2$ 1-propanol	-180,89	858,89	0,010
$x_2$ 1-butanol	668,79	-225,48	0,002
$x_2$ 2-propanol	341,44	327,70	0,006
$x_2$ 2-butanol	-63,26	414,35	0,002
$x_1$ Propanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	363,02	790,84	0,027
$x_2$ 1-propanol	-486,48	1307,84	0,015
$x_2$ 1-butanol	-961,13	1590,22	0,007
$x_2$ 2-propanol	-777,69	1773,76	0,031
$x_2$ 2-butanol	-1995,49	3471,86	0,016
$x_1$ Butanoato de butilo+			
$x_2$ etanol	215,51	990,66	0,038
$x_2$ 1-propanol	-1301,42	2664,31	0,014
$x_2$ 1-butanol	-1260,24	2056,99	0,019
$x_2$ 2-propanol	-1364,20	2796,62	0,032
$x_2$ 2-butanol	-2209,41	4087,11	0,028

**Tabla 11-55.** Parámetros de ajuste y desviaciones estándar,  $s(Q_1)$ , obtenidas empleando la ecuación (11-3), para cada una de las mezclas binarias a 101,32 kPa, siendo  $Q_1 = (y_1 - x_1)$

Mezcla binaria	k	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(Q_1)$
$x_1$ Metanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	0,928	0,443	-5,630	10,578	-9,192	0,005
$x_2$ 1-propanol	0,620	0,887	-2,110	-	-	0,004
$x_2$ 1-butanol	1,078	1,323	-3,245	4,115	-2,490	0,002
$x_2$ 2-propanol	1,343	0,078	-2,819	3,962	-4,262	0,003
$x_2$ 2-butanol	0,940	0,522	-2,993	4,481	-3,069	0,001
$x_1$ Etanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	1,635	-0,293	-3,523	5,199	-7,048	0,001
$x_2$ 1-propanol	3,713	-0,371	-2,266	-	-	0,002
$x_2$ 1-butanol	0,792	0,425	-2,569	3,711	-2,417	0,003
$x_2$ 2-propanol	3,820	-0,545	-3,562	1,444	-3,247	0,001
$x_2$ 2-butanol	4,520	-0,421	-1,828	-0,377	-	0,003
$x_1$ Propanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	3,299	-0,729	-3,276	0,484	-4,242	0,002
$x_2$ 1-propanol	4,193	-0,546	-3,740	-	-	0,004
$x_2$ 1-butanol	1,751	-0,260	-1,707	1,211	-1,541	0,001
$x_2$ 2-propanol	3,428	-0,702	-3,804	1,334	-5,150	0,001
$x_2$ 2-butanol	3,011	-0,622	-2,313	-0,741	-	0,001
$x_1$ Butanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	5,634	-0,879	-4,600	-7,662	-	0,001
$x_2$ 1-propanol	8,994	-0,774	-8,569	-	-	0,003
$x_2$ 1-butanol	1,824	-0,618	-1,696	0,804	-2,272	0,001
$x_2$ 2-propanol	5,520	-0,878	-5,513	-1,318	-6,406	0,001
$x_2$ 2-butanol	3,254	-0,769	-2,674	-2,052	-	0,001

Tabla 11-56. Parámetros de ajuste y desviaciones estándar,  $s(Q_2)$ , obtenidas empleando la ecuación (11-3), para cada una de las mezclas binarias a 101,32 kPa, siendo  $Q_2 = g^E / (Jmol^{-1})$ .

Mezcla binaria	k	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(Q_2)$
$x_1$ Metanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	7,57	3153,8	-2141,5	4412,9	-8351,6	11,2
$x_2$ 1-propanol	6,89	2462,5	-1584,3	2625,9	-3743,1	5,8
$x_2$ 1-butanol	0,27	1148,6	-1765,2	5961,7	-3812,3	4,8
$x_2$ 2-propanol	0,57	3400,1	-6679,3	14135,7	-9819,3	8,3
$x_2$ 2-butanol	0,17	3209,3	-5842,8	7556,4	-3688,8	3,3
$x_1$ Etanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	3,44	2705,5	-3146,4	5966,3	-8183,6	6,0
$x_2$ 1-propanol	1,32	1730,7	667,6	-2490,8	-	11,9
$x_2$ 1-butanol	0,08	553,4	2407,4	-1769,9	-	8,1
$x_2$ 2-propanol	10,27	1848,2	-1729,6	-	-	18,4
$x_2$ 2-butanol	0,11	275,4	2951,9	-2369,3	-	8,5
$x_1$ Propanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	3,60	2964,4	-7079,2	17437,6	-21492,6	13,1
$x_2$ 1-propanol	2,13	2452,6	-5362,5	11716,4	-11646,9	7,7
$x_2$ 1-butanol	1,09	1327,4	-143,2	-464,0	-1029,7	7,0
$x_2$ 2-propanol	5,93	2382,0	-6205,4	14879,7	-20676,7	17,8
$x_2$ 2-butanol	2,35	1677,5	-5613,9	10331,8	-8880,4	7,0
$x_1$ Butanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	30,45	2666,8	-22883,3	22034,0	-54451,1	20,0
$x_2$ 1-propanol	1,91	3234,4	-10441,8	17702,1	-12479,1	12,2
$x_2$ 1-butanol	14,64	1374,6	-6863,5	-	-	8,4
$x_2$ 2-propanol	3,79	2871,7	-11061,7	22484,5	-21147,0	30,9
$x_2$ 2-butanol	6,26	1736,9	-9055,1	12495,8	-11156,4	9,8

Tabla 11-57. Parámetros de ajuste y desviaciones estándar,  $s(T)$ , obtenidas empleando la ecuación (11-3), para cada una de las mezclas binarias a 101,32 kPa, siendo  $Q_3 = T - x_1 T_{b,1}^o - x_2 T_{b,2}^o$ .

Mezcla binaria	k	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(T)$
$x_1$ Metanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	1,02	-39,2	28,1	-89,3	-	0,38
$x_2$ 1-propanol	1,12	-40,9	120,3	-272,6	167,5	0,12
$x_2$ 1-butanol	0,09	-87,4	254,0	-338,0	157,2	0,07
$x_2$ 2-propanol	1,07	-31,1	18,2	-54,9	-	0,13
$x_2$ 2-butanol	0,34	-36,5	59,6	-44,5	-	0,10
$x_1$ Etanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	1,29	-41,8	3,6	-111,4	-	0,17
$x_2$ 1-propanol	0,77	-31,2	15,4	-37,6	-	0,10
$x_2$ 1-butanol	1,91	-19,5	19,4	-31,0	-	0,12
$x_2$ 2-propanol	2,61	-35,8	-50,1	-65,1	-	0,11
$x_2$ 2-butanol	3,09	-22,6	-3,5	-43,0	-	0,12
$x_1$ Propanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	1,29	-59,6	2,5	-117,7	-	0,17
$x_2$ 1-propanol	0,54	-49,8	57,1	-107,0	-	0,21
$x_2$ 1-butanol	0,87	-25,5	12,3	-31,0	-	0,11
$x_2$ 2-propanol	1,59	-52,2	-38,5	-112,8	-	0,21
$x_2$ 2-butanol	0,56	-44,4	48,2	-81,1	-	0,08
$x_1$ Butanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	1,28	-84,9	90,7	-381,2	-	0,56
$x_2$ 1-propanol	2,51	-54,2	-104,4	-103,2	-	0,18
$x_2$ 1-butanol	0,50	-42,7	29,7	-59,6	-	0,17
$x_2$ 2-propanol	1,79	-70,2	-134,0	109,1	-308,6	0,30
$x_2$ 2-butanol	0,73	-55,4	32,1	-103,5	-	0,15

**Tabla 11-58.** Parámetros de ajuste y desviaciones estándar,  $s(T)$ , obtenidas empleando la ecuación (11-3), para cada una de las mezclas binarias a 101,32 kPa, siendo  $Q_4 = T - y_1 T_{b,1}^{\circ} - y_2 T_{b,2}^{\circ}$ .

Mezcla binaria	k	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(T)$
$x_1$ Metanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	0,20	-26,5	-69,0	106,0	-	0,16
$x_2$ 1-propanol	0,26	-52,3	160,5	-310,6	196,5	0,06
$x_2$ 1-butanol	0,56	-21,1	94,5	-188,3	101,3	0,08
$x_2$ 2-propanol	0,09	-111,2	411,9	-698,5	402,6	0,15
$x_2$ 2-butanol	0,19	-50,3	130,9	-189,0	99,6	0,03
$x_1$ Etanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	0,21	-45,4	41,6	151,4	-126,5	0,08
$x_2$ 1-propanol	0,63	-30,4	34,5	55,8	-57,6	0,04
$x_2$ 1-butanol	0,06	-94,4	304,7	-417,9	196,3	0,08
$x_2$ 2-propanol	0,21	-41,9	104,2	-46,0	-	0,12
$x_2$ 2-butanol	0,86	-21,0	54,3	-35,9	-	0,09
$x_1$ Propanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	0,15	-58,7	310,9	-208,4	-	0,13
$x_2$ 1-propanol	0,20	-52,2	148,1	-71,4	-	0,08
$x_2$ 1-butanol	0,90	-25,8	71,9	-44,7	-	0,06
$x_2$ 2-propanol	0,13	-58,4	270,5	-172,6	-	0,12
$x_2$ 2-butanol	0,13	-46,5	153,2	-85,2	-	0,05
$x_1$ Butanoato de butilo+						
$x_2$ etanol	0,16	-24,1	994,3	-1642,5	747,3	0,18
$x_2$ 1-propanol	0,09	-108,5	491,1	-346,6	-	0,16
$x_2$ 1-butanol	0,18	-28,6	98,7	-43,0	-	0,12
$x_2$ 2-propanol	0,09	-79,4	962,4	-1264,5	439,9	0,12
$x_2$ 2-butanol	0,10	-45,5	340,6	-256,2	-	0,11

**Tabla 11-59.** Parámetros de ajuste de la ecuación (11-6) y desviaciones estándar,  $s(\gamma_1)$ , obtenidas en la correlación de las magnitudes  $\gamma_1, \delta^E/RT$  vs  $x_1$  de las mezclas ( $x_1$  ésteres de butilo+ $x_2$  alcoholes).

Mezcla binaria	$k$	$a_0$	$a_1$	$u_1$	$u_2$	$s(\gamma_1)$
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ etanol	0,136	1,614	-1,050	2,173	-4,104	0,080
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	0,181	1,191	-0,868	2,952	-5,690	0,066
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	0,155	0,494	0,181	-0,685	1,762	0,013
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	0,154	0,960	-0,359	0,772	-1,029	0,014
$x_1$ Metanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	0,291	0,690	-0,197	-0,372	0,722	0,008
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ etanol	0,182	1,524	-1,136	2,805	-4,096	0,029
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	0,105	0,283	0,086	0,218	-0,544	0,015
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	0,998	0,536	-0,150	-0,461	1,087	0,033
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	0,994	0,509	-0,048	0,083	-0,469	0,026
$x_1$ Etanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	0,460	0,388	0,124	-1,072	1,990	0,022
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ etanol	0,273	1,104	-0,923	2,496	-2,508	0,030
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	0,255	1,101	-0,942	1,994	-2,905	0,086
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	0,998	0,422	-0,123	0,330	-0,619	0,020
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	0,691	0,910	-0,595	0,325	-0,231	0,034
$x_1$ Propanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	0,209	0,688	-0,524	0,777	-1,456	0,007
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ etanol	0,202	1,284	-1,041	4,078	-6,737	0,072
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 1-propanol	0,361	1,316	-0,965	0,369	-0,998	0,017
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol	0,282	0,483	-0,298	0,425	-0,669	0,010
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol	0,189	0,982	-0,635	0,250	-1,308	0,019
$x_1$ Butanoato de butilo+ $x_2$ 2-butanol	0,382	0,882	-0,851	1,715	-2,011	0,046

los valores de  $\gamma_1$  y de  $\gamma_2$ , definida para estos casos como,

$$s(\gamma_1) = \left[ s(\gamma_1)^2 + s(\gamma_2)^2 \right]^{1/2} \quad (11-8)$$

### 11.3.2.- Azeótropos.

Las correlaciones de datos de composición y temperatura de equilibrio frente a la fracción molar de la fase líquida,  $x_1$ , y vapor,  $y_1$ , cuyos coeficientes aparecen en las Tablas (11-55, 11-57 y 11-58), fueron utilizadas para determinar la localización exacta de los puntos singulares azeotrópicos. Si bien los valores numéricos pueden conseguirse por interpolación gráfica, también pueden establecerse las correspondientes condiciones matemáticas que confirmen más exactamente la situación de los azeótropos en las mezclas binarias y en condiciones isobáricas. Dichas relaciones son:

$$y_1 = x_1 \quad \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = \left( \frac{\partial T}{\partial y_1} \right) = 0 \quad \left( \frac{\partial T}{\partial y} / \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 1 \quad (11-9)$$

las cuales pueden ser aplicadas a las ecuaciones de correlación mencionadas y definidas como  $Q_k$ . Así, si se considera la primera condición en la que  $Q_1 = (y_1 - x_1)$ , aparece que:

$$\sum_1 A_1 (x_1 / [x_1 + kx_2])^1 = 0 \quad (11-10)$$

de la segunda condición, de temperaturas, se plantea,

$$T_{b,1}^{\circ} - T_{b,2}^{\circ} + (1-2x_1)\alpha + x_1 x_2 \beta k z^2 / x_1^2 = 0 \quad (11-11)$$

$$\text{donde } x_2 = 1 - x_1 \quad \text{y} \quad \alpha = \sum A'_i z^i \quad \beta = (d\alpha/dz) \quad z = x_1 / [x_1 + kx_2] \quad (11-12)$$

y, por último, de la tercera condición, que identifica con la *unidad* el cociente de las pendientes en ese punto, surge:

$$\frac{T - y_1 T_{b,1}^{\circ} - y_2 T_{b,2}^{\circ}}{T - x_1 T_{b,1}^{\circ} - x_2 T_{b,2}^{\circ}} = 1 \quad (11-13)$$

Los coeficientes  $A'_i$  que aparecen en  $\alpha$  para las temperaturas, son diferentes a los obtenidos en los ajustes de las funciones  $Q_3$  y  $Q_4$  y que aparecen en las **Tablas (11-57) y (11-58)**. La resolución simultánea de este conjunto de ecuaciones debe producir una solución única de las coordenadas del punto azeotrópico, que debe ser prácticamente coincidente con la determinada por interpolación gráfica.

En la **Tabla (11-60)** se presentan los valores de los azeótropos para las mezclas estudiadas, determinados de la forma antes indicada. En todos los casos, las diferencias de ambos métodos, el analítico y el gráfico, no fueron significativas. Asimismo, dicha tabla recoge los valores encontrados en la literatura para su comparación. En la mezcla de metanoato de butilo+1-propanol, aparece una importante diferencia entre valor experimental obtenido en este trabajo y el estimado por Lecat (1949) [ver Gmehling y col., 1994], igualmente que para la mezcla metanoato de butilo+2-propanol, donde dicho autor estima la no-existencia de azeótropo. Para la mezcla de etanoato de butilo+1-butanol existen bastantes referencias bibliográficas con bastantes discrepancias en

**Tabla 11-60.** Coordenadas azeotrópicas obtenidas en este trabajo para el ELV de las mezclas binarias ( $x_1$  ésteres de butilo+ $x_2$  alcoholes) a la presión constante de 101,32 kPa.

$x_1=y_1$	T/K	Referencia
metanoato de butilo+etanol		
0,088	350,90	este trabajo
metanoato de butilo+1-propanol		
0,300	367,73	este trabajo
0,249	368,65	Lecat (1949) <sup>a</sup>
metanoato de butilo+1-butanol		
0,871	379,14	este trabajo
0,700	378,95	Hannotte (1926) <sup>a</sup>
etanoato de butilo+1-butanol		
0,222	389,64	este trabajo
0,230	389,97	Beregovykh y col. (1971) <sup>b</sup>
0,237	390,75	Berg y Yeh (1986) <sup>a</sup>
0,271	389,75	Brunjes y Furnas (1935) <sup>c</sup>
0,206	390,25	Figurski y von Weber (1977)
0,237	390,75	Horsley (1952)
0,227	390,35	Lecat (1947) <sup>a</sup>
0,215	390,45	Malklov y col. (1976) <sup>a</sup>
0,257	390,00	Mato y Cepeda (1985)
0,235	389,55	Ortega y col. (1987)
0,243	389,75	Park (1971) <sup>a</sup>
0,194	389,95	Sheinker y Peresleni(1952) <sup>c</sup>
metanoato de butilo+2-propanol		
0,038	354,86	este trabajo
no-azeótropo		Lecat (1949) <sup>a</sup>
metanoato de butilo+2-butanol		
0,248	371,01	este trabajo
0,255	371,15	Lecat (1949) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Gmehling y col., (1994)    <sup>b</sup>Gmehling y col., (1982b)

<sup>c</sup>Gmehling y col., (1978)

tre los resultados que ofrecen. Sin embargo, eliminando aquellos más alejados, como son obtenidos por Sheinker y Peresleni (1952) [ver Gmehling y col., 1978] y los de Brunjes y Furnas (1935) [ver Gmehling y col. 1978], los valores obtenidos para este trabajo son comparables a la media del conjunto.

---

## 12.- ANALISIS DE RESULTADOS.

De la observación de los datos experimentales y su tratamiento, efectuado en la **sección 11**, así como de los gráficos presentados en la misma, para el estudio del equilibrio líquido-vapor isobárico de un conjunto de veinte mezclas binarias de ( $x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  1-alcohol y 2-alcohol) se desprenden unas consecuencias que pretendemos analizar. Pero antes, parece interesante comentar la comparación de nuestros datos experimentales y los encontrados en literatura que ya fueron presentados en el **apartado 1.1.** de esta Memoria, y en las mismas condiciones de trabajo, para una determinada mezcla. Por ello, lo más sencillo será introducir en las **Figuras (1-1)** las curvas correspondientes a nuestros resultados para observar cualitativamente las discrepancias existentes.

Así, para la mezcla ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  etanol) (ver **Figura 12-1**) los valores obtenidos para este trabajo de ( $y_1 - x_1$ ) fueron superiores a los de Beregovykh y col. (1971) [Gmehling y col., 1988] y Shono y Kanazawa (1969) [Gmehling y col., 1988], e inferiores a los de Ortega

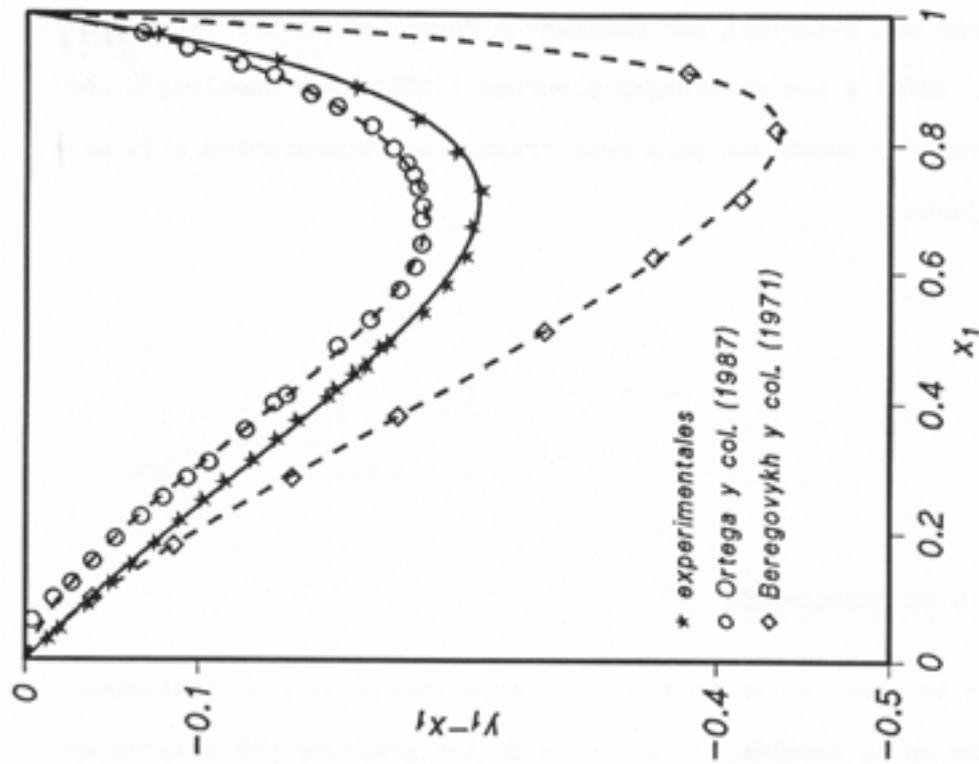


Figura 12-1.- Comparación de las cantidades ( $y_1-x_1$ ) experimentales y bibliográficas para la mezcla ( $x_1$  etanol +  $x_2$  butil alcohol).

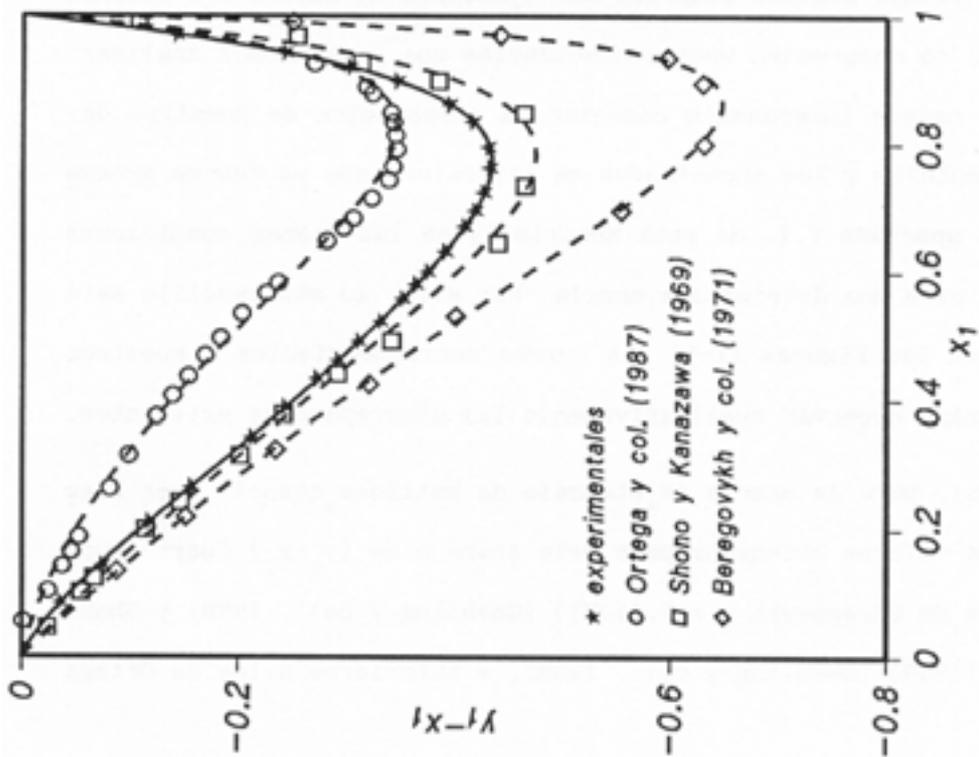


Figura 12-2.- Comparación de las cantidades ( $y_1-x_1$ ) experimentales y bibliográficas para la mezcla ( $x_1$  etanol +  $x_2$  1-propanol).

y col.(1987) con una desviación media en  $y_1$ ,  $\bar{\delta}(y_1)$ , para todo el intervalo, de, respectivamente, 0,104, 0,025 y 0,077. Estas tres mezclas fueron no-consistentes con el test punto a punto de Fredenslund y col. (1977b), lo cual justifica, de alguna forma, la determinación de nuevos valores experimentales.

En la **Figura (12-2)** se refleja la comparación de la misma magnitud para la mezcla ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-propanol), quedando, al igual que en caso anterior, los valores experimentales de la mezcla entre los de Beregovykh y col. (1971) [Gmehling y col., 1988] y los de Ortega y col. (1987), ambos no consistentes como los del etanol. La desviación media en la fracción molar de la fase vapor, con respecto a los citados, fue de, respectivamente, 0,090 y 0,025.

Como ya se mencionó en la introducción, el equilibrio líquido-vapor de la mezcla ( $x_1$  etanoato de butilo +  $x_2$  1-butanol) ha sido el más estudiado. Para apreciar mejor las diferencias, se ha presentado la comparación de forma individual, gráficamente en las **Figuras (12-3, a-f)**. Los datos presentados en la **Tabla (11-35)** son bastante coincidentes, ver **Figura (12-3)**, con los dados por Figurski y von Weber (1977),  $\bar{\delta}(y_1) = 0,004$ , Mato y Cepeda (1985),  $\bar{\delta}(y_1) = 0,007$ , y Ortega y col. (1987),  $\bar{\delta}(y_1) = 0,006$ , y un poco más discrepantes con los de Beregovykh y col. (1971) [Gmehling y col., 1982b],  $\bar{\delta}(y_1) = 0,020$ , Brunjes y Furnas (1935) [Gmehling y col., 1978],  $\bar{\delta}(y_1) = 0,017$ , y Sheinker y Peresleni (1952) [Gmehling y col., 1978],  $\bar{\delta}(y_1) = 0,012$ . En este caso, el test punto a punto dió resultado negativo únicamente para los datos de Beregovykh y col. (1971) [Gmehling y col., 1982b], con una importante diferencia en las  $y_1$  cercana a 0,05 a altas concentraciones de éster.

En la literatura no aparecen datos de equilibrio líquido-va-

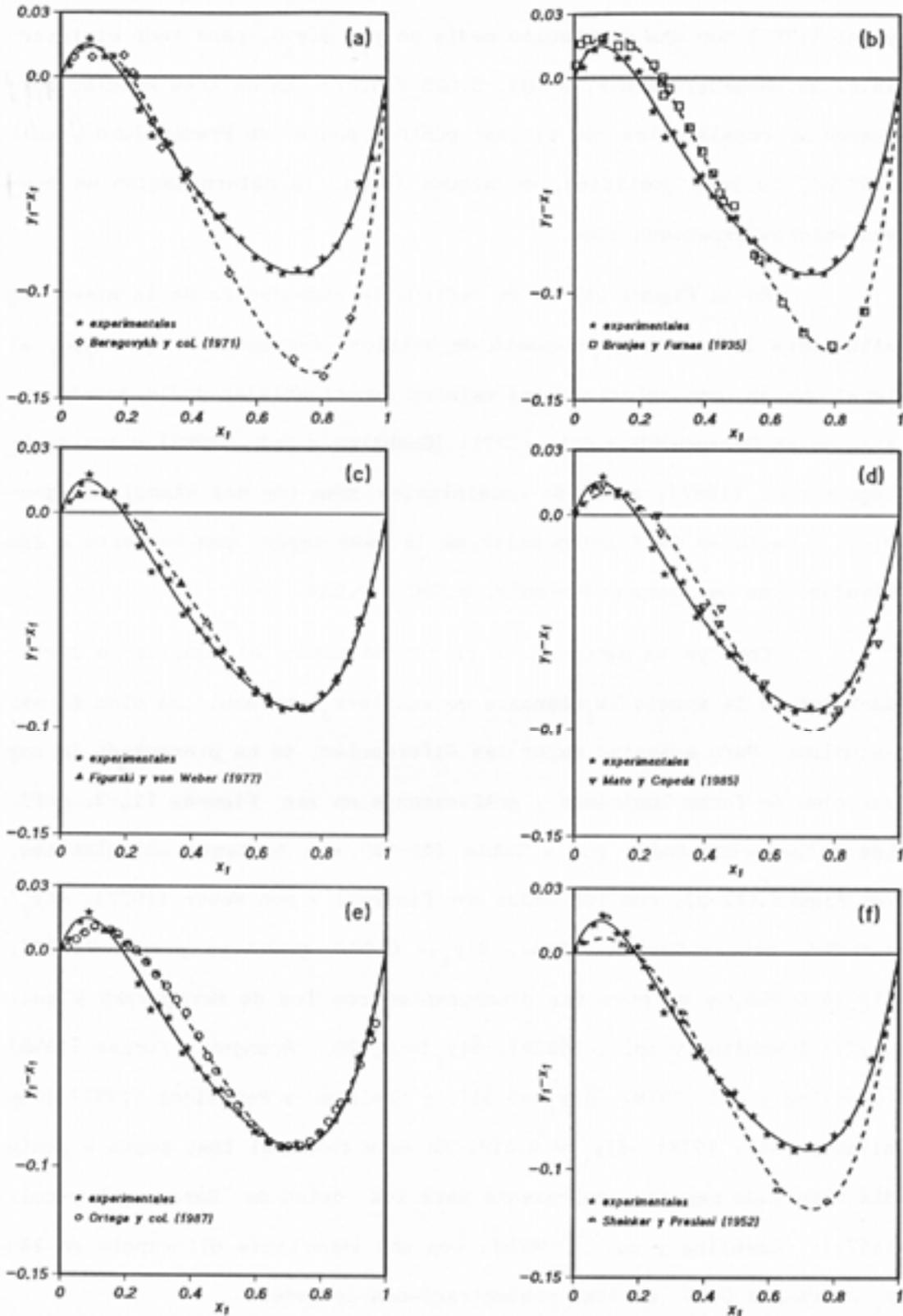


Figura 12-3.- Comparación entre las cantidades  $(y_1 - x_1)$  experimentales y bibliográficos para la mezcla  $(x_1$  etanoato de butilo  $+ x_2$  1-butanol).

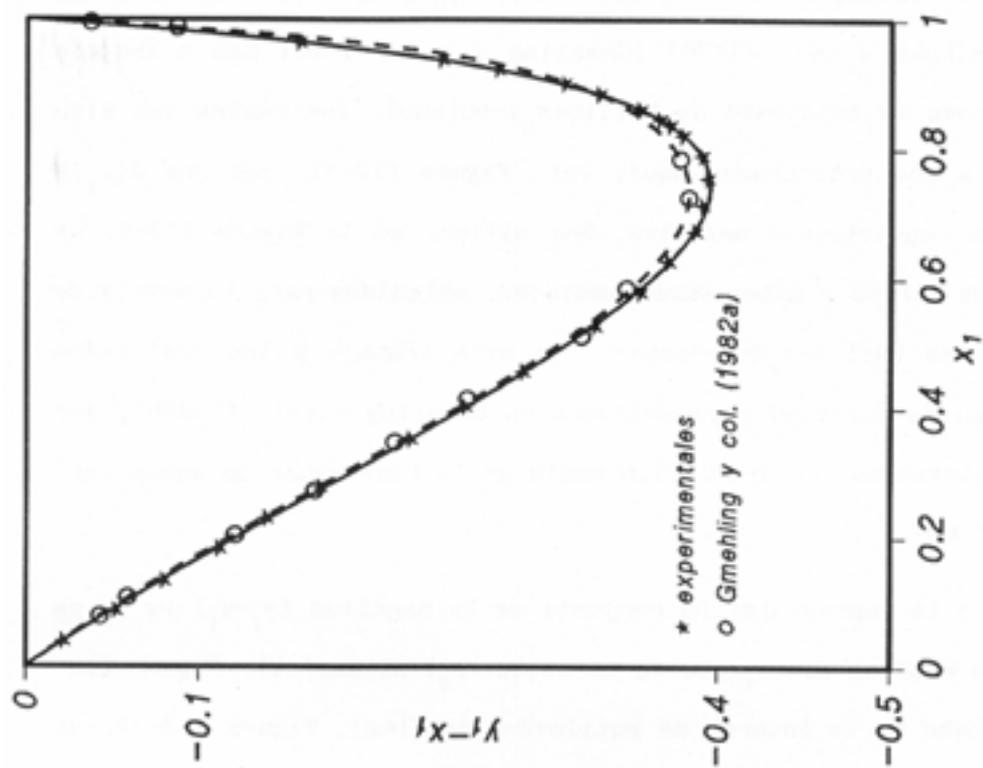


Figura 12-5.- Comparación de las cantidades  $(y_1 - x_1)$  experimentales y bibliográficas para la mezcla  $(x_1 \text{ etanoato de butilo} + x_2 \text{ 2-propanol})$ .

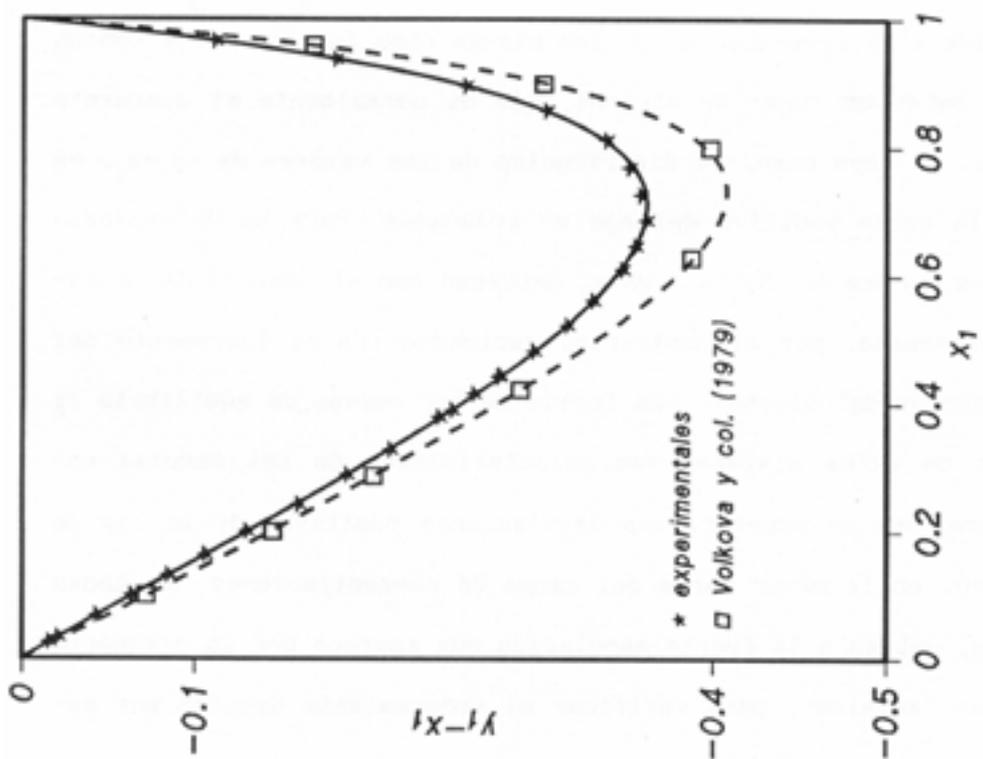


Figura 12-4.- Comparación de las cantidades  $(y_1 - x_1)$  experimentales y bibliográficas para la mezcla  $(x_1 \text{ butanoato de butilo} + x_2 \text{ 1-butanol})$ .

por para las mezclas binarias que contienen propanoatos de butilo, sin embargo, Volkova y col. (1979) [Gmehling y col., 1990) han trabajado con el sistema ( $x_1$ butanoato de butilo+ $x_2$ 1-butanol) los cuales son algo inferiores a los presentados aquí, ver **Figura (12-4)**, con una  $\bar{\delta}(y_1)=0,028$  y con consistencia negativa. Por último, en la **Figura (12-5)** se comparan las curvas y datos experimentales, obtenidos para la mezcla de ( $x_1$ etanoato de butilo+ $x_2$ 2-propanol), de este trabajo y los realizados por el grupo de Dortmund y presentados en Gmehling y col. (1982b), que fueron consistentes. La desviación media en la fase vapor de ambas curvas es de 0,007.

En la representación conjunta de la magnitud  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  para las doce mezclas de ( $x_1$ ésteres de butilo+ $x_2$ 1-alcanoles), **Figura (12-6)**, y las ocho de ( $x_1$ ésteres de butilo+2-alcanoles), **Figura (12-7)**, se observa un ordenamiento lógico y decreciente, de acuerdo con la cadena del éster y la del alcohol. La negatividad de la mayor parte de las curvas es debida a la presentación de las mismas como función de la concentración de éster en lugar de alcohol, que es normalmente el compuesto más volátil, en cuyo caso, la distribución de los valores de  $(y_1-x_1)$  estarían en la parte positiva del eje de ordenadas. Para un determinado alcohol, las curvas de  $(y_1-x_1)$  vs  $x_1$  decrecen con el aumento de la cadena del alcanoato, por el contrario, ascienden con el incremento del número de átomos del alcohol. Las formas de las curvas de equilibrio líquido-vapor de estos sistemas son características de las mezclas no-ideales, como era de esperar, con desviaciones positivas de la ley de Raoult,  $g^E > 0$ , en la mayor parte del rango de concentraciones de todas las mezclas, debido a la fuerte asociación que aparece por la presencia de alcanoles. Asimismo, para verificar el ordenamiento seguido por es-

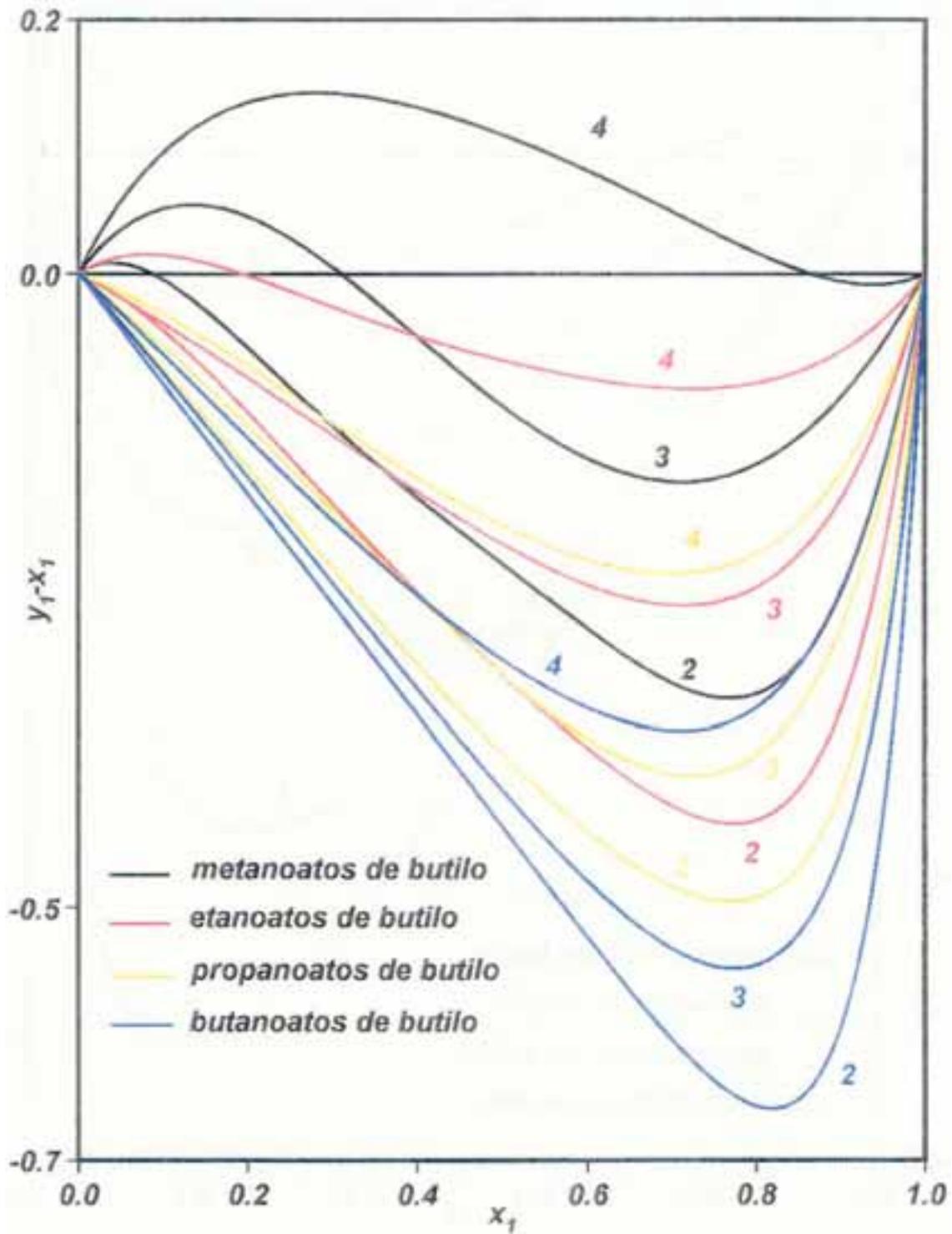


Figura 12-6.- Representaciones de las cantidades  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  para las mezclas de  $(x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  1-alcoholes). Los números <sup>1</sup> indican los átomos de <sup>1</sup>carbono que contiene el alcohol.

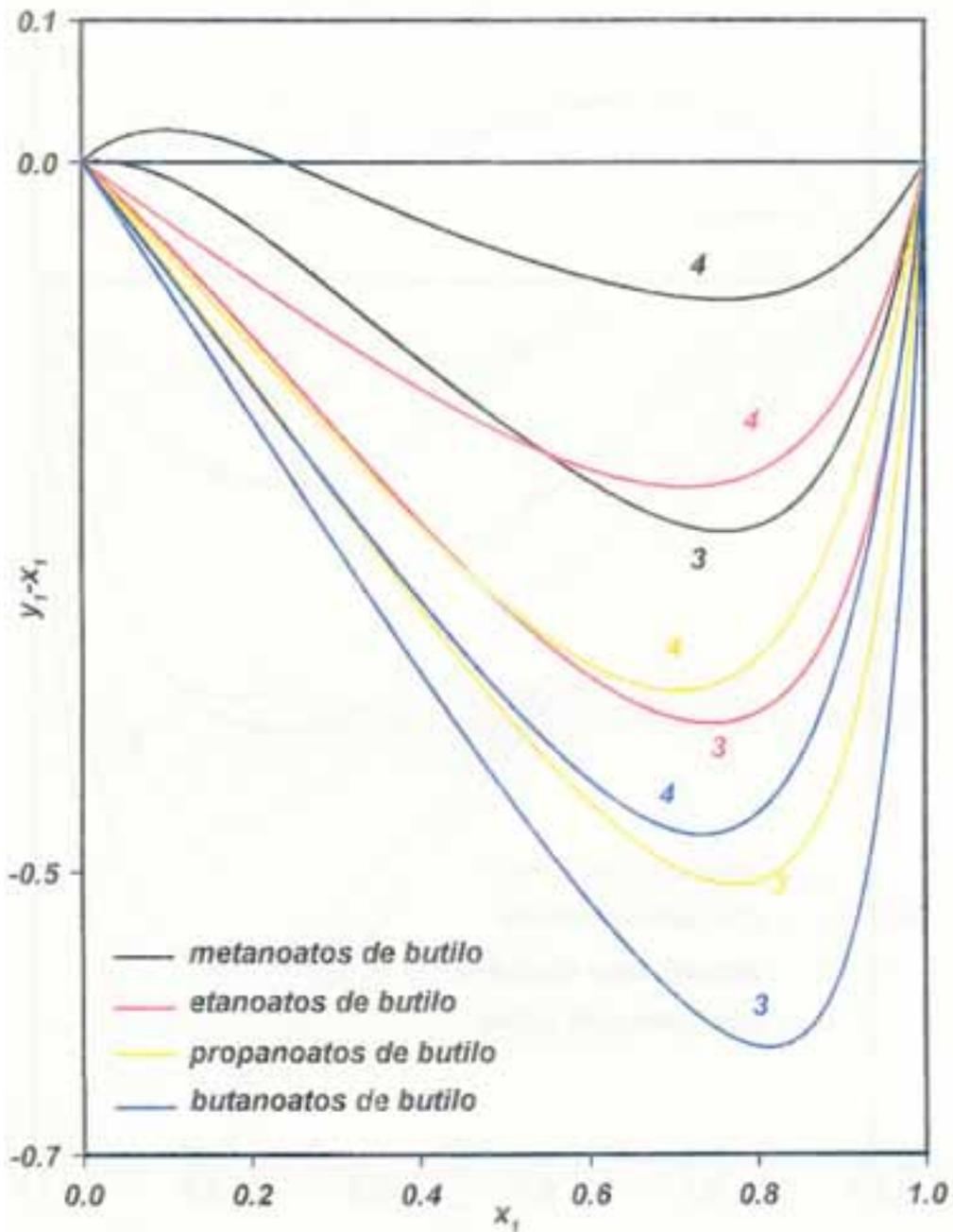


Figura 12-7.- Representaciones de las cantidades  $(y_1 - x_1)$  vs  $x_1$  para las mezclas de  $(x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  2-alcoholes). Los números indican los átomos de carbono que contiene el alcohol.

tos sistemas, se han superpuesto de forma matricial las gráficas individuales de  $y_1$  vs  $x_1$  para cada mezcla; la primera matriz, **Figura (12-8)**, constituye el conjunto de las doce mezclas de ( $x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  1-alcohol) mientras que, las ocho restantes de los isómeros, se recogen en la **Figura (12-9)**. Tanto en el primer caso como en el segundo, se observa, como ya se indicó antes, una variación uniforme, tanto cualitativa como cuantitativamente, en todas direcciones de la matriz, de las curvas presentadas, con la naturaleza de los compuestos (sobre todo con su tamaño molecular) que constituyen el conjunto de las mezclas aquí estudiadas.

Como resumen de la comparación de los valores de composición de equilibrio líquido-vapor, se confeccionaron dos gráficas más que representan, para cada éster de butilo (del metanoato al butanoato), la secuencia del valor de  $(y_1 - x_1)$  a  $x_1 = 0,5$  con el número de átomos de carbono del alcohol. Así surge la **Figura (12-10,a)** para las mezclas de alcoholes normales y la **Figura (12-10,b)** para las de isómeros. Análogamente, se han incluido dichas representaciones dentro de un marco más amplio, que comprende a otros ésteres de alquilo, valores medidos en su totalidad en nuestro laboratorio de Termodinámica y muchos de ellos no publicados todavía. La variación ascendente de los mismos, tal como se refleja en la **Figura (12-11,a-h)** parece verificar la calidad de los datos experimentales, tal como se observa en la regularidad de los valores presentados.

El análisis de datos experimentales de equilibrio también se llevó a cabo con los valores de  $g^E$  reflejados en la última columna de las **Tablas (11-28)** a la **(11-47)** aparecen los valores de la función de energía libre,  $g^E$ , para cada una de las mezclas estudiadas. Los valores

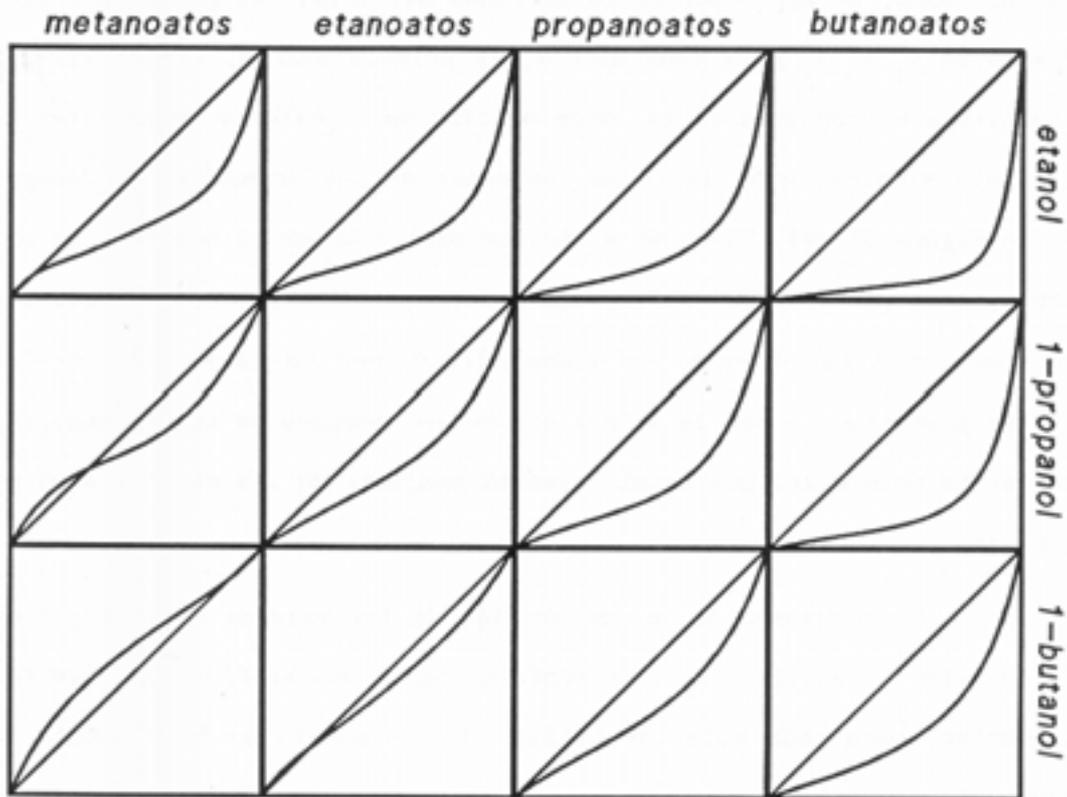


Figura 12-8.- Matriz de representaciones de  $y_1$  vs  $x_1$  para el conjunto de mezclas ( $x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  1-alcanoles).

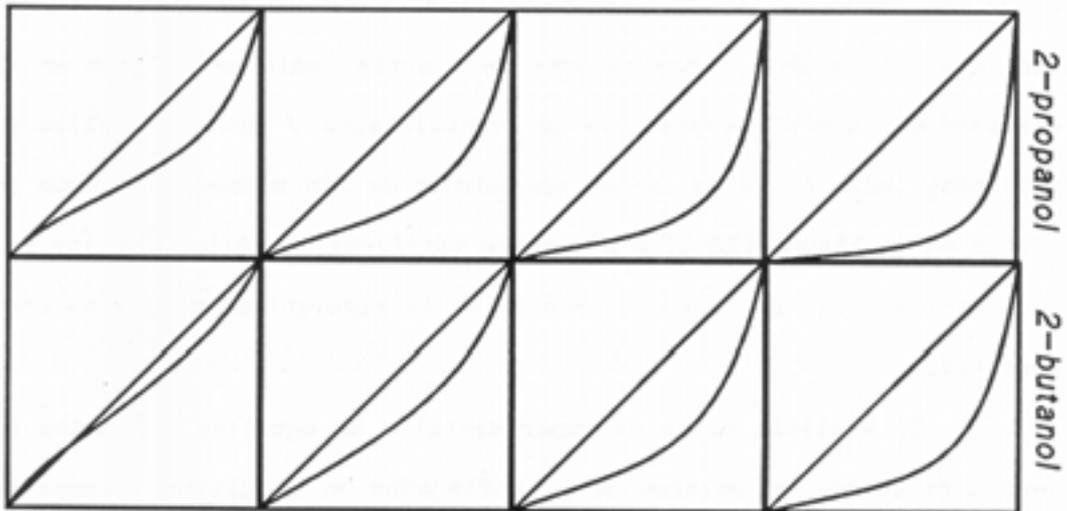


Figura 12-9.- Matriz de representaciones de  $y_1$  vs  $x_1$  para el conjunto de mezclas ( $x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  2-alcanoles).

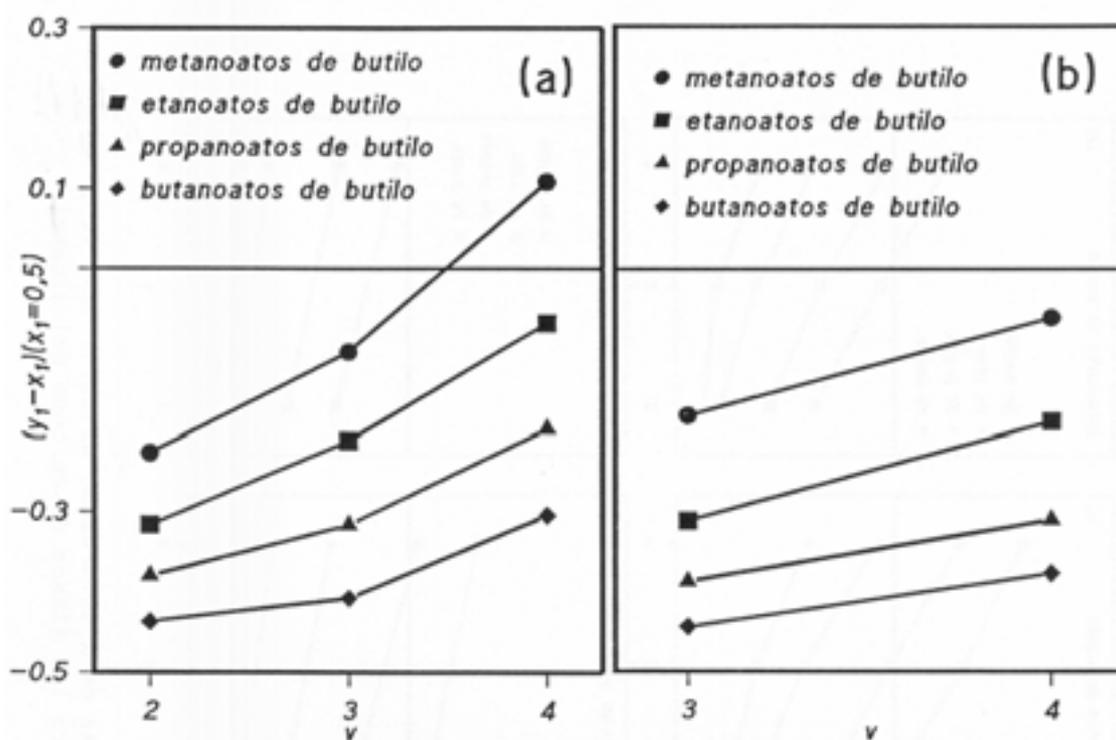


Figura 12-10.- Variación de  $(y_1 - x_1)$  a  $x_1 = 0,5$  para los sistemas de  $(x_1$  ésteres de butilo con: (a),  $x_2$  1-alkanols; y (b),  $x_2$  2-alkanols.  $v$  indica el número de átomos de carbono del alcohol.

máximos de esta función disminuyen al pasar del etanol al 1-butanol y del 2-propanol al 2-butanol, sin embargo, a altas concentraciones de éster, este comportamiento se invierte en todos los casos excepto para las mezclas formadas con butanoato de butilo con alcanols normales, donde la secuencia observada es *etanol* < *1-butanol* < *1-propanol*. De igual forma, para un determinado alcohol, las  $g^E$  disminuyen cuasi-regularmente al aumentar el radical hidrocarbonado  $R$  de  $RCOOC_4H_9$ .

— o o o o o —

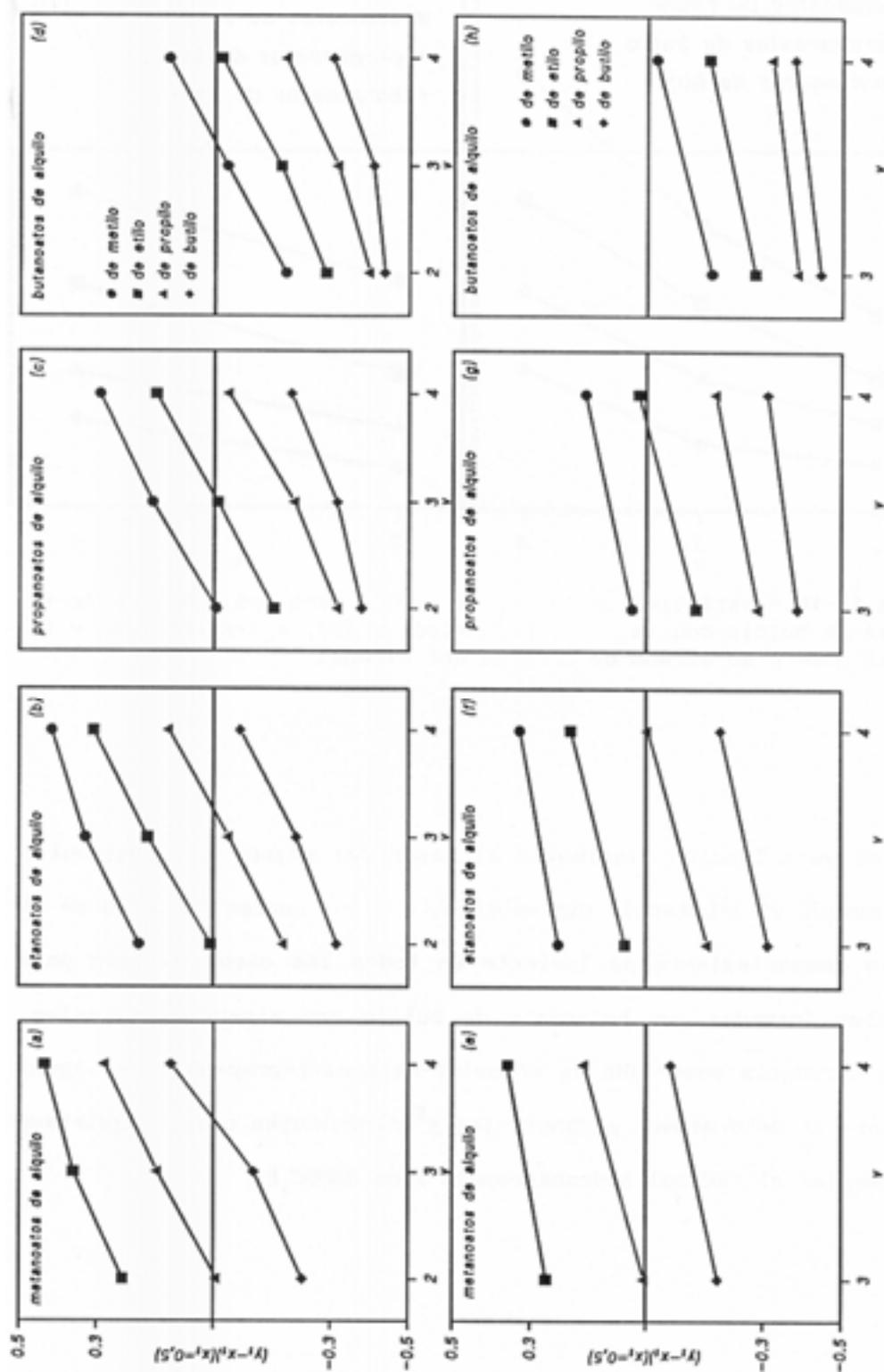


Figura 12-11.- Variación de  $(y - x_1) / [(y_0 - x_1)(x - x_1)]$  para los sistemas de  $x_1$  ésteres de alquilo. (a), (b), (c), (d),  $+x_2^1$ -alcanol; y (e), (f), (g), (h),  $+x_2^2$ -alcanol. y indica los átomos de carbono del alcohol.

IV. APLICACION DE MODELOS TEORICOS

CONTENIDO:

13.- APLICACION DE LOS MODELOS DE PREDICION DEL ELV.

### 13.- APLICACION DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO L-V.

Se presenta en esta sección las estimaciones del equilibrio líquido-vapor isobárico obtenidas con la aplicación de los modelos de contribución de grupos de ASOG y UNIFAC en sus diferentes versiones, que fueron presentadas en el apartado 10 de esta Memoria. Los resultados obtenidos para los coeficientes de actividad de la fase líquida y de las composiciones de la fase vapor, calculadas de la ecuación (8-51), se compararán con los experimentales de las Tablas (11-28) a (11-47), efectuándose la valoración de los diferentes modelos, de forma cualitativa y cuantitativa, con el fin de valorar la utilidad de los mismos.

#### 13.1.- Aplicación del modelo ASOG.

En el apartado 10.2. se describió brevemente el modelo, cuyos parámetros de interacción,  $m_{k1}$ ,  $n_{k1}$ , y más concretamente los correspondientes a los grupos que forman las moléculas de los sistemas binarios que se estudian en este trabajo, se presentan en la Tabla (A-3). La única interacción considerada originalmente en la aplicación de este modelo a las mezclas de ésteres/alcoholes fue la de OH/COO (Kojima y Tochigi, 1979; Tochigi y col., 1990).

Observando los resultados que se muestran en la Tabla (13-1), de forma muy general puede decirse que, para estas mezclas, el modelo ASOG mejora su predicción al pasar del etanol al 1-butanol y del 2-butanol al 2-propanol para un éster fijo. El error medio global en la estimación de los coeficientes de actividad para los veinte sistemas estudia-

dos fue del 6,3%, resultado que puede considerarse aceptable. A partir de la ecuación (8-51), implícita en valores de  $y_1$ , también se determina por sucesivas aproximaciones las concentraciones de la fase vapor que corresponden a cada pareja de  $(T, x_1)$ ; los errores medios para cada mezcla también se recogen en la **Tabla (13-1)**. Las discrepancias en  $y_1$  son más uniformes, aunque con alguna excepción, como la de (etanoato de butilo+1-propanol) y (butanoato de butilo+2-propanol); el error medio para el conjunto de las veinte mezclas puede considerarse aceptable. Este modelo predice regularmente la situación de los puntos azeotrópicos del conjunto de los metanoatos, con diferencias cercanas a 0,1 unidades de concentración en algunos casos, sin embargo, presenta una buena estimación para el azeótropo de la mezcla (etanoato de butilo+1-butanol), a  $x_1=0,265$ .

### 13.2.- Aplicación del modelo UNIFAC.

En la aplicación de la versión original del modelo UNIFAC desarrollado por Fredenslund y col.(1975), a diferencia de lo que ocurría en el modelo ASOG, aparecen en la literatura varias formas de presentar la interacción éster/alcohol. Por ello, la aplicación de este modelo se ha efectuado considerando los grupos y las parejas de interacción que actualmente se hallan disponibles en la bibliografía. Los parámetros geométricos de todos los grupos,  $R_k$  y  $Q_k$ , se determinan, a partir respectivamente de los volúmenes y áreas de grupo propuestas por Bondi (1968) y figuran en la **Tabla (A-4)**. Los parámetros energéticos de interacción,  $a_{mn}$ , se muestran en la **Tabla (A-5)** del **apéndice**.

Considerando las distintas parejas de interacción existentes

en la aplicación de esta primera versión de UNIFAC, a continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los casos. Destaca la utilización, de forma exclusiva, del grupo característico de los meta<sub>no</sub>atos  $HCOO$ , cuya área e interacción se recogen en los **apéndices**.

- Interacción OH/HCOO:

Los valores para esta pareja de interacción, son solo aplicables a aquellas mezclas que contienen metanoato de butilo y fueron recogidos recientemente por Hansen y col. (1991). Los errores individuales obtenidos para los coeficientes de actividad fueron bastante similares en las cinco mezclas, con un valor medio del conjunto del 9,6%. Sin embargo, la estimación de las concentraciones,  $y_1$ , son excelentes con errores inferiores al 6%, excepto en las mezclas que contienen 1-butanol y 2-butanol. Con esta pareja de interacción, el método predice bien la situación del punto azeotrópico de los metanoatos con alcoholes normales, no así para los isoméricos.

- Interacción OH/COOC:

Al igual que para la interacción anterior,  $OH/HCOO$ , los valores para la pareja  $OH/COOC$  fueron publicados inicialmente por Gmehling y col. (1982c), y no presentaron cambios con respecto a la posterior revisión realizada por Hansen y col. (1991). El error medio en la estimación de  $\gamma_1$  para los quince sistemas que contienen a los no-metanoatos, ver **Tabla (13-1)**, fue del 19%, observándose un aumento progresivo de las diferencias al aumentar la cadena del correspondiente éster de butilo, para un mismo alcohol. La estimación de las fracciones molares,  $y_1$ , continúan presentando diferencias elevadas, con un valor medio para las quince mez

clas del 14%; también es bastante elevada la discrepancia, de 0,16 unidades, que se presenta en la estimación del azeótropo. A pesar de constituir esta pareja de interacción el caso más reciente en la revisión de los parámetros del modelo original UNIFAC, presenta las mayores diferencias y, por tanto, no son adecuados sus valores para la predicción del equilibrio líquido-vapor isobárico de las mezclas aquí estudiadas.

- Interacción COH/COO:

Fue la utilizada inicialmente por Fredenslund y col. (1975) para definir la interacción éster/alcohol y presenta en error medio en la predicción de los datos de equilibrio líquido-vapor, para los veinte sistemas, del 10%. Esta media sin embargo, no es en absoluto representativa de cada uno de los casos individuales, ya que, el error medio de estimación en  $\gamma_1$  para las mezclas de ésteres de butilo (excepto el metanoato) con alcoholes normales es del 16%, mientras que, para los sistemas que contienen alcoholes isoméricos es del 6,5%. Las mezclas de metanoato de butilo con todos los alcoholes dan un valor medio del error del 5%. Esta valoración indica una selectividad de la interacción para las mezclas con metanoatos, o bien, con alcoholes isoméricos. En la estimación de las concentraciones de la fase vapor aparece un progresivo aumento de los errores medios con la cadena del éster. La predicción para los no-metanoatos no parece adecuada si exceptuamos al 2-propanol y 2-butanol. El contenido de lo expuesto puede extrapolarse a la predicción de los azeótropos, ya que la utilización de esta pareja estima bien el punto singular en las mezclas con metanoato, pero no así en las de etanoato de butilo, con una diferencia cercana a 0,2 unidades en la de (etanoato de butilo+1-butanol). Tampoco estima la presencia de un punto azeotrópico en el

sistema de (metanoato de butilo+2-propanol).

- Interacción CCOH/COOC:

Esta pareja de interacción sólo es aplicable a las mezclas que no contienen metanoato y fue presentada por Fredenslund y col. (1977b). La estimación de los resultados realizados con este par presenta los mayores errores medios para algunos sistemas, sobre todo los del etanol. En un análisis rápido de los resultados se observa un acusado aumento del error en la predicción al pasar de las mezclas que contienen etanoato, 9%, a aquellas formadas con propanoato, 19,5%, y butanoato de butilo, 21%. Análogamente al caso anterior, aparecen unas diferencias en la estimación de las  $\gamma_1$  que aumentan progresivamente con la cadena del éster de butilo, pasando del 7% para los etanoatos al 15% para los butanoatos. La predicción del azeótropo para la mezcla (etanoato de butilo+1-butanol) no es acertada, con una diferencia de 0,1 unidades en la fracción molar del éster.

- Interacción OH/COO:

En 1983, Macedo y col. presentan una nueva revisión de los valores de los parámetros energéticos de algunos grupos funcionales, e introducen los correspondientes al grupo éster como, COO, pero recomendado para ésteres no-alquílicos (acrilatos y benzoatos). Sin embargo, con la finalidad de observar la validez en la predicción de los datos de equilibrio líquido-vapor utilizando este grupo específico, se consideró la interacción OH/COO como otra posibilidad más a estudiar dentro del modelo UNIFAC. Si se exceptúa el sistema (etanoato de butilo+1-propanol), la estimación realizada de los  $\gamma_1$  dió los mejores resultados con los alcoh

les normales; el error global medio fue inferior al 10%, cercano únicamente al conseguido con la interacción *COH/COO*. Al igual que ocurre con la interacción *OH/COOC*, en general los errores aumentan al pasar del metanoato al butanoato y de forma más acusada con los isómeros alcanólicos que con los normales. La estimación de las  $y_1$  y su comparación con las experimentales, ocasionó un error global medio del 7%. En cuanto a la estimación del punto azeotrópico, la predicción no resulta muy acertada, si bien, las diferencias son inferiores a 0,1 en todos los casos.

### 13.3.- Aplicación del modelo UNIFAC-modificado.

Como se expuso en el apartado 10.4, dentro de este modelo de UNIFAC-modificado se incluye, tanto la versión publicada por Larsen y col. (1986) como la del grupo de Dortmund de Weidlich y Gmehling (1987), cuyas diferencias específicas fueron señaladas en dicho apartado. Los resultados obtenidos en la predicción se presentan seguidamente,

#### - UNIFAC-modificado (Larsen y col., 1986).

En esta versión de UNIFAC-modificado, la pareja *OH/COOC* es la única con parámetros geométricos y energéticos disponibles para definir la interacción éster/alcohol. Por ello, este modelo no fue posible aplicarlo a las mezclas que contenían metanoato de butilo. Los valores existentes para los parámetros de interacción se muestran en la Tabla A-6 y los geométricos, que son los mismos que los empleados en el modelo de UNIFAC original de Fredenslund y col. (1975), figuran en la Tabla A-4. El error medio global en la estimación de los coeficientes de actividad

fue del 8%, mejorando con respecto al modelo UNIFAC en todos los casos, excepto para los sistemas formados con alcoholes isoméricos cuya predicción se realizó empleando la interacción *COH/COO*. Con respecto al modelo ASOG, los errores obtenidos son prácticamente del mismo orden y, igual que ocurría allí, la predicción también mejora, para un mismo alcohol, al disminuir la cadena del éster, al igual que ocurre en la estimación de las concentraciones de la fase vapor,  $y_1$ . La excelente predicción de la mezcla (etanoato de butilo+1-butanol) con esta versión del método UNIFAC, inferior al 2% para las  $y_1$ , se traduce en un buen resultado para el punto azeotrópico, con una diferencia de 0,038 unidades en la fracción molar.

- UNIFAC-modificado (Weidlich y Gmehling, 1987).

Los valores de los parámetros, que corresponden a las interacciones tomadas en la aplicación de esta versión del modelo para las mezclas que contienen metanoatos, *OH/HCOO*, y la de *OH/COOC* para el resto de los sistemas estudiados, se presentan en las **Tablas A-7 y A-8**. De una manera global, esta versión del modelo UNIFAC presenta, con un 5% de discrepancias medias en  $\gamma_1$ , la mejor predicción de las obtenidas. Particularmente, con la excepción de las mezclas de propanoato y butanoato de butilo con etanol, 13% y 8% respectivamente, ninguna de las demás supera el 7% de error en la estimación de los coeficientes de actividad de la fase líquida. Sin lugar a dudas, esta versión ofrece una excelente predicción de los datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos, reflejado también en las estimaciones de  $y_1$ , con un error medio global inferior al 5%, similar a las  $\gamma_1$ . Esta versión también ofrece buenas estimaciones de los puntos singulares, sobre todo en las mezclas de metanoatos de buti-

**Tabla 13-1.** Errores medios obtenidos en la estimación de los coeficientes de actividad de la fase líquida,  $\gamma_i$ , y de la composición de,  $y_i$ , dados por:  $\bar{e}(y_i)/\bar{e}(y_i)\%$ , para las mezclas x ésteres de butilo+x<sub>2</sub>alcoholes. Los valores señalados con asterisco, "\*", fueron obtenidos empleando la interacción OH/HCOO en lugar de OH/COOC.

Mezcla binaria	ASOG		UNIFAC			UNIFAC-modificado	
	OH/COO <sup>a</sup>	OH/COOC <sup>b</sup>	COH/COO <sup>c</sup>	COOH/COOC <sup>d</sup>	OH/COO <sup>e</sup>	OH/COOC <sup>f</sup>	OH/COOC <sup>g</sup>
Metanoato de butilo(1)+ etanol(2)	6,2/6,2	9,1/5,3*	6,1/4,0	-	4,8/4,9	-	3,4/3,3*
1-propanol(2)	5,7/6,0	7,3/5,8*	7,1/6,3	-	5,8/6,0	-	4,9/4,7*
1-butanol(2)	3,5/3,1	10,2/9,3*	6,2/4,5	-	2,8/2,1	-	4,4/2,9*
2-propanol(2)	2,1/3,5	9,4/5,5*	5,8/7,0	-	2,2/3,1	-	2,3/1,8*
2-butanol(2)	3,1/2,3	12,0/10,5*	1,7/1,8	-	3,2/2,7	-	5,3/4,4*
Etanoato de butilo(1)+ etanol(2)	5,7/5,0	11,7/3,5	12,3/4,2	14,5/5,6	7,7/3,0	5,2/2,9	4,7/7,5
1-propanol(2)	7,0/8,3	15,9/18,7	16,6/19,3	9,7/10,9	10,3/11,8	5,8/7,6	3,0/4,2
1-butanol(2)	3,9/3,5	10,7/10,5	12,0/11,9	7,1/6,6	6,1/5,6	1,3/1,9	1,6/2,3
2-propanol(2)	4,7/5,4	13,2/11,3	2,4/1,0	6,6/5,7	7,3/6,6	4,3/5,7	5,3/2,3
2-butanol(2)	6,9/5,2	13,8/10,4	4,2/3,0	9,4/7,1	8,4/6,4	4,2/3,5	2,8/1,4
Propanoato de butilo(1)+ etanol(2)	11,8/6,5	28,2/14,6	22,7/10,2	36,2/16,3	17,6/7,4	18,1/12,2	13,0/7,3
1-propanol(2)	5,1/2,5	17,8/9,0	15,1/6,9	13,3/5,3	10,2/3,2	7,4/3,4	6,2/2,0
1-butanol(2)	4,8/4,6	15,5/17,6	14,3/16,2	12,8/14,3	9,0/9,6	3,7/4,3	5,1/5,5
2-propanol(2)	6,1/3,7	21,8/12,0	4,3/5,0	15,9/7,6	11,7/5,8	9,0/7,3	2,7/3,6
2-butanol(2)	9,8/7,7	22,8/15,6	6,8/5,2	19,2/12,8	14,5/10,0	9,2/8,6	4,7/4,6
Butanoato de butilo(1)+ etanol(2)	8,0/6,8	22,4/14,8	16,1/8,9	30,1/20,6	12,7/6,9	14,3/11,6	8,3/6,9
1-propanol(2)	5,6/6,7	19,0/16,2	15,3/13,7	14,6/13,0	11,1/10,3	7,9/11,2	6,2/8,4
1-butanol(2)	7,2/7,5	21,9/22,8	19,1/19,8	18,5/18,8	14,2/14,2	6,6/8,7	7,0/7,8
2-propanol(2)	7,9/11,4	26,0/21,7	5,7/5,4	19,6/14,9	15,5/13,3	12,4/17,3	7,0/6,8
2-butanol(2)	10,3/4,1	25,1/13,2	9,3/6,2	21,2/9,7	16,7/7,3	10,2/6,3	6,7/5,4

$$\bar{e}(y_i) = \sum |(\gamma_{1,exp}^{-y_i,cal})/\gamma_{1,exp}^{-y_i,cal} - 1| \cdot 100/N; \quad \bar{e}(y_i) = \sum |(\gamma_{1,exp}^{-y_i,cal})/y_{1,exp}^{-y_i,cal} - 1| \cdot 100/N$$

a) Tochigi y col. (1990) c) Fredenslund y col. (1975) e) Macedo y col. (1983) g) Gmehling y col. (1993)  
 b) Hansen y col. (1991) d) Fredenslund y col. (1977) f) Larsen y col. (1987)

lo. La predicción realizada en la mezcla de (etanoato de butilo+1-butanol),  $x_1=0,162$ , presenta una diferencia de 0,060 unidades para la fracción molar.

#### 13.4.- Resumen de resultados en la modelización.

En la Tabla (13-1) quedó reflejada la valoración cuantitativa de las predicciones realizadas con los distintos casos presentados del modelo UNIFAC y del ASOG. Sin embargo, al no ser muy claras las representaciones de comparación de las magnitudes directas, ya sea de  $\gamma_1$  o  $y_1$ , aquí se ha optado por efectuar un examen cualitativo del presente apartado 13, observando las diferencias,  $\delta y_1$ , de los valores calculados por el modelo y los obtenidos en la experimentación. Por ello, con el fin de analizar los fallos de las teorías, dependiendo de la naturaleza del comportamiento y de la concentración de la solución, se presentan las Figuras (13-1) a (13-4) para las mezclas de, respectivamente, metanoato, etanoato, propanoato y butanoato de butilo con los cinco alcoholes empleados en este trabajo.

En todas las mezclas, con excepción de la de (etanoato de butilo+1-propanol, +1-butanol), (propanoato de butilo+etanol) y (butanoato de butilo+etanol), el modelo UNIFAC, original de Fredenslund y col. (1975), presenta las mayores diferencias cuando se utiliza la pareja de interacción  $OH/HCOO$  para metanoatos, y  $OH/COOC$  para no-metanoatos (línea negra continua), con valores mayores que los experimentales en la mayoría de los casos. Como esta pareja se presentó en la última revisión del modelo, ver Hansen y col. (1991), parece necesario un nuevo recálculo de

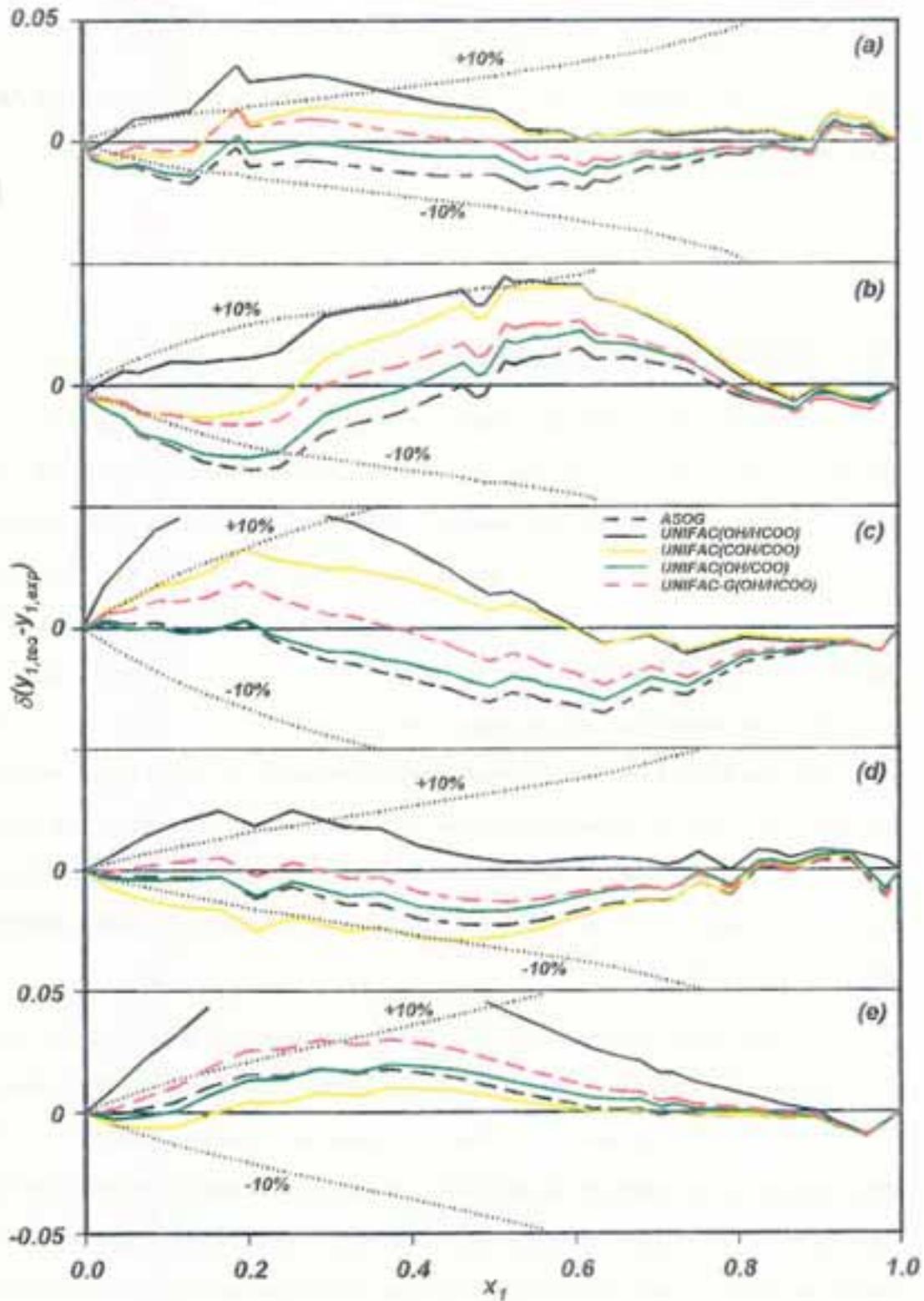


Figura 13-1.- Representación de las diferencias,  $\Delta y_1$ , entre los valores teóricos y experimentales de  $y_1$  para las mezclas de  $x_1$  metanoato de butilo +: (a),  $x_2$  etanol; (b),  $x_2^1$  1-propanol; (c),  $x_2^1$  1-butanol; (d),  $x_2^2$  2-propanol; y (e),  $x_2^2$  2-butanol.

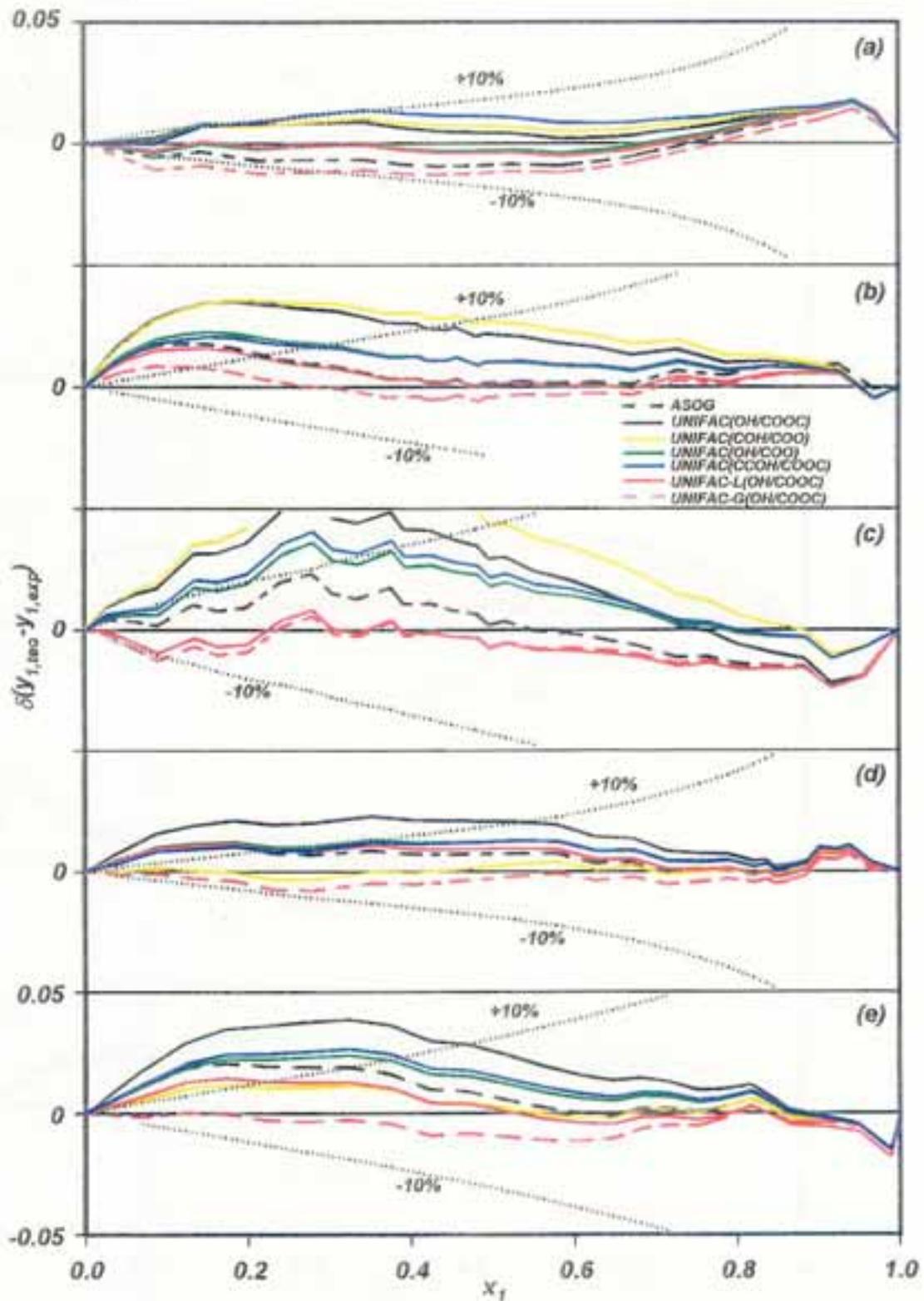


Figura 13-2.- Representación de las diferencias,  $\delta y_1$ , entre los valores teóricos y experimentales de  $y_1$  para las mezclas de  $x_1$  etanoato de butilo +: (a),  $x_2$  etanol; (b),  $x_2^1$  1-propanol; (c),  $x_2^1$  1-butanol; (d),  $x_2^2$  2-propanol; y (e),  $x_2^2$  2-butanol.

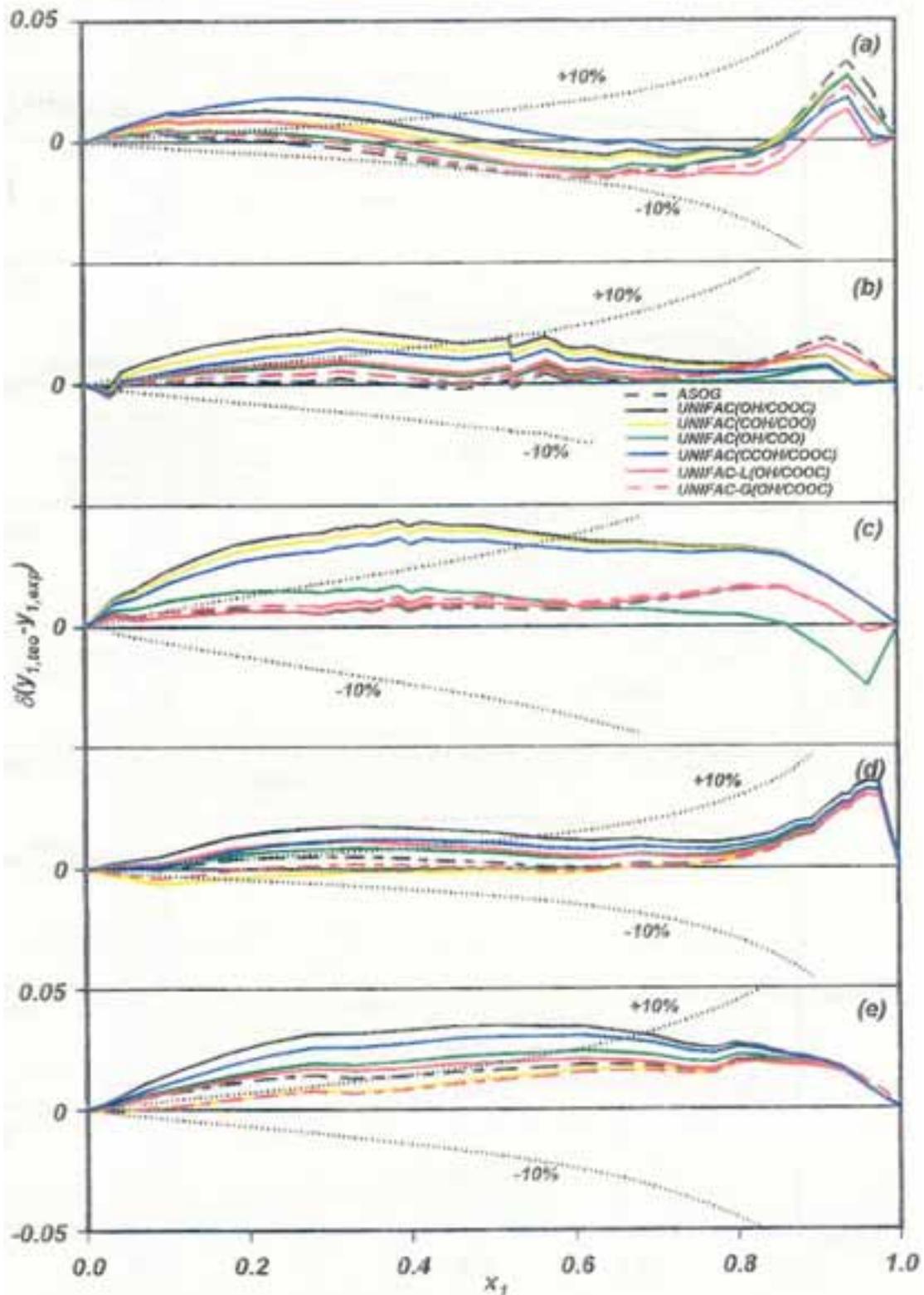


Figura 13-3.- Representación de las diferencias,  $\delta y_1$ , entre los valores teóricos y experimentales de  $y_1$  para las mezclas de  $x_1$  propanoato de butilo +: (a),  $x_2$  etanol; (b),  $x_2^1$  1-propanol; (c),  $x_2^1$  1-butanol; (d),  $x_2^2$  2-propanol; y (e),  $x_2^2$  2-butanol.

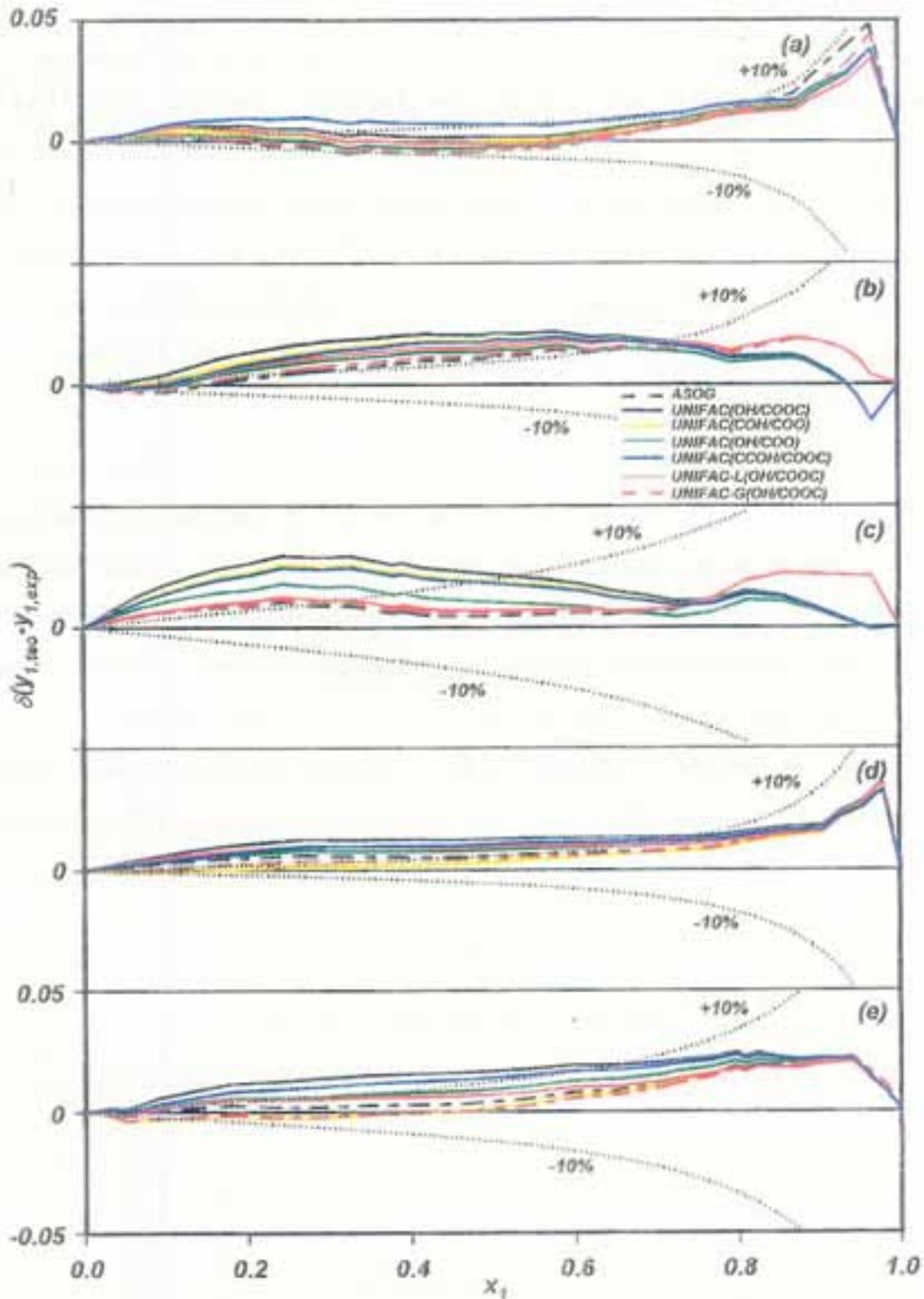


Figura 13-4.- Representación de las diferencias,  $\Delta y_1$ , entre los valores teóricos y experimentales de  $y_1$  para las mezclas de  $x_1$  butanoato de butilo +: (a),  $x_2$  etanol; (b),  $x_2^1$  1-propanol; (c),  $x_2^1$  1-butanol; (d),  $x_2^2$  2-propanol; y (e),  $x_2^2$  2-butanol.

los valores  $\hat{a}_{mn}$ . Por el contrario, la versión del grupo de investigación de Dortmund para el modelo UNIFAC (ver Weidlich y Gmehling, 1987) resulta la más adecuada en todos los casos, incluso en la estimación de los azeótropos, a pesar que la versión también estima otras propiedades, como los equilibrios líquido-líquido,  $h^E$  y  $c_p^E$  y, por ello, debería disminuir su capacidad de predicción. Esto indica que los valores asignados a la interacción *éster/alcohol*, diferenciando metanoatos y no-metanoatos, parece adecuada.

El modelo ASOG efectúa una buena predicción de los datos de equilibrio líquido-vapor, teniendo la ventaja de emplear una pareja de interacción única, independiente del tipo de alcanolato. Parece bastante irregular el comportamiento de la mayor parte de los modelos en la zona de alta concentración de éster, con diferencias bastante acusadas. Estas discrepancias parecen aumentar con la cadena del éster, ya que son mínimas en los metanoatos, **Figura (13-1)**, y máximas en los butanoatos, **Figura (13-4)**. En la predicción de los azeótropos, el modelo ASOG da buenos resultados en la mezcla del (etanoato de butilo+1-butanol).

————— o o o o o —————

V. CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFIA

CONTENIDO:

14.- CONCLUSIONES.

15.- BIBLIOGRAFIA.

**14.- CONCLUSIONES.**

\* Se efectúa una recopilación de lo publicado en la bibliografía existente sobre los equilibrios líquido-vapor de las mezclas binarias de ( $x_1$  ésteres de butilo +  $x_2$  alcoholes). De su análisis se determina la conveniencia de obtener nuevos valores experimentales de los sistemas recogidos en la literatura, debido a las discrepancias observadas y no solo para verificar lo encontrado, sino para lograr una modelización adecuada con datos más fiables.

\* Se realiza un estudio sobre propiedades físicas de los compuestos puros, destacando la determinación de nuevos valores de presiones de vapor para los ésteres de butilo, desde el metanoato al butanoato. Las parejas de valores ( $T, p_1^0$ ) se correlacionaron con la típica ecuación de Antoine, presentando diferencias de  $\pm 2\%$  respecto a las correlaciones que utilizan las constantes  $A$ ,  $B$  y  $C$  dadas por la bibliografía y para el mismo rango de temperaturas.

\* Se elaboran curvas patrones densidad-composición para cada una de las mezclas binarias que se estudian contrastando los resultados a través del comportamiento volumétrico de las mismas, observando la distribución uniforme de los volúmenes molares de exceso,  $v^E$ . Esta magnitud resulta siempre positiva, efecto de expansión que aumenta, con alguna excepción, con la cadena del alcohol.

Se pudo establecer que la exactitud en la determinación de las composiciones de la fase líquida fue estimada en  $\pm 0,001$  unidades de fracción molar y la de la fase vapor en  $\pm 0,002$  unidades.

\* Empleando un ebulómetro de recirculación de pequeña capacidad, se de

terminan experimentalmente los datos  $p$ - $T$ - $x_1$ - $y_1$  del equilibrio líquido-vapor para veinte sistemas binarios formados por cuatro ésteres de butilo (del metanoato al butanoato) con tres alcoholes normales (etanol, 1-propanol, 1-butanol) y dos isoméricos (2-propanol, 2-butanol) a la presión constante de  $(101,32 \pm 0,02)$  kPa.

\* Con estos datos del equilibrio isobárico, se realiza un tratamiento riguroso con el fin de verificar la consistencia de los mismos. Dicha verificación fue realizada de manera global, mediante los test de Redlich-Kister (1948) y Herington (1951), y el de punto-a-punto con la versión de Fredenslund y col. (1977b) algo modificada. El test de áreas de Redlich-Kister sólo dio consistente para los sistemas (metanoato de butilo+1-propanol, +2-butanol) y (propanoato de butilo+2-butanol), mientras que el de Herington fue positivo para catorce de las veinte mezclas; no lo fueron las de (propanoato de butilo+etanol, +2-propanol, +2-butanol) y los de (butanoato de butilo+1-propanol, +2-propanol, +2-butanol). Por último, la aplicación del test punto-a-punto dió consistencia positiva para las veinte mezclas presentadas en este trabajo; ello permitió la primera reducción de datos experimentales.

\* La energía libre de Gibbs en su forma adimensional,  $g^E/RT$ , fue correlacionada con la composición de la fase líquida,  $x_1$ , utilizando las soluciones de la ecuación diferencial de Gibbs-Duhem, (7-1), reflejadas en las clásicas de van Laar, Margules, Redlich-Kister, Wilson, NRTL y UNIQUAC, junto a la ecuación de las zetas. De todas, la de las zetas dió los mejores ajustes y, por ello, fue empleada también en la correlación de las magnitudes  $(y_1-x_1)$  y  $g^E/(Jmol^{-1})$  vs  $x_1$ , así como en la de temperaturas,  $T$  vs  $x_1$  o  $y_1$ . Las correlaciones de los coeficientes de actividad de la fase líquida se realizó utilizando una modificación de la rela

ción presentada por Chao y Hougen (1958) y por Chao (1959), sustituyendo la ecuación de Redlich-Kister por la de las zetas, e introducir el término  $x_1 x_2 (u_1 + u_2 x_1)$  en lugar de una constante.

\* De las veinte mezclas estudiadas, únicamente aquellas que contienen metanoato de butilo con los cinco alcoholes y la de (etanoato de butilo+1-butanol) presentaron azeótropo mínimo. La localización exacta del punto singular ( $T; x_{az}$ ) para cada una de las mezclas fue. para (metanoato de butilo+etanol) (350,9; 0,088), para (metanoato de butilo+1-propanol) (367,7; 0,300), para (metanoato de butilo+1-butanol) (379,1; 0,871) para (metanoato de butilo+2-propanol) (354,9; 0,038) y para (metanoato de butilo+2-butanol) (371,0; 0,248). La composición y temperatura azeotrópica aumentan al pasar del etanol al 1-butanol y del 2-propanol al 2-butanol. Para el sistema (etanoato de butilo+1-butanol) (389,6; 0,222) la composición azeotrópica disminuye y la temperatura aumenta con respecto a la mezcla (metanoato de butilo+1-butanol).

\* Los resultados conjuntos del equilibrio líquido-vapor isobárico se compararon entre sí con la representación de las cantidades  $(y_1 - x_1)$  y  $g^E$  vs  $x_1$ , para todas las mezclas, diferenciándose las de los alcoholes normales e isoméricos. Para todos ellos se observa un ordenamiento regular en función de la cadena del alcohol. Los valores y las curvas son propias del equilibrio líquido-vapor de mezclas no-ideales, con desviaciones positivas de la ley de Raoult,  $g^E > 0$ , y con un fuerte grado de asociación.

\* Para comprobar los resultados de la estimación de los datos experimentales de equilibrio isobárico, se compararon los coeficientes de actividad de la fase líquida,  $\gamma_1$ , y las composiciones de la fase vapor,  $y_1$ .

con los predichos por los métodos de contribución de grupos de ASOG, y UNIFAC en sus diferentes versiones. En general, la mejor predicción de los coeficientes de actividad se obtuvo con la versión modificada de UNIFAC del grupo de Dortmund (Weidlich y Gmehling, 1987) con un error medio en  $\gamma_1$ , para los veinte sistemas estudiados, inferior al 5%. Con el modelo ASOG el error obtenido en la estimación de  $\gamma_1$  fue del 6,3%. La versión del grupo de Lyngby para UNIFAC (Larsen y col., 1986) no pudo ser utilizada para las mezclas con metanoato de butilo por no disponer de valores para la interacción  $OH/HCOO$ ; para los quince sistemas restantes, el error en  $\gamma_1$  fue del 8,0%. Por último, la versión del UNIFAC original (Fredenslund y col., 1975), dependiendo de la interacción y los valores considerados, da errores medios en  $\gamma_1$  que oscilan entre el 9,6% para  $OH/COO$  y el 16,6%  $CCOH/COOC$ . Con la interacción  $OH/COO$  de Macedo y col. (1983), se obtienen los mejores resultados, si bien, no fueron recomendados para mezclas de ésteres alquílicos. Con los valores de la interacción  $OH/COOC$ , recomendada en las últimas publicaciones, se consiguen los mayores errores, cercanos al 20%.

\* Aceptando las estimaciones de los modelos ASOG y la versión de UNIFAC realizada por Weidlich y Gmehling (1987), sería conveniente, al disponer de una mayor base de datos, plantear la redeterminación de nuevos valores para la versión primera de UNIFAC con la interacción  $OH/COOC$ . Posiblemente, se tengan buenos resultados al considerar la simplificación del grupo carboxilato, planteándose la interacción como  $OH/COO$  y distinguiendo su empleo según sean ésteres alquílicos y no-alquílicos.

————— o o o o o —————

15.- BIBLIOGRAFIA.

- ABRAMS, D.S., y PRAUSNITZ, J.M. (1975). AICHE. J., 21: 116.
- ALFONSO, DE, C., EZAMA, R., LOSADA, P., CALAMA, M.A., LLANAS, B., PINTADO, M y SAENZ DE LA TORRE, A.F. (1983). An. Quím., 79: 243.
- BELOUSOV, V.P., GKHONEIMI, KH.F., SHULGIM, I.L. y SOBOLEV, D.M. (1987) Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 60: 1788.
- BEREGOVYKH, V.V., TIMOFEEV, V.S. y LUKYANOVA R.N. (1971). Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol, 1: 38.
- BERG, L. y YEN, A.I. (1986). Chem. Eng. Commun., 48: 93.
- BLACK, E. (1958). Ind. Eng. Chem., 50: 403.
- BLACK, E. (1959). Ind. Eng. Chem., 51: 211.
- BONDI, A. (1968). "Physical Properties of Crystals, Liquids and Glasses", Wiley-Interscience, New York.
- BOUBLICK, T., FRIED, V. y HALA, E. (1973). "The Vapor Pressures of Pure Substances", Elsevier, Amsterdam.
- BRUNJES, A.S. y FURNAS, C.C. (1935). Ind. Eng. Chem., 27: 396.
- CHAO, K.C. (1959). Ind. Eng. Chem., 51: 93.
- CHAO, K.C. y HOUGEN, O.A. (1958). Chem. Eng. Sci., 7: 246.
- DAUBERT, T.E. y DANNER, R.P. (1985). "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds", AIChE, New York.
- DAVIES, B., JENKINS, J.D. y JEFFREYS, G.V. (1973). Trans. Inst. Chem. Eng., 51: 267.
- DEAL, C.H., DERR, E.L. y PAPADOPOULOS, M.N. (1967). Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1: 17.
- DEAL, C.H. y DERR, E.L. (1969). I. Chem. E. Symposium Series, 32: 40.
- FIGURSKI, G. y VON WEBER, U. (1977). Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, Math-Naturwiss. Reihe, 26: 785.
- 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

Tesis Doctoral

- Equilibria Using UNIFAC. A Group-Contribution Method* ", Elsevier, Amsterdam.
- FREDENSLUND, Aa., JONES, R.L. y PRAUSNITZ, J.M. (1975). *AIChE J.*, 21: 1086.
  - GALVAN, S., ORTEGA, J., SUSIAL, P. y PEÑA, J.A. (1994). *J. Chem. Eng. of Japan*, 27: 529.
  - GIAMBERNARDINO, V. (1975). "*Teoría de los errores*". Ed. Reverté Venezolana S.A., Caracas.
  - GIBBS, J.W. (1948). *Collected Works*, vol I. Thermodynamics, Yale University Press.
  - GIBBS, J.W. (1961). *The Scientific Papers*, vol I, 55. Dover, New York.
  - GMEHLING, J., LI, J. y SCHILLER, M. (1993). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 178.
  - GMEHLING, J., MENKE, J., KRAFCZYK, J. y FISCHER, K. (1994). "*Azeotropic Data*". VCH.
  - GMEHLING, J. y ONKEN, U. (1977). "*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* ", Vol I, Part 1. Dechema, Frankfurt.
  - GMEHLING, J., ONKEN, U. y ARLT, W. (1978). "*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* ", Vol I, Part 2b. Dechema, Frankfurt.
  - GMEHLING, J., ONKEN, U. y ARLT, W. (1982a). "*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* ", Vol I, Part 2c. Dechema, Frankfurt.
  - GMEHLING, J., ONKEN, U. y RAREY-NIES, J.R. (1988). "*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* ", Vol I, Part 2e. Dechema, Frankfurt.
  - GMEHLING, J., ONKEN, U. y RAREY-NIES, J.R. (1990). "*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* ", Vol I, Part 2f. Dechema, Frankfurt.
  - GMEHLING, J., ONKEN, U. y WEIDLICH, U. (1982b). "*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* ", Vol I, Part 2d. Dechema, Frankfurt.
  - GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, Aa. (1982c). *Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev.*, 21: 118.
  - GONZALEZ, E. y ORTEGA, J. (1995). *J. Chem. Eng. Data*. (en prensa).
  - GUGGENHEIM, E.A. (1952). "*Mixtures*", Clarendon Press, Oxford.

- HANNOTTE, T. (1926). BULL. SOC. CHIM. BELG., 35: 85.
- HANSEN, H.K., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, AA., SCHILLER, M. y GMEHLING, J. (1991). Ind. Eng. Chem. Res., 30: 2355.
- HAYDEN, J.G. y O'CONNELL, J.P. (1975). Ind. Eng. Chem. Proc.Des.Dev., vol 14, 3: 209.
- HERINGTON, E.F.G. (1951). J. Inst. Petrol, 37: 457.
- HOLMES, M.J. y VAN WINKLE. (1970). Ind. Eng. Chem., 62: 21.
- HORSLEY, L.H. (1952). "Azeotropic Data". Advances in Chemistry Series 6, A.C.S.
- KOJIMA, K. y TOCHIGI, K. (1979). "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha Ltd., Tokyo.
- LANGMUIR, L. (1925). "The Distribution and Orientation of Molecules", Third Colloid Symposium Monograf. The Chemical Catalog. Co. Inc. New York.
- 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.
- LARSEN, B.L., RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, AA. (1987). Ind. Eng. Chem. Res., 26: 2274.
- LECAT, M. (1947). Ann. Chim., 2: 158.
- LECAT, M. (1949). "Tables Azeotropiques". Monograph L'Auteur. Bruxelles.
- LEWIS, G.N. (1901). Proc. Amer. Acad. Sci., 37: 49.
- LEWIS G.N. y RANDALL, M. (1961). "Thermodynamics", 2<sup>o</sup> ed., revisada por Pitzer, K.S. y Brewer, L. McGraw-Hill, New York.
- MACEDO, E.A., WEIDLICH, U., GMEHLING, J. y RASMUSSEN, P. (1983). Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22: 676.
- MAINKAR, S.V. y MENE P.S. (1967). Ind. Chem. Eng., 9: 120.
- MALKOV, E.A.; SHABUROV, M.A. y POPLAVSKY, YU.V. (1976). Sb.Tr.-Tsentr Nauchno-Issl. Proektin. Inst. Lesokhim. Prom. Sti., 25: 94.

Tesis Doctoral

- MARGULES, M. (1895). Sitzber Akad. Wiss. Wien. Math. Naturen. Kl.,II, 104: 1243.
- MARQUARDT, D.W. (1963). J. Soc. Indust. Appl. Math., 11: 431.
- MATO, F. y CEPEDA, E. (1985). An. Quím., Ser. A, 81: 405.
- NELDER, J.A. y MEAD, R. (1965). Computer Journal, 7: 308.
- O'CONNELL, J.P. y PRAUSNITZ, J.M. (1967). Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 6: 245.
- ORTEGA, J. (1985). J. Chem. Eng. Data ,30: 465.
- ORTEGA, J. y ALCALDE, R. (1992). Fluid Phase Equilibria, 71: 49.
- ORTEGA, J. y GALVAN, S. (1995). J. Chem. Eng. Data, 40: 699.
- ORTEGA, J. y HERNANDEZ, P. (1995). Fluid Phase Equilibria, (en prensa).
- ORTEGA, J., MATOS, J. S., PAZ-ANDRADE, M. I. y JIMENEZ, E. (1985a). J. Chem. Thermodynamics, 17: 1127.
- ORTEGA, J., PAZ-ANDRADE, M.I., RODRIGUEZ-NUÑEZ, E. y ROMANI, L. (1985b). Aust. J. Chem., 38: 1435.
- ORTEGA, J., PEÑA, J. A. y DE ALFONSO, C. (1987). Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem., 17: 195.
- ORTEGA, J. y SUSIAL, P. (1991). Ber. Bunsenges Phys. Chem., 95: 1214.
- ORTEGA, J., SUSIAL, P. y DE ALFONSO, C. (1990). J. Chem. Eng. Data, 35: 216.
- OTHMER, D.F. (1943). Ind. Eng. Chem., 39: 614.
- PARK, W.K. (1971). Hwahak Konghak, 9: 181.
- PEÑA, J.A. (1985). Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingenieros Industriales. Univ. Politécnica de Las Palmas.
- PERELYGIN V.M. y SUNTSOV YU.K. (1974). Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol, 3: 94.
- PITZER, K.S. y CURL, R.F. (1957). J. Am. Chem. Soc., 79: 2369.
- PITZER, K.S., LIPPMANN, D.Z., CURL, R.F., HUGGINS, C.M. y PETERSEN, D.E. (1955). "Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization", ibid, 77: 3433.

Tesis Doctoral

- REDLICH, O. y KISTER, A.T. (1948). *Ind. Eng. Chem.*, 40: 345.
- RENON, H. y PRAUSNITZ, J.M. (1968). *AIChE J.*, 14: 135
- RIDDICK, J.A., BUNGER, W.B. y SAKANO, T.K. (1986). "*Organic Solvents*",  
Techniques Chemistry, vol II. 4th , Wiley Interscience, New York.
- SHEINKER, YU.N. y PERESLENI, E.M. (1952). *Zh. Fiz. Khim.*, 26: 1103.
- SHONO H. y KANAZAWA N. (1969). *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72: 815.
- SPENCER, C.F. y DANNER, R.P.J. (1972). *J. Chem. Eng. Data*, 17: 236.
- SUSIAL, P. (1990). Tesis Doctoral, Ftad. CC. Químicas. Univ. de La Laguna.
- SUSIAL, P. y ORTEGA, J. (1993). *J. Chem. Eng. Data*, 38: 647
- TOCHIGI, K., TIEGS, D., GMEHLING, J. y KOJIMA, K. (1990). *J. Chem. Eng. Jp.*, 23: 453.
- TRC. *Thermodynamics Tables Non Hydrocarbons*. (1993). Thermodynamics Research Center. Texas A & M University, College Station, TX.
- TSONOPOULOS, C. (1974). *AIChE J.*, 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 J.*, 19: 238.
- VOLKOVA, L.V., UTKIN, O.V. y KATALOV, A.I. (1979). *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), 52: 2347.
- WEIDLICH, U. y GMEHLING, J. (1987). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 1372.
- 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. (1994). *Ind Eng. Chem. Res.*, 33: 177.
- WOHL, K. (1946). *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42: 215.
- YEN, L.C. y WOODS, S.S. (1966). *AIChE. J.*, 12: 95.

————— o o o o o —————

VI. APENDICES

CONTENIDO:

**16.- APENDICES**

**Tabla A-1.** Valores de presión, temperatura y volumen crítico utilizados en este trabajo para los ésteres de butilo y alcoholes

Compuestos	$10^{-6} p_c / \text{Pa}$	$T_c / \text{K}$	$10^3 v_c / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Metanoato de butilo.....	3,5100	559,00	0,336
Etanoato de butilo.....	3,1600	579,15	0,389
Propanoato de butilo.....	2,8000	594,00	0,442
Butanoato de butilo.....	2,5400	616,00	0,494
Etanol.....	6,3835	516,25	0,167
1-Propanol.....	5,1696	536,71	0,218
1-Butanol.....	4,4127	562,93	0,274
2-Propanol.....	4,7643	508,31	0,220
2-Butanol.....	4,1938	536,01	0,268

**Tabla A-2.** Factor acéntrico,  $\omega$ , y constantes  $a$  y  $b$  en la ec. de Tsonopou los utilizados en este trabajo para los ésteres de butilo y alcoholes.

Compuestos	$\omega$	$a$	$b$
Metanoato de butilo.....	0,3844	-0,008727	-
Etanoato de butilo.....	0,4167	-0,007328	-
Propanoato de butilo.....	0,4754	-0,005423	-
Butanoato de butilo.....	0,4852	-0,004576	-
Etanol.....	0,6371	0,0878	0,0572
1-Propanol.....	0,6279	0,0878	0,0447
1-Butanol.....	0,5945	0,0878	0,0367
2-Propanol.....	0,6689	0,0878	0,0537
2-Butanol.....	0,5711	0,0878	0,0487

Tabla A-3. Parámetros de interacción  $m_{kl}$  y  $n_{kl}$  para el modelo ASOG.

$k$	$l$	Parámetro	$CH_2$	$C=C$	$ArCH$
$CH_2$	$m(k, l)$		0,0000	0,7767	-0,7457
	$n(k, l)$		0,0000	-94,4000	146,0000
$C=C$	$m(k, l)$		-0,4816	0,0000	-0,0622
	$n(k, l)$		-58,9000	0,0000	-140,0000
$ArCH$	$m(k, l)$		0,7297	0,0744	0,0000
	$n(k, l)$		-176,8000	88,8000	0,0000
$H_2O$	$m(k, l)$		0,5045	-9,5958	n.d.
	$n(k, l)$		-2382,3000	498,6000	n.d.
$OH$	$m(k, l)$		4,7125	-0,4867	-0,5859
	$n(k, l)$		-3060,0000	-751,8000	-939,1000
$COO$	$m(k, l)$		-0,3699	-0,1323	-0,1541
	$n(k, l)$		162,6000	114,2000	97,5000

$k$	$l$	Parámetro	$H_2O$	$OH$	$COO$
$CH_2$	$m(k, l)$		-0,2727	-41,2503	-15,2623
	$n(k, l)$		-277,3000	7686,4000	515,0000
$C=C$	$m(k, l)$		0,8390	-4,1886	-2,4963
	$n(k, l)$		-331,0000	566,7000	-31,6000
$ArCH$	$m(k, l)$		n.d.	2,2682	-0,5812
	$n(k, l)$		n.d.	-1111,5000	-249,3000
$H_2O$	$m(k, l)$		0,0000	1,4318	-2,4686
	$n(k, l)$		0,0000	-280,2000	565,7000
$OH$	$m(k, l)$		-5,8341	0,0000	0,0583
	$n(k, l)$		1582,5000	0,0000	-455,3000
$COO$	$m(k, l)$		-2,5548	-0,0296	0,0000
	$n(k, l)$		659,9000	2,6000	0,0000

n.d. No-disponible

**Tabla A-4.** Parámetros de volumen y superficie para UNIFAC (Fredenslund y col., 1975) y UNIFAC-modificado (Larsen y col., 1986).

Grupo Principal	Subgrupo	$R_k$	$Q_k$
$CH_2$	$CH_3$	0,9011	0,848
	$CH_2$	0,6744	0,540
	$CH$	0,4469	0,228
	$C$	0,2195	0,000
$C=C$	$CH_2=CH$	1,3454	1,176
	$CH=CH$	1,1168	0,867
	$CH_2=C$	1,1173	0,985
	$CH=C$	0,8887	0,676
	$C=C$	0,6606	0,485
$ACH$	$ACH$	0,5313	0,400
	$AC$	0,3652	0,120
$OH$	$OH$	1,000	1,200
$COH$	$COH$	1,2044	1,124
	$MCOH$	1,4311	1,432
	$CHOH$	0,9769	0,812
$CCOH$	$CH_2CH_2OH$	1,8788	1,664
	$CHONCH_3$	1,8780	1,660
	$CHONCH_2$	1,6513	1,352
	$CH_3CH_2OH$	2,1055	1,972
	$CHCH_2OH$	1,6513	1,352
$H_2O$	$H_2O$	0,9200	1,400
$ACOH$	$ACOH$	0,8952	0,680
$COO$	$COO$	1,0020	0,880
$COO^*$	$COO^*$	1,3800	1,200
$COOC$	$CH_3COO$	1,9031	1,728
	$CH_2COO$	1,6764	1,420
$HCOO$	$HCOO$	1,2420	1,188

\* Recomendado para ésteres no alquílicos (Macedo y col., 1983)

Tabla A-5. Parámetros de interacción  $a_{mn}$  del modelo original de UNIFAC.

$m$	$n$	$CH_2$	$C=C$	$ACH$	$OH$
$CH_2$		0,0	86,02	61,13	986,5
$C=C$		-35,36	0,0	340,7	524,1
$ACH$		-11,12	3,446	0,0	636,1
$OH$		156,4	457,0	89,60	0,0
$COH$		169,7	254,2	83,50	n.d.
$CCOH$		-87,93	(121,5)	-64,13	n.d.
$H_2O$		300,0	496,1	362,3	-229,1
$ACOH$		275,8	217,5	25,34	-451,6
$COO$		348,0	n.d.	325,5	n.d.
$COO^*$		529,0	1397,0	317,6	88,63
$COOC$		114,8	37,85	85,84	245,4
$HCOO$		329,3	110,4	18,2	139,4

$m$	$n$	$COH$	$CCOH$	$H_2O$	$ACOH$
$CH_2$		931,2	737,5	1318,0	1333,0
$C=C$		943,3	(535,2)	270,6	526,1
$ACH$		705,9	477,0	903,8	1329,0
$OH$		n.d.	n.d.	353,5	-259,7
$COH$		0,0	n.d.	-320,8	n.d.
$CCOH$		n.d.	0,0	285,4	257,3
$H_2O$		287,5	-148,5	0,0	324,5
$ACOH$		n.d.	(-455,4)	-601,8	0,0
$COO$		348,0	n.d.	n.d.	-254,1
$COO^*$		n.d.	n.d.	284,4	-167,3
$COOC$		n.d.	109,9	10000,0	-36,72
$HCOO$		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

$m$	$n$	$COO$	$COO^*$	$COOC$	$HCOO$
$CH_2$		687,5	387,1	232,1	507,0
$C=C$		n.d.	48,33	71,23	333,5
$ACH$		159,1	103,5	5,994	287,1
$OH$		n.d.	190,3	101,1	267,8
$COH$		174,3	n.d.	n.d.	n.d.
$CCOH$		n.d.	n.d.	76,20	n.d.
$H_2O$		n.d.	-197,5	14,42	n.d.
$ACOH$		-470,2	-494,2	-449,4	n.d.
$COO$		0,0	n.d.	n.d.	n.d.
$COO^*$		n.d.	0,0	-234,9	65,37
$COOC$		n.d.	560,2	0,0	-241,8
$HCOO$		n.d.	-70,24	1167,0	0,0

- \* Recomendado para ésteres no alquílicos (Macedo y col.,1983)  
 ( ) Parámetros calculados a partir de un número de datos limitados  
 n.d. No-disponible

Tabla A-6. Parámetros de interacción  $a_{sk,l}$  para UNIFAC-modificado (Larsen y col., 1986).

s	k	Parámetro	CH <sub>2</sub>	C=C	ACH
CH <sub>2</sub>		a(sk,1)	0,0	76,46	62,88
		a(sk,2)	0,0	-0,1834	-0,2493
		a(sk,3)	0,0	-0,3659	1,103
C=C		a(sk,1)	-46,45	0,0	35,07
		a(sk,2)	-0,1817	0,0	-0,8042*
		a(sk,3)	-0,4888	0,0	-0,3761
ACH		a(sk,1)	-1,447	-0,2772*	0,0
		a(sk,2)	-0,5638*	-0,7129*	0,0
		a(sk,3)	-1,612	-0,3407	0,0
OH		a(sk,1)	637,5	794,7	587,3
		a(sk,2)	-5,832	0,0	-0,6787
		a(sk,3)	-0,8703	0,0	9,000
H <sub>2</sub> O		a(sk,1)	410,7	564,4	736,7
		a(sk,2)	2,868	0,0	1,965
		a(sk,3)	9,000	0,0	0,0
CCOO		a(sk,1)	44,43	200,3	8,346
		a(sk,2)	-0,9718	0,0	-0,5254
		a(sk,3)	0,5518	0,0	0,0

s	k	Parámetro	OH	H <sub>2</sub> O	CCOO
CH <sub>2</sub>		a(sk,1)	972,8	1857,0	329,1
		a(sk,2)	0,2687	-3,322	-0,1518
		a(sk,3)	8,773	-9,000	-1,824
C=C		a(sk,1)	633,5	1049,0	-24,65
		a(sk,2)	0,0	-3,305	0,0
		a(sk,3)	0,0	0,0	0,0
ACH		a(sk,1)	712,6	1055,0	97,30
		a(sk,2)	-1,459	-2,968	0,1902
		a(sk,3)	9,000	9,854	-0,7515
OH		a(sk,1)	0,0	155,6	169,1
		a(sk,2)	0,0	0,3761	0,1902
		a(sk,3)	0,0	-9,000	4,625
H <sub>2</sub> O		a(sk,1)	-47,15	0,0	218,0
		a(sk,2)	-0,4947	0,0	-0,4269
		a(sk,3)	8,650	0,0	-6,092
CCOO		a(sk,1)	266,9	245,0	0,0
		a(sk,2)	-1,054	-0,717*	0,0
		a(sk,3)	3,586	2,754	0,0

\* Deben ser multiplicados por un factor de 0,1.

Tabla A-7. Parámetros de volumen y superficie para UNIFAC-modificado (Weidlich y Gmehling, 1987).

Grupo Principal	Subgrupo	$R_k$	$Q_k$
$CH_2$	$CH_3$	0,6325	1,0608
	$CH_2$	0,6325	0,7081
	$CH$	0,6325	0,3554
	$C$	0,6325	0,0000
$C=C$	$CH_2=CH$	1,2832	1,6016
	$CH=CH$	1,2832	1,2489
	$CH_2=C$	1,2832	1,2489
	$CH=C$	1,2832	0,8962
	$C=C$	1,2832	0,4582
$ACH$	$ACH$	0,3763	0,4321
	$AC$	0,3763	0,2113
$ACCH_2$	$ACCH_3$	0,9100	0,9490
	$ACCH_2$	0,9100	0,7962
	$ACCH$	0,9100	0,3769
$OH$	$OH(p)$	1,2302	0,8927
	$OH(s)$	1,0630	0,8663
	$OH(t)$	0,6895	0,8345
$CH_3OH$	$CH_3OH$	0,8585	0,9938
$H_2O$	$H_2O$	1,7334	2,4561
$ACOH$	$ACOH$	1,0800	0,9750
$CH_2CO$	$CH_3CO$	1,7048	1,6700
	$CH_2CO$	1,7048	1,5542
$CHO$	$CHO$	0,7173	0,7710
$CCOO$	$CH_3COO$	1,2700	1,6286
	$CH_2COO$	1,2700	1,4228
$HCOO$	$HCOO$	1,9000	1,8000

**Tabla A-8.** Parámetros de interacción  $a_{sk,l}$  para el modelo UNIFAC-modificado (Weidlich y Gmehling, 1987).

s	k	Parámetro	CH <sub>2</sub>	C=C	OH
CH <sub>2</sub>		a(sk,1)	0,0	189,66	2777,0
		a(sk,2)	0,0	-0,2723	-4,6740
		a(sk,3)	0,0	0,0	0,1551·10 <sup>-2</sup>
C=C		a(sk,1)	-95,418	0,0	2649,0
		a(sk,2)	0,6171·10 <sup>-1</sup>	0,0	-6,5080
		a(sk,3)	0,0	0,0	0,4822·10 <sup>-2</sup>
OH		a(sk,1)	1606,0	1566,0	0,0
		a(sk,2)	-4,7460	-5,8090	0,0
		a(sk,3)	0,9181·10 <sup>-3</sup>	0,5197·10 <sup>-2</sup>	0,0
H <sub>2</sub> O		a(sk,1)	-17,253	-1301,0	1460,0
		a(sk,2)	0,8389	4,0720	-8,6730
		a(sk,3)	0,9021·10 <sup>-3</sup>	0,0	0,1641·10 <sup>-1</sup>
CCOO		a(sk,1)	632,22	-582,82	310,40
		a(sk,2)	-3,3912	1,6732	1,5380
		a(sk,3)	0,3928·10 <sup>-2</sup>	0,0	-0,4885·10 <sup>-2</sup>
HCOO		a(sk,1)	238,50	-28,630	839,60
		a(sk,2)	-0,5358	0,0	-1,2150
		a(sk,3)	0,0	0,0	0,0

s	k	Parámetro	H <sub>2</sub> O	CCOO	HCOO
CH <sub>2</sub>		a(sk,1)	1391,3	98,656	508,40
		a(sk,2)	-3,6156	1,9294	-0,6215
		a(sk,3)	0,1144·10 <sup>-2</sup>	-0,3133·10 <sup>-2</sup>	0,0
C=C		a(sk,1)	778,30	980,74	309,80
		a(sk,2)	0,1482	-2,4224	0,0
		a(sk,3)	0,0	0,0	0,0
OH		a(sk,1)	-801,90	973,80	235,90
		a(sk,2)	3,8240	-5,6330	-0,5874
		a(sk,3)	-0,7514·10 <sup>-2</sup>	0,7690·10 <sup>-2</sup>	0,0
H <sub>2</sub> O		a(sk,1)	0,0	-675,50	n.d.
		a(sk,2)	0,0	3,6090	n.d.
		a(sk,3)	0,0	0,0	n.d.
CCOO		a(sk,1)	322,30	0,0	342,40
		a(sk,2)	-1,3050	0,0	0,0
		a(sk,3)	0,0	0,0	0,0
HCOO		a(sk,1)	n.d.	-251,70	0,0
		a(sk,2)	n.d.	0,0	0,0
		a(sk,3)	n.d.	0,0	0,0

n.d. No-disponible

