

TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD DE BURGOS

“Puesta en marcha de una técnica de equilibrio líquido vapor isóbaro e investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo.”

FERNANDO AGUILAR ROMERO

TUTORES:

Dr. José Juan Segovia Puras
Dr. Eduardo Montero García

Burgos, 2010



EDUARDO MONTERO GARCÍA, Catedrático de Escuela Universitaria del Área de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos y JOSÉ JUAN SEGOVIA PURAS, Profesor Titular de Universidad del Área de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid

CERTIFICAN

Que la presente memoria “Puesta en marcha de una técnica de equilibrio líquido vapor isóbaro e investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo” ha sido realizada bajo nuestra dirección por D. FERNANDO AGUILAR ROMERO, en el Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Burgos y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor por la Universidad de Burgos. Esta memoria cuenta con nuestro informe favorable.

Y para que conste y en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Burgos, a 28 de Septiembre de 2010.

Fdo.: Eduardo Montero García

Fdo.: José Juan Segovia Puras



A Lola, Celia y Elena

Burgos, Octubre 2010

Deseo manifestar mi agradecimiento:

A los profesores Dr. D. Eduardo Montero García, del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos, y Dr. D. José Juan Segovia Puras, del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, que han dirigido el desarrollo de este trabajo, por su constante dedicación, apoyo, ayuda y ánimo.

A los profesores Dr. D. Miguel Ángel Villamañán Olfos y Dra. D^a. María del Carmen Martín González, del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, por sus sabios consejos, estímulo y colaboración.

A D^a Fatima E. M. Alaoui, que ha compartido conmigo innumerables horas de trabajo de investigación en el laboratorio, por su comprensión y amistad.

Al Dr. D. David Vega, al Dr. D. César Chamorro, a la Dra. D^a Rosa María Villamañán, y al personal del Laboratorio Termocal de la Universidad de Valladolid que en la distancia me brindaron su ayuda y total colaboración.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Electromecánica por su apoyo, en particular a José Antonio, Juanjo y Francisco por su disposición ante cualquier problema en la puesta en marcha de los equipos.

A los compañeros y personal de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Burgos que han facilitado mi trabajo.

Y, en especial, a mi familia que me ha dado su apoyo, su tiempo y su aliento para finalizar esta Tesis Doctoral.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Definición y Objetivos de la Tesis Doctoral.....	3
1.2 Sostenibilidad ambiental y Biocombustibles en la Unión Europea.....	5
1.3 Panorámica de los biocombustibles	9
1.4 Estructura de la presente memoria	13
1.5 Referencias	15
2. Termodinámica de sistemas fluidos multicomponentes.	19
2.1 Introducción	21
2.2 Relación de propiedades fundamentales. Equilibrio de fases.....	21
2.3 Comportamiento ideal de sistemas de composición variable.....	24
2.4 Propiedades molares parciales. Propiedades residuales. Propiedades de exceso.	26
2.5 Fugacidad y coeficiente de fugacidad.	29
2.6 Comportamiento de disoluciones reales. Coeficientes de actividad.....	32
2.7 Equilibrio líquido-vapor en mezclas multicomponentes	34
2.8 Calculo de los coeficientes de fugacidad y de actividad	38
2.9 Relaciones entre las propiedades termodinámicas	47
2.10 Referencias	49

3. Determinación experimental del Equilibrio Líquido-Vapor	
isobárico	51
3.1 Introducción.....	53
3.2 Técnica experimental utilizada para la determinación del Equilibrio	
Líquido-Vapor isóbaro de mezclas líquidas homogéneas.	57
3.3. Procedimiento experimental de medida.....	70
3.4 Tratamiento de los datos experimentales.....	73
3.5 Consistencia termodinámica de los resultados.....	77
3.6 Validación de la técnica de medida.....	81
3.7 Expresión de la incertidumbre en la medida	84
3.8 Referencias	86
4. Resultados obtenidos del Equilibrio Líquido-Vapor de mezclas	
multicomponentes.....	89
4.1 Introducción.....	91
4.2 Compuestos puros	92
4.3 Medidas de Equilibrio Líquido Vapor en sistemas Binarios.....	101
4.4 Medidas de densidad e índice de refracción en sistemas Binarios.....	109
4.5 Discusión de los resultados obtenidos	120
4.6 Referencias	121
5. Determinación experimental de la densidad a alta presión.....	125
5.1 Introducción.....	127
5.2 Técnica experimental de medida de la densidad a alta presión.	130
5.3 Procedimiento experimental de medida.....	136
5.4 Calibración del densímetro.....	140
5.5 Ajuste de los datos.....	143

5.6 Validación experimental del equipo	145
5.7 Expresión de la incertidumbre en la medida.....	147
5.8 Referencias.....	150
6. Resultados obtenidos de densidad a alta presión de mezclas fluidas multicomponentes	155
6.1 Introducción	157
6.2 Compuestos puros	160
6.3 Medidas de sistemas Binarios a $T= 298.15\text{ K}$	175
6.4 Medidas de sistemas Binarios.....	183
6.5 Discusión de los resultados obtenidos	229
6.6 Referencias.....	231
7. Determinación experimental de la entalpía de exceso de mezclas fluidas multicomponentes	233
7.1 Introducción	235
7.2 Técnica experimental utilizada para la determinación de la entalpía de mezcla	236
7.3. Procedimiento experimental de medida	242
7.4 Ajuste de los datos experimentales.....	247
7.5. Validación de la técnica de medida.....	251
7.6. Expresión de la incertidumbre en la medida.....	254
7.7. Referencias	255
8. Resultados obtenidos de entalpía de exceso de mezclas fluidas multicomponentes	257
8.1 Introducción	259

8.2 Compuestos puros	262
8.3 Medidas de sistemas Test	263
8.4 Medidas de sistemas Binarios	266
8.5 Medidas de sistemas Ternarios	313
8.6 Discusión de los resultados obtenidos	344
8.7 Referencias	346
9. Conclusiones	349
9.1. Conclusiones	351
Apéndice	355
Proyectos de Investigación Subvencionados	357
Artículos publicados	358
Comunicaciones presentadas en Congresos Internacionales	393

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Definición y Objetivos de la Tesis Doctoral	3
1.2 Sostenibilidad ambiental y Biocombustibles en la Unión Europea	5
1.3 Panorámica de los biocombustibles	9
1.4 Estructura de la presente memoria	13
1.5 Referencias	15

1.1 Definición y Objetivos de la Tesis Doctoral

La investigación integral de las propiedades termodinámicas de fluidos de utilización creciente en el mundo industrial es uno de los temas de mayor interés en el dominio I+D en la actualidad. Se puede citar a tal efecto el Proyecto de Tablas Termodinámicas lanzado por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), para mejorar la fiabilidad de los datos experimentales en mezclas éter + alcohol + hidrocarburo, empleadas en los combustibles de automoción. Estas mezclas son de gran importancia para la industria petroquímica, no sólo por su aplicación a las nuevas gasolinas, sino también en los procesos de refino, purificación y deposición.

En este sentido, la nueva reformulación de las gasolinas sin plomo con disminución en aromáticos y olefinas y el empleo de aditivos oxigenados nuevos, exige un conocimiento experimental de sus propiedades, entre las que resulta clave el equilibrio líquido-vapor, así como la entalpía de mezcla y la densidad. Varias Directivas de la Unión Europea (*Unión Europea 2003; Unión Europea 2009*) refuerzan este enfoque de mejora del impacto de estos fluidos sobre el medio ambiente y sobre la salud humana, así como impulsan políticas energéticas de reducción del consumo de petróleo y a favor del empleo de biocarburantes, entre los que se encuentran, en el caso de las gasolinas, algunos compuestos oxigenados como el bioetanol, el biobutanol o el éter derivado del mismo, bio-dibutyl éter (DBE).

La investigación de propiedades termodinámicas de mezclas binarias y ternarias formadas por aditivos oxigenados y distintos hidrocarburos de sustitución de gasolinas es una de las líneas de investigación que desarrolla el grupo de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid junto con el grupo de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos. Dentro de esta línea de investigación se enmarcan anteriores trabajos de estudio de las mezclas binarias y ternarias formadas por aditivos oxigenados y distintos hidrocarburos de sustitución de las gasolinas. (*Villamañan 1979; Montero 1996; Segovia 1997; Chamorro 1998; Alonso 2002; Vega 2009*)

El objetivo del presente trabajo de Tesis Doctoral se enfoca hacia la determinación experimental de las propiedades termodinámicas fundamentales que conduzcan, mediante el uso de las ecuaciones de la Termodinámica, al conocimiento directo de las

propiedades de los fluidos de interés, como datos de base para el diseño de procesos y productos de bajo impacto ambiental.

Los objetivos concretos serían los siguientes:

1. Puesta a punto de una técnica experimental de medida dinámica del equilibrio líquido-vapor para la obtención de los parámetros del equilibrio de fases fluidas (ELV).
2. Puesta a punto de una técnica experimental de medida de la densidad a alta presión de sistemas líquidos para la obtención de la densidad y volumen de exceso.
3. Puesta a punto de una técnica experimental de calorimetría de mezcla de sistemas líquidos para la obtención de la entalpía de exceso.
4. Investigación termodinámica de sistemas binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo mediante las tres técnicas experimentales descritas.

Las fases de desarrollo de la Tesis realizadas para alcanzar los objetivos previstos han sido:

- a) Puesta a punto de una técnica experimental de medida dinámica del equilibrio líquido-vapor para la obtención de los parámetros del equilibrio de fases fluidas (ELV). Se dispone de un ebulómetro marca FISCHER, modelo 602 S (presión 0.1 kPa - 300 kPa, temperatura 273.15 – 523.15 K). La puesta a punto requiere:
 - la validación de la técnica de medida mediante sistemas de prueba.
 - la puesta a punto del método de determinación de la composición de las muestras extraídas mediante medida del índice de refracción y la densidad.
 - la elaboración del método de reducción de datos termodinámicos desde las variables experimentales (presión, temperatura, composición) hasta la función de Gibbs de exceso (G^E), función termodinámica que caracteriza el equilibrio líquido-vapor de las mezclas.
- b) Puesta a punto de una técnica experimental de medida de la densidad a alta presión de sistemas líquidos mediante un densímetro de tubo vibrante marca ANTON

PAAR, modelo DMA HPM (presión 0-140 MPa, temperatura 273.15 – 473.15 K).

La puesta a punto requiere:

- la validación de la técnica de medida mediante sistemas de prueba.
 - la elaboración del método de reducción de datos termodinámicos desde las variables experimentales (presión, temperatura, composición) hasta la funciones densidad (ρ) y volumen de exceso (V^E).
- c) Puesta a punto de una técnica experimental de calorimetría de mezcla mediante un calorímetro de flujo isoterma. La celda de medida ha sido construida en el laboratorio Termocal de la Universidad de Valladolid (presión 1 - 200 kPa, temperatura 298.15 – 373.15 K). La puesta a punto requiere:
- la validación de la técnica de medida mediante sistemas de prueba.
 - la elaboración del método de reducción de datos termodinámicos desde las variables experimentales (presión, temperatura, composición) hasta la función entalpía de exceso (H^E), función termodinámica que caracteriza el carácter endotérmico o exotérmico de las mezclas.
- d) Determinación de datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) isóbaro, de entalpía de exceso y de densidad a alta presión de mezclas líquidas binarias y ternarias. Para ello se han utilizado los hidrocarburos tipo representativos de los distintos componentes de la gasolina, tales como parafinas (heptano; iso-octano), cicloparafinas (ciclohexano), olefinas (1-hexeno) y aromáticos (benceno, tolueno), y uno de los nuevos éteres como el di-butil éter (DBE), y alcoholes como el 1-butanol.

1.2 Sostenibilidad ambiental y Biocombustibles en la Unión Europea

El control del consumo de energía y la mayor utilización de la energía procedente de fuentes renovables, junto con el ahorro energético y una mayor eficiencia energética, constituyen una parte importante del paquete de medidas necesarias para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial. Asimismo, estos factores pueden desempeñar un papel importante para fomentar la seguridad del abastecimiento energético, el desarrollo tecnológico y la innovación y ofrecer oportunidades de empleo y desarrollo regional.

La concienciación de los gobiernos y los ciudadanos acerca de la necesidad de controlar las emisiones de gases de efecto invernadero, fundamentalmente el dióxido de carbono, han promovido el uso de combustibles renovables en el transporte. La industria petroquímica realiza en estos momentos un importante esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevos combustibles, gasolinas y gasóleos, en aras de obtener la sostenibilidad ambiental (*Worldwatch Institute 2008*).

Sostenibilidad significa “hacer frente a las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones de resolver sus propias necesidades”. Tiene tres ejes interdependientes y mutuamente reforzadores: (a) el desarrollo económico, (b) el desarrollo social, y (c) la protección ambiental. Pueden incorporarse a la sociedad a través de lo que comúnmente se llama “Infraestructura de la Calidad” que incluye como tres pilares fundamentales de la sostenibilidad:

- la normativa técnica
- la evaluación de la conformidad
- la metrología

Su ejecución efectiva permitirá la sostenibilidad y la creación de bienestar en la sociedad. Una herramienta esencial para garantizar todos estos aspectos requeridos para un desarrollo sostenible de las naciones es su capacidad de poder determinar medidas precisas y fiables.

Para asegurar la infraestructura del transporte desplazando coches, autobuses, camiones, aviones, etc...., la economía mundial es altamente dependiente de los combustibles fósiles derivados del petróleo. El uso de estos combustibles da lugar a preocupaciones por la seguridad de los suministros de energía, por su influencia en el cambio climático y, en general, por otros aspectos económicos, sociales y medioambientales. Además, en este sentido, es necesario conjugar las exigencias de calidad impuestas por la normativa reguladora de las distintas administraciones (*Unión Europea 2003; Petillion 2005; Unión Europea 2007; Unión Europea 2007; Ministerio de Industria 2008*) con los intereses del sector privado de los fabricantes del sector (*Worldwide Fuel Charter 2006; Worldwide Fuel Charter 2008; Worldwide Fuel Charter 2008*).

Los biocombustibles son una alternativa al petróleo que responden a las mencionadas preocupaciones. Diversos estudios reflejan este potencial, tanto en los países desarrollados como en los países en vías de desarrollo (*Girard and Fallot 2006; Unión*

Europea 2006; United Nations 2007; Comisión Europea Joint Research Center 2008; Hoekman 2009). Para introducir esta alternativa de forma competitiva en el mercado internacional y asegurar su demanda global es necesario evaluar, predecir y responder a nivel mundial a las múltiples cuestiones en el mundo de la técnica, de la economía y el comercio y del impacto ambiental y sociológico. En este sentido, la consideración de total compatibilidad medioambiental de los biocombustibles ha sido puesta en cuestión por algunos autores (*Searchinger 2009*).

El Consejo de Europa en marzo de 2007 se puso de acuerdo en el logro de un 20% de empleo de energías renovables sobre todo el consumo de energía de toda la UE en 2020, con el siguiente objetivo en biocombustibles:

- “...un objetivo mínimo vinculante del 10% deberá ser alcanzado por todos los Estados Miembros para la fracción de biocombustibles en el consumo total de gasóleo y gasolina para el transporte en 2020, de forma que se sea eficiente en costo. El carácter vinculante de este objetivo es apropiado y está supeditado a su producción sostenible, a la disponibilidad comercial de los biocombustibles de segunda generación y a que la Fuel Quality Directive sea enmendada consecuentemente para permitir adecuados niveles de ‘blending’ (mezcla)”

La propuesta de modificación de la Fuel Quality Directive 98/70/EC (*Unión Europea 2007*), que lo había sido parcialmente por la Directiva 2003/17/EC (*Unión Europea 2003*), tenía como objetivo contribuir a reducir la polución del aire y las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de los combustibles para transporte y aplicaciones estacionarias, así como a ayudar las estrategias de la UE respecto de la calidad del aire y del cambio climático.

Un paso más en la consideración de la importancia del uso de biocombustibles en la UE es la Directiva 2009/28/EC, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (*Unión Europea 2009*), que

- Establece un marco común para el fomento de la energía procedente de fuentes renovables.
- Fija objetivos nacionales obligatorios en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía y con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el transporte.

- Establece normas relativas a las transferencias estadísticas entre Estados miembros, los proyectos conjuntos entre Estados miembros y con terceros países, las garantías de origen, los procedimientos administrativos, la información y la formación, y el acceso a la red eléctrica para la energía procedente de fuentes renovables.
- Define criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y biolíquidos.

La Directiva 2009/28/EC impulsa decididamente la promoción de criterios de sostenibilidad aplicables a los biocarburantes y el desarrollo de los biocarburantes de segunda y tercera generación en la Unión Europea y en el mundo, así como el refuerzo de la investigación agrícola y la creación de conocimientos en esos ámbitos. En coherencia con ello, y dada la creciente demanda mundial de biocarburantes y biolíquidos y los incentivos para su uso, se considera que estos incentivos no deben tener como efecto alentar la destrucción de suelos ricos en biodiversidad. Deben preservarse estos recursos agotables, cuyo valor para toda la humanidad se reconoce en diversos instrumentos internacionales. Los consumidores, además, considerarían moralmente inaceptable que el aumento en la utilización de biocarburantes y biolíquidos pueda provocar la destrucción de áreas biodiversas o modificar los precios de los productos de uso alimentario. Por estos motivos, es necesario prever criterios de sostenibilidad que garanticen que los biocarburantes y biolíquidos solo puedan beneficiarse de incentivos cuando pueda asegurarse que no proceden de zonas con una rica biodiversidad o, en el caso de las zonas designadas con fines de protección de la naturaleza o para la protección de las especies o los ecosistemas raros, amenazados o en peligro, que la autoridad competente pertinente demuestre que la producción de la materia prima no interfiera con esos fines.

Con la creciente adición de productos biológicos a la gasolina y al gasóleo, el aseguramiento de la calidad de estos productos y la adaptación a su uso en automoción y sistemas de transformación energética se hace más importante. Sin embargo, hasta ahora no hay un consenso internacional sobre las especificaciones técnicas de los biocombustibles.

En diversos manuales de referencia se puede encontrar una descripción de los nuevos combustibles y su combinación con productos bioenergéticos (*Klass 1998; Elvers 2008; Reijnders and Huijbregts 2009; Mousdale 2010*). Estos productos “neutros en carbono”

(bioetanol, biobutanol, ETBE (ethyl tertiary-butyl ether), FAME, BtL (Biomass-to-Liquid), bio- DME (dimethylether), bio-DBE (dibutylether), FAEE, hydrogenated biofuel,...) se fabrican a partir de recursos diversos y con procesos diferentes, tanto a partir de materias primas como de subproductos residuales, tienen parámetros operativos variables y su almacenamiento puede causar degradación del combustible y los consiguientes problemas en los motores y sistemas de combustión (*CONCAWE 2009*).

1.3 Panorámica de los biocombustibles

Biocombustibles convencionales (1ª generación, 1G)

El bioetanol procedente de la fermentación convencional y de la destilación del azúcar y del almidón está siendo el componente biogénico más importante de la biogasolina. En la UE sus principales materias primas son la remolacha azucarera, el trigo, la cebada y el maíz. Los subproductos producidos se usan generalmente como alimentación animal. El bioetanol se produce de manera más barata en Brasil a partir de la caña de azúcar y generalmente con un mejor balance en lo referente a gas de efecto invernadero (Green-House Gas, GHG). En los EE.UU. es el maíz la materia prima del bioetanol con un peor balance GHG.

Las mezclas (blends) superiores a un 10% o quizás a un 15% con los hidrocarburos de la petrogasolina requieren pequeñas modificaciones en los motores y derogación de los límites de emisión de hidrocarburos. Los 'blends' suministran el mismo rendimiento por km para un mismo poder calorífico que la gasolina pura, pero el etanol tiene una menor densidad energética. Los combustibles ricos en etanol (85% o más de etanol) precisan motores adaptados, pero en contrapartida son capaces de dar un mayor rendimiento al motor.

Como bioaditivo antidetonante oxigenado procedente de la reacción del bioetanol con el isobutileno se utiliza el bio-ETBE (etil-terbutil éter) que en la actualidad se añade hasta un 7% v/v a la gasolina para elevar su índice de octano, y es aceptado por los fabricantes de automóviles, ya que no presenta los problemas del bioetanol (*Sala Lizarrága and López González 2002*).

El biodiesel que cumple especificaciones es el FAME (Éster metílico de ácidos grasos) y puede ser utilizado en los motores Diesel existentes con casi ninguna modificación. Otra aplicación es su uso en la calefacción doméstica. En Europa proceden fundamentalmente de la semilla de colza, su aceite al reaccionar con el metanol produce biodiesel (rapeseed methyl ester, RME) y glicerina como subproducto, la cual está encontrando temporalmente problemas de mercado. Otro subproducto, la melaza, se usa para alimentación animal. Debido a que la producción de colza en la UE no podrá aumentar al mismo ritmo que la demanda, se importan otras semillas oleaginosas, particularmente el aceite de palma, más barato que el de soja o coco.

Es posible reorientar el bioetanol hacia la producción de biodiesel reemplazando al metanol en el proceso de esterificación del aceite para producir REE (rapeseed ethyl ester) dando lugar a otro tipo de biodiesel, los FAEEs (Esteres etílicos de ácidos grasos), actualmente en desarrollo. Una cuestión ha quedado clara, que el uso directo de aceites vegetales no es aprobado por los fabricantes de automóviles porque dejan depósitos tanto en el motor como en el sistema de inyección perjudicando su funcionamiento.

Sin embargo, las propiedades termofísicas (densidad, viscosidad, rango de solidificación, capacidad calorífica,...) de los FAMEs difieren de las del petrodiesel. Los datos existentes en la literatura son escasos y en general carecen de información acerca de la incertidumbre o composición química exacta del biodiesel, y por lo tanto carecen de trazabilidad metrológica.

La Comisión Europea de Normalización, CEN, a través de su comité técnico CEN/TC 19 establece los standards para el mercado europeo de los combustibles, habiendo desarrollado una especificación para el biodiesel de automoción que fue promulgada en 2003 como la CEN Standard (Norma) EN 14214. Esta norma especifica que los FAME pueden ser usados como propio combustible o como componente en un combustible diesel derivado del petróleo. La EN 590, especificación europea para el combustible diesel, permite en la actualidad un 5% v/v de FAME cumpliendo la normativa de calidad de la EN 14214. Actualmente el citado comité trabaja a petición de la Unión Europea en la revisión de la EN 590 para elevar la concentración de los FAME hasta un 10% v/v, aunque como paso intermedio la revisión de la EN 590 permitirá un 7% de los FAME.

Neste Oil Company ha introducido recientemente el “neXT”- diesel, que procede del tratamiento del aceite vegetal con hidrógeno, produciendo un biodiesel puramente hidrocarbonado, a este tipo de combustible se denomina HDO (hydrogenated vegetable oils). El proceso de hidrogenación es más caro que el convencional descrito de transesterificación, pero tiene la ventaja de que puede aplicarse a cualquier aceite vegetal o grasa animal.

En cuanto a los biocombustibles gaseosos hay que citar la utilización de biogas comprimido. Se produce por digestión anaeróbica del estiércol húmedo (‘slurry’) o de los residuos orgánicos urbanos o de la industria alimentaria generando metano, que, purificado, puede sustituir al gas natural y puede ser comprimido como combustible de automoción. Su inyección en la red de gasoductos permite su distribución para ser usado en plantas de cogeneración (CHP, ‘combined heat and power plant’) independientemente del lugar de su generación. En cuanto a las emisiones GHG, el biogas presenta como valor añadido la descarga de metano procedente del almacenamiento de estiércol.

Aparte de mostrar el biogas diferencias en su composición con el gas natural, la exigencia de un acondicionamiento adicional de uso del biogas supone, bien su mezcla con propano para aumentar su poder calorífico, bien con aire para por el contrario disminuir su poder calorífico. Esto exige el estudio termofísico de las mezclas gaseosas de metano con propano, aire, u otros hidrocarburos ligeros, fundamentalmente a través de la medidas PVT que permitan aplicar las ecuaciones térmicas de estado AGA8 o SGERG a estos sistemas gaseosos. Los resultados permitirán adaptar las características de los caudalímetros a la medida de los flujos de estos biocombustibles para permitir un más correcto ‘blending’, tarificación y determinación de su poder calorífico volumétrico.

Biocombustibles de segunda generación (2G)

Los biocombustibles de segunda generación pueden obtenerse a partir de prácticamente cualquier forma de biomasa. Si proceden de desechos forestales o agrícolas no hacen competencia a los productos vegetales alimenticios.

Los procesos de producción de estos biocombustibles 2G son más complicados y muy caros y están todavía en la etapa de planta piloto. En contrapartida usan una materia prima más barata y emiten mucho menos gas efecto invernadero que los

biocombustibles típicos de 1G porque, por un lado, el crecimiento de la materia prima necesita aplicar menos productos de apoyo, y por otro, porque en los procesos pueden utilizarse como calor de proceso residuos de biomasa.

Los procesos termoquímicos de transformación de biomasa en combustibles líquidos (“biomass to liquids”, BTL) se fundamentan en la gasificación de la madera y en la síntesis de combustibles de automoción a partir de dicho gas. Los diferentes elementos: gasificador, separador de gases, síntesis Fischer- Tropsch, ya se conocen de otras aplicaciones industriales, por eso sólo necesitan su integración (*Basu 2010*). Esto significa que se puede predecir su funcionamiento y costes con más exactitud, pero como contrapartida, al estar ya muy mejorados, presentan menos campo para una significativa optimización.

Más innovadores son los procesos de transformación de celulosa en etanol (*Tan, Lee et al. 2008*), que usan paja o biomasa húmeda. Sin embargo, se necesita un mayor cambio tecnológico para hacerles competitivos, y ésto en este momento no es predecible. Otros nuevos productos que utilizan el bioetanol como fuente, como el biobutanol, parecen presentar ventajas adicionales al uso del bioetanol (*DuPont 2006*). El biobutanol, que se obtiene de las mismas fuentes que el bioetanol: caña de azúcar, maíz, etc. al igual que de productos lignocelulósicos, puede añadirse fácilmente a las gasolinas existentes y a las gasolinas con bioetanol por su baja presión de vapor. Tiene un poder calorífico más próximo al de la gasolina que el bioetanol y puede ser adicionado a las gasolinas actuales en mayor proporción (10% v/v en la UE y 11,5% v/v en USA) en los vehículos actuales. Presenta la ventaja adicional de que es menos susceptible de producir separación de fases en presencia de agua que la mezcla gasolina/etanol y se puede transportar más fácilmente por conducto, por lo que permitiría aprovechar mejor la infraestructura existente de la industria petroquímica.

En este camino de obtención de productos de alto valor añadido, un paso más adelante es la obtención de di-butil éter (DBE) mediante un proceso de deshidratación catalítica del biobutanol. Este DBE es un co-producto de alto valor añadido y se puede usar como potenciador del índice de cetano del combustible diesel (*Kotrba 2005*). En la medida en que el mercado de diesel y biodiesel se incrementa, este aditivo puede representar una parte significativa de la viabilidad técnica y económica de las plantas de bioetanol.

Es improbable que los biocombustibles 2G sean competitivos con los 1G antes de 2020 y en cualquier caso consumirán biomasa importada en grandes cantidades. Los análisis técnico- económicos según los informes de la UE apuntan a que los biocombustibles 2G serán mucho más caros que los de la 1G. Los costes están dominados por el gasto de inversión en la planta (*McGowan 2009*). Para llegar a costes de producción integrales competitivos con biocombustibles 1G, habrá que lograr un avance significativo en el correspondiente “know- how” para reducir los costes de capital antes de 2020.

1.4 Estructura de la presente memoria

En este capítulo se ha realizado una exposición de los objetivos de la presente Tesis Doctoral y una reseña del panorama actual de desarrollo de los biocombustibles, y del previsible futuro del Bio-dibutyl éter y bio-1-Butanol como aditivos oxigenados para la reformulación de los combustibles de automoción.

En el capítulo 2 se desarrolla el estudio teórico de tratamiento termodinámico clásico de los sistemas fluidos multicomponentes. Se realiza una introducción a la Termodinámica de mezclas con la descripción del comportamiento ideal de los sistemas fluidos multicomponentes mediante la Ley de Raoult. La introducción de propiedades termodinámicas como los coeficientes de fugacidad y de actividad permite extender el estudio al Equilibrio Líquido Vapor de sistemas reales. El valor termodinámico primario de los datos de ELV radica en que pueden llevar a calcular la energía de Gibbs de exceso. Esta determinación recibe el nombre de “reducción de datos”, y su resultado final es la obtención de una expresión matemática capaz de modelizar la dependencia de G^E con la composición de la fase líquida. Se indican también las relaciones entre las propiedades termodinámicas, volumen, entalpía y entropía de exceso obtenidas a partir de la expresión de G^E mediante el uso de la ecuación de Gibbs-Duhem.

En el capítulo 3 se describe las características principales de la técnica experimental para la determinación del Equilibrio Líquido Vapor isóbaro de mezclas líquidas homogéneas. Se refiere el procedimiento experimental de medida y el posterior tratamiento de los datos experimentales. Y se concluye con la validación de la técnica de medida y el correspondiente cálculo de las incertidumbres.

En el capítulo 4 se inicia la presentación de los resultados experimentales obtenidos. Se recogen tabulados los valores medidos de las presiones de vapor de los compuestos puros utilizados, y los datos de equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias estudiadas, y sus ajustes a diferentes ecuaciones y modelos. También se muestran los resultados de las medidas efectuadas con las referidas mezclas binarias de la densidad y del índice de refracción.

El capítulo 5 describe el equipo construido para la medida de la densidad en un amplio rango de temperaturas y presiones. Se hace un especial detalle en la automatización realizada del proceso de medida. La calibración tiene una importancia directa en la calidad de las medidas y por ello se explica el método empleado. La validación experimental del procedimiento de medida y el cálculo de la incertidumbre también son referidas.

El capítulo 6 presenta los valores obtenidos de la densidad a las diferentes temperaturas y presiones. Se recogen tabuladas las medidas de los compuestos puros, y de las mezclas binarias estudiadas. También se muestran gráficamente dichos resultados y los valores de los volúmenes molares de exceso de las mezclas en función de la composición molar. Por último se acompañan los ajustes a las correspondientes ecuaciones de correlación de la densidad y de los volúmenes de exceso.

En el capítulo 7 se expone detalladamente la técnica para la determinación de la entalpía de exceso de las mezclas fluidas multicomponentes mediante el calorímetro de flujo isoterma construido, el ajuste de los datos obtenidos y las pruebas de validación de la técnica experimental mediante la medida de sistemas test binarios.

En el capítulo 8 se recogen los valores experimentales de la entalpía de exceso de sistemas binarios y ternarios estudiados. La presentación de los datos se hace exhaustivamente mediante tablas y gráficos. Se concluye con los resultados de los ajustes a las diferentes ecuaciones y modelos de correlación de la entalpía de exceso.

Todos los capítulos de la memoria se acompañan de un apartado dedicado a las referencias bibliográficas consultadas.

Se finaliza la presente memoria con el capítulo 9 dedicado a las Conclusiones.

También se recogen, a modo de Apéndice final, los artículos publicados en revistas y las contribuciones a Congresos Internacionales realizadas hasta la fecha.

1.5 Referencias

- Alonso, C. (2002). Investigación experimental de propiedades termodinámicas de aditivos oxigenados tipo éter y alcohol e mezclas líquidas binarias y ternarias de hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo., Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- Ancillotti, F. and V. Fattore (1998). "Oxygenate fuels: market expansion and catalytic aspect of synthesis." Fuel Processing Technology **57**: 163-194.
- Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Burlington, MA., Elsevier.
- Comisión Europea Joint Research Center (2008). Biofuels in the European Context: Facts and Uncertainties. Geel, Belgium, Comunidad Europea.
- CONCAWE, F. a. E. M. G. (2009). Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review. Brussels, Belgium, Comisión Europea.
- Chamorro, C. R. (1998). Investigación experimental de las propiedades termodinámicas del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias de los aditivos oxigenados para gasolinas sin plomo DIPE y TAME con hidrocarburos tipo y con alcoholes Metanol e Iso-propanol., Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- DuPont (2006). Biobutanol fact sheet, DuPont-British Petroleum.
- Eivers, B. (2008). Handbook of Fuels: Energy Sources of Transportation. Weinheim, Wiley- VCH Verlag.
- French, R. and P. Malone (2004). "Phase equilibria of ethanol fuel blends." Fluid Phase Equilibria **226**: 97-110.
- Girard, P. and A. Fallot (2006). "Review of Existing and Emerging Technologies for the Production of Biofuels in Developing Countries." Energy for Sustainable Development **2(X)**: 92-108.
- Hoekman, S. K. (2009). "Biofuels in the U.S.: Challenges and Opportunities." Renewable Energy **34**: 14-22.

- Klass, D. L. (1998). Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. San Diego, CA., Academic Press.
- Kotrba, R. (2005). "Ahead of the Curve." Ethanol Producer Magazine(November).
- McGowan, T. F. (2009). Biomass and Alternate Fuel Systems: An Engineering and Economic Guide. Hoboken, NJ, American Institute of Chemical Engineers-Wiley.
- Ministerio de Industria, T. y. C. (2008). ORDEN ITC/2877/2008 por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte. Madrid, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.
- Ministerio de Industria, T. y. C. (2009). La energía en España 2008. Madrid, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.
- Montero, E. A. (1996). Bases termodinámicas para el desarrollo de nuevas fluidas de mezclas combustibles conteniendo compuestos oxigenados., Universidad de Valladolid
- Mousdale, D. M. (2010). Introduction to Biofuels. Boca Raton, CRC Press. Taylor & Francis Group.
- Petillion, F. (2005). VIEWLS Project. Report on the Legal Issues Regarding Biofuels for Transport. Brussels, Belgium, Comisión Europea.
- Reijnders, L. and M. A. J. Huijbregts (2009). Biofuels for Road Transport: A Seed toWheel Perspective. London, Springer.
- Sala Lizarrága, J. M. and L. M. López González (2002). Plantas de Valorización Energética de la Biomasa. Logroño, Cásbil.
- Searchinger, T. D. e. a. (2009). "Fixing a Critical Climate Accounting Error." Science **326**: 527-528.
- Segovia, J. J. (1997). Investigación experimental del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias constituidas por los aditivos oxigenados MTBE y Metanol con hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo., Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.

- Tan, K. T., K. T. Lee, et al. (2008). "Role of Energy Policy in Renewable Energy Accomplishment: The Case of Second Generation Bioethanol." Energy Policy **36**: 3360-3365.
- Unión Europea (2001). Directiva 2001/77/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la promoción de la electricidad generada a partir de fuentes de energía renovables en el mercado interior de la electricidad.
- Unión Europea (2003). Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.
- Unión Europea (2006). Biofuels in the European Union: A Vision for 2030 and Beyond, Biofuels Research Advisory Council.
- Unión Europea (2007). Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and the introduction of a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions from the use of road transport fuels.
- Unión Europea (2007). Regulation 2007/715/EC of the European Parliament and of the Council on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information.
- Unión Europea (2009). Directiva 2009/28/EC del parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
- United Nations (2007). Sustainable Bioenergy: A Framework for Decision Makers. UN-Energy/FAO.
- Vega, D. (2009). Caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas densitométricas, Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- Villamañan, M. A. (1979). Estudio termodinámico de mezclas líquidas Alcohol + Éter., Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- Worldwatch Institute (2008). Biofuels for Transport: Global Potential and Implications for Sustainable Energy and Agriculture, Worldwatch Institute-Earthscan.

Worldwide Fuel Charter (2006). Worldwide biofuels harmonisation.

Worldwide Fuel Charter (2008). Worldwide biofuels harmonisation: Biodiesel Guidelines.

Worldwide Fuel Charter (2008). Worldwide biofuels harmonisation: Ethanol Guidelines.

TERMODINÁMICA DE SISTEMAS FLUIDOS
MULTICOMPONENTES.

2.1	Introducción.....	21
2.2	Relación de propiedades fundamentales. Equilibrio de fases.....	22
2.3	Comportamiento ideal de sistemas de composición variable.....	24
2.4	Propiedades molares parciales. Propiedades residuales. Propiedades de exceso.....	27
2.5	Fugacidad y coeficiente de fugacidad.....	29
2.6	Comportamiento de disoluciones reales. Coeficientes de actividad.....	32
2.7	Equilibrio líquido-vapor en mezclas multicomponentes.....	34
2.8	Calculo de los coeficientes de fugacidad y de actividad.....	38
2.9	Relaciones entre las propiedades termodinámicas.....	48
2.10	Referencias.....	49

2.1 Introducción

Muchas aplicaciones en ingeniería se refieren a sistemas fluidos donde mezclas multicomponentes sufren cambios en su temperatura, presión y/o composición como resultado de procesos de calentamiento, compresión, expansión, mezcla, separación o reacciones químicas. La Termodinámica de sistemas multicomponentes es un tema básico de estudio en Ingeniería Energética y existen buenas referencias sobre este tema (*Van Ness 1964; Reid, Prausnitz et al. 1987; Criado-Sancho and Casas-Vazquez 1997; Poling, Prausnitz et al. 2000; Prausnitz, Lichtenthaler et al. 2000*).

Las propiedades termodinámicas de estos sistemas dependen no solo de la temperatura y la presión, sino también de la composición. En este capítulo se introducen unas nociones básicas sobre las relaciones de estas propiedades fundamentales para soluciones homogéneas de composición variable.

Para mezclas fluidas homogéneas de gases ideales o de disoluciones ideales las propiedades de la mezcla dependen tan sólo de las propiedades de los componentes constitutivos puros y se calculan a partir de éstas mediante ecuaciones relativamente simples. Por ejemplo, la Ley de Raoult constituye en estos casos una descripción particularmente simple y acertada del equilibrio entre una fase líquida y su vapor en un sistema con varios componentes. El principal interés de los modelos de gas ideal, disolución ideal y Ley de Raoult, es su sencillez matemática y el que sirven de referencia para comparar el comportamiento de los sistemas reales. Sin embargo, no siempre proporcionan la suficiente exactitud para representar el comportamiento real de una gran parte de sistemas.

En efecto, mediante la introducción de dos propiedades termodinámicas auxiliares relacionadas con la energía de Gibbs, llamadas coeficiente de fugacidad y coeficiente de actividad, es posible transformar la Ley de Raoult en una expresión general adecuada para el tratamiento del equilibrio líquido-vapor de sistemas reales. Estas propiedades auxiliares representan las desviaciones respecto al comportamiento ideal, y actúan como factores correctores de la ley de Raoult.

2.2 Relación de propiedades fundamentales. Equilibrio de fases.

A partir de la formulación conjunta del primer y segundo principios de la Termodinámica y de la definición de la energía de Gibbs, G , para un sistema cerrado de n moles, se llega a la ecuación (2.1) que relaciona las propiedades fundamentales, temperatura, presión, volumen y entropía, con la energía de Gibbs en cualquier proceso que la masa sea constante:

$$d(nG) = (n \cdot V)dp - (n \cdot S)dT \quad (2.1)$$

Si se aplica a un fluido en una sola fase que no experimenta ninguna reacción química, el sistema cerrado es de composición constante, y entonces se puede escribir:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial p} \right]_{T,n} = n \cdot V \quad (2.2)$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{p,n} = -n \cdot S \quad (2.3)$$

En el caso más general de un sistema abierto de una sola fase que pueda intercambiar materia con el entorno, la energía total de Gibbs dependerá no solo de la temperatura y la presión, sino también del número de moles de las especies químicas en el sistema.

La ecuación (2.1) quedará:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial p} \right]_{T,n} dp + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{p,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j} dn_i \quad (2.4)$$

donde la derivada parcial de nG respecto al número de moles de la especie i , siendo constantes T , p y la cantidad de moles del resto de las especies n_j , es conocido como *potencial químico* de la especie i en la mezcla.

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j} \quad (2.5)$$

Y la expresión anterior se puede escribir:

$$d(nG) = (nV)dp - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

La expresión (2.6) es la *ecuación fundamental de la termodinámica de disoluciones* que relaciona las propiedades fundamentales de los sistemas fluidos multicomponentes de una sola fase, de masa y composición constante o variable.

En el caso especial de un mol de disolución, $n = 1$, en las expresiones anteriores, las n_i se reemplazan por x_i , fracciones molares de la especies químicas, siendo $\sum x_i = 1$.

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dx_i \quad (2.7)$$

$$V = \left[\frac{\partial G}{\partial p} \right]_{T,x} \quad (2.8)$$

$$S = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (2.9)$$

La *entalpía*, H , y la *energía interna*, U , se pueden obtener a partir de la energía total de Gibbs y estas propiedades:

$$H = G + T \cdot S \quad (2.10)$$

$$U = H - p \cdot V = G + T \cdot S - p \cdot V \quad (2.11)$$

Cuando tenemos un sistema cerrado con dos fases en equilibrio, podemos considerar que, dentro de este sistema cerrado, cada una de las fases es como un sistema abierto que intercambia materia con la otra fase. Aplicando la ecuación (2.6) a cada una de las fases, y considerando que en el equilibrio p y T son uniformes en todo el sistema se llega a la conclusión de que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (2.12)$$

donde los superíndices α y β identifican cada una de las fases. Esta expresión indica que la condición para el equilibrio entre dos fases de N componentes es que el potencial químico de cada componente en la fase α sea igual al de la fase β . En el caso más general de un sistema de N componentes y π fases la condición de equilibrio resulta:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (2.13)$$

Para poder aplicar las ecuaciones (2.11) o (2.12) se necesitan modelos que proporcionen expresiones para G o para μ_i en función de la temperatura, la presión y la composición.

2.3 Comportamiento ideal de sistemas de composición variable.

El caso más sencillo es la utilización del modelo de gas ideal para describir la mezcla de gases de la fase vapor y el modelo de disolución ideal para describir la mezcla en la fase líquida.

El modelo de gas ideal es un modelo que resulta de suponer que las moléculas del gas tienen volumen nulo y que no interaccionan entre sí. Por tanto, en una mezcla de gases ideales cada componente conserva sus propias propiedades sin verse alterado por la presencia de otros componentes.

Para una mezcla de gases, según este modelo, a partir la ecuación (2.8) y aplicando el teorema de Gibbs:

“Una propiedad termodinámica total de una mezcla de gases ideales es la suma de las propiedades totales de los componentes individuales, evaluadas a la temperatura de la mezcla pero a la presión que tendría cada componente si se encontrara él solo ocupando el volumen total de la mezcla, es decir a su propia presión parcial.”

podemos llegar a la Ley de Raoult:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V_t} \\ p_i &= \frac{n_i RT}{V_t} \\ p_i &= \frac{n_i}{n} \cdot p = y_i \cdot p \end{aligned} \quad (2.14)$$

La suma de las presiones parciales, según la ecuación (2.14), es igual a la presión total.

También, a partir de (2.8) y (2.9) y mediante este teorema, podemos calcular la entalpía y la entropía de una mezcla de gases ideales:

$$H^{gi} = \sum_k y_k H_k^{gi} \quad (2.15)$$

$$S^{gi} = \sum_k y_k S_k^{gi} - R \cdot \sum_k y_k \ln y_k \quad (2.16)$$

Y con la ecuación (2.10), obtener una expresión de la energía de Gibbs para una mezcla de gases ideales:

$$G^{gi} = \sum_k y_k G_k^{gi} + RT \sum_k y_k \ln y_k \quad (2.17)$$

donde y^k es la fracción molar del componente k en la mezcla gaseosa, y H_k^{gi} , S_k^{gi} y G_k^{gi} son la entalpía, la entropía y la energía de Gibbs del componente k calculada a los valores de T y p de la mezcla.

El potencial químico del componente i de una mezcla de gases ideales, μ_i^{gi} , se obtiene derivando la expresión de nG^{gi} respecto a la cantidad de moles de la especie i , con el resto de variables constantes, como indicaba la expresión (2.5). De este modo obtenemos:

$$\mu_i^{gi} = G_i^{gi} + RT \ln y_i \quad (2.18)$$

Se puede concluir que, para conocer las propiedades de una mezcla de gases ideales, únicamente se necesita conocer las propiedades de los gases ideales que componen la mezcla, a la temperatura y presión de la mezcla, y la composición de la propia mezcla.

Una disolución ideal es un modelo de mezcla que resulta de suponer que las moléculas de los distintos componentes son del mismo tamaño, y que las fuerzas entre las moléculas (del mismo componente o de distintos componentes) son también iguales. Con esta definición el modelo de gas ideal es un caso particular del de disolución ideal, en el que los volúmenes y las fuerzas intermoleculares son cero.

El modelo de disolución ideal se utiliza para modelizar el comportamiento de una mezcla de líquidos. Así de las suposiciones realizadas en la definición el volumen de la mezclas será:

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i \quad (2.19)$$

De manera análoga a los gases ideales, calculando por medio de las ecuaciones (2.8) y (2.9) la entalpía y la entropía de una mezcla de líquidos mediante la suposición de disolución ideal, se llega mediante (2.10), a la expresión de la energía de Gibbs para una disolución ideal, G^{id} :

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i \quad (2.20)$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \cdot \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.21)$$

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.22)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla líquida, y H_i , S_i y G_i son la entalpía, la entropía y la energía de Gibbs molar del componente i puro a la temperatura y presión de la mezcla.

El potencial químico del componente i de una mezcla líquida, μ_i^{id} , que se comporte como una disolución ideal, se obtiene derivando nG^{id} respecto de los moles de la especie i , manteniendo constantes el resto de variables, de acuerdo con en la expresión (2.5).

$$\mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad (2.23)$$

La condición necesaria para que una fase líquida y una fase vapor de N componentes estén en equilibrio a una determinada temperatura T y presión p es, según (2.12), que los potenciales químicos de cada una de las especies en las dos fases coincidan. En el caso ideal de que la fase vapor se comporte como un gas ideal y la fase líquida como una disolución ideal, sustituyendo las expresiones (2.18) y (2.23) que dan el valor de los potenciales químicos de cada especie en la fase vapor y en la fase líquida, llegamos a la expresión conocida como Ley de Raoult:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^{sat} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (2.24)$$

La Ley de Raoult expresa que la presión parcial a la que se encuentra el componente i en la fase vapor (igual a la fracción molar y_i por la presión total p) es igual al producto de la fracción molar del mismo componente i en la fase líquida (x_i) por su presión de vapor (p_i^{sat}) cuando se encuentra en estado puro.

La presión de vapor de un componente puro sólo depende de la temperatura, por lo tanto las N ecuaciones (2.24) relacionan $2N$ variables: la presión p , la temperatura T , y las composiciones de las fases líquido y vapor, x_i e y_i , para $i = 1, 2, \dots, N-1$, (ya que sólo hay $N-1$ variables independientes de la composición de cada fase). En general se especifican T o p y la composición de una de las fases, quedando fijadas N variables, y las N ecuaciones permiten calcular el resto.

2.4 Propiedades molares parciales. Propiedades residuales. Propiedades de exceso.

La ley de Raoult, (2.24), es la expresión más sencilla posible para el equilibrio líquido-vapor. Esta sencillez formal, fruto de la utilización de los modelos del gas ideal y de la disolución ideal, no proporciona una representación real del comportamiento verdadero de la mayor parte de los sistemas. La aplicación de la Ley de Raoult a sistemas reales requiere de la utilización de unos factores de corrección que representan el alejamiento de la idealidad de los sistemas reales. Estos factores de corrección son el *coeficiente de fugacidad* y el *coeficiente de actividad*. Antes de definirlos se introducirán las *propiedades molares parciales* y las *propiedades de exceso*.

Propiedades Molares Parciales: Las características individuales de las sustancias químicas aparecen reflejadas tanto en sus propiedades como sustancias puras como en las propiedades de las mezclas de las que forman parte. La contribución de un componente determinado a una propiedad termodinámica de una mezcla se cuantifica a través de las propiedades parciales.

Dada una propiedad intensiva cualquiera, M , (por ejemplo las propiedades molares V , U , H , S o G) de un fluido homogéneo multicomponente en equilibrio, que depende en general de temperatura, presión y composición, se define la propiedad molar parcial del componente i en la mezcla como:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (2.25)$$

La variación de la propiedad M en n moles de mezcla por cambios en la presión, la temperatura o en la composición de la misma puede escribirse a través de la diferencial total $d(nM)$ de la función en la fase homogénea en equilibrio del fluido:

$$d(nM) = n \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,x} \cdot dT + n \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad (2.26)$$

Las propiedades molares parciales serán función así mismo de la presión, la temperatura y la composición de la mezcla.

La aplicación del Teorema de Euler sobre funciones homogéneas a la propiedad M , conduce a la siguiente ecuación:

$$n \cdot M = \sum_i n_i \cdot \bar{M}_i \quad (2.27)$$

que al dividir entre el número de moles, n , queda:

$$M = \sum_i x_i \cdot \bar{M}_i \quad (2.28)$$

expresión conocida como *ecuación de adiciónabilidad*. Se puede concluir que la propiedad M de una mezcla se obtiene por suma de las propiedades parciales de sus componentes con un peso proporcional a la cantidad presente. Así, la propiedad molar parcial \bar{M}_i puede interpretarse como el valor de esa propiedad del componente i cuando está presente en una mezcla en concreto. Hay que recordar que cada componente en la mezcla está en interacción con el resto y sus propiedades individuales no son identificables con respecto a los demás componentes. \bar{M}_i será siempre diferente del valor de esa propiedad para el componente puro, M_i .

La aplicación de los conceptos y ecuaciones anteriores a la función de Gibbs, permite identificar el potencial químico, definido por (2.5), como la función de Gibbs molar parcial:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \bar{G}_i \quad (2.29)$$

Diferenciando la ecuación (2.28) se obtiene una expresión general para dM :

$$dM = \sum x_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i dx_i \quad (2.30)$$

Al comparar esta ecuación con la derivada a partir de la ecuación (2.4) para dM , se llega a la expresión conocida como *ecuación de Gibbs-Duhem*:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.31)$$

Todos los cambios en la presión, temperatura y en la propiedad M_i debidos a los cambios de estado en una fase homogénea, deben satisfacer esta ecuación. Para el caso particular de cambios de estado a presión y temperatura constantes, la expresión queda simplificada a:

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (p \text{ y } T \text{ constantes}) \quad (2.32)$$

Propiedades Residuales. Se define la propiedad termodinámica residual de una mezcla fluida como la diferencia entre el valor real que posee una propiedad termodinámica extensiva cualquiera de la mezcla y el valor que tendría si el fluido fuese un gas ideal a la misma presión, temperatura y composición:

$$M^R = M - M^{gi} \quad (2.33)$$

y análogamente para las propiedades molares parciales:

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{gi} \quad (2.34)$$

Al ser definidas como diferencia con el modelo de gas ideal, el volumen residual del gas real se puede expresar:

$$V^R = V - V^{gi} = V - \frac{RT}{p} = (Z - 1) \frac{RT}{p} \quad (2.35)$$

donde, para el gas real, el cociente adimensional pV/RT recibe el nombre de *factor de compresibilidad* y se le representa con el símbolo Z . El valor del factor de compresibilidad el gas ideal es $Z = 1$.

Propiedades Molares de Exceso. Se definen las propiedades termodinámicas molares de exceso de una mezcla como la diferencia entre el valor real que posee una propiedad termodinámica extensiva cualquiera de la mezcla y el valor calculado que tendría una disolución ideal a la misma presión, temperatura y composición:

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.36)$$

y análogamente para las propiedades molares parciales:

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (2.37)$$

2.5 Fugacidad y coeficiente de fugacidad.

La aplicación de las ecuaciones (2.30) y (2.31) precedentes a la función energía de Gibbs, $G=G(p, T, x_1, x_2, \dots)$, permite la obtención de las siguientes expresiones:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \bar{G}_i dx_i \quad (2.38)$$

$$Vdp - SdT - \sum_i x_i \cdot d\bar{G}_i = 0 \quad (2.39)$$

En disoluciones de composición constante, y considerando las relaciones de reciprocidad en la diferencial exacta de la función G que expresa la ecuación (2.38), se puede obtener:

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i \cdot dp - \bar{S}_i \cdot dT \quad (2.40)$$

Esta ecuación coincide formalmente con la expresión de la energía de Gibbs correspondiente a la disolución. Aplicando la expresión de la diferencial total de G_i para un mol de fluido en una fase homogénea en condiciones de temperatura constante y considerando el fluido como gas ideal, obtenemos:

$$dG_i^{gi} = RT \cdot d \ln p \quad (T \text{ constante}) \quad (2.41)$$

expresión que representa el efecto de la presión en la función de Gibbs de un gas ideal, que sólo es correcta para un gas ideal. La sencillez de esta ecuación sugiere la conveniencia de reemplazar la presión por una nueva función cuya definición haga la ecuación válida para un fluido real. La generalización de esta expresión para cualquier otra situación, fase o estado de agregación, en la que pueda encontrarse una sustancia pura, introduce el concepto de *fugacidad de la sustancia pura i* , f_i , con dimensiones de presión y que coincide con la presión p si la sustancia es un gas ideal.

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{p} \right) = 1 \quad (2.42)$$

La integración de las ecuaciones (2.41) y (2.42) requiere especificar un estado de referencia. Lo más sencillo es elegir el estado del fluido ideal y asignar que en $p = 0 \Rightarrow (f_i/p) = 1$.

Al restar ambas ecuaciones, para la misma temperatura y presión, se obtiene:

$$G_i - G_i^{gi} = G_i^R = RT \ln \frac{f_i}{p} \quad (2.43)$$

que es la energía residual de Gibbs. La relación adimensional, f_i/p , es una nueva propiedad denominada *coeficiente de fugacidad*, ϕ_i , de la sustancia pura i , como:

$$\phi_i = \frac{f_i}{p} \quad (2.44)$$

$$\ln \phi_i = G_i^R / RT \quad (2.45)$$

A partir de la definición de propiedad residual y la expresión de la energía de Gibbs, es posible obtener, sustituyendo la ecuación (2.35) en la expresión a (2.38) para la energía de Gibbs reducida, e integrando a temperatura y composición constante, la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\ln \phi_i = \int_0^p (Z_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (T \text{ constante}) \quad (2.46)$$

Expresión que relaciona el coeficiente de fugacidad con la presión y con el comportamiento del gas real parametrizado por el factor de compresibilidad. Los coeficientes de fugacidad y las fugacidades para las sustancias puras se evalúan a partir de los datos pVT o a partir de una ecuación de estado.

Definiciones análogas a (2.42) pueden hacerse para la disolución, ecuación (2.47), y para cada componente i de la disolución, ecuación (2.48):

$$dG = RT d \ln f \quad \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f}{p} \right) = 1 \quad \phi = \frac{f}{p} \quad (2.47)$$

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i p} \right) = 1 \quad \hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (2.48)$$

A partir de las expresiones anteriores se puede deducir que $\ln \hat{\phi}_i$ es una propiedad parcial respecto a $\ln \phi$, y que, por tanto $\ln \phi = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i$, y además la ecuación de Gibbs-Duhem simplificada para el caso de p y T constantes, ecuación (2.32) queda expresada como:

$$\sum x_i d\hat{\phi}_i = 0 \quad (p \text{ y } T \text{ constantes}) \quad (2.49)$$

El interés del concepto de fugacidad como una variable termodinámica reside en la formulación y solución de problemas de equilibrio de fases. Así, el criterio para establecer si un sistema multicomponente, a temperatura y presión constante, está en equilibrio de fases se puede expresar en términos de la fugacidad:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.50)$$

2.6 Comportamiento de disoluciones reales. Coeficientes de actividad.

Las disoluciones líquidas con frecuencia se tratan más fácilmente mediante las propiedades de exceso que miden sus desviaciones, no respecto del comportamiento de gas ideal sino del de disolución ideal, estableciéndose un formalismo similar al de las propiedades residuales. Aplicándolo para la función de Gibbs:

$$G^E = G - G^{di} \quad (2.51)$$

Multiplicando esta ecuación por el número de moles, n , y diferenciando con respecto a n_i , manteniendo T, p y n_j constantes, se obtiene la energía de Gibbs parcial de exceso:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (2.52)$$

La integración de la ecuación (2.48), proporciona la energía de Gibbs molar parcial del componente i cuando se encuentra en una mezcla, a temperatura y presión constantes, para un cambio en el componente i desde su estado puro, donde $\bar{G}_i = G_i$, y $f_i = \hat{f}_i$, hasta su estado en la disolución a una fracción molar arbitraria x_i :

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (2.53)$$

Para una disolución ideal, la energía de Gibbs molar parcial del componente i se puede calcular a partir de la ecuación (2.23), ya que por definición coincide con el potencial químico del componente i en la disolución (2.29), con lo que queda:

$$\bar{G}_i^{id} = \mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i$$

La diferencia entre ambas ecuaciones permite obtener la energía de Gibbs parcial de exceso del componente i ,

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.54)$$

Esta expresión introduce dos nuevas propiedades: la *actividad del componente i en la disolución*, \hat{a}_i y el *coeficiente de actividad de la sustancia i en la disolución*, γ_i :

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (2.55)$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.56)$$

la función energía de Gibbs molar parcial de exceso del componente i en la disolución se puede escribir como:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.57)$$

y la energía de Gibbs molar de la mezcla como:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.58)$$

Para una disolución ideal $\bar{G}_i^E = 0$, y por lo tanto $\gamma_i = 1$. En este caso la fugacidad del componente i en la disolución se calcula fácilmente, mediante una ecuación conocida como *regla de Lewis-Randall*:

$$\hat{f}_i^{id}(T, P, x_i) = x_i f_i(T, P) \quad (2.59)$$

es decir, la fugacidad del componente i en la mezcla ideal es proporcional a la fugacidad de la sustancia pura i , a las mismas condiciones de presión y temperatura de la mezcla y la constante de proporcionalidad es su fracción molar en la disolución, x_i .

Teniendo en cuenta que \bar{G}_i^E / RT es una propiedad parcial respecto a G^E / RT , se deduce que también lo es $\ln \gamma_i$. Teniendo en cuenta esta propiedad se pueden obtener las siguientes relaciones:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (2.60)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (2.61)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.62)$$

La utilidad de estas expresiones se debe a que los valores de los coeficientes de actividad se pueden obtener experimentalmente a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor como se expondrá más adelante.

2.7 Equilibrio líquido-vapor en mezclas multicomponentes

Como resumen de todo lo anteriormente expresado en el apartado 2.2, el equilibrio entre varias fases es una condición en la que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo. Sin embargo a nivel microscópico, las moléculas que se encuentran en una fase en un momento dado pueden pasar de una a otra fase, siempre que el flujo de moléculas sea el mismo en ambas direcciones y no haya transferencia neta de materia entre las fases.

Para un sistema cerrado de N componentes y π fases en equilibrio, a presión y temperatura uniformes, el equilibrio viene determinado por la condición general expresada por la ecuación (2.13) en términos de potenciales químicos, o la expresión alternativa (2.50) formulada como igualdad de la fugacidad de cada componente en todo el sistema:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Las variables que determinan el estado intensivo de un sistema de N componentes y π fases en equilibrio son la temperatura T , la presión p y las $N-1$ fracciones molares para cada fase. El número total de variables resulta ser $2 + (N-1)\pi$. Para ligar estas variables se dispone de las $(\pi-1)N$ ecuaciones que relacionan las fugacidades (2.50) que son a su vez función de p , T y las composiciones. La diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones que las relacionan son los grados de libertad, F , del sistema:

$$F = 2 + (N-1)\pi - (\pi-1)N = 2 - \pi + N \quad (2.63)$$

Esta expresión se conoce como *regla de las fases*. Una expresión similar es conocida como teorema de Duhem, aplicable a sistemas cerrados. En este caso hay π variables más que en el anterior, que son las masas (o moles) de cada una de las fases, y también se dispone de N ecuaciones más, que es el balance de materia para cada componente, la diferencia entre número de variables y número de ecuaciones queda

$$[2 + (N-1)\pi + \pi] - [(\pi-1)N + N] = 2 \quad (2.64)$$

El teorema de Duhem concluye que, para cualquier sistema cerrado, formado inicialmente por masas conocidas de compuestos químicos determinados, el estado de

equilibrio queda completamente determinado cuando se fijan dos variables independientes cualesquiera, pero el número de variables intensivas independientes sigue estando dado por la regla de las fases. Por lo tanto, cuando la regla de las fases indique $F = 1$, al menos una de las dos variables debe ser extensiva, y cuando sea $F = 0$, las dos deben ser extensivas.

Para el caso específico de equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, la ecuación (2.50) se concreta en la igualdad

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

A partir de las definiciones (2.56) y (2.44), se pueden obtener la fugacidad del componente i en la fase líquida, y la fugacidad del componente i en la fase vapor, respectivamente:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i \quad (2.65)$$

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i y_i P \quad (2.66)$$

donde f_i es la fugacidad del componente i puro a la presión y temperatura de la mezcla.

Para obtener este valor se necesita partir de la expresión (2.42) que definía la fugacidad del componente i puro en el estado vapor, e integrar esta expresión entre el estado de vapor saturado y el de líquido saturado (ambos a la misma temperatura). Se comprueba que la fugacidad del compuesto i en el estado de líquido saturado es la misma que la del vapor saturado. Para calcular la variación de la fugacidad del líquido con la presión, se debe tener en cuenta la dependencia de la función de Gibbs con la presión a través del volumen, llegándose a la expresión

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dp \quad (T \text{ constante}) \quad (2.67)$$

La integración desde el estado de líquido saturado al de líquido comprimido da

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^{sat}}^p V_i dp \quad (2.68)$$

Como V_i , el volumen molar de la fase líquida, es una función muy débil de p a temperaturas muy por debajo de la temperatura crítica, T_c , con frecuencia se obtiene una excelente aproximación cuando la evaluación de la integral se basa en la consideración

de que V_i es constante e igual al valor para el líquido saturado, sustituyendo $f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$ y resolviendo para f_i , se obtiene

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i (p - p_i^{sat})}{RT} \quad (2.69)$$

donde la exponencial se conoce como el *factor de corrección de Poynting*.

Igualando las ecuaciones (2.65) y (2.66), en la que previamente se ha sustituido el valor de f_i de la ecuación (2.69), se obtiene

$$y_i \Phi_i p = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.70)$$

donde

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[- \frac{V_i (p - p_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.71)$$

La ecuación (2.70) es análoga a la Ley de Raoult, pero corregida por medio de los coeficientes de fugacidad y de actividad. Es por lo tanto aplicable a sistemas reales, pero será necesario conocer, de cada componente, el valor del coeficiente de fugacidad y el coeficiente de actividad en la fase de vapor y líquido.

En muchas ocasiones, cuando se estudia el equilibrio líquido-vapor a bajas presiones, se supone para la fase vapor un comportamiento ideal. En este caso el valor de Φ_i se considera igual a la unidad y la expresión (2.70) queda simplificada, al considerar solamente el comportamiento no ideal de la fase líquida mediante el coeficiente de actividad. En este estudio se considerará que tanto la fase líquida como la fase vapor tienen un comportamiento no ideal.

El comportamiento real de las mezclas, para el caso de sistemas binarios, se puede clasificar en cuatro tipos comunes. La causa del alejamiento de la idealidad en sistemas a bajas presiones suele ser el comportamiento no ideal de la fase líquida, por ello, los diferentes tipos de comportamiento se clasifican según lo que se aleje la fase líquida del comportamiento ideal señalado por la ley de Raoult. En la figura 2.1 se representan las gráficas Txy de cuatro sistemas binarios reales que representan los cuatro tipos de comportamiento.

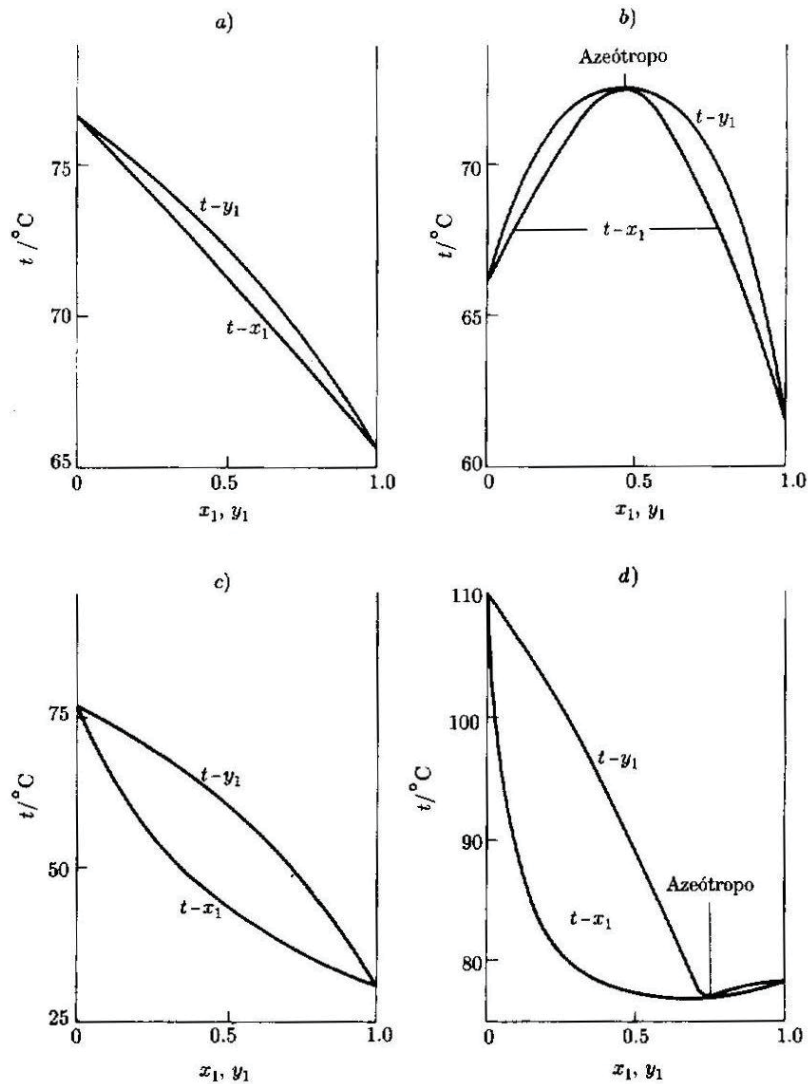


Figura 2.1 Diagramas Txy a 0.10 MPa de cuatro tipos de mezclas binarias.

La figura 2.1.a) representa el caso de un sistema binario en el que la línea $T-x$, *punto de burbuja*, está situada por encima de la curva que proporciona la Ley de Raoult. Se dice entonces que el sistema presenta una desviación negativa. Cuando la desviación se hace demasiado acusada, 2.1.b), el sistema puede llegar a presentar un máximo en la curva $t-x$, que coincidirá con el máximo que también presenta la curva $T-y$, *punto de rocío*. En este punto el líquido no cambia su composición cuando se evapora, por lo que resulta imposible separar los componentes mediante destilación. Se dice entonces que el sistema presenta un azeótropo.

La figura 2.1.c) representa un sistema binario cuya línea $T-x$ queda por debajo de la curva de la Ley de Raoult. En este caso se dice que el sistema presenta una desviación positiva. Si la desviación es lo suficientemente grande como para provocar la aparición de un mínimo, entonces el sistema presenta un azeótropo. Es el caso de la figura 2.1.d).

En este caso el azeótropo presenta una temperatura de ebullición mínima. En ambos casos se cumple la coincidencia de las curvas $T-x$ y $T-y$, por lo que la composición de las dos fases es idéntica, $x_I=y_I$, y sus curvas en la figura 2.2 cruzan la línea diagonal.

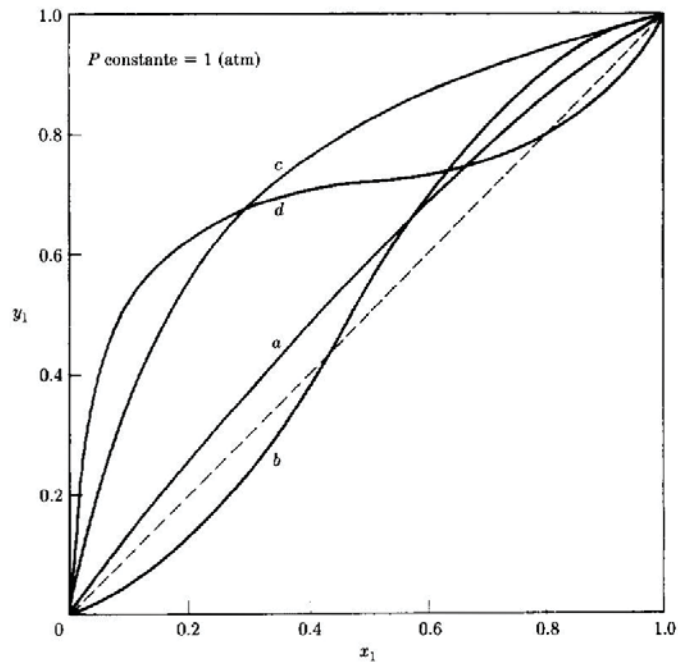


Figura 2.2 Diagramas x_I-y_I a 0.10 MPa para los cuatro tipos de mezclas de la figura 2.1.

A nivel molecular, las desviaciones negativas de la ley de Raoult reflejan, en la fase líquida, fuerzas de atracción intermolecular más intensas entre pares de moléculas diferentes que entre moléculas semejantes. Por el contrario, desviaciones positivas reflejan que las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes son mayores que las existentes entre moléculas distintas. En este último caso, las fuerzas entre moléculas semejantes pueden ser tan grandes que eviten la miscibilidad completa, formándose dos fases líquidas separadas en un cierto intervalo de composiciones.

2.8 Calculo de los coeficientes de fugacidad y de actividad

A continuación se expone la metodología de calcular los coeficientes de fugacidad y de actividad a partir de datos experimentales, recogida ampliamente en la bibliografía (Prausnitz, Anderson et al. 1980; Gmehling, Onken et al. 1982; Raal and Mühlbauer 1998). Los coeficientes de fugacidad pueden ser calculados utilizando ecuaciones de estado distintas a la de gas ideal para caracterizar el comportamiento real de la fase

vapor. Los coeficientes de actividad se pueden obtener a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor.

Para el cálculo de la corrección de la no idealidad de la fase vapor se utilizan ecuaciones de estado, como la ecuación de virial o la de Peng y Robinson (*Peng and Robinson 1976*). En este trabajo se ha empleado la *ecuación de estado de tipo virial*. Pueden plantearse tres formas interrelacionadas de series de potencias para el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (2.72)$$

Los coeficientes que aparecen en las expresiones: B , C ,... llamados respectivamente segundo coeficiente virial, tercer coeficiente virial,..., para una sustancia dada son función, exclusivamente, de la temperatura. Esta ecuación se emplea habitualmente truncada en el segundo o en el tercer término. En este trabajo se ha utilizado la ecuación truncada en el segundo término, la cual se considera adecuada para densidades reducidas comprendidas entre 0.25 y 0.50:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} = 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (2.73)$$

Esta expresión propuesta inicialmente para sustancias puras se escribe exactamente igual para una mezcla gaseosa y puede ser usada para, a partir de la ecuación (2.46), obtener el coeficiente de fugacidad a composición constante de una mezcla de gases:

$$\ln \phi = \frac{Bp}{RT} \quad (2.74)$$

En este caso, el segundo coeficiente del virial B depende de la temperatura y de la composición. La forma en que se establece esta dependencia de la composición es

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (2.75)$$

donde y representa las fracciones molares en la mezcla gaseosa. Los subíndices i y j identifican los componentes presentes en la mezcla. El coeficiente del virial B_{ij} caracteriza la interacción bimolecular entre las moléculas i y j ; por tanto $B_{ij} = B_{ji}$.

A partir de las ecuaciones (2.25), (2.45), (2.48), (2.74) y (2.75) se obtiene una expresión generalizada aplicable a mezclas multicomponentes que permite evaluar el coeficiente de fugacidad para un componente k de una mezcla:

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_l y_i y_l (2\delta_{ik} - \delta_{il}) \right] \quad (2.76)$$

donde los subíndices i y l se extienden a todos los componentes, y δ_{ik} está definido como

$$\delta_{ik} \equiv 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk} \quad \text{y} \quad \delta_{il} \equiv 2B_{il} - B_{ii} - B_{ll}$$

Los coeficientes del virial de los componentes puros B_{ii} , B_{kk} , ... y los coeficientes cruzados, B_{ij} , se pueden obtener experimentalmente, (*Dymond and Smith 1980*), o bien a partir de las diferentes correlaciones que se han propuesto, (*Tsonopoulos 1974; Hayden and O'Connell 1975*), en este trabajo se utiliza el método de Tsonopoulos. En este método, la predicción del segundo coeficiente del virial se realiza utilizando propiedades críticas, como la presión crítica y la temperatura crítica, y parámetros moleculares, como el factor acentrico, el momento dipolar y dos parámetros, a y b , que dependen del tipo de compuesto, (*Prausnitz, Anderson et al. 1980; Reid, Prausnitz et al. 1987*).

La forma final que se obtiene para el parámetro Φ_i que aparece en la ecuación (2.71) expresada en función de los coeficientes de la ecuación del virial es:

$$\Phi_i = \exp \frac{(B_{ii} - V_i)(p - p_i^{sat}) + p \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl})}{RT} \quad (2.77)$$

El coeficiente de actividad se introduce para tener en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal de una mezcla en fase líquida, y se obtienen a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor. El coeficiente de actividad se puede relacionar con la energía de Gibbs de exceso, ya que $\ln \gamma_i$ es una propiedad parcial respecto a G^E/RT , a partir de la ecuación (2.60) y despejando de la expresión (2.61), se obtiene

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial(G^E / RT)}{\partial x_k} \right)_{P,T,x_{j \neq ik}} \quad (2.78)$$

El proceso más frecuente seguido para caracterizar el comportamiento no ideal de una disolución es plantear una expresión, empírica o semiempírica, para la agrupación (G^E/RT) en función de las fracciones molares de los componentes. Esta expresión “modelo” incluye parámetros característicos de la naturaleza de los componentes de la mezcla y de las condiciones del entorno. Estos parámetros se determinan a partir de medidas experimentales y permiten la correlación del comportamiento de la mezcla en todo el intervalo de composiciones e incluso su predicción en otras condiciones no muy alejadas de las experimentales.

A continuación se describen algunos de los modelos G^E/RT para la correlación del equilibrio entre fases más utilizados. Se trata de las correlaciones basadas en desarrollos en series de potencias como la ec. de Margules (*Margules 1895*), la de Van Laar (*Van Laar 1913*) y la de Redlich-Kister (*Redlich, Kister et al. 1952*), de otras basadas en modelos de composición local como el modelo de Wilson (*Wilson 1964*), NRTL (*Renon and Prausnitz 1968*) y UNIQUAC (*Abrams and Prausnitz 1975*).

Ecuación de Margules: Es una de las ecuaciones más antiguas, y aún es utilizada comúnmente por su buen comportamiento. El trabajo de Margules fue anterior a la introducción de los conceptos de fugacidad y coeficientes de actividad, pero su propuesta equivalía a expresar los coeficientes de actividad para sistemas binarios o la función (G^E/x_1x_2RT) como una serie de potencias en x_1 .

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - (\lambda_{21}x_1 + \lambda_{12}x_2)x_1x_2 + (\eta_{21}x_1 + \eta_{12}x_2)x_1^2x_2^2 \quad (2.79)$$

donde A_{21} , A_{12} , λ_{21} , λ_{12} , η_{21} y η_{12} son los parámetros ajustables del modelo, que son función de la presión y de la temperatura. En caso de usar solo dos parámetros, la expresión del coeficiente de actividad queda

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \end{aligned} \quad (2.80)$$

Ecuación de Van Laar: propuesta en 1913, utiliza un desarrollo en serie de potencias de la función (RT/G^E)

$$\frac{RT}{G^E} = \frac{1}{x_1 x_2} \left[\frac{A_{12} x_1 + A_{21} x_2}{A_{12} A_{21}} - \left(\frac{D_{12} x_1 + D_{21} x_2}{D_{12} D_{21}} \right) x_1 x_2 + \dots \right] \quad (2.81)$$

donde A_{21} , A_{12} , D_{21} , D_{12} , son también función de la presión y de la temperatura. Para la forma más usual de dos parámetros, las expresiones del coeficiente de actividad quedan

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.82)$$

Ecuación de Redlich-Kister: se presenta para un sistema binario como:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots \right] \quad (2.83)$$

Los parámetros A , B , C , D , ... se determinan por un análisis de regresión por mínimos cuadrados; el número de parámetros queda a criterio del investigador. Los coeficientes de actividad se obtienen de la expresión

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right] + \\ &\quad + x_2 \left[A(x_2 - x_1) + B(6x_1 x_2 - 1) + C(x_1 - x_2)(8x_1 x_2 - 1) + \dots \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1 x_2 \left[A - B(x_2 - x_1) + C(x_2 - x_1)^2 + \dots \right] + \\ &\quad - x_1 \left[A(x_2 - x_1) + B(6x_1 x_2 - 1) + C(x_1 - x_2)(8x_1 x_2 - 1) + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.84)$$

La utilización de relaciones polinómicas tiene la ventaja de presentar una gran flexibilidad para el ajuste tanto de datos del equilibrio líquido-vapor como de otras magnitudes como las entalpías de exceso y los volúmenes molares de exceso.

Sin embargo, como este tipo de ecuaciones tiene un escaso fundamento teórico, no hay una base racional para su extensión a sistemas multicomponentes.

Modelo de Wilson: La introducción de la ecuación de Wilson (*Wilson 1964*) supuso un avance para la correlación de aquellos sistemas miscibles que presentan una fuerte desviación de la idealidad. Sustituye las fracciones globales en volumen, por fracciones locales en volumen, que tienen lugar debido a las diferentes energías de interacción molecular. Wilson definió empíricamente la *fracción local en volumen*, ζ_i :

$$\zeta_i = \frac{x_i V_{iL} \exp(-\lambda_{ii} / RT)}{\sum_j x_j V_{jL} \exp(-\lambda_{ij} / RT)} \quad (2.85)$$

donde λ_{ij} representa una energía de interacción entre las moléculas i - j ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ pero $\lambda_{ii} \neq \lambda_{jj}$), y V_{iL} son volúmenes molares del elemento i en estado líquido. Las fracciones locales en volumen, o concentraciones locales, están definidas en términos de probabilidad utilizando la función de distribución de Boltzman de energías. Introduciendo el nuevo concepto de composición en el modelo de Flory-Huggins (*Flory 1942*) para mezclas atómicas, se obtiene la siguiente expresión generalizada para sistemas multicomponentes de la función de Gibbs de exceso

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{ij}\right) \quad (2.86)$$

definiéndose las constantes de interacción binaria como

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp\left[\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right] \quad (2.87)$$

y siendo el parámetro a ajustar $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$. Es fácil comprobar que se cumple $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$

Los coeficientes de actividad se obtienen de la ecuación general

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.88)$$

El desarrollo del modelo de Wilson para sistemas binarios conduce a la expresión

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (2.89)$$

y los dos coeficientes de actividad

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (2.90)$$

Para sistemas ternarios puede llegarse a ecuaciones análogas desarrolladas a partir de la expresión general. De acuerdo con la expresión propuesta, este modelo es capaz de representar el comportamiento de mezclas multicomponentes utilizando únicamente parámetros de interacción binarios. Esta característica, junto con los buenos resultados que se obtienen en la representación del comportamiento de los coeficientes de actividad para mezclas polares y no polares, constituyen sus principales ventajas.

Sin embargo, este modelo no es capaz de predecir la inmiscibilidad, además de no poder representar máximos y mínimos en los coeficientes de actividad frente a la composición. Por ello, no es aplicable cuando aparece inmiscibilidad. Con el fin de obviar estos inconvenientes se han propuesto modificaciones que introducen un tercer parámetro y requieren, por tanto, mayor información Tsuboka et al. (*Tsuboka and Katayama 1975*).

Modelo NRTL: El modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquid) fue propuesto por Renon y Prausnitz (*Renon and Prausnitz 1968*) y resulta una extensión de la ecuación de Wilson. Es aplicable para la correlación de sistemas multicomponentes en equilibrio líquido-líquido, líquido-vapor y líquido-líquido-vapor.

Está basado en la introducción del concepto de *fracción molar local*

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (2.91)$$

en donde $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$ y g_{ji} representa la energía de interacción entre el par de moléculas $i-j$ (semejante a λ_{ij} en la ecuación de Wilson).

La expresión de la energía de Gibbs de exceso para una mezcla líquida es:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (2.92)$$

donde $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$.

Este modelo introduce el parámetro $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ o parámetro de no distribución al azar, al cual se le asigna un valor a priori siguiendo unas reglas en función de las especies i y j ,

de acuerdo con la polaridad y el grado de asociación de los componentes de la mezcla, dichos valores varían entre 0.2 y 0.47.

La expresión de los coeficientes de actividad para el caso general de un sistema multicomponente resulta ser,

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{j=1}^N G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^N x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^N G_{lj} x_l} \right) \quad (2.93)$$

La particularización de la expresión general de G^E para el caso de un sistema binario proporciona la siguiente ecuación,

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right] \quad (2.94)$$

que mediante diferenciación proporciona las expresiones que permiten obtener los coeficientes de actividad,

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{aligned} \quad (2.95)$$

Para el caso de sistemas ternarios la particularización de las expresiones generales conducen a ecuaciones análogas. Como puede deducirse de la observación de la expresión generalizada, la predicción del equilibrio líquido-vapor de un sistema ternario mediante este modelo, al igual que el modelo de Wilson, sólo necesita los parámetros derivados de las correspondientes parejas binarias.

Su principal desventaja con respecto a los modelos de Wilson y UNIQUAC (que se describirá a continuación) radica en que se trata de una ecuación con tres parámetros y no dos como los citados anteriormente. Respecto al modelo de Margules presenta la ventaja de poder ser aplicado a sistemas multicomponentes por medio, exclusivamente, de parámetros binarios. Por otra parte, el modelo de Wilson es la base para el método ASOG de predicción de los coeficientes de actividad mediante el método de contribución de grupos.

Modelo UNIQUAC: Abrams y Prausnitz (*Abrams and Prausnitz 1975*) adoptaron el modelo de dos líquidos y el concepto de composición local para desarrollar la ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) de carácter semiteórico. Este modelo establece que la energía de Gibbs de exceso se puede dividir en dos contribuciones: una que tiene en cuenta las diferencias en el tamaño y la forma de las moléculas (parte combinatoria) y una segunda en la que se consideran las interacciones energéticas entre ellas (parte residual).

La expresión que proponen para la función de Gibbs de exceso generalizada para sistemas multicomponentes adquiere la forma:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\mathcal{G}_i}{\varphi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \mathcal{G}_j \tau_{ji} \right) \quad (2.96)$$

donde $\mathcal{G}_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ representa la fracción superficial del componente i

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ la fracción volúmica del componente } i$$

y $z = 10$ es el número de coordinación

Los parámetros ajustables τ_{ji} se expresan como:

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right] \quad (2.97)$$

donde u_{ji} es un parámetro de interacción entre los componentes j - i . ($u_{ji} = u_{ij}$)

Los parámetros r_i y q_i de los componentes puros son, respectivamente, medidas de los volúmenes moleculares de Van der Waals y áreas de la superficie molecular. Estos parámetros se calculan como suma de las contribuciones de los grupos funcionales que forman la molécula del compuesto.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k ; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.98)$$

Donde $v_k^{(i)}$ es el número de grupos del tipo k en la molécula i .

Los coeficientes de actividad para sistemas multicomponentes se expresan teniendo en cuenta la parte combinatoria y la residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.99)$$

donde la parte combinatoria viene dada por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\mathcal{G}_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.100)$$

y la parte residual se expresa como:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \mathcal{G}_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^m \mathcal{G}_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \mathcal{G}_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.101)$$

En el caso particular de sistemas binarios la expresión de G^E/RT se desarrolla de la siguiente manera,

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{q_1 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_1}{\varphi_1} - q_1 \ln(\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 \tau_{21}) \right] +$$

$$+ x_2 \left[\ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{q_2 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_2}{\varphi_2} - q_2 \ln(\mathcal{G}_1 \tau_{12} + \mathcal{G}_2) \right] \quad (2.102)$$

Entre las características destacables de este modelo, cabe señalar su aplicación para sistemas multicomponentes utilizando exclusivamente parámetros binarios, su capacidad para describir el equilibrio líquido-líquido y la posibilidad de extender los resultados obtenidos teniendo en cuenta la dependencia con la temperatura para un intervalo moderado de ésta. Otro aspecto importante del modelo es que sirve de base para el desarrollo del método UNIFAC, Fredenslund et al. (*Fredenslund, Jones et al. 1975*), en el que se calculan los coeficientes de actividad mediante las contribuciones de los diferentes grupos que constituyen las moléculas en una disolución.

Su principal inconveniente es la complejidad de su expresión así como la limitación que presenta en la representación de los datos, puesto que a menudo los resultados que con ella se obtienen son peores que los derivados de ecuaciones más sencillas.

2.9 Relaciones entre las propiedades termodinámicas

A partir de la función energía de Gibbs de exceso, realizando la diferencial total de la función (nG^E) e introduciendo la definición del coeficiente de actividad en la ecuación resultante, obtenemos:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i \quad (2.103)$$

donde

$$\mu_i^E = RT \ln x_i \quad (2.104)$$

$$G^E = G - \sum_i x_i \mu_i - RT \sum_i x_i \ln x_i = \sum_i x_i \mu_i^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.105)$$

y que permite relacionar las propiedades molares de exceso

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial p}\right)_T = RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_T \quad (2.106)$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i = -T^2 \left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T}\right)_p = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p \quad (2.107)$$

y la entropía molar de exceso

$$\begin{aligned} S^E &= S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln x_i = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p = \\ &= -R \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (2.108)$$

energía de Gibbs de exceso, G^E , se determina, como se ha descrito extensamente en este capítulo, a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor, el volumen molar de exceso, V^E , se obtiene mediante la medida de las densidades de la mezclas, H^E , por procedimientos de medida calorimétrica y S^E se calcula a partir de la expresión:

$$G^E = H^E - TS^E \quad (2.109)$$

A modo de resumen, la combinación de las definiciones de las propiedades termodinámicas de disoluciones ideales, con la definición de propiedad de exceso, conduce a las siguientes expresiones:

$$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

$$S^E = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i$$

2.10 Referencias

- Abrams, D. S. and J. M. Prausnitz (1975). "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems." AICHE Journal **21**: 116-128.
- Criado-Sancho, M. and J. Casas-Vazquez (1997). Termodinámica química y de los procesos irreversibles. Madrid, Addison-Wesley Iberoamericana.
- Dymond, J. H. and E. B. Smith (1980). The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures- A Critical Compilation, Oxford University Press.
- Flory, P. J. (1942). J. Chem. Phys. **10**: 51.
- Fredenslund, A., R. L. Jones, et al. (1975). "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-Ideal Liquid Mixtures." Fluid Phase Equilibria **123**: 245-257.
- Gmehling, J., U. Onken, et al. (1982). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Frankfurt/Main, DECHEMA.
- Hayden, J. G. and J. P. O'Connell (1975). "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients." Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **14**: 209-216.
- Margules, M. (1895). Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. kl. II **104**: 1243.
- Peng, D. Y. and D. B. Robinson (1976). Ind. Eng. Chem. Fundam. **15**(1): 59-64.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz, et al. (2000). The Properties of Gases and Liquids. New York, Mc-Graw Hill.

- Prausnitz, J., T. Anderson, et al. (1980). Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall.
- Prausnitz, J., R. N. Lichtenthaler, et al. (2000). Termodinámica molecular de los equilibrios de fases Prentice-Hall.
- Raal, J. D. and A. L. Mühlbauer (1998). Phase Equilibria: Measurements and Computation. Washington DC, Taylor & Francis.
- Redlich, O., A. T. Kister, et al. (1952). Chemical Engineering Symposium Series **48**(2): 49.
- Reid, R. C., I. M. Prausnitz, et al. (1987). The Properties of Gases and Liquids. New York, Mc-Graw Hill.
- Renon, H. and J. M. Prausnitz (1968). "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures." AICHE Journal **14**: 135-144.
- Tsonopoulos, C. (1974). "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients." AICHE Journal **20**: 263-272.
- Tsuboka, T. and T. Katayama (1975). "Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid equilibria." J. Chem. Eng. Japan **8**: 181-187.
- Van Laar, J. J. (1913). "Über Dampfspannungen von Binären Gemischen." Z. Phys. Chem. **83**: 599-608.
- Van Ness, H. C. (1964). Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions. Oxford, Pergamon Press.
- Wilson, G. M. (1964). "Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing." J. Amer. Chem. Soc **86**: 127-130.

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL
EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR ISOBÁRICO.**

3.1	Introducción.....	53
3.2	Técnica experimental utilizada para la determinación del Equilibrio Líquido-Vapor isóbaro de mezclas líquidas homogéneas.	57
3.3.	Procedimiento experimental de medida.....	70
3.4	Tratamiento de los datos experimentales.....	73
3.5	Consistencia termodinámica de los resultados.....	77
3.6	Validación de la técnica de medida.....	81
3.7	Expresión de la incertidumbre en la medida.....	84
3.8	Referencias.....	86

3.1 Introducción

La determinación de datos de equilibrio líquido-vapor de una mezcla homogénea de fluidos requiere, por un lado, de la determinación de la temperatura y presión a la que sucede el equilibrio termodinámico, y por otro, de la obtención de la composición de las fases líquida y vapor en equilibrio (datos de equilibrio líquido-vapor).

Por ello antes de introducir la metodología que debe seguirse en la determinación del equilibrio líquido-vapor, se va a describir los métodos usuales de su determinación.

Los métodos para la determinación experimental de los datos de equilibrio han sido descritos ampliamente en la literatura, (*Hala 1967; Abbott 1986; Malanoski 1992; Raal 1998; Wier 2005*). Se pueden considerar los siguientes:

- a) Método de destilación.
- b) Método dinámico o de circulación.
- c) Método de flujo.
- d) Método estático.

La elección de uno u otro método está determinada principalmente por el tipo de datos de equilibrio que se quieran obtener (isobáricos o isotérmicos), por el rango de presiones y temperaturas de trabajo, y por la propia naturaleza del sistema del que se quiere obtener los datos de equilibrio. Los tres primeros métodos son utilizados para la obtención de datos isobáricos mientras que el último es para datos isotérmicos. A continuación se describe cada uno de los métodos mencionados, dándole mayor énfasis al método dinámico o de circulación por ser el más utilizado en la actualidad.

a) *Método de destilación*: Consiste en destilar una pequeña cantidad de líquido de un matraz destilador que contiene una cantidad grande de mezcla líquida de composición conocida, de forma que la composición de la mezcla líquida permanezca prácticamente constante. El análisis del destilado dará la composición del vapor en equilibrio con la mezcla introducida inicialmente en el matraz destilador. Este método puede dar lugar a grandes errores. Es el más antiguo de todos y está prácticamente en desuso.

b) *Método dinámico o de circulación*: El funcionamiento de los aparatos de equilibrio líquido-vapor con circulación se basa en un mismo principio, que se muestra en la

figura 3.1. El vapor que se forma de la mezcla en el matraz destilador A pasa a través de un conducto de vapor para recogerse en el matraz B después de condensar completamente. Una vez en el matraz B, el condensado vuelve al matraz destilador A a través del conducto de líquido. Este proceso continúa hasta que se alcanza el estado estacionario, en el cual las composiciones en ambos matraces no cambian con el tiempo. Si se supone el equilibrio, analizando las composiciones de los matraces A y B, se obtendrían las composiciones del líquido y del vapor en equilibrio respectivamente.

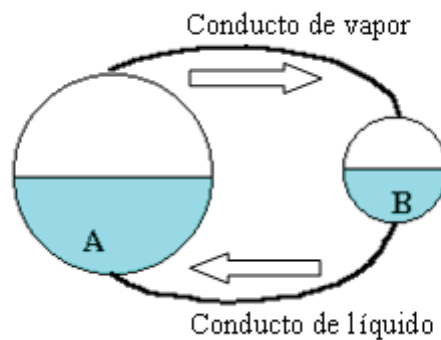


Figura 3.1 Esquema de funcionamiento del método dinámico.

Según la forma en que se lleva a cabo la circulación de las fases, estos aparatos de equilibrio líquido-vapor pueden clasificarse en dos subgrupos:

- Aparatos con circulación de la fase vapor, y
- Aparatos con circulación de la fase vapor y la fase líquida.

Entre los de circulación de sólo la fase vapor el más antiguo es el de Othmer (*Othmer 1940*). En estos la recirculación continua no permitía alcanzar completamente el equilibrio y la medida de la temperatura no era satisfactoria (*Wier 2005*).

En 1946 Gillespie describe un aparato con recirculación tanto de la fase vapor como de la líquida (*Hala 1967*). Como se muestra en la figura 3.2, consta de un matraz destilador A (1) de 100 ml. con un calentador interno (10) que permite obtener una ebullición uniforme y así formar burbujas de vapor que se mezclen completamente con el contenido del matraz destilador. El vapor formado arrastra una corriente de líquido y juntos van a la bomba Cottrell (2) donde se alcanza el equilibrio entre el líquido y el vapor. La mezcla de líquido y vapor en equilibrio va hacia el separador (4) donde se separan. El líquido en equilibrio vuelve al matraz destilador y el vapor se dirige al condensador (5) donde una vez completa la condensación se recoge en el matraz B (9).

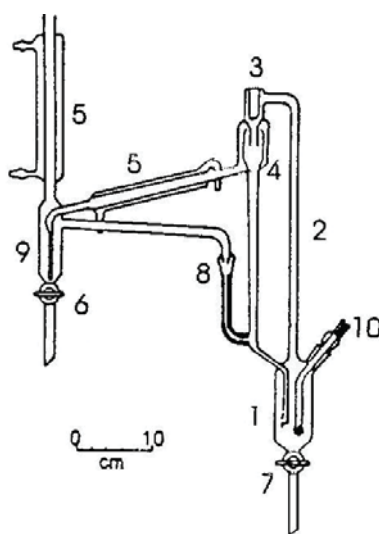


Figura 3.2 Aparato de circulación de vapor y de líquido de Gillespie (1946).

Al igual que en el de Othmer, una vez lleno el matraz B, el condensado adicional se devuelve al matraz destilador. La intensidad de la ebullición debe ser tal que la mezcla líquido-vapor suba a través de la bomba Cottrell continuamente y que el nivel del líquido en el tubo de comunicación con el matraz A esté por debajo del contador de gotas (8). Una velocidad demasiado alta en la destilación puede dar lugar a una separación imperfecta de las fases, mientras que una ebullición irregular y débil hace que el vapor suba sin llevar con él una corriente de líquido. Han sido construidos aparatos de diferentes diseños basados en el método dinámico, siendo el más utilizado para la obtención de datos de equilibrio isobáricos. Sin embargo, uno de los problemas de los métodos dinámicos es el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario que, en algunos diseños, puede ser de varias horas.

c) *Método de flujo*. Para la medida del equilibrio líquido-vapor en sistemas heterogéneos, y de miscibilidad limitada se han desarrollado métodos alternativos llamados de flujo, a partir de los destiladores de recirculación. En el método de flujo una corriente estacionaria de líquido en ebullición, y otra de vapor sobrecalentado de composición conocida y constante, se introducen en una celda de equilibrio donde se procede a su separación y análisis. Un ejemplo de este tipo de instrumentos es el descrito por Vilim et al. (Vilim 1953).

d) *Método estático*: En este método la mezcla es cargada o preparada directamente en un recipiente cerrado al que previamente se le ha hecho el vacío. El recipiente está inmerso en un baño termostático y es agitado hasta que se establece el equilibrio entre el líquido y el vapor. Es el método más utilizado para la obtención de datos de equilibrio isotérmicos. Entre los numerosos aparatos que utilizan el método estático se encuentran los debidos a McGlashan y Williamson (*McGlashan 1961*), el desarrollado por Marsh (*Marsh 1968*), el de Tucker (*Tucker 1981*), el diseñado por Holldorff y Knapp (*Holldorff 1988*), el debido a McKeygue y Gulari (*McKeygue 1986*), el de Wilding et al. (*Wilding 1987*), y el de Gaube et al. (*Gaube 1996*). Gibbs y Van Ness (*Gibbs 1972*) desarrollaron un equipo para la medida del equilibrio líquido-vapor, en el que la mezcla se preparaba introduciendo volúmenes conocidos de líquidos previamente desgasificados desde unos cilindros inyectoros graduados de elevada precisión. Con este tipo de aparato se pueden realizar en tiempos relativamente cortos las medidas completas en todo el rango de composición de la mezcla a una temperatura determinada.

Las composiciones de la fase líquida y vapor en equilibrio se determinan con técnicas analíticas, como son la cromatografía de gases (CG), la densitometría y la refractometría.

En este trabajo se ha puesto a punto de una técnica de medida dinámica del equilibrio líquido-vapor para la obtención de los parámetros del equilibrio de fase fluidas (ELV), en el rango de temperaturas (273.15-523.15 K) y presiones moderadas (0-300 kPa abs.), mediante un ebulómetro marca FISCHER, modelo VLE 602S.

También se ha puesto a punto la metodología para la determinación de la composición de las muestras, de la fases líquida y vapor extraídas, mediante la medida precisa de la densidad y del índice de refracción.

Y se ha elaborado el método de reducción de datos termodinámicos desde las variables experimentales (presión, temperatura, composición) hasta los datos de las funciones termodinámicas que caracterizan el equilibrio líquido-vapor de las mezclas y su ajuste a diferentes modelos.

En el presente capítulo se describe el equipo utilizado y sus elementos auxiliares, así como la técnica experimental para la determinación del equilibrio líquido-vapor de las

mezclas. También se describen las técnicas experimentales empleadas para la determinación de las composiciones de las mezclas: densímetro de tubo vibrante y refractómetro automático, así como la automatización de la adquisición de datos de estas técnicas.

Por último se refiere la bibliografía utilizada.

3.2 Técnica experimental utilizada para la determinación del Equilibrio Líquido-Vapor isóbaro de mezclas líquidas homogéneas.

El equipo experimental utilizado para la determinación del equilibrio líquido-vapor isóbaro de mezclas líquidas, objeto de este estudio, tiene como principal componente un ebullómetro modelo VLE 602 S de la marca i-Fischer Engineering GmbH. Junto con este ebullómetro, el sistema experimental cuenta con otros sistemas auxiliares de medida, regulación y control, como se observa en la figura 3.3



Figura 3.3 Vista general del equipo experimental para la determinación del equilibrio líquido-vapor.

El aparato de determinación de equilibrio líquido-vapor es de tipo dinámico con circulación de fases vapor y líquida, y como medida de protección se encuentra dentro

de unos paneles transparentes de seguridad. A continuación, se realiza una descripción del equipo siguiendo el esquema de la figura 3.4.

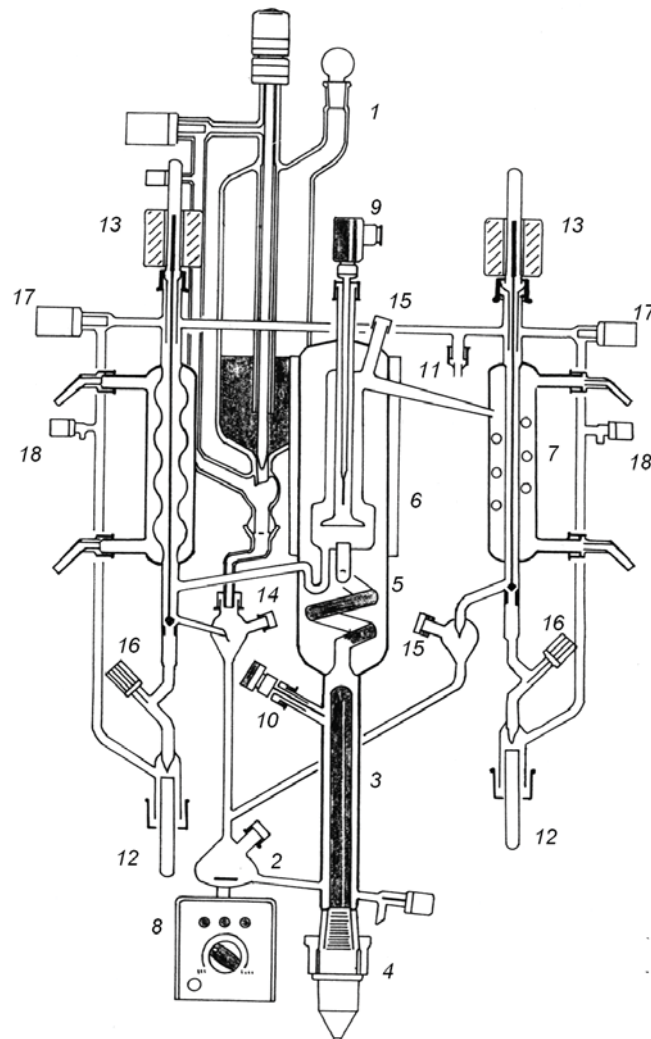


Figura 3.4 Aparato de circulación de vapor y de líquido de Fischer VLE 602S

El depósito de alimentación (1) se utiliza para introducir al comienzo del experimento una mezcla líquida y así poder llenar el matraz mezclador (2) y el tubo de vidrio (3), al que llamaremos de aquí en adelante calentador. Esta mezcla se calienta mediante una resistencia eléctrica de inmersión recubierta de cuarzo sinterizado (4), situado en el calentador en forma concéntrica. El vapor producido arrastra parte del líquido hacia la bomba Cottrell (5), donde se produce un contacto íntimo entre la fase líquida y la fase vapor favoreciendo el equilibrio entre ambas fases. Después, estas fases, ya en equilibrio, se separan en una cámara que contiene una pantalla deflectora (6) para prevenir el arrastre de gotas de líquido con la fase vapor. Una vez separadas tanto la fase vapor que condensa al pasar a través del condensador (7), como la fase líquida, se

recirculan al matraz mezclador donde son mezcladas mediante un agitador magnético (8) para posteriormente pasar de nuevo al calentador.

Las temperaturas de la fase líquida y la fase vapor se miden durante todo el experimento mediante dos termoresistencias Pt100 (9 y 10) cuyos valores son leídos en el sistema de control Fischer, desde donde se introduce y controla la potencia de la resistencia eléctrica de inmersión, de cuya regulación depende la adecuada recirculación de las fases, (figura 3.5). El equipo dispone de un dispositivo de medida y regulación de la presión que se encarga de mantener automáticamente la presión deseada, conectado a la terminación roscada de vidrio (11).



Figura 3.5 Sistemas de control y medida de temperatura y presión del equipo VLE 602S.

Una vez alcanzado el régimen estacionario, en el que la temperatura del vapor permanece constante, las muestras de la fase líquida y vapor pueden recogerse en los viales de recogida de muestras (12) accionando las válvulas magnéticas (13), o bien tomarse directamente de las corrientes de recirculación mediante una jeringa a través de las entradas (14) y (15) respectivamente. Para aislar el sistema de la presión ambiental al retirar los viales se dispone de conjuntos de llaves de cierre (16), equilibrio de presiones (17) y venteo (18).

Como se puede observar en la figura 3.6, para minimizar las pérdidas de calor a alta temperatura, hasta 250°C, y evitar tensiones en el vidrio, la bomba Cottrell dispone en su envolvente de un manta calefactora con sonda de temperatura y control electrónico. También el tubo de retorno de condensados está rodeado de una cinta calefactora, con

su sonda de temperatura y su regulación para permitir trabajar con producto de alto punto de fusión. Ambas controladores están integrados en el sistema de control Fischer.



Figura 3.6 Detalle zona inferior del equipo VLE 602S.

Equipos auxiliares: Junto con el ebullómetro VLE 602S descrito en la sección anterior, el sistema experimental cuenta con otros dispositivos auxiliares capaces de controlar y medir las variables más características que intervienen en el proceso y que determinan las condiciones necesarias del estado de equilibrio, como son la temperatura y la presión.

Equipo de presurización (medida y control) Este dispositivo es de importancia vital en los trabajos de equilibrio líquido-vapor isobárico. Tanto para la consecución de buenos datos de presiones de vapor de las sustancias puras, como para la realización de los experimentos a determinada presión de trabajo, p , es necesario disponer de un buen sistema de presión que alimente al equipo principal. En este caso, gran parte de las experiencias se realizaron a presiones superiores a la atmosférica. Por un lado, la

sobrepresión se consigue inyectando N₂ seco de alta pureza, mientras que, para los estados de bajas presiones se utiliza una bomba rotativa de vacío de dos etapas.

Para conseguir un valor exacto de la presión deseada en cada momento, se utilizó inicialmente el sistema de regulación de presión integrado en el equipo VLE 602S. Este dispositivo está formado por dos transmisores, uno de vacío Wika (en el rango 0-110 kPa abs, resolución 0.01 kPa, incertidumbre 0.1%FS) y otro de presión manométrica Wika P-10 (rango 0-400 kPa, resolución 0.01 kPa, incertidumbre 0.1%FS), un depósito de compensación y por dos conjuntos de electroválvula y válvula de aguja manual de regulación micrométrica, uno conectado a una bomba de vacío y otro mediante un regulador de presión a una botella con N₂ a presión. En este sistema se ajustan de manera manual progresivamente la apertura de las válvulas de aguja permitiendo un flujo constante de entrada de N₂ y de salida a vacío. Conectadas en serie con las anteriores están las electroválvulas todo-nada controladas por el sistema de control. Cuando el sistema está en funcionamiento la electroválvula de la línea de presión está abierta, siendo la regulación mediante la apertura u cierre controlado de la electroválvula de vacío. El sistema permite la regulación dentro del intervalo ± 0.1 kPa.

Sin embargo, el sistema a veces no es estable y requiere la vigilancia constante del operador. Por este motivo, el sistema de regulación de presión original se ha sustituido por un controlador de presión Marca Mensor, modelo CPC 3000. La conexión de ambos sistemas se ha realizado manteniendo la funcionalidad de la medida de la presión del sistema VLE 602S.

El sistema de control de presión de alta velocidad Mensor CPC 3000, permite el control automático de la presión, en el rango 0 - 500 kPa absolutos, con una precisión de 0.025% en tiempos inferiores a 3 segundos. Todas las funciones se controlan mediante una pantalla táctil. La medida de la presión es realizada por dos sensores de presión, uno barométrico WIKA CPC 3000 (en el rango 80-120 kPa abs, resolución 0.01 kPa, incertidumbre 0.010%) y otro manométrico CPC 3000 (rango 0-500 kPa, resolución 0.001 kPa, incertidumbre 0.025%). El sistema de control se conecta a las líneas de vacío y de presurización descritas anteriormente, habiendo sido evitadas las válvulas de aguja y las electroválvulas.

El depósito interno de regulación de 150 ml. y el depósito de compensación situado cerca del equipo principal, sirven de estabilidad ante las alteraciones de la ebullición

turbulenta de la mezcla. Este cambio permitió conseguir una gran estabilidad en la presión, estimada en 0.02 kPa., una menor incertidumbre en la medida y la posibilidad de la lectura simultánea de presión, presión barométrica, potencia de calefacción y las temperaturas de la fase líquida y vapor.

Medida de la temperatura En los trabajos de equilibrio entre fases y más concretamente en los de equilibrio líquido-vapor isobárico, la temperatura es la magnitud que primero condiciona los estados de estabilidad, influyendo de manera decisiva en el estudio termodinámico realizado. Por ello, su medida ha de hacerse con la más absoluta exactitud. Las termorresistencias Pt100 del equipo VLE, fueron desmontadas de su alojamiento y calibradas ambas en el Laboratorio Termocal de la Universidad de Valladolid, acreditado por ENAC, en el punto triple de H₂O y en cuatro puntos de su rango de trabajo (273.16 K; 298.15 K; 348.15 K; 398.15 K, 473.15 K), frente a dos sondas PRT25 Ω calibradas. Su incertidumbre en la medida de la temperatura es ± 0.03 K (factor de cobertura $k=2$).

Periódicamente se han contrastado sus medidas con las de otro termómetro calibrador de temperatura ASL F250, con sondas calibradas por el laboratorio citado anteriormente.

Sistema de refrigeración: La condensación de la fase vapor en el condensador (7) se realiza mediante la circulación por su envolvente de agua fría. El agua fría es proporcionada a la temperatura adecuada mediante un baño circulador Julabo F12-ED, permitiendo su reutilización y un mayor control sobre la condensación de la fase vapor.

Determinación de las composiciones del equilibrio líquido-vapor. Una vez alcanzado el equilibrio deben de extraerse muestras de la fase líquida y de la fase vapor, una vez condensada. Las composiciones de ambas muestras se determinan con técnicas analíticas, como son la cromatografía de gases (CG), la densimetría y la refractometría. La cromatografía de gases requiere de un menor volumen de muestra, 0.003 ml., permitiendo no perturbar el equilibrio líquido-vapor y repetir la medida de la composición hasta obtener valores estables. Al no disponer nuestro laboratorio de un equipo de CG, la determinación de la composición se realiza combinando la densimetría

de precisión y la refractometría. La densidad de una sustancia es una magnitud característica de ella misma como lo son sus puntos de fusión y ebullición o su índice de refracción, por lo que es útil a la hora de identificar un material. Además, ambas técnicas de medida facilitan el estudio termodinámico de las mezclas aportando más datos de las mismas, pudiéndose observar otras dos magnitudes características de su comportamiento. En el caso de los líquidos, la densidad nos proporciona además información sobre las interacciones que existen a nivel molecular en la mezcla.

Estas dos técnicas requieren para su ejecución de una mayor cantidad de muestra, por lo que en su extracción se debe poner especial atención para no perturbar en exceso el equilibrio del sistema.

Las muestras se recogen en sendos viales de 3 ml. de volumen, mediante la apertura de las válvulas magnéticas, o con jeringas hipodérmicas en las entradas 14 y 15. Una vez desgasificadas, un volumen de 2.5 ml. se introduce en un densímetro de precisión Anton Paar DMA 602 para obtener el valor de la densidad, y unas gotas recogidas con una micropipeta se colocan sobre el cristal de zafiro del refractómetro automático Abbemat-WR. Ambos equipos se encuentran conectados a ordenadores que controlan el proceso de medida, recogen los datos de las medidas y los guardan en ficheros Excel para su posterior tratamiento.

Equipo de densimetría. La medida de la densidad se realiza mediante el densímetro de tubo vibrante, figura 3.7, puesto en marcha en este trabajo.

El elemento principal es una celda externa de medida de densidad, marca Anton Paar DMA 602. La celda está construida en cristal de Borosilico (DURAN 50), y se encuentra inmersa en el interior de un cilindro de doble camisa, también de vidrio. En el interior hermético de la célula contiene un gas de elevada conductividad térmica a fin de facilitar el equilibrio térmico entre el oscilador en U, la muestra introducida y el líquido termostático que fluye entre las dos camisas mencionadas. El rango de medida de densidades es $0 - 3 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$, resolución $10^{-6} \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$, y su precisión $\pm 2\cdot 10^{-5} \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$, si la estabilidad de la temperatura es mejor que $\pm 0.01\text{K}$.



Figura 3.7 Vista general del equipo experimental para medida de la densidad.

Entre los diferentes métodos de obtención de densidades de líquidos, tal vez sea el más elegante el ideado por Kratky et al, (*Kratky 1969*), que relaciona de manera sencilla la densidad del líquido problema contenido en un tubo con la frecuencia de vibración natural del conjunto. Un densímetro de tubo vibrante consiste esencialmente en un tubo en forma de diapasón construido de manera que pueda vibrar en un único plano (evitándose las vibraciones elípticas cuya frecuencia de resonancia es ambigua). La dirección de oscilación es la perpendicular al plano formado por la U del tubo. En él se introduce una muestra del líquido cuya densidad se desea determinar. El tubo así relleno se excita electrónicamente para llevar el sistema mecánico a la resonancia.

Es conocido que un sistema mecánico cuyo comportamiento viene dado por una ecuación diferencial de tipo oscilador armónico amplifica sus oscilaciones cuando es excitado por una fuerza periódica externa cuya frecuencia coincide con la frecuencia natural del sistema (frecuencia característica del oscilador armónico simple equivalente). Este fenómeno recibe el nombre de resonancia. Esta evolución del sistema hacia un movimiento estacionario se ve favorecido por el hecho de que las frecuencias muy distintas a la natural de oscilación se ven amortiguadas por procesos disipativos. Cuando un sistema entra en resonancia los procesos disipativos pierden importancia, y el sistema se comporta de manera estacionaria. El comportamiento estacionario del

sistema y el plano de oscilación perfectamente definido aseguran la reproducibilidad de la situación física que constituye el principio del método de medida. El periodo de resonancia está únicamente relacionado con la masa del conjunto, y el valor de ésta estará influido por la fracción de líquido contenido en la parte vibrante del tubo de muestras. Si se asegura que el tubo oscilador está completamente lleno del fluido, puede relacionarse la densidad de la muestra introducida en el tubo con la frecuencia de resonancia, siendo ésta la magnitud física a medir.

La frecuencia de resonancia de nuestro oscilador armónico simple equivalente cumple:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (3.1)$$

donde f es la frecuencia de resonancia, m es la masa del oscilador y K es la constante elástica.

La masa del oscilador es la del tubo en U y la de la muestra del líquido contenida en él.

$$m = m_o + \rho \cdot V \quad (3.2)$$

siendo m_o la masa del tubo oscilante, ρ la densidad del líquido y V el volumen del tubo

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_o + \rho \cdot V}} \quad (3.3)$$

y despejando la densidad del líquido problema, se obtiene:

$$\rho = -\frac{m_o}{V} + \frac{K}{4\pi^2 V} \tau^2 \quad (3.4)$$

donde τ es el periodo de resonancia (inverso de la frecuencia de resonancia $\tau = f^{-1}$)

Debe de tenerse en cuenta que la masa del tubo, m_o , es constante, que el volumen del tubo, V , será constante si lo es la temperatura, y que K , constante elástica del oscilador, depende de los módulos de Young, y de rigidez del material del tubo, y del módulo de compresibilidad del líquido. Dado que los parámetros elásticos del tubo son varios órdenes de magnitud superiores a los del líquido, se puede considerar en la práctica que la constante K es independiente del líquido e idéntica para cualquier medida realizada a temperatura constante.

Teniendo en cuenta estas observaciones, y agrupando las constantes, la ecuación característica del densímetro es:

$$\rho = A + B \cdot \tau^2 \quad (3.5)$$

donde las constantes A y B para una temperatura establecida son características de nuestro aparato e independientes del líquido de la muestra. Sus valores deben de determinarse mediante calibrado. Para la calibración del densímetro Antón-Paar DMA 602, se han empleado como sustancias patrón Agua, ultrapura miliQ de agua bidestilada y desgasificada, y Aire a la presión atmosférica, medida en barómetro Hg de precisión y corregidos los efectos de la temperatura ambiental.

Para la medida del periodo de resonancia se ha utilizado un frecuencímetro Hewlett Packard HP 53181A, con una resolución de 10 dígitos/segundo.

Mediante un baño termostático externo con unidad refrigeradora Polyscience 9510, con controlador programable, se mantiene constante la temperatura haciendo circular el fluido (agua destilada) por la camisa interna de la célula de medida. La estabilidad de la temperatura es mejor que 0.010 K.

La medida de la temperatura se realiza con un termómetro calibrador de temperatura ASL F250, con sonda Pt100 a cuatro hilos de 2 mm. de diámetro, inserta en una cavidad dentro de la celda del densímetro, también calibrada por el laboratorio citado anteriormente. La resolución es 0.001 K, la incertidumbre 0.025 K.

Un programa de control implementado en el entorno de programación Agilent VEE controla todo el proceso de medida. La medida del periodo se realiza tomando el valor promedio de las últimas 80 lecturas, realizada cada una por el frecuencímetro de la integración de 100 valores medidos. La medida es correcta si la estabilidad de la temperatura durante la adquisición de datos es mejor que ± 0.004 K respecto del valor de consigna. El nombre de la muestra, los valores de las medias, valores máximos y mínimos y sus respectivas desviaciones estándar de las variables medidas (temperatura y periodo), el valor calculado de la densidad a partir de los valores de A y B de su calibración, junto con la fecha y hora de la medida, son almacenados en el fichero Excel abierto al comienzo del conjunto de medidas.

Equipo de refractometría. El índice de refracción de las muestras ha sido determinado con un refractómetro automático de alta precisión Abbemat, modelo WR, mostrado en la figura 3.8.



Figura 3.8 Refractómetro automático Abbemat.

El equipo consta de una unidad principal de medida, con un prisma de zafiro sintético, duro y resistente a la corrosión, sobre cuya superficie se sitúa la muestra. El equipo requiere pequeños volúmenes, por ello se utilizan micropipetas de vidrio para introducir las muestras. Al cerrar la cubierta se crea una pequeña cámara sellada que evita evaporaciones durante la medida y asegura la termostatización del prisma y la muestra. La junta de la cubierta ha sido sustituida por otra de Chemraz, material elástico estable con los fluidos utilizados en este trabajo.

El principio de funcionamiento es que un rayo de luz amarilla de longitud de onda 589.3 ± 0.1 nm, sodio D, ilumina la muestra desde la parte inferior del prisma bajo diferentes ángulos de reflexión. El uso de este tipo de luz reflejada presenta la ventaja de que ni el color de la muestra ni la turbiedad de la misma afectan al resultado.

Para aumentar la precisión y exactitud de las medidas, el equipo tiene incorporados dos termostatos Peltier. Uno principal que controla la temperatura de la muestra y del prisma, garantizando una estabilidad de ± 0.002 K. La temperatura es medida con dos

termorresistencias Pt100 internas que permiten una incertidumbre de la medida de la temperatura de ± 0.03 K. El segundo dispositivo Peltier controla la temperatura de los componentes internos del refractómetro. El rango de medida del índice de refracción es 1.30 – 1.72, la resolución es $1 \cdot 10^{-6}$ y la precisión $\pm 4 \cdot 10^{-5}$.

El equipo se conecta a un ordenador y con su software permite configurar la forma de medida, la temperatura de consigna, introducir los nombres de las muestras y, de manera totalmente automática, realiza la medida. La medida se ha considerado correcta si en 60 lecturas, efectuadas cada segundo, la variación del índice de refracción es menor que $\pm 2 \cdot 10^{-6}$. Entonces, se almacenan los datos de índice de refracción, temperatura, día y hora de la medida en un fichero para su posterior procesamiento.

La calibración del refractómetro se realiza de manera periódica con aire y agua (miliQ) bidestilada, y también, se verifica diariamente midiendo el índice de refracción del agua bidestilada.

Para la preparación de las mezclas de necesarias para la determinación posterior de la composición de las muestras extraídas, se han utilizado viales de 14 ml. y una balanza Sartorius modelo BP 221S, con resolución de 10^{-4} gr., con una incertidumbre ± 0.0001 gr. La incertidumbre estimada en la composición de la mezcla en fracción molar es de $\pm 5 \cdot 10^{-5}$.

Las características de los diversos equipos e instrumentos de regulación y control del equipo de medida del equilibrio líquido –vapor y de los equipos de medida auxiliares se recogen en la Tabla 3.1

Tabla 3.1: Características de la instrumentación de medida y control del equilibrio líquido -vapor.

Ebullómetro Fischer VLE 602 S	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen muestra: 80 ml. • Rango operación: 0 - 250°C, 0 – 3 bar abs. • Resolución temperaturas: 0.01 K • Precisión temperaturas: ± 0.06 K • Resolución presión: 0.01 kPa. • Precisión presión: ± 0.05 kPa.
Controlador presión Mensor CPC 3000	<ul style="list-style-type: none"> • Rango operación: 0 – 500 kPa abs. • Estabilidad presión: ± 0.02 kPa • Resolución presión: 0.001 kPa • Precisión presión: $\pm 0.025\%$ • Precisión presión barométrica: $\pm 0.01\%$
Baño termostático JULABO F12	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad: 10 l. • Rango operación: -40°C - 110°C • Estabilidad en temperatura: ± 0.01°C
Densímetro Anton Paar 602 + Frecuencímetro HP 53181A	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen de muestra en la celda: 2.5 ml. • Rango temperatura: -10°C - 70°C • Rango presión: 0 – 50 bar • Rango de medida: 0 – 3 gr/cm³ • Resolución: $1 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ • Repetibilidad: $2 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ • Incertidumbre: aprox. $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³
Baño termostático Polyscience 9510	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad: 13 l. • Rango operación: -20°C - 200°C • Resolución temperatura: 0.001°C • Estabilidad en temperatura: $< \pm 0.01$°C • Caudal circulación programable: 1-20 l/min.
Termómetro de precisión ASL F250	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de medida: -200 – 400 °C • Resolución: 0.001 K • Precisión: ± 0.025 K
Refractómetro automático Abbemat WR	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de medida: 1.30 – 1.72 • Resolución: $1 \cdot 10^{-6}$ • Precisión: $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ • Estabilidad temperatura: ± 0.002 K • Resolución temperatura: 0.01 K • Precisión temperatura: ± 0.03 K
Balanza Sartorius BP 221S	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de medida: 0-200 g • Resolución: 0.1 mg • Exactitud: 0.1 mg

3.3. Procedimiento experimental de medida

a) Previamente a todo experimento se realiza el vacío en el aparato de equilibrio líquido-vapor VLE 602, conectando la bomba de vacío y abriendo la válvula de by-pass de vacío hasta obtener una presión de 1-2 mbar. Posteriormente se llena el sistema con N₂ puro y seco, hasta una presión similar a la atmosférica. Entonces se carga el depósito de alimentación con un volumen de muestra aproximado de 95 ml, de uno de los compuestos puros o una mezcla previamente preparada. Abriendo el cierre esmerilado de comunicación del depósito de alimentación con el ebullómetro, se llena el sistema hasta que el nivel del líquido se encuentra 2-3 cm por encima de la resistencia de calentamiento. Se prestará especial cuidado a la posición de las llaves de cierre (16), equilibrio de presiones (17) y venteo (18), evitando la diferencia de presiones en el interior del sistema y su comunicación con el exterior.

Antes de ser utilizados para las medidas, todos los compuestos puros fueron mantenidos con tamiz molecular, al menos durante 72 horas, en ausencia de luz y sin contacto con el aire. Los fluidos puros utilizados en las mezclas binarias fueron desgasificados previamente a la preparación de las muestras. La desgasificación se realiza mediante un baño de ultrasonidos, marca P-Selecta, modelo Ultrason-H, con una frecuencia de 40 kHz, y una potencia de 150 W.

b) Se conecta el sistema de refrigeración, observando que el flujo de agua es adecuado para enfriar los condensadores de vapor. Se comprueban las posiciones de todas las válvulas y llaves, y se selecciona en el controlador la presión de trabajo. Si la presión es la atmosférica, las llaves equilibrio y de venteo del equipo debe de estar abiertas, y no es necesario el sistema de presurización ni el de vacío. Si la presión es de vacío o superior a la atmosférica, deben estar cerradas las llaves de venteo, y conectados el sistema de presión con N₂ y la bomba de vacío simultáneamente.

c) Se conecta el agitador magnético y se selecciona una velocidad alta, de modo que garantice una mezcla constante e intensiva. Se conecta la resistencia de calentamiento, ajustando la potencia en el controlador. Una vez alcanzado el régimen estacionario, debe existir un flujo pulsante continuo en el retorno de la fase líquida al matraz mezclador y producción de condensado de la fase vapor de 1-2 gotas por segundo.

d) Se ajusta en el controlador la potencia de calentamiento hasta lograr el equilibrio de fases. El tiempo necesario para ajustar el equilibrio suele ser de unos 30 minutos. Se observa que la temperatura de vapor se estabiliza. Cuando permanece constante (± 0.05 K) durante un periodo de 15 minutos, se anotan las medidas de la presión de vapor y temperatura de ebullición y se puede proceder a extraer las muestras o bien modificar la presión para obtener un nuevo punto de equilibrio de fases.

e) La toma de muestras para su posterior medida en el densímetro y refractómetro, requiere al menos 3 ml. de la fase líquida y de la fase vapor condensado. Para obtener la muestras se colocan los viales, limpios y secos, en los puntos de toma, se abren las llaves de cierre (16) y de equilibrio de presiones (17), se accionan las válvulas magnéticas simultáneamente mediante los mando de la unidad de control Fischer hasta obtener la cantidad de muestra requerida. La fase vapor requiere un mayor tiempo. Se debe observar que la temperatura de vapor permanece constante durante la toma de las muestras, que debe ser rápida para no modificar el equilibrio. Finalizada la toma de muestras se cierran las llaves de cierre y de equilibrio, y se reduce a cero la potencia de la resistencia del calentador.



Figura 3.9 Detalle de vial de recogida de muestra y llave de cierre.

Para retirar los viales con las muestras, se espera a que enfríen a temperatura ambiente, se abre lentamente la llave de venteo, se desenrosca cuidadosamente el soporte con el vial y se cierra con un tapón con Septum de teflón-silicona. Para su posterior identificación, se marca el vial con el número de muestra.

f) Para medir el siguiente punto de equilibrio es necesario recargar de nuevo el sistema hasta que el nivel del líquido se encuentre 2-3 cm por encima de la resistencia de calentamiento. Si se desea medir una concentración diferente, puede aprovecharse la mezcla anterior, evacuando una cantidad y añadiendo un cierto volumen de los compuestos puros. Al alcanzar una concentración del 50%, es necesario eliminar totalmente el contenido del equipo mediante la llave de vaciado, limpiar, realizar vacío y volver a llenar, empezando con el segundo compuesto puro.

g) Las muestras obtenidas de las fases líquida y vapor se desgasifican, introduciendo los viales en el baño de ultrasonidos durante 10 minutos, antes de medir su densidad y su índice de refracción. En el refractómetro se colocan unas gotas de muestra con una micropipeta, y el densímetro de tubo vibrante se llena mediante una jeringuilla con aguja hipodérmica, poniendo especial cuidado para evitar burbujas de aire en el llenado que pudieran falsear la medida.

h) La determinación de la concentración de las muestras extraídas de las fases líquida y vapor se realiza mediante un método indirecto, a partir de las ecuaciones de calibrado, de la densidad y del índice de refracción con respecto a la concentración, obtenidas de medidas previas. Para cada sistema binario, se midieron, siguiendo el procedimiento descrito en g), las densidades e índices de refracción de muestras de los productos puros y de sus mezclas preparadas a diversas concentraciones. Cada mezcla se preparó, inmediatamente antes de su medida, mediante pesada en viales de vidrio de 15 cm³ de volumen, llenos y herméticamente cerrados a fin de evitar evaporaciones. Para medir la masa se ha utilizado una balanza Sartorius modelo BP 221S, con resolución de 10⁻⁴ gr., con una incertidumbre ± 0.0001 gr. La incertidumbre estimada en fracción molar de estas muestras es de ± 0.00005 .

3.4 Tratamiento de los datos experimentales

En este trabajo de investigación se ha realizado la determinación experimental de los *equilibrios líquido-vapor isóbaros* de mezclas binarias y la determinación de las curvas de vapor de los compuestos puros utilizados.

En las experiencias de laboratorio son medidos directamente los valores de algunas de las magnitudes, como son: la presión de trabajo, $p=(101.3\pm 0.1) \text{ kPa}$ y la temperatura, T . Otras son determinadas indirectamente, como las composiciones de las fases líquida, x_i , y vapor, y_i , tal como se indica en la sección anterior. A partir de ellas, otras magnitudes termodinámicas son calculadas para verificar la calidad de los resultados y analizar el comportamiento de los sistemas en estudio.

Presiones de vapor de los compuestos puros: Las presiones de vapor de los compuestos puros, P^{sat} , y sus correspondientes correlaciones con la temperatura, influyen de manera importante en el cálculo de las magnitudes que definen el Equilibrio Líquido Vapor, como son los coeficientes de actividad o la función de energía de Gibbs, y por tanto, en el tratamiento y reducción de datos termodinámicos del equilibrio de cada sistema (test de consistencia, ajuste a modelos, predicción...etc).

Con el mismo equipo y técnica experimental de equilibrio detallados anteriormente, se han determinado experimentalmente las presiones de vapor de las sustancias puras que serán utilizadas. La aportación de nuevos valores experimentales, de magnitudes características como la presión de vapor, resulta necesario para confirmar los datos y/o las correlaciones presentadas en la literatura.

La correlación de los datos P^{sat} frente a T se realiza con la ya conocida ecuación de Antoine:

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.4)$$

siendo calculadas las constantes A , B y C mediante un ajuste por mínimos cuadrados, minimizando la desviación estándar, $s(P_i^{sat})$, de los datos correlacionados. Los valores obtenidos se pueden comparar con los recogidos en la bibliografía, (*Riddick 1986*).

La determinación de los coeficientes de actividad de la mezcla en el equilibrio líquido-vapor, se ha realizado según la aproximación “gamma/phi” descrita en el apartado 2.7, que considera la no idealidad de la fase líquida y de la fase vapor.

$$y_i \Phi_i p = x_i \gamma_i p_i^{sat} \quad (2.70)$$

donde

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i^L (p - p_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.71)$$

Para el cálculo de la corrección de la no idealidad de la fase vapor, en este trabajo se ha empleado la ecuación de estado virial truncada en el segundo término, expresada en la ecuación (2.73). El segundo coeficiente del virial B depende de la temperatura y de la composición. La forma en que se establece esta dependencia de la composición es

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (2.75)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{p}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \quad (2.76)$$

$$\ln \phi_i^{sat} = \frac{p^{sat}}{RT} B_{ii} \quad (3.1)$$

y siendo

$$\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii} \quad \text{y} \quad \delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

despejando γ_i de la expresión (2.70)

$$\gamma_i = \frac{y_i \Phi_i p}{x_i p_i^{sat}} \quad (3.2)$$

y, finalmente, sustituyendo en el logaritmo de la expresión (3.6) el factor de Pointing (2.73), e introduciendo las ecuaciones (2.76) y (3.5) y simplificando se llega a la expresión final empleada para calcular los coeficientes de actividad de la mezcla:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i p}{x_i p_i^{sat}} + \frac{(B_{ii} - V_i^L)(p - p_i^{sat})}{RT} + \frac{p}{2RT} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \quad (3.3)$$

Expresión que, para el caso de una mezcla binaria, queda reducida a:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i p}{x_i p_i^{sat}} + \frac{(B_{ii} - V_i^L)(p - p_i^{sat})}{RT} + \frac{p}{RT} (1 - y_i)^2 \delta_{ji} \quad (3.4b)$$

Los coeficientes de virial, B_{ii} y B_{ij} , son estimados por el método de Tsonopoulos (Tsonopoulos 1974). En este método, la predicción del segundo coeficiente del virial se

realiza utilizando propiedades críticas, como la presión crítica y la temperatura crítica, y parámetros moleculares, como el factor acentrico, ω , el momento bipolar, μ , y dos parámetros, a y b , que dependen del tipo de compuesto. Las propiedades críticas de todos los compuestos utilizados se ha obtenido de la literatura (*Fredenslund 1975; Riddick 1986*).

El segundo coeficiente de virial de la mezcla se calcula según la metodología descrita en Assael et al. (*Assael 1996*), donde el coeficiente cruzado de virial, $B_{ij}=B_{ji}$, es obtenido tras aplicar las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot a las propiedades críticas.

El volumen molar en las condiciones de líquido saturado, V_i^L , del compuesto puro i se estima mediante la ecuación de Rackett (*Rackett 1970*), a partir de sus propiedades críticas.

$$V_i^{sat} = V_c Z_c^{(1-T/T_c)^{2/7}} \quad (3.5)$$

La determinación de la composición de las muestras de las fases vapor, y_i , y líquida, x_i , en el equilibrio líquido-vapor, se calcula a partir de las medidas de la densidad en el densímetro de tubo vibrante y del índice de refracción en el refractómetro automático, usando las curvas de calibración densidad-composición e índice de refracción-composición, a 298.15 K, obtenidas previamente de cada mezcla binaria. El ajuste de las curvas se ha realizado por el método de mínimos cuadrados a funciones polinómicas de la forma:

$$\rho(x_1) = D_0 + D_1 x_1 + D_2 x_1^2 + D_3 x_1^3 + \dots \quad (3.6)$$

$$n_D(x_1) = F_0 + F_1 x_1 + F_2 x_1^2 + F_3 x_1^3 + \dots \quad (3.7)$$

A partir de los resultados experimentales de la densidad también se han calculado los volúmenes molares de exceso a 298.15 K de las mezclas.

$$V^E = V - V^{id} = \sum_{i=1}^N x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (3.8)$$

donde x_i representa la fracción molar del compuesto i , M_i la masa molecular del compuesto puro i , y ρ , ρ_i las densidades de la muestra y del compuesto puro i , respectivamente.

De entre las expresiones matemáticas propuestas por diferentes autores, para ajustar los resultados experimentales relativos a funciones de exceso con bastante precisión, cabe destacar el desarrollo propuesto por Redlich-Kister (*Redlich 1948*), empleado habitualmente por numerosos autores y cuya generalización, para un sistema binario, es:

$$V^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^{n-1} A_i(2x_1-1)^i \quad (3.9)$$

Los coeficientes A_i se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados empleando una hoja de cálculo. El número de coeficientes a emplear en el desarrollo, queda a criterio del investigador y depende fundamentalmente de la forma de la curva así como de la cantidad y calidad de los datos disponibles. Existen, no obstante, diversos criterios matemáticos para dar la mayor objetividad a esta elección. Uno de ellos es el test F de Fisher (*Bevington 1992*). Simultáneamente, se ha tenido en cuenta la desviación cuadrática media del ajuste obtenido, rms , definido de la siguiente manera:

$$rms\Delta V^E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i^E - V_{i,calc}^E)^2}{n-p}} \quad (3.10)$$

donde n es el número de puntos del ajuste y p el número de parámetros.

La ecuación de Redlich-Kister es adecuada para correlacionar resultados de las propiedades de exceso que son relativamente simétricos respecto la concentración equimolar. Otra característica de esta ecuación es que permite obtener rápidamente los valores equimolares de la propiedad correlacionada, al ser estos iguales a $A_0/4$.

De igual manera, a partir de los resultados experimentales del índice de refracción de las mezclas se han calculado su desviación respecto de la disolución ideal a 298.15 K.

$$\Delta n_D = n_D - n_D^{id} = n_D - \sum_{i=1}^N x_i n_{Di} \quad (3.11)$$

donde: x_i representa la fracción molar del compuesto i , n_D y n_{Di} los índices de refracción de la muestra y del compuesto puro i , respectivamente.

Y también se ha realizado su ajuste a la ecuación de Redlich-Kister.

$$\Delta n_D = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^{n-1} A_i(2x_1-1)^i \quad (3.12)$$

Estrictamente, los coeficientes de actividad se calculan a partir de las energías de Gibbs, sin embargo, como se ha visto en este capítulo, en la práctica el proceso es el inverso, la función de exceso se evalúa conociendo los coeficientes de actividad, a través de la ecuación (2.58) que, para una mezcla binaria resulta:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (3.13)$$

Como ya se indicó en el capítulo anterior, las ecuaciones utilizadas para correlacionar los valores de la función de exceso de energías de Gibbs tienen formalmente una expresión genérica que para una mezcla binaria responde a:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \cdot \varphi(x_1)$$

Las funciones empleadas pueden ser puramente empíricas o estar basadas en algún modelo teórico de interacción entre moléculas.

Para el ajuste de los datos experimentales obtenidos son utilizadas, las correlaciones basadas en desarrollos en series de potencias de Margules (*Margules 1895*), de Van Laar (*Van Laar 1913*) y de Redlich-Kister (*Redlich 1952*), y las basadas en modelos de composición local como los modelos de Wilson (*Wilson 1964*), NRTL (*Renon 1968*) y UNIQUAC (*Abrams 1975*).

Para la búsqueda de los parámetros de ajuste de los datos experimentales se ha considerado minimizar la función objetivo:

$$F.O. = \sum \left(\frac{\gamma_1^{\text{exp}} - \gamma_1^{\text{cal}}}{\gamma_1^{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left(\frac{\gamma_2^{\text{exp}} - \gamma_2^{\text{cal}}}{\gamma_2^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (3.14)$$

donde el superíndice “*exp*” hace referencia a los datos experimentales obtenidos del proceso de tratamiento de datos, y el superíndice “*cal*” a los calculados mediante la correlación.

3.5 Consistencia termodinámica de los resultados

La Termodinámica no sólo proporciona los criterios que rigen el equilibrio y el cálculo de las variables involucradas, sino también permite el análisis de los datos con el fin de valorar su calidad. Las medidas experimentales de equilibrio están sujetas a errores,

detectados normalmente en las representaciones gráficas con la distribución no uniforme de ciertas magnitudes, especialmente en las obtenidas de manera directa, como (y_1-x_1) , T , p , o las calculadas indirectamente, como G^E , γ_i y otras, en función de la concentración de uno de los componentes. Sin embargo, es necesario efectuar un análisis riguroso, con las relaciones termodinámicas, para demostrar la existencia o no de errores sistemáticos, ocasionados principalmente por el incorrecto funcionamiento de los equipos o el análisis de las muestras. Dicho análisis termodinámico se conoce como Test de consistencia termodinámica y se basa esencialmente en la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\frac{H^E}{RT^2}dT - \frac{V^E}{RT}dP + \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.15)$$

Ecuación que para el caso isobárico se transforma en:

$$\frac{H^E}{RT^2}dT + \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.16)$$

y para un sistema binario

$$\frac{H^E}{RT^2}dT + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (3.17)$$

La prueba de consistencia termodinámica presenta dos caminos. Un primer método que evalúa globalmente todo el conjunto de datos, a partir de integración de la ecuación 3.17, conocido como “test de áreas”. En el segundo método, los datos experimentales son examinados individualmente, “*punto a punto*”.

El test de áreas, descrito por primera vez por Herington (*Herington 1947*) y por Redlich- Kister (*Redlich 1948*), si bien este segundo es exclusivo de datos isotérmicos y por su fundamento termodinámico no resulta adecuado para los casos isobáricos.

La integración de la ecuación (3.17) para el caso isobárico conduce a la expresión:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{x=0}^{x=1} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (3.18)$$

Si, a partir de los resultados experimentales, se dibujan en una gráfica los puntos del valor de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ respecto de x_1 , se debe cumplir que el área de la curva sobre la línea de cero menos el área bajo la línea, D, debe ser igual al valor del segundo término. En el caso isoterma este segundo término es despreciable, pero en el isóbaro el valor de H^E no

siempre es despreciable. Para cada caso sería conveniente determinar el valor de la integral del segundo miembro si existiesen datos; en la mayoría de los casos es difícil encontrar datos de entalpías en las condiciones marcadas por el *ELV* isobárico a las presiones de trabajo pero, sobre todo, a la temperatura de ebullición o cercanas a ella. Para esos casos, Herington (*Herington 1951*) estudió la forma de las curvas $H^E(x,T)$ y propuso una aproximación de dicha integral que requiere evaluar, además de la suma de áreas definida anteriormente como D, otro parámetro, J.

$$J = 150 \left[\frac{(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\min}} \right] \quad (3.19)$$

donde T_{\max} es la mayor temperatura de ebullición presente y T_{\min} la mínima, considerando las temperaturas de los compuestos puros y de los posible azeotropos. De acuerdo con el criterio de Herington, para la posible consistencia termodinámica de los datos de ELV se debe cumplir que $|D-J| < 10$. Wisniak (*Wisniak 1994*) demostró errores conceptuales en el planteamiento de dicho test. No obstante, dicho método con una valoración de las áreas, suponen una verificación global de los datos.

Para la verificación termodinámica individual de cada punto experimental de ELV, el procedimiento más utilizado sigue siendo el desarrollado por Van Ness et al. (*Van Ness 1973*) en la versión posterior propuesta por Fredenslund et al.. (*Fredenslund 1977*) y basado en el cálculo de las fracciones molares de la fase vapor, y_i , a partir de los datos (T, x_i) experimentales, comparándose los mismos con los obtenidos por experimentación a través de las diferencias:

$$\delta y_i = y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}} \quad (3.20)$$

Los datos serán consistentes si se verifica que, $\delta y_i < 0,01$. Este criterio, si bien en su utilización rigurosa sería aplicado de forma individual a cada uno de los estados de equilibrio, a veces se emplea para valorar globalmente el conjunto de datos, estableciéndose entonces la desviación como un valor medio para el conjunto de valores.

Para el cálculo de y_i , la presión total, p , puede ponerse como:

$$p = \sum y_i^{\text{cal}} p = \sum x_i p_i^{\text{sat}} \left(\frac{\phi_i^{\text{sat}}}{\hat{\phi}_i} \right) \exp \left[\ln \gamma_i + \frac{V_i^L (p - p_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (3.21)$$

teniendo en cuenta las expresiones (2.70) y (2.71).

A partir de la expresión de la energía de Gibbs de exceso se consiguen los coeficientes de actividad, y luego, particularizando las determinaciones y los cálculos para una mezcla binaria, se plantean las expresiones individuales.

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + x_2 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (3.22)$$

Sin embargo, en la práctica la determinación de los coeficientes de actividad, γ_i , a partir de G^E/RT en el equilibrio isobárico no es usual, ya que, de manera estricta se requiere información sobre las entalpías de mezcla:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{G^E}{RT} + x_2 \left(\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} + \frac{H^E dT}{RT^2 dx_1} \right) \\ \ln \gamma_2 &= \frac{G^E}{RT} - x_1 \left(\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} + \frac{H^E dT}{RT^2 dx_1} \right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

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

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \left(\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right)_{T,p} + \left(\frac{d(G^E/RT)}{dT} \right)_{x_1,p} \left(\frac{dT}{dx_1} \right) \quad (3.24)$$

De la expresión (2.103), se obtiene otra expresión, que resulta trascendental en la verificación de los datos de *ELV*:

$$\left(\frac{d(G^E/RT)}{dT} \right)_{x_1,p} = - \frac{H^E}{RT^2}$$

entonces

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + x_2 \left(\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right)_{T,p} \quad \ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - x_1 \left(\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right)_{T,p} \quad (3.25)$$

Esta derivada no tiene un claro significado físico en el estudio del *ELV* de sistemas binarios. Sin embargo, puede tener el significado matemático indicado cuando se posee la función correspondiente de G^E/RT .

Para la verificación termodinámica de los datos de *ELV*, $G^E/RT = f(x_i)$ se representa con los polinomios de *Legendre*,

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= x_1(1-x_1) \sum_k^k a_k L_k(x_1) \quad k = 0, 1, \dots, n \\ L_0(x_1) &= 1; L_1(x_1) = 2x_1 - 1; \\ L_k(x_1) &= [(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)]/k \end{aligned} \quad (3.26)$$

obteniendo una óptima correlación de los datos experimentales cuando se minimizan las diferencias de las presiones experimentales y las calculadas por la ecuación.

$$\begin{aligned} p &= x_1 p_1^{sat} \left(\frac{\phi_1^{sat}}{\hat{\phi}_1} \right) \exp \left[\frac{G^E}{RT} + x_2 \left(\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right)_{T,p} + \frac{V_1^L (p - p_1^{sat})}{RT} \right] + \\ &+ x_2 p_2^{sat} \left(\frac{\phi_2^{sat}}{\hat{\phi}_2} \right) \exp \left[\frac{G^E}{RT} - x_1 \left(\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \right)_{T,p} + \frac{V_2^L (p - p_2^{sat})}{RT} \right] \end{aligned} \quad (3.27)$$

También puede hacerse de igual manera, ajustando a la ecuación de Redlich-Kister, recogida en la ecuación (2.83), siendo las expresiones (2.84) equivalentes a las ecuaciones (3.28).

Por último, se determinan las concentraciones de uno de los componentes en la fase vapor y se comprueba el cumplimiento de la regla presentada anteriormente para la verificación del test, $\delta y_i < 0,01$, para cada punto.

3.6 Validación de la técnica de medida

Para la validación y puesta a punto del aparato y la técnica experimental para la determinación del equilibrio líquido vapor descrito, se ha empleado un proceso en dos fases. Primero se compararán medidas realizadas en el ebulómetro Fischer VLE 602S, con nuestra técnica de medida, frente a otras de gran precisión recopiladas en la literatura. En una segunda fase se validará la técnica de densimetría empleada para la determinación final de la concentración de las muestras.

Se han determinado los valores de la curva de presión de vapor, $p^{sat}(T)$, del Agua, midiendo los valores de la temperatura de equilibrio líquido-vapor al modificar la presión controlada. Para obtener unos resultados comparables con los datos existentes

en las referencias, se ha utilizado Agua ultrapura Fluka 95305 con una conductividad eléctrica a 298.15 K menor a $0.9 \text{ US}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Para la comparación de los datos, se han utilizado: a) los datos recomendados por la IUPAC para la calibración de presiones de vapor (*Marsh 1987*), b) los parámetros A, B, C de las ecuaciones de Antoine recopilados por Riddick (*Riddick 1986*), donde se proponen diferentes valores de dichos parámetros según el rango de temperatura de medida, y c) los proporcionados por el NIST (*National Institute of Standards and Technology*) mediante la aplicación informática Refprop, (*Lemmon 2007*), a partir de ecuación de estado para el agua propuesta por Wagner y Pruss, (*Wagner 2002*). La incertidumbre declarada de los datos es 0.025% en la presión de vapor.

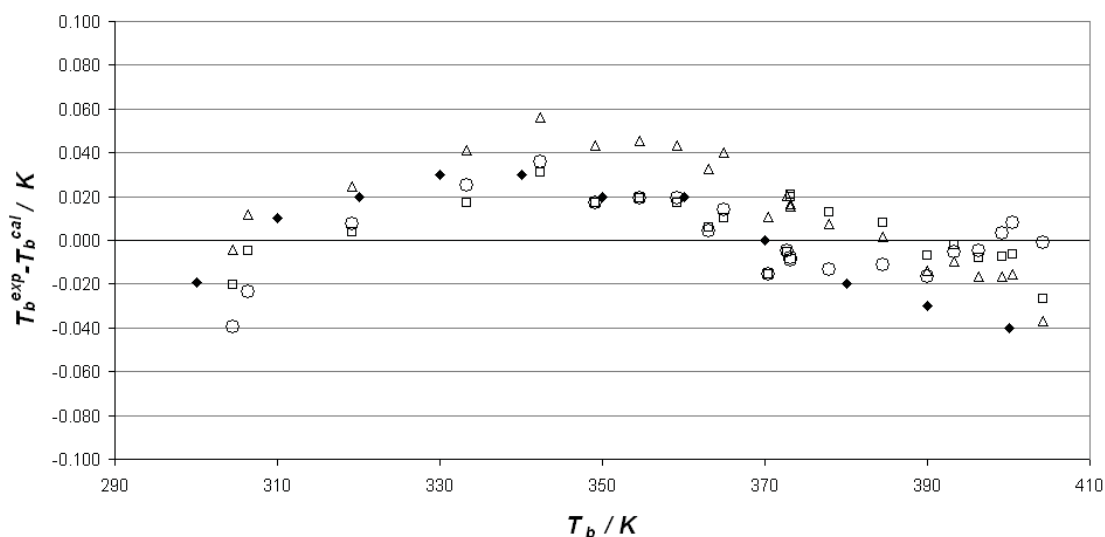


Figura 3.10 Comparación de las diferencias entre las temperaturas de ebullición experimentales del Agua y con las calculadas a partir de la presión medida con los coeficientes de la ecuación de Antoine. (◆) Marsh; (□) Riddick; (△) Wagner; (○) obtenidos en este trabajo.

Se observa, en la figura 3.10, que los valores de las temperaturas de ebullición obtenidas experimentalmente y las recomendadas por la IUPAC difieren menos de $\pm 0.04 \text{ K}$ en todo el rango de presiones. También las calculadas de las referencias a partir de la presión medida, presentan un buen acuerdo, siendo las máximas diferencias de $\Delta T_{eb} = \pm 0.02 \text{ K}$ con los valores de obtenidos de las ecuaciones de Antoine, y de $\Delta T_{eb} = \pm 0.05 \text{ K}$ con los datos facilitados por el NIST a partir de la ecuación de Wagner y Pruss.

De la observación de los resultados de la presión de vapor y temperatura de ebullición obtenidos para el Agua se puede concluir que el equipo, Fischer VLE 602, puesto en marcha en este trabajo es perfectamente válido para la determinación del equilibrio

líquido-vapor y su capacidad de medida está dentro de los márgenes de incertidumbre habituales.

Para la verificación de la técnica experimental de determinación de la densidad y del índice de refracción de las muestras, se han medido con el densímetro Anton Paar 602 y el refractómetro automático Abbemat, muestras de compuesto puros de gran pureza y se ha comparado sus valores con los existentes en la bibliografía. También se ha medido un sistema binario a modo de test. De los sistemas usualmente utilizados como sistemas de comprobación, pues han sido medidos por multitud de autores y técnicas densimétricas, se ha escogido el sistema Ciclohexano (1) + Heptano (2) a 298.15 K. Este sistema fue medido por Martin y Symons (*Martin 1980*), y seleccionado por el TRC (*Thermodynamics Research Center*) en las International Data Series (*Martin 1983*). Su trabajo presenta el conjunto de datos más completo y, por ello, se toma como sistema de referencia. Sin embargo, también se ha considerado la comparación con los datos de Saito y Tanaka (*Saito 1988*) y los de Nagata y Tamura (*Nagata 1997*).

En la Figura 3.11 se presenta una comparación de los datos de la literatura y los resultados de este trabajo.

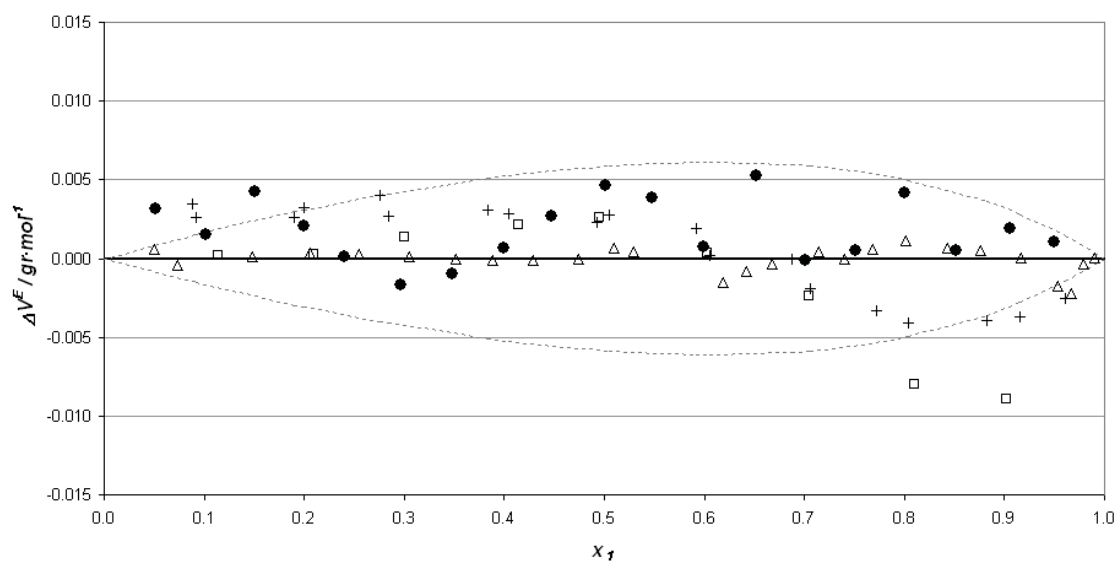


Figura 3.11 Comparación de los residuos entre el volumen de exceso medido, V^E , y el calculado, V^E_{calc} , a la temperatura de 298,15 K para el sistema Ciclohexano (1) + Heptano (2). (●) este trabajo; (□) (Nagata 1997); (△) (Martin 1983); (+) (Saito 1988). El volumen de exceso calculado V^E_{calc} ha sido determinada usando los coeficientes de Redlich-Kister obtenidos por Martín y Symons para cada conjunto de datos. La línea de puntos muestra una desviación de +2% respecto del volumen de exceso calculado a cada fracción molar.

Para cada conjunto de datos, el volumen molar de exceso calculado V^E_{calc} se ha determinado usando los coeficientes de Redlich-Kister de la correlación de Martin y Symons. La dispersión de los datos experimentales obtenidos en este trabajo está dentro del $\pm 2\%$ del volumen de exceso correspondiente a cada valor de la fracción molar en el rango central de composición, equivalente a un valor máximo de $\pm 0.03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, y representa el $\pm 0.005\%$ en la medida de la densidad de la mezcla.

3.7 Expresión de la incertidumbre en la medida

El cálculo de la incertidumbre se ha realizado de acuerdo al documento EA-4/02 (1999), que es la guía para el cálculo de incertidumbres de medida del Bureau Internacional de Pesas y Medidas BIPM, Comisión Electrotécnica Internacional IEC, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada IUPAC, Federación Internacional de Química Clínica FICC, Organización Internacional de Normalización ISO, Organización Internacional de Metrología Legal OIML, Unión Internacional de Física Pura y Aplicada IUPAP (1999; EA4-02 1999) y que se resume en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Cálculo de las incertidumbres en las medidas realizadas en el equilibrio líquido vapor de acuerdo al documento EA-4/02.

		Unidad	Estimación	Divisor	U(x)
u(T)	Calibración	K	0.03	2	0.02
	Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.02	$\sqrt{3}$	
u(p)	Calibración	kPa	0.09	2	0.05
	Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.02	1	
U(T)		K		k=2	0.04
U(p)		kPa		k=2	0.10

En la Tabla 3.3 se resume el cálculo de la incertidumbre de la medida de la densidad experimental en el densímetro DMA 602. La metodología de cálculo empleada se desarrolla de una manera más general en el apartado 5.7.

Tabla 3.3 Cálculo de las incertidumbres en las medida de la densidad experimental de acuerdo al documento EA-4/02.

		Unidad	Estimación	Divisor	$U(\rho)$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$u(T)$	Calibración	K	0.025	2	$4\cdot 10^{-3}$
	Resolución		0.001	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.008	$\sqrt{3}$	
$u(\tau)$	Resolución	ms	$1\cdot 10^{-6}$	$2\sqrt{3}$	$3\cdot 10^{-3}$
	Repetibilidad		$3\cdot 10^{-6}$	1	
$u(A)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{ms}^{-2}$	$2\cdot 10^{-1}$	2	$1\cdot 10^{-1}$
$u(B)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$3\cdot 10^{-2}$	2	$1.5\cdot 10^{-2}$
$u(\rho_w)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.1	$\sqrt{3}$	$6\cdot 10^{-2}$
$u(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$k=1$	$1\cdot 10^{-1}$
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$k=2$	$2\cdot 10^{-1}$
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$k=2$	$2\cdot 10^{-4}$

El valor de la incertidumbre de la medida del índice de refracción en el refractómetro automático Abbemat WR es ± 0.00004 . La incertidumbre de la fracción molar x_1 obtenida a partir de las medidas realizadas en la balanza de las masas de los compuestos puros, m_1 y m_2 , es calculada mediante la expresión:

$$u(x_1) = \frac{x_1 \cdot (M_1 \cdot \Delta m_2) + (1 - x_1) \cdot (M_2 \cdot \Delta m_1)}{m_1 \cdot M_2 + m_2 \cdot M_1} \quad (3.27)$$

El valor de la incertidumbre calculada para la fracción molar $x_1 = 0.5$ de la mezcla Ciclohexano (1) + Heptano (2) es ± 0.00004 , con un coeficiente de recubrimiento $k=2$.

La estimación de la incertidumbre en la determinación de la composición de las muestras de la fase líquida y vapor, para fracciones molares en el entorno de $x_1 = 0.5$ de la mezcla Ciclohexano (1) + Heptano (2), a partir de las medidas de la densidad y del índice de refracción es $U(x_1) = \pm 0.0003$.

3.8 Referencias

- (1999). Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European co-operation for Accreditation, EA4-02.
- Abbott, M. M. (1986). Fluid Phase Equilibria **29**: 193-207.
- Abrams, D. S. P., J.M. (1975). "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems." AICHE Journal **21**: 116-128.
- Assael, M. J. T., J.P.M.; Tsolakis, T.F. (1996). Thermophysical properties of fluids. An introduction to their prediction. London, Imperial College Press.
- Bevington, P. R. R., D. K. (1992). Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. New York, Mc Graw-Hill.
- EA4-02 (1999). Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European co-operation for Accreditation.
- Fredenslund, A. G., J.; Rasmussen, P. (1977). Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC, A Group-Contribution Method. Amsterdam, Elsevier.
- Fredenslund, A. J., R.L.,;Prausnitz, J.M. (1975). "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-Ideal Liquid Mixtures." Fluid Phase Equilibria **123**: 245-257.
- Gaube, J. H., S.; Pfennig, A. (1996). "A new equilibrium cell with variable cell volume for static vapor-pressure measurements." Fluid Phase Equilibria **123**: 245-257.
- Gibbs, R. E. V. N., H.C. (1972). "Vapor-Liquid Equilibria from Total-Pressure Measurements. A New Apparatus." Ind. and Eng. Chem. Fundamentals **11**: 410-413.
- Hala, E. P., J.; Fried, V.; Vilim, O. (1967). Vapour-Liquid Equilibrium. Oxford, Pergamon Press.
- Herington, E. F. G. (1947). Nature **160**: 610.
- Herington, E. F. G. (1951). J. Inst. Petrol. **37**: 457.

- Holldorff, H. K., H. (1988). "Vapor pressures of n-butane, dimethyl ether, methyl chloride, methanol, and the vapor-liquid equilibrium of dimethyl ether-methanol: Experimental apparatus, results and data reduction." Fluid Phase Equilibria **43**: 29-44.
- Kratky, O. L., H.; Stabinger, H. (1969). Angew. Phys. **73**.
- Lemmon, E. W. H., M.L.; McLinden, M.O. (2007). Reference Fluid Thermodynamics and Transport Properties. NIST Standard Reference Database 23. Boulder, Physical and Chemical Properties Division. National Institute of Standards and Technology.
- Malanoski, S. A., A. (1992). Modelling Phase Equilibri. Thermodynamic background and Practical Tools. New York, John Wiley & Sons.
- Margules, M. (1895). Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. kl. II **104**: 1243.
- Marsh, K. N. (1968). Transactions of the Faraday Society **64**: 883-893.
- Marsh, K. N. (1987). Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- Martin, M. L. (1983). Int. Data Ser. Ser. A **11**(48).
- Martin, M. L. S., L. (1980). Aust. J. Chem. **33**: 2005.
- McGlashan, M. L. W., A.G. (1961). Transactions of the Faraday Society **57**.
- McKeygue, K. G., E. (1986). "Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of 1-alcohols in carbon disulfide." J. Chem. Eng. Data **31**: 278-283.
- Nagata, I. T., K. (1997). J. Chem. Thermodynamics **29**: 1093-1099.
- Othmer, F. W. E., O (1940). "Absolute alcohol- an economical method for its manufacture." Ind. Eng. Chem. **32**: 1588-1593.
- Raal, J. D. M., A. L. (1998). Phase Equilibria: Measurements and Computation. Washington DC, Taylor & Francis.
- Rackett, H. G. (1970). J. Chem. Eng. Data **15**: 514.
- Redlich, O., Kister, A.T. (1948). "Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions." Ind. & Eng. Chem. **40**(2): 345-348.

- Redlich, O. K., A.T.; Turnquist, C.E. (1952). Chemical Engineering Symposium Series **48**(2): 49.
- Renon, H. P., J.M. (1968). "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures." AICHE Journal **14**: 135-144.
- Riddick, J. A. B., W.B.; Sakano, T.K. (1986). Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry, vol. II. New York, Interscience, Wiley.
- Saito, A. T., R. (1988). J. Chem. Thermodynamics **20**: 859-865.
- Tsonopoulos, C. (1974). "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients." AICHE Journal **20**: 263-272.
- Tucker, E. E. L., E.H.; Christian, S.D., (1981). "Vapor pressure studies of hydrophobic interactions. Formation of benzene-benzen and cyclohexane-cyclohexanol dimers in dilute aqueous solution." J.Solution Chemistry **10**: 1-20.
- Van Laar, J. J. (1913). "Über Dampfspannungen von Binären Gemischen." Z. Phys. Chem. **83**: 599-608.
- Van Ness, H. C. B., S.M.; Gibbs, R.E. (1973). AICHE Journal **19**: 238.
- Vilim, O. H., E.; Pick, O.; Fried, V., (1953). Chemical Listy **47**.
- Wagner, W. P., A., (2002). "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use." J. Phys. Chem. Ref. Data **31**(2): 387-535.
- Wier, R. D. L., T. W. (2005). Measurements of the thermodynamic properties of multiple phases. Amsterdam, Elsevier.
- Wilding, W. V. W., L.C.; Wilson, G.M., (1987). "Vapor-liquid equilibrium measurements on five binary mixtures." Fluid Phase Equilibria **36**: 67-90.
- Wilson, G. M. (1964). "Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing." J. Amer. Chem. Soc **86**: 127-130.
- Wisniak, J. (1994). Ind. Eng. Chem. Res. **33**: 177.

RESULTADOS OBTENIDOS DEL
EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE
MEZCLAS MULTICOMPONENTES.

4.1 Introducción.....	91
4.2 Compuestos puros	92
4.3 Medidas de Equilibrio Líquido Vapor en sistemas Binarios	101
4.4 Medidas de densidad e índice de refracción en sistemas Binarios	109
4.5 Discusión de los resultados obtenidos.....	120
4.6 Referencias	121

4.1 Introducción

Este trabajo de investigación tiene por objeto la puesta en marcha de la técnica experimental de medida del *equilibrio líquido-vapor isobárico* de mezclas binarias, en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos. En el capítulo anterior se explica con detalle esta técnica experimental, que consiste en la determinación de los valores de temperatura, T , y composiciones de las fases líquida, x_i , y vapor, y_i , a la presión constante, p , elegida, de una mezcla homogénea de fluidos.

También con el mismo equipamiento se han obtenido los valores de las curvas de presión de vapor, $p^{sat}(T)$, de los compuestos puros utilizados, en el rango de medida que permite el aparato para determinación del equilibrio líquido vapor Fischer VLE 602S.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las medidas. Como comprobación inicial del equipo se ha realizado la medida de la curva de presión de vapor del Agua, utilizando para obtener resultados fiables Agua ultrapura. Siguiendo el mismo orden del trabajo experimental, se presentan los valores conseguidos de las presiones de vapor de compuestos puros, Ciclohexano, Heptano y Dibutyl éter, éter poco estudiado tal como refiere la revisión de Marsh (*Marsh 1999*).

Resultan así las siguientes medidas con compuestos puros:

Compuesto puro P01: Agua

Compuesto puro P02: Heptano

Compuesto puro P03: Ciclohexano

Compuesto puro P04: Dibutil éter

También se ha realizado la determinación del equilibrio líquido-vapor a 101.32 kPa, del sistema test binario formado por los hidrocarburos arquetípicos del conjunto de constituyentes de las gasolinas, Ciclohexano + Heptano, elegido como sistema test para la validación de la metodología experimental, al existir medidas recomendadas en la literatura.

Con la experiencia adquirida se han realizado las medidas correspondientes al equilibrio líquido-vapor a 101.32 kPa, del sistema binario Dibutil éter + Ciclohexano. Con estos datos se han calculado los coeficientes de actividad de los compuestos en las mezclas y el valor de la energía de Gibbs de exceso. También se han realizado los test de

consistencia termodinámica de los datos obtenidos y el ajuste a las diferentes ecuaciones y modelos descritos en el apartado 2.8.

Los sistemas binarios medidos son los siguientes:

Binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2)

Binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2)

Y, finalmente, se presentan los resultados de las medidas realizadas de las densidades e índices de refracción de la mezclas, a la temperatura de 298.15 K para las diferentes mezclas, combinaciones de los compuestos puros. Estas medidas son necesarias para la determinación de la concentración de las muestras obtenidas de las mezclas binarias en el equilibrio líquido vapor. También aportan los volúmenes de exceso y desviaciones del índice de refracción y sus correspondientes correlaciones en función de la concentración para las distintas mezclas binarias.

Por último, se referencia la bibliografía utilizada.

4.2 Compuestos puros

Los productos necesarios para la determinación experimental de cualquier propiedad termodinámica deben de ser de gran pureza para obtener resultados fiables. En la Tabla 4.1 se referencia la procedencia y la pureza de los compuestos puros utilizados, obtenida de los certificados de análisis.

Tabla 4.1 Características de los productos utilizados

<i>Sustancia</i>	<i>Marca comercial</i>	<i>Pureza (GC %)</i>	<i>Contenido Agua</i>
Agua	Fluka 95305 Trace Select.	-	99.999%
1-Heptano	Fluka 51745 puriss.p.a.	99.8	0.002%
Ciclohexano	Fluka 28932 puriss.p.a.	99.96	<0.02%
DBE	Fluka 34460 puriss.p.a.	99.6	0.014%

Se presentan, en la tabla 4.2, los datos de los compuestos puros utilizados medidos con los equipos y técnicas experimentales puestas en marcha en este trabajo, y los

seleccionados en la literatura, de masas moleculares, temperaturas ebullición a la presión de una atmósfera y los valores de la presión de vapor, la densidad y el índice de refracción a 298.15 K.

Tabla 4.2 Propiedades de los compuestos puros utilizados

Sustancia	Masa Molecular (gr mol⁻¹)	T^a de ebullición 101.3 kPa (K)	Presión de vapor 298.15K (kPa)	Densidad a 298.15K (kg·m⁻³)	índice de refracción 298.15K
Agua	18.015 ^b	373.12 ^b	3.17 ^b	997.0474 ^b	1.3325029 ^b
		373.14 ^a		997.04 ^a	1.33249 ^a
1-Heptano	100.203 ^b	371.57 ^b	6.09 ^b	679.46 ^b	1.38511 ^b
		371.58 ^a	6.1 ^a	679.53 ^a	1.38515 ^a
Ciclohexano	84.161 ^b	353.88 ^b	13.04 ^b	773.89 ^b	1.42354 ^b
		353.79 ^a	13.1 ^a	773.90 ^a	1.42351 ^a
Dibutil éter	130.230 ^b	413.44 ^b	0.898 ^b	764.1 ^b	1.3968 ^b
		414.66 ^c		763.95 ^d	1.3965 ^d
		414.55 ^a	0.90 ^a	763.93 ^a	1.39655 ^a

^aeste trabajo, ^b(Riddick 1986), ^c(Kirss 2006), ^d(Rilo 2003),.

También se muestran, en la tabla 4.3, los valores de las propiedades críticas, momento dipolar y factor acéntrico de Pitzer, usados en los posteriores cálculos del tratamiento de datos, así como las fuentes consultadas.

Tabla 4.3 Propiedades críticas de los compuestos puros utilizados

Sustancia	Temp. crítica (K)	Presión crítica (MPa)	Volumen crítico (cm³·mol⁻¹)	Factor acéntrico	Momento bipolar (debye)
Agua	647.14 ^a	22.064 ^a	55.95 ^a	0.3443 ^a	1.855
1-Heptano	540.20 ^a	2.740 ^a	428.0 ^a	0.350 ^a	0.0 ^b
Ciclohexano	553.50 ^a	4.073 ^a	308.0 ^a	0.211 ^a	0.3 ^b
DBE	579.9 ^c	2.446 ^c	498.0 ^c	0.4768 ^c	1.18 ^c

^a(Reid 1987), ^b(Fredenslund 1977), ^c(Yakoumis 1996)

A continuación se presentan tabulados, para cada uno de los cuatro compuestos puros, los valores experimentales de la presión de vapor y temperatura de ebullición.

En otra serie de tablas se muestran los valores obtenidos para las constantes de Antoine A, B, C, junto con la bondad de ajuste calculada para cada caso y el intervalo de temperaturas considerado, junto con las referencias bibliográficas que sirven de comparación.

Los valores de las presiones de vapor en función de la temperatura de los cuatro compuestos puros medidos se representan gráficamente para su comparación en la figura 4.1, junto con los obtenidos mediante la ecuación de Antoine. Y en la figura 4.2 se representan los mismos valores de forma logarítmica, en función de las temperaturas reducidas.

Compuesto puro P01: Agua

Tabla 4.4 Valores experimentales de la presión de vapor y temperatura de ebullición del Agua. Incertidumbre estimada de 0.04 K y 0.1 kPa

p / kPa	T_b / K	p / kPa	T_b / K
4.6	304.51	100.1	372.79
5.1	306.36	101.32	373.14
10.1	319.16	101.5	373.19
20.1	333.35	120.2	377.98
30.1	342.35	150.1	384.53
40.1	349.09	180.1	390.06
50.1	354.54	200.1	393.36
60.0	359.14	220.1	396.39
70.0	363.12	240.0	399.21
75.0	364.95	250.0	400.55
91.8	370.38	280.0	404.30

Tabla 4.5 Coeficientes de la ecuación de Antoine para el Agua.

	A	B	C	$T_{min}-T_{max}$	rms
a)	7.11571	1683.447	-43.71	303.15-405.15	0.02 K
	7.11548	1683.419	-43.70	303.15-378.15	0.02 K
b)	7.309154	1791.300	-35.05	273.16-303.14	
	7.2642986	1767.262	-36.86	303.15-313.14	
	7.2135767	1739.351	-39.05	313.15-323.14	
	7.1713202	1715.429	-41.01	323.15-333.14	
	7.1365295	1695.167	-42.74	333.15-343.14	
	7.1094588	1678.948	-44.18	343.15-353.14	
	7.0883288	1665.924	-45.38	353.15-363.14	
	7.073296	1656.390	-46.29	363.15-373.14	
	7.0435968	1636.909	-48.20	373.15-423.15	

a) este trabajo, b) (Riddick 1986). En la ec. (3.4), p^{sat} (kPa) y T (K).

Compuesto puro P02: Heptano

Tabla 4.6 Valores experimentales de la presión de vapor y temperatura de ebullición del Heptano. Incertidumbre estimada de 0.04 K y 0.1 kPa

p / kPa	T_b / K	p / kPa	T_b / K
5.0	294.13	105.0	372.77
5.1	294.51	110.0	374.36
6.1	298.12	120.0	377.39
10.0	308.54	130.0	380.21
20.0	324.64	140.0	382.89
30.0	335.01	150.0	385.39
40.0	342.86	160.0	387.82
50.0	349.26	170.0	390.12
60.0	354.71	180.0	392.31
70.0	359.47	190.0	394.39
80.0	363.73	200.0	396.41
90.0	367.58	220.0	400.17
92.0	368.33	240.0	403.69
100.0	371.16	250.0	405.38
101.32	371.58	260.0	407.01
101.32	371.59	280.0	410.17

Tabla 4.7 Coeficientes de la ecuación de Antoine para el Heptano.

	A	B	C	$T_{\min}-T_{\max}$	rms
a)	6.08977	1302.507	-52.62	298.15-413.15	0.05 K
	6.05484	1283.666	-54.56	298.15-373.15	0.03 K
	6.05511	1276.979	-56.22	368.15-413.15	0.02 K
b)	6.02167	1264.900	-56.61		
c)	6.10457	1296.680	-54.81		

a) este trabajo, b) (Riddick 1986); c) (Ortega 2003). En la ec. (3.4), p^{sat} (kPa) y T (K).

Compuesto puro P03: Ciclohexano

Tabla 4.8 Valores experimentales de la presión de vapor y temperatura de ebullición del Ciclohexano. Incertidumbre estimada de 0.04 K y 0.1 kPa

p / kPa	T_b / K	p / kPa	T_b / K
12.6	297.41	90.0	349.95
12.9	297.95	95.0	351.71
13.1	298.32	100.1	353.36
13.6	299.10	101.32	353.79
16.1	302.96	101.5	353.88
20.1	308.13	110.2	356.62
25.1	313.60	120.2	359.58
30.1	318.21	130.1	362.32
35.1	322.26	140.1	364.95
40.1	325.86	150.1	367.42
45.1	329.11	160.1	369.75
50.1	332.09	180.1	374.14
55.0	334.84	200.1	378.15
60.0	337.41	220.1	381.86
65.0	339.80	240.0	385.34
70.0	342.04	250.0	386.99
75.0	344.17	260.0	388.58
80.0	346.19	280.0	391.64

Tabla 4.9 Coeficientes de la ecuación de Antoine para el Ciclohexano.

	A	B	C	$T_{\min}-T_{\max}$	rms
a)	5.95109	1189.454	-52.29	298.15-393.15	0.05 K
	5.94600	1189.059	-52.07	298.15-355.15	0.02 K
	5.95750	1189.163	-52.90	353.15-393.15	0.01 K
b)	5.96407	1200.31	-50.646		
c)	5.97636	1206.47	-50.014		

a) este trabajo, b) (Riddick 1986); c) (Gmehling 1983). En la ec. (3.4), p^{sat} (kPa) y T (K).

Compuesto puro P04: Dibutil éter

Tabla 4.10 Valores experimentales de la presión de vapor y temperatura de ebullición del Dibutil éter. Incertidumbre estimada de 0.04 K y 0.1 kPa

p / kPa	T_b / K	p / kPa	T_b / K
0.86	297.67	110.0	417.57
0.88	298.04	120.0	420.76
2.5	316.73	120.0	420.75
5.0	330.77	130.0	423.79
10.0	346.40	130.0	423.78
20.0	363.90	130.0	423.79
30.0	375.19	140.0	426.64
40.0	383.72	150.0	429.35
40.0	383.72	160.0	431.91
50.0	390.63	170.0	434.36
60.0	396.45	180.0	436.65
70.0	401.61	190.0	438.87
80.0	406.20	200.0	441.01
90.0	410.30	220.0	444.96
92.5	411.29	240.0	448.57
100.0	414.08	250.0	450.25
101.32	414.55	260.0	451.92
105.0	415.86	280.0	455.15

Tabla 4.11 Coeficientes de la ecuación de Antoine para el Dibutil éter.

	A	B	C	$T_{\min}-T_{\max}$	rms
a)	6.36741	1583.577	-51.46	298.15-458.15	0.08 K
	6.30472	1545.498	-55.06	313.15-415.15	0.02 K
	6.31941	1540.968	-57.38	413.15-458.15	0.09 K
b)	5.93018	1302.768	-81.481	362.0-413.0	
c)	6.04369	1380.205	-72.847	370.0-415.0	0.05 K

a) este trabajo; b) (Cidlinsky 1969); c) (Kirss 2006). En la ec. (3.4), p^{sat} (kPa) y T (K).

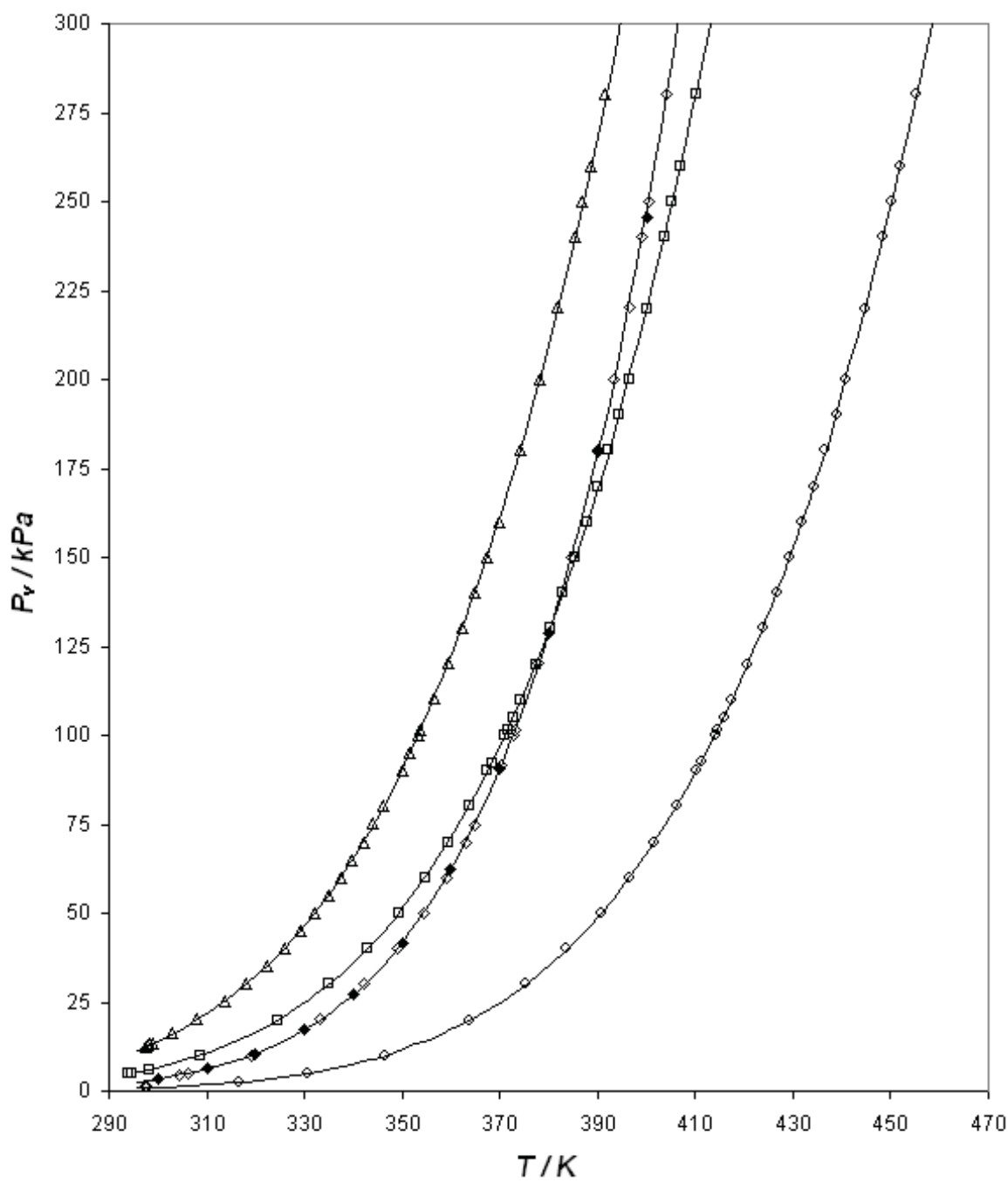


Figura 4.1 Comparación de las presiones de vapor experimentales para (\diamond) Agua, (\square) Heptano, (Δ) Ciclohexano, (\circ) Dibutil éter. Y (\blacklozenge) valores de la presión de vapor del Agua recomendados por la IUPAC, (Marsh 1987). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Antoine obtenidos en este trabajo.

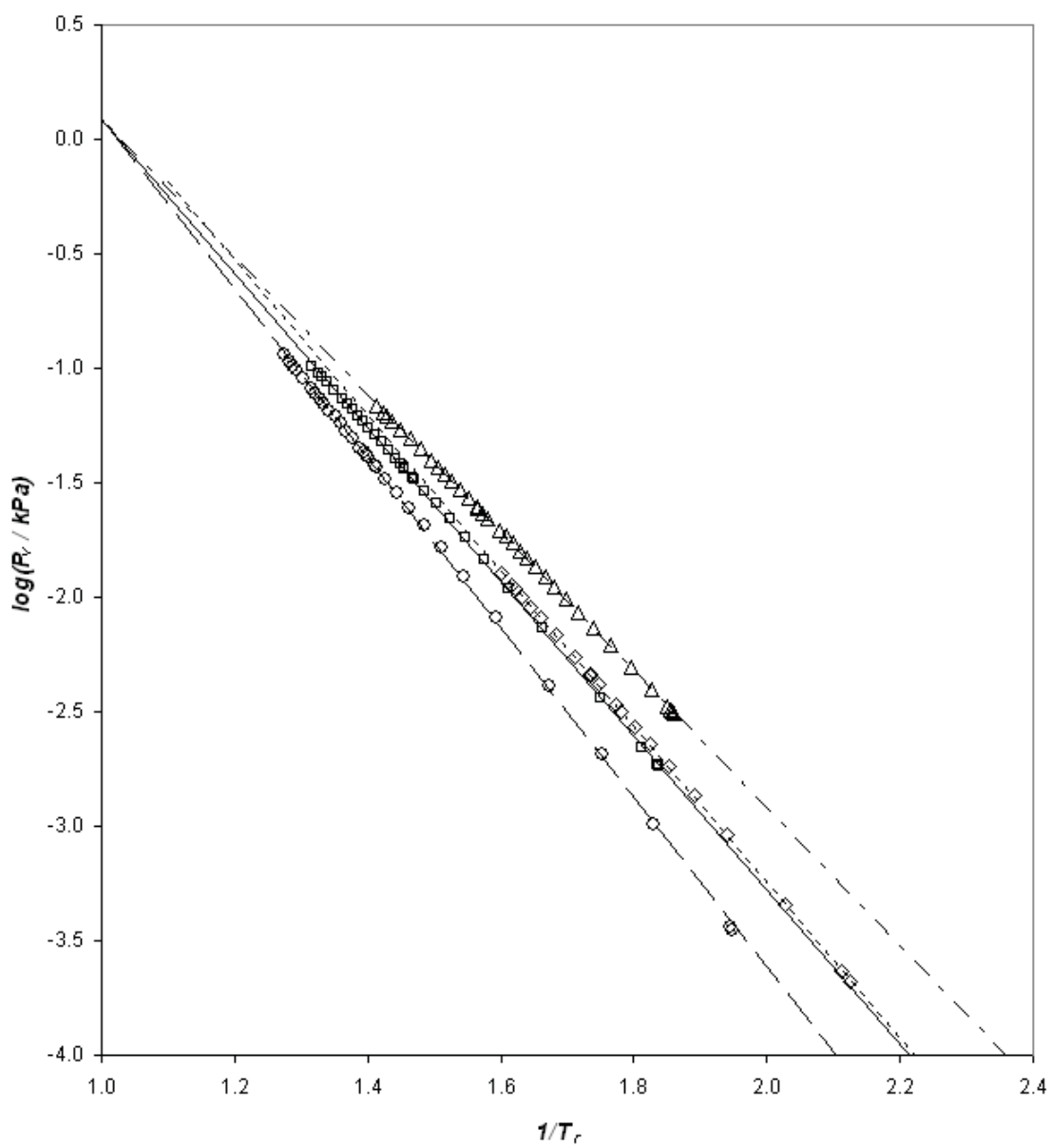


Figura 4.2 Comparación de los logaritmos de las presiones de vapor experimentales en función del inverso de las temperaturas reducidas para los compuestos puros: (\diamond) Agua, (\square) Heptano, (Δ) Ciclohexano, (\circ) Dibutil éter. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Antoine obtenidos en este trabajo.

4.3 Medidas de Equilibrio Líquido Vapor en sistemas Binarios

Binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2)

Tabla 4.12 Valores experimentales del equilibrio líquido-vapor isóbaro para el sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2) a la presión de 101.23 kPa, y valores calculados de los coeficientes de actividad.

T / K	$p = 101.32 \text{ kPa}$			
	x_1	y_1	γ_1	γ_2
371.46	0.0000	0.0000		
371.04	0.0178	0.0276	1.0403	0.9999
370.67	0.0340	0.0537	1.0393	0.9998
370.05	0.0610	0.0955	1.0377	0.9998
368.99	0.1182	0.1802	1.0333	0.9991
368.18	0.1473	0.2213	1.0323	1.0000
368.13	0.1507	0.2289	1.0320	0.9999
367.90	0.1616	0.2458	1.0313	1.0000
367.66	0.1656	0.2501	1.0317	1.0007
367.30	0.1848	0.2764	1.0304	1.0007
366.61	0.2214	0.3272	1.0279	1.0010
366.07	0.2504	0.3643	1.0260	1.0013
365.78	0.2688	0.3840	1.0246	1.0014
363.99	0.3612	0.4937	1.0194	1.0039
363.02	0.4100	0.5459	1.0171	1.0060
362.48	0.4342	0.5710	1.0163	1.0074
361.79	0.4787	0.6177	1.0137	1.0091
360.14	0.5743	0.7001	1.0095	1.0145
358.95	0.6320	0.7493	1.0082	1.0195
357.88	0.7046	0.8051	1.0055	1.0249
357.24	0.7443	0.8351	1.0045	1.0285
356.25	0.8156	0.8845	1.0025	1.0351
354.75	0.9226	0.9539	1.0009	1.0470
353.82	1.0000	1.0000		

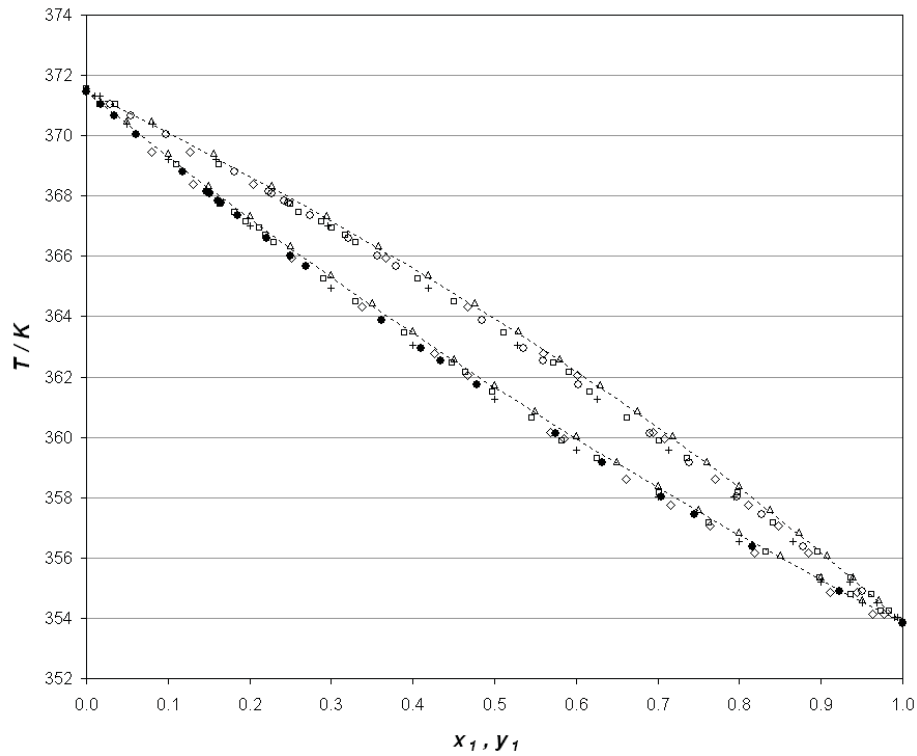


Figura 4.3 Diagrama T-x-y de equilibrio líquido-vapor del sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2) a la presión de 101.32 kPa. Valores experimentales (●) curva de burbuja y (○) curva de rocío de este trabajo; (+) (Black 1959); (□) (Myers 1975); (△) (Onken 1990); (◇) (Jan 1994). Las curvas de línea discontinua representan los valores calculados según la Ley de Raoult.

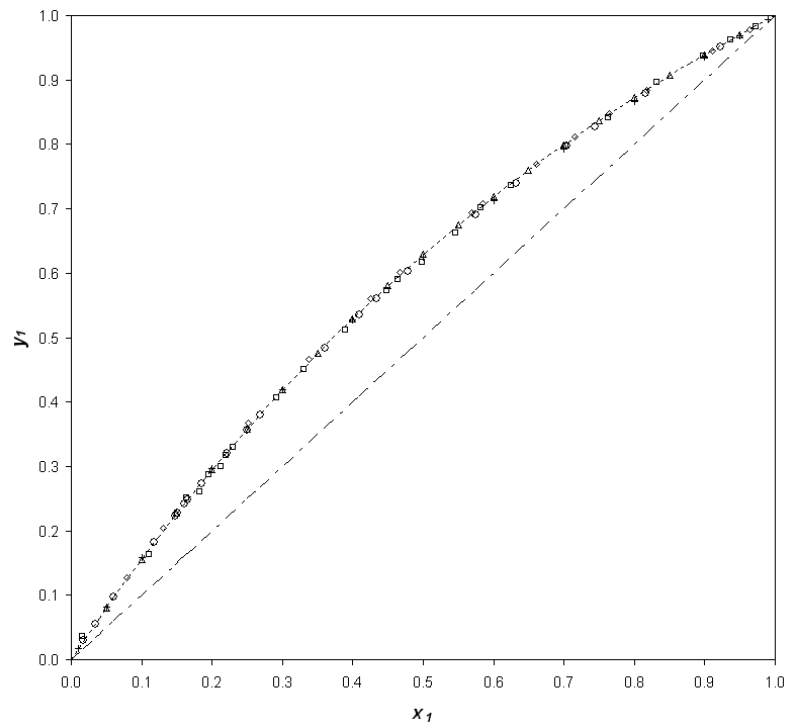


Figura 4.4 Diagrama x_1 - y_1 de equilibrio líquido-vapor del sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2) a la presión de 101.32 kPa. Valores experimentales: (○) este trabajo; (+) (Black 1959); (□) (Myers 1975); (△) (Onken 1990); (◇) (Jan 1994); (- - - -) Valores $y_1=x_1$; (—) calculados según la Ley de Raoult.

Tabla 4.13 Valores obtenidos de los coeficientes de ajuste de G^E , $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ para el sistema binario Ciclohexano (1) + Heptano (2) para las diferentes correlaciones estudiadas en este trabajo, y resultados de dichos ajustes.

Correlación	A_{12}	A_{21}	α_{12}	$rms\gamma_i$
Margules	0.0448	0.0488		0.003
Van Laar	0.0406	0.0564		0.004
Wilson	476.45	-262.03		0.004
NRTL	88.86	48.82	0.30	0.003
UNIQUAC	-507.50	448.20	10	0.003

Equivalencia entre parámetros: Wilson $A_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}$, $A_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22}$; NRTL $A_{12} = g_{12} - g_{22}$, $A_{21} = g_{21} - g_{11}$, $\alpha_{12} = \alpha_{21}$; UNIQUAC $A_{12} = u_{12} - u_{22}$, $A_{21} = u_{21} - u_{11}$, $\alpha_{12} = z$

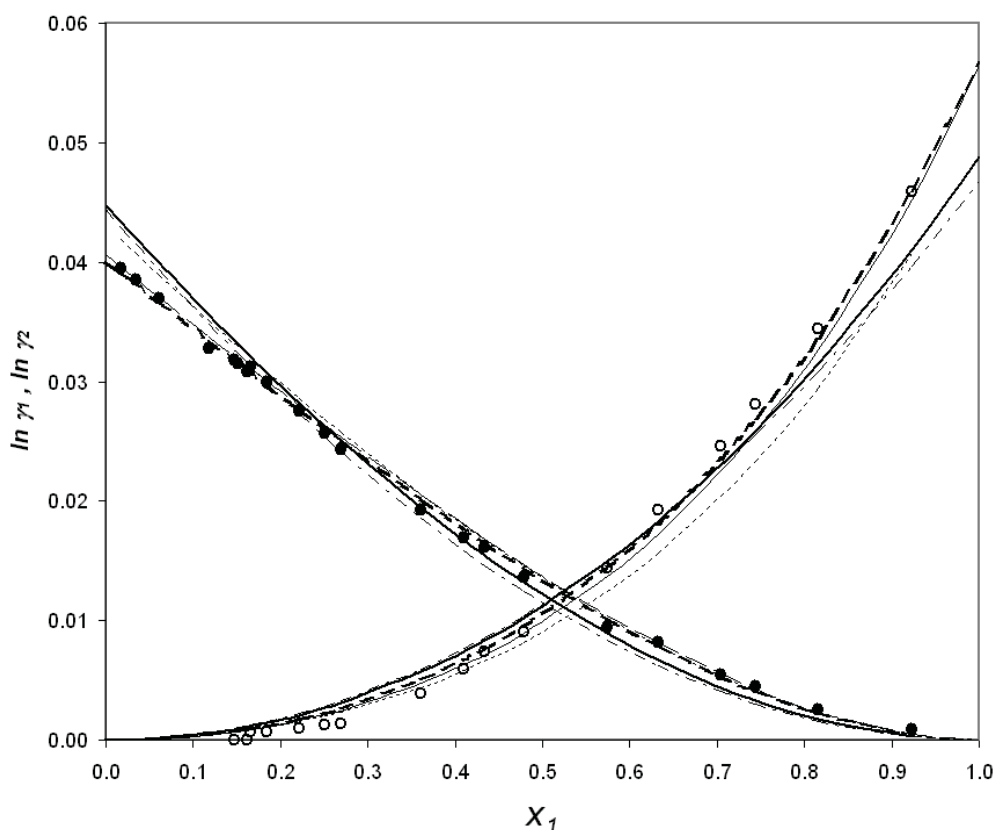


Figura 4.5 Valores calculados de los logaritmos neperianos de los coeficientes de actividad: (○) Ciclohexano, y (●) Heptano en la mezcla, a la presión de 101.32 kPa. Las líneas muestran los valores calculados con las correlaciones obtenidas en este trabajo: (-----) Margules, (-----) Van Laar, (- - - -) Wilson, (-·-·-·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

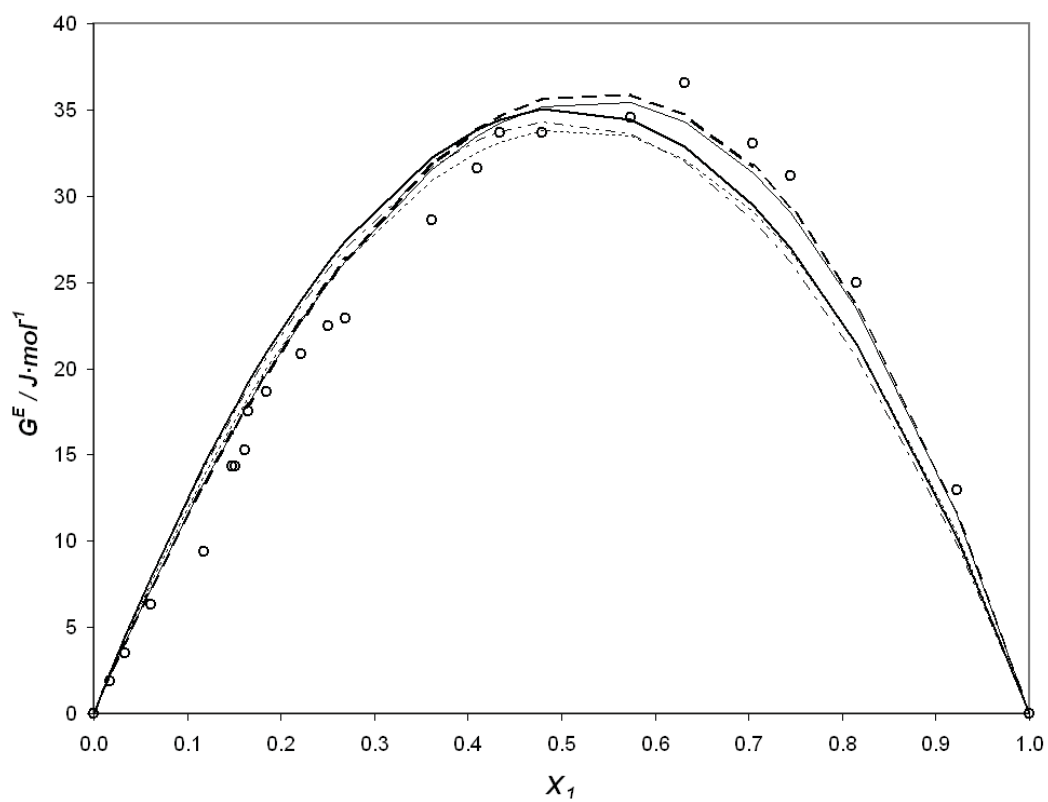


Figura 4.6 Valores calculados de la energía de Gibbs molar de exceso, G^E , a la presión de 101.32 kPa para el Sistema Binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2). (○), este trabajo; La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Margules, (-----) Van Laar, (- - - - -) Wilson, (- · - · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

Binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2)

Tabla 4.14 Valores experimentales del equilibrio liquido-vapor isóbaro para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a la presión de 101.23 kPa., y valores calculados de los coeficientes de actividad.

T / K	$p = 101.32 \text{ kPa}$			
	x_1	y_1	γ_1	γ_2
353.88	0.0000	0.0000		
354.06	0.0099	0.0012	1.1364	1.0002
354.82	0.0463	0.0055	1.1249	1.0009
356.99	0.0981	0.0132	1.1080	1.0013
358.25	0.1348	0.0193	1.0974	1.0024
362.43	0.2405	0.0414	1.0698	1.0071
365.00	0.3057	0.0557	1.0552	1.0114
368.07	0.3752	0.0781	1.0417	1.0170
373.66	0.4878	0.1278	1.0238	1.0284
377.24	0.5491	0.1638	1.0159	1.0354
381.91	0.6186	0.2186	1.0087	1.0442
387.30	0.6974	0.2817	1.0011	1.0538
387.53	0.7268	0.3141	1.0016	1.0604
391.54	0.7737	0.3677	0.9973	1.0653
393.46	0.7887	0.4175	1.0000	1.0706
395.01	0.8105	0.4495	0.9990	1.0736
397.05	0.8266	0.4642	0.9953	1.0727
400.72	0.8697	0.5580	0.9954	1.0800
403.17	0.8906	0.6219	0.9974	1.0852
404.87	0.9101	0.6668	0.9961	1.0868
406.49	0.9236	0.7224	0.9995	1.0923
408.17	0.9405	0.7812	1.0013	1.0965
409.18	0.9524	0.8115	0.9994	1.0961
410.78	0.9656	0.8689	1.0020	1.1005
412.87	0.9800	0.9229	1.0009	1.1010
413.29	0.9877	0.9540	1.0016	1.1027
414.45	1.0000	1.0000		

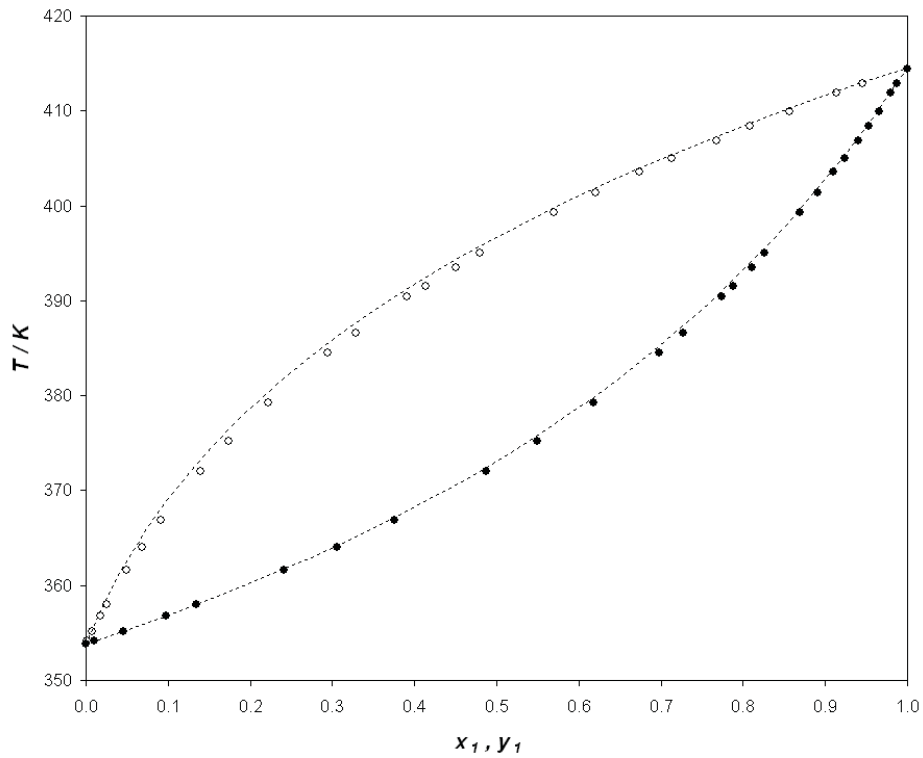


Figura 4.7 Diagrama T - x - y de equilibrio líquido-vapor del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a la presión de 101.32 kPa. (●) curva de burbuja y (○) curva de rocío de este trabajo. Las curvas de línea discontinua representan los valores calculados según la Ley de Raoult.

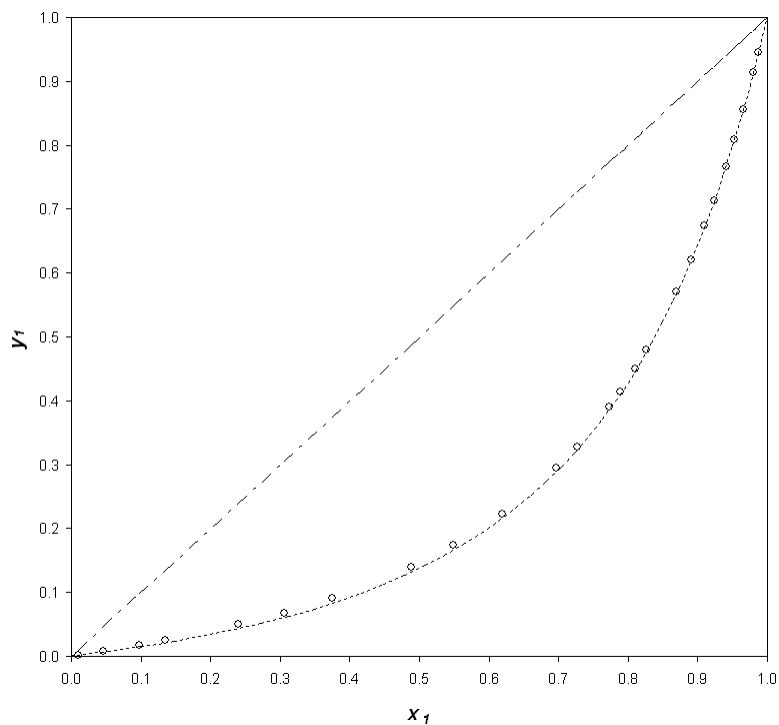


Figura 4.8 Diagrama x_1 - y_1 de equilibrio líquido-vapor del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a la presión de 101.32 kPa. (○) este trabajo; (- - - -) valores $y_1=x_1$; (- - - -) calculados según la Ley de Raoult.

Tabla 4.15 Valores obtenidos de los coeficientes de ajuste de G^E , $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) para las diferentes correlaciones a ecuaciones y modelos estudiados en este trabajo, y resultados de dichos ajustes.

Correlación	A_{12}	A_{21}	α_{12}	rms γ_i
Margules	0.1299	0.09677		0.001
Van Laar	0.1320	0.09787		0.001
Wilson	-1120.64	1496.17		0.001
NRTL	198.08	158.41	0.30	0.001
UNIQUAC	-441.99	504.47	10	0.002

Equivalencia entre parámetros: Wilson $A_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}$, $A_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22}$; NRTL $A_{12} = g_{12} - g_{22}$, $A_{21} = g_{21} - g_{11}$, $\alpha_{12} = \alpha_{21}$; UNIQUAC $A_{12} = u_{12} - u_{22}$, $A_{21} = u_{21} - u_{11}$, $\alpha_{12} = z$

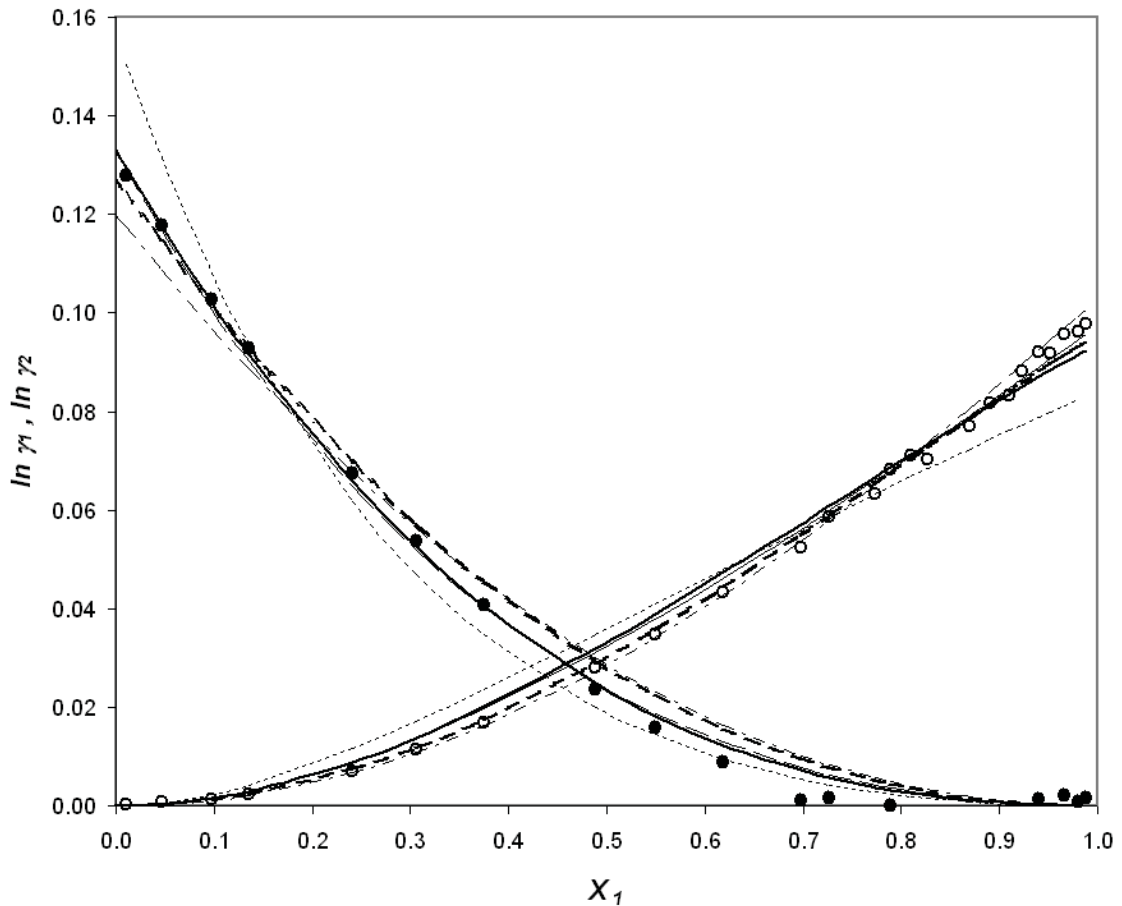


Figura 4.9 Valores calculados de los logaritmos neperianos de los coeficientes de actividad: (○) Dibutil éter, y (●) Ciclohexano en la mezcla Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2), a la presión de 101.32 kPa. Las líneas muestran los valores calculados con las correlaciones obtenidas en este trabajo: (-----) Margules, (-----) Van Laar, (- - - - -) Wilson, (- · - · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

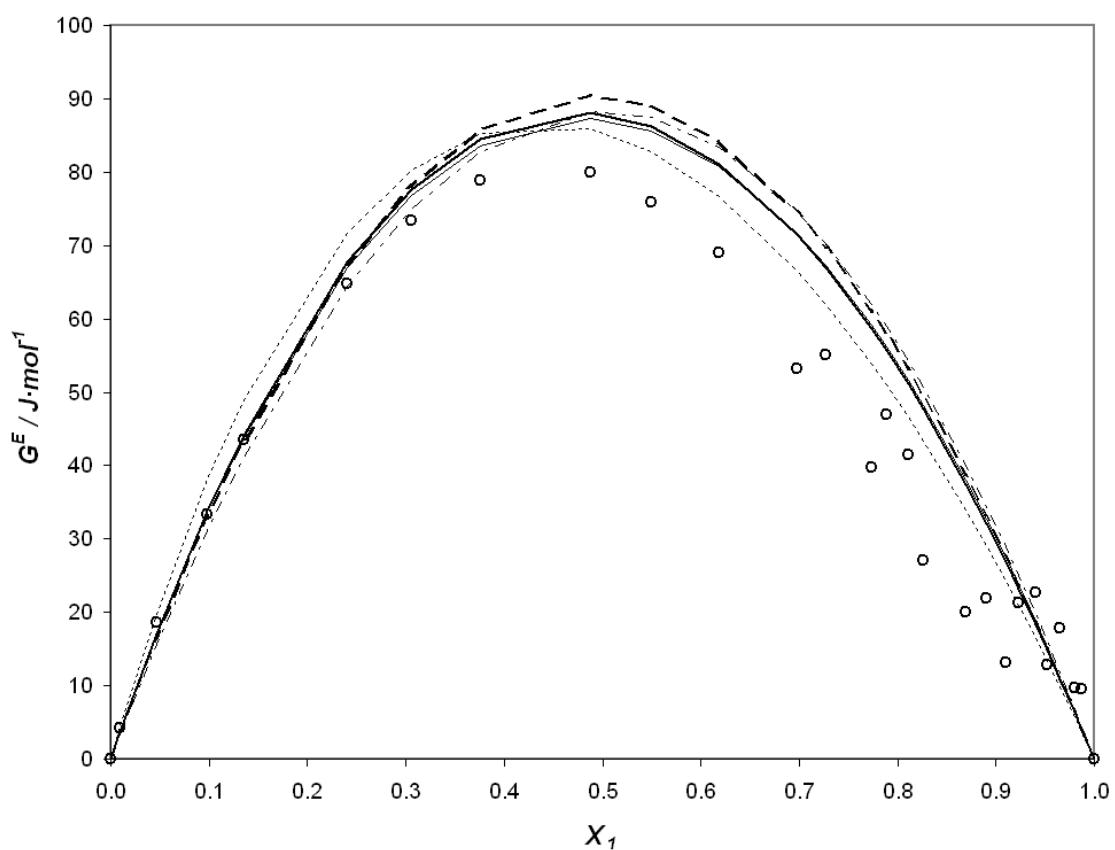


Figura 4.10 Valores calculados de la energía de Gibbs molar de exceso, G^E , a la presión de 101.32 kPa para el Sistema Binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2). (○), este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Margules, (-----) Van Laar, (- - - - -) Wilson, (- · - · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

4.4 Medidas de densidad e índice de refracción en sistemas Binarios

Binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2)

Tabla 4.16 Valores experimentales de densidad, volumen molar de exceso, índice de refracción y diferencia del índice de refracción, a 298.15 K, en función de la composición para el sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2).

x_1	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^3$	$V^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	n_D	Δn_D
0.0510	682.78	0.0461	1.38643	-0.00068
0.1014	686.13	0.0849	1.38772	-0.00132
0.1504	689.47	0.1244	1.38901	-0.00191
0.1999	692.98	0.1567	1.39033	-0.00249
0.2399	695.91	0.1804	1.39148	-0.00287
0.2965	700.19	0.2113	1.39320	-0.00333
0.3479	704.22	0.2379	1.39475	-0.00375
0.3998	708.44	0.2618	1.39647	-0.00402
0.4478	712.49	0.2809	1.39808	-0.00425
0.5009	717.14	0.2971	1.39995	-0.00442
0.5482	721.47	0.3049	1.40168	-0.00450
0.5996	726.37	0.3059	1.40363	-0.00452
0.6514	731.50	0.3082	1.40576	-0.00438
0.7009	736.67	0.2938	1.40788	-0.00416
0.7507	742.08	0.2772	1.41008	-0.00387
0.7996	747.64	0.2545	1.41240	-0.00342
0.8516	753.90	0.2105	1.41503	-0.00279
0.9061	760.82	0.1532	1.41796	-0.00195
0.9492	766.65	0.0916	1.42042	-0.00114

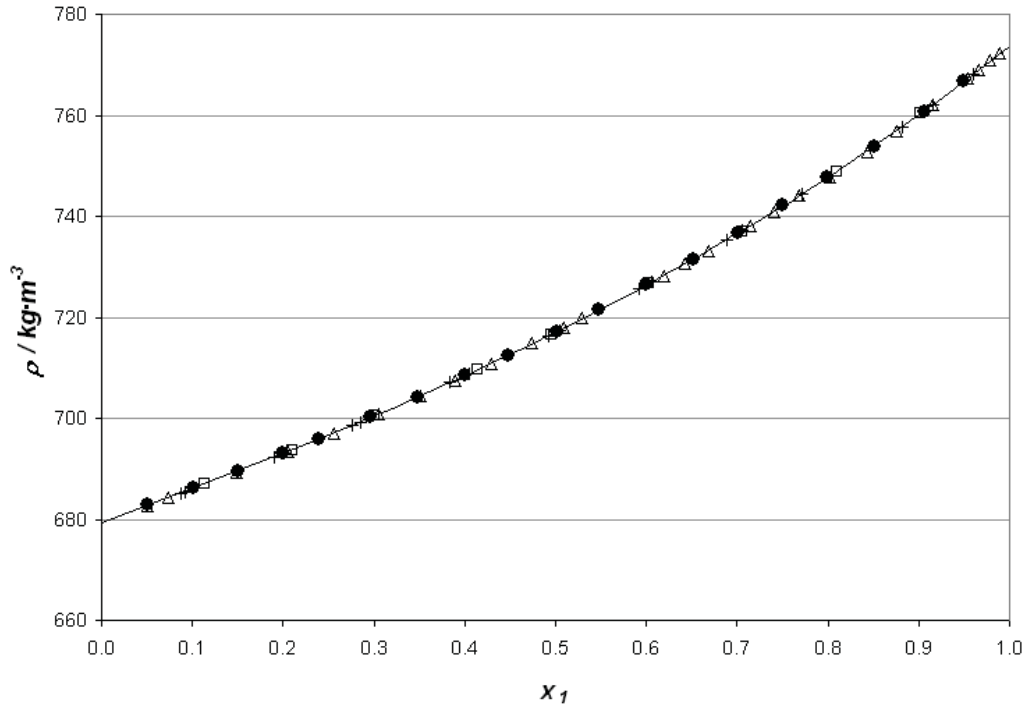


Figura 4.11 Valores experimentales de densidad para diferentes fracciones molares del sistema binario Ciclohexano (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (□) (Nagata 1997); (△) (Martin 1983); (+) (Saito 1988). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la función polinomial obtenidos en este trabajo.

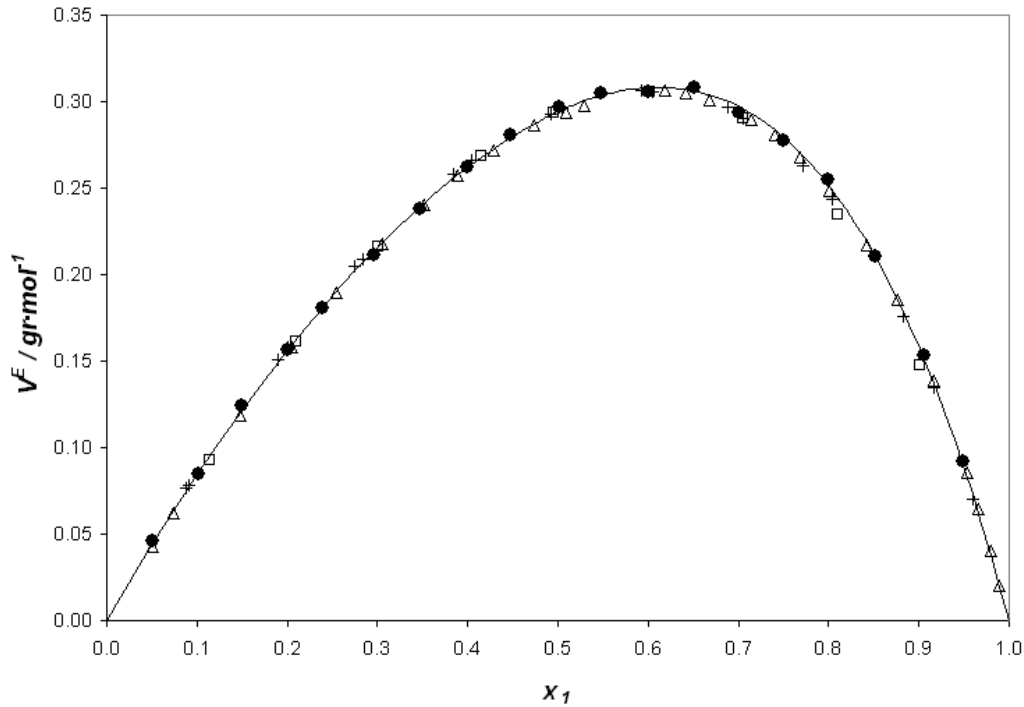


Figura 4.12 Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a 298.15 K para el sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (□) (Nagata 1997); (△) (Martin 1983); (+) (Saito 1988); La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

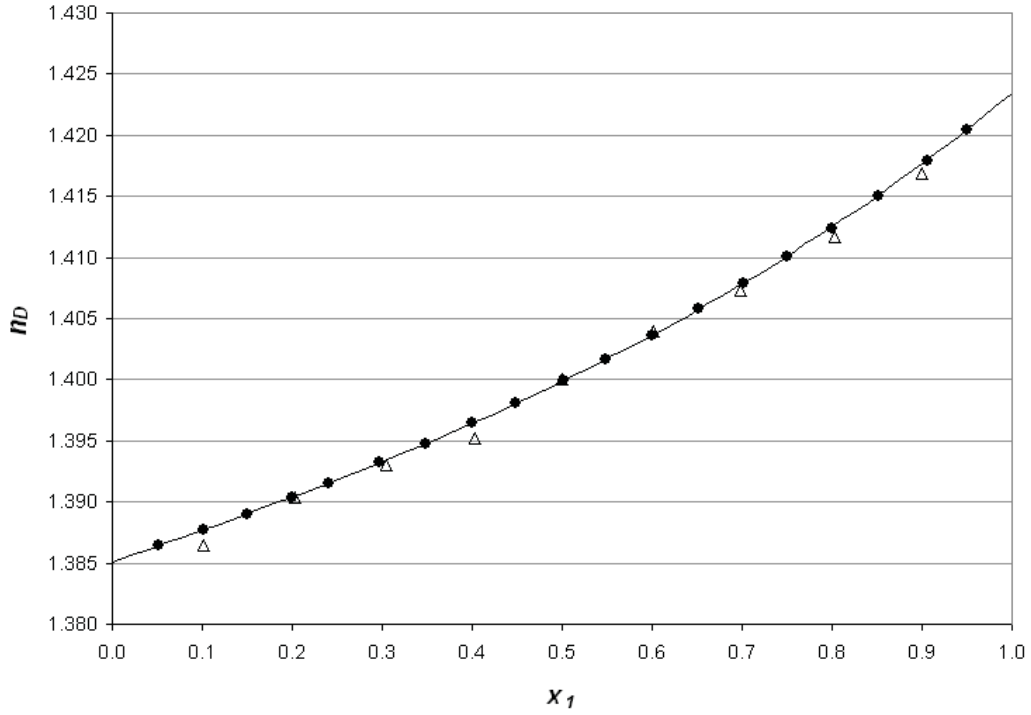


Figura 4.13 Valores experimentales del índice de refracción para diferentes fracciones molares del sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (△)(Aminabhavi 1996). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la función polinomial obtenidos en este trabajo.

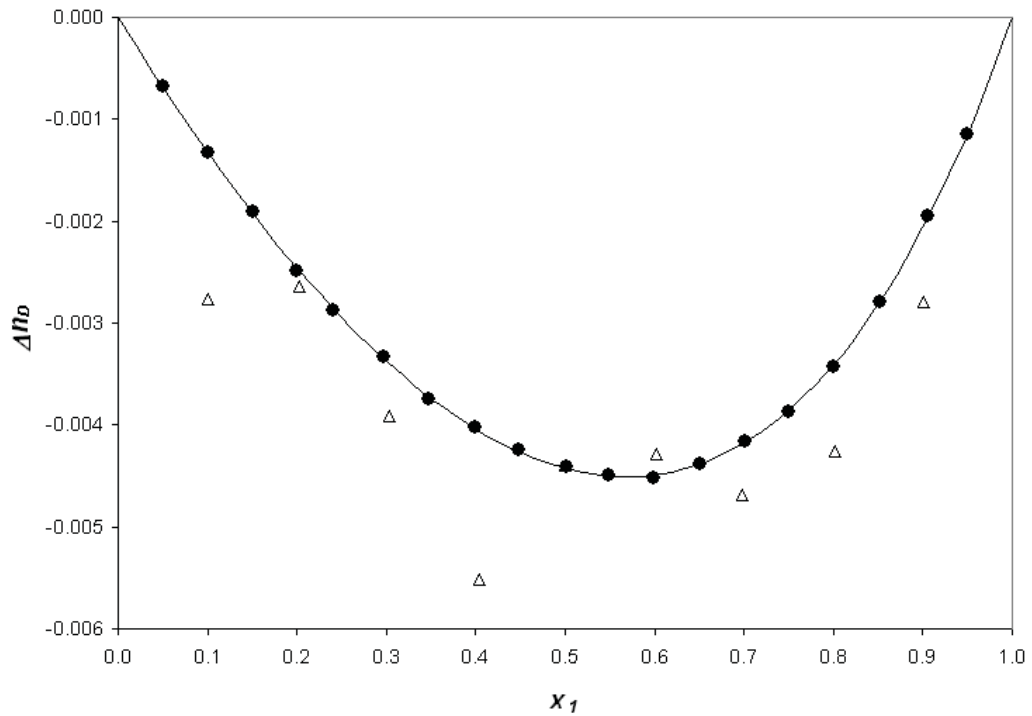


Figura 4.14 Valores de la desviación del índice de refracción, Δn_D , a 298.15 K para el sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (△)(Aminabhavi 1996) La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

Tabla 4.17 Sistema binario B01: Ciclohexano (1) + Heptano (2) a 298.15 K. Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a las funciones polinómicas de p y nD y a la ecuación de Redlich-Kister para V^E y ΔnD , y resultados de dichos ajustes.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	rms	$max\Delta Y$	$max\Delta Y/Y$
ρ	679.54	62.144	26.588	-8.508	14.103	0.02	0.03	0.005%
V^E	1.1763	0.4754	0.2791	0.0684		0.002	0.003	1.8%
n_D	1.38518	0.02358	0.01240	-0.00493	0.00728	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0.002%
Δn_D	-0.01771	-0.004679	-0.00172	-0.00073		$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-5}$	1.4%

En la Figura 4.15 se presenta una comparación entre los resultados de este trabajo y los de la literatura. Para cada conjunto de datos, el volumen molar de exceso calculado V_{calc}^E se ha determinado usando los coeficientes de Redlich-Kister (Redlich 1948) de la correlación de Martin y Symons. La dispersión de los datos experimentales obtenidos en este trabajo está dentro del $\pm 2\%$ del volumen de exceso correspondiente a cada valor de la fracción molar en el rango central de composición.

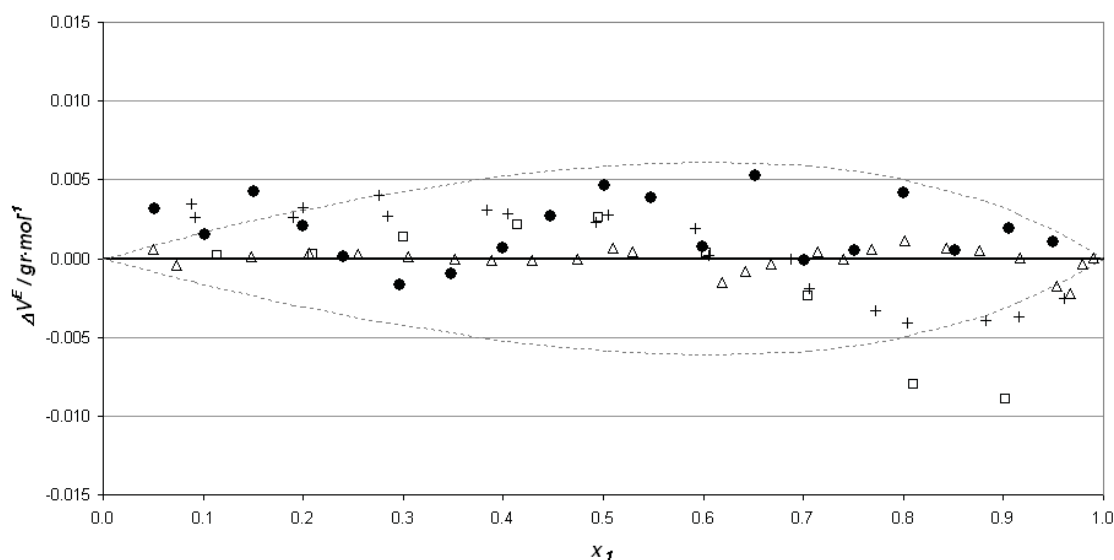


Figura 4.15 Comparación de los residuos entre el volumen de exceso medido, V^E , y el calculado, V_{calc}^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema Ciclohexano (1) + Heptano (2). (●) este trabajo; (□) (Nagata 1997); (△) (Martin 1983); (+) (Saito 1988). El volumen de exceso calculado V_{calc}^E ha sido determinada usando los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos por Martín y Symons para cada conjunto de datos. La línea de puntos muestra una desviación de +2% respecto del volumen de exceso calculado a cada fracción molar.

Binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2)

Tabla 4.18 Valores experimentales de densidad, volumen molar de exceso, índice de refracción y diferencia del índice de refracción, a 298.15 K, en función de la composición para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2).

x_1	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^3$	$V^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	n_D	Δn_D
0.0491	772.29	0.1159	1.42090	-0.00137
0.1184	770.52	0.2315	1.41768	-0.00272
0.1514	769.81	0.2741	1.41629	-0.00322
0.2015	768.88	0.3244	1.41434	-0.00381
0.2375	768.31	0.3500	1.41304	-0.00414
0.2995	767.47	0.3790	1.41097	-0.00453
0.3427	766.96	0.3917	1.40964	-0.00469
0.4033	766.37	0.3947	1.40788	-0.00481
0.4408	766.07	0.3886	1.40696	-0.00472
0.4999	765.63	0.3775	1.40549	-0.00459
0.5405	765.38	0.3619	1.40450	-0.00448
0.6038	765.01	0.3381	1.40314	-0.00413
0.6525	764.79	0.3094	1.40220	-0.00375
0.7112	764.56	0.2699	1.40106	-0.00330
0.7494	764.43	0.2419	1.40039	-0.00294
0.8054	764.28	0.1950	1.39945	-0.00236
0.8405	764.19	0.1635	1.39887	-0.00199
0.8934	764.10	0.1122	1.39805	-0.00139
0.9465	764.01	0.0550	1.39728	-0.00071

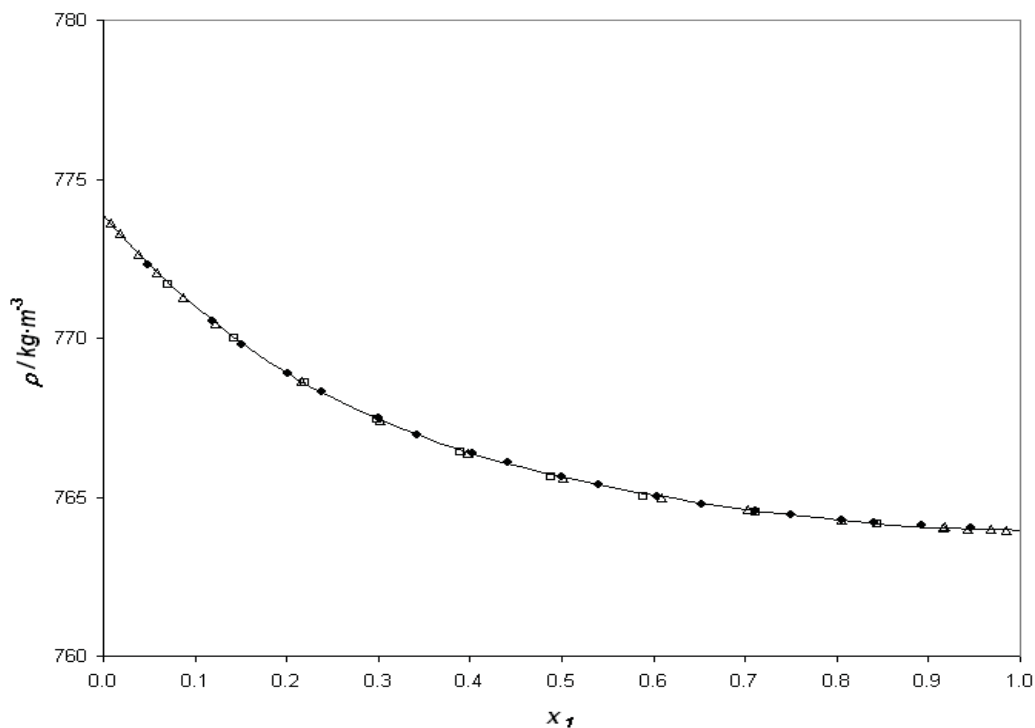


Figura 4.16 Valores experimentales de densidad para diferentes fracciones molares del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (□) (Teng 1992); (△) (Berti 1989). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la función polinomial obtenidos en este trabajo.

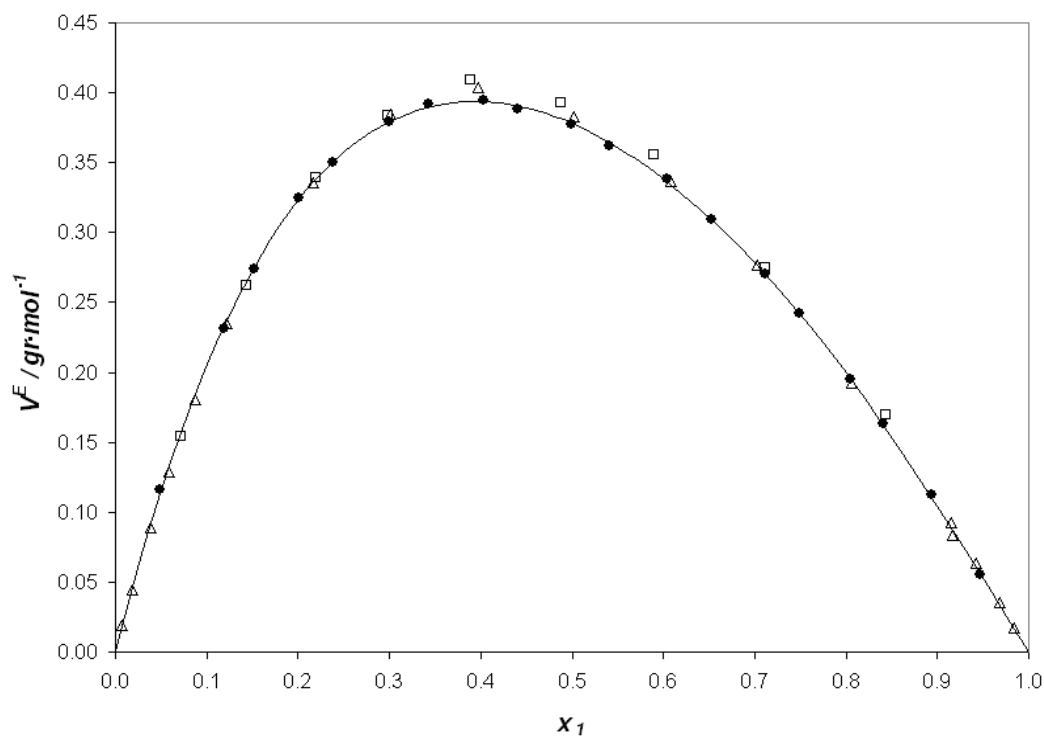


Figura 4.17 Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a 298.,15 K para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (□) (Teng 1992); (△) (Berti 1989). La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

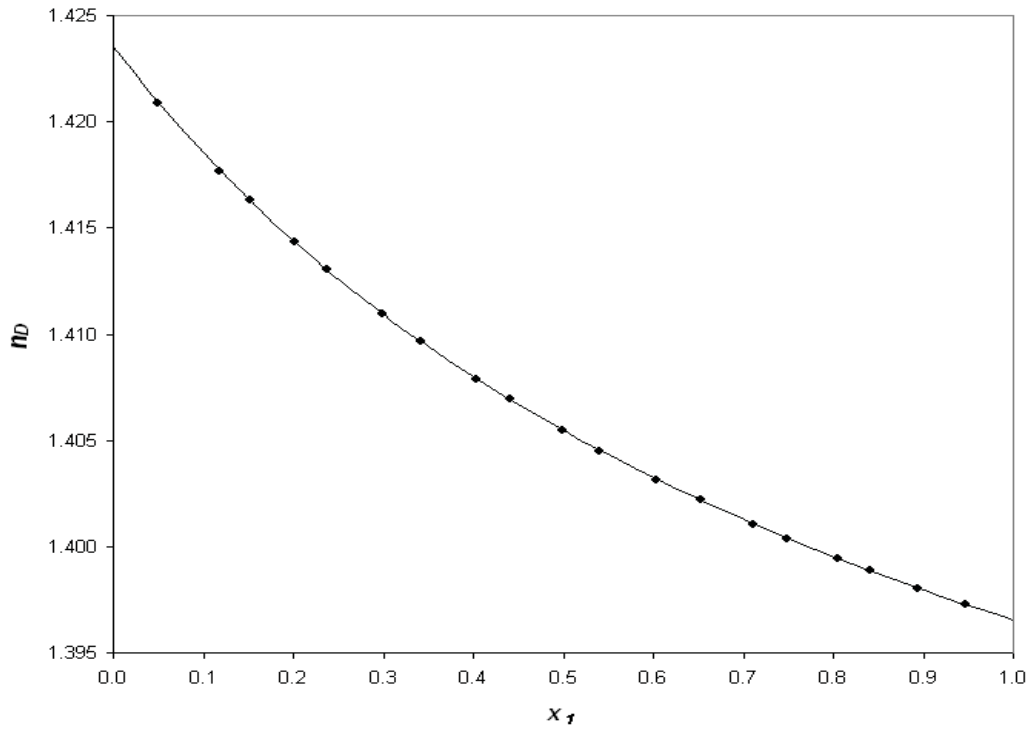


Figura 4.18 Valores experimentales del índice de refracción para diferentes fracciones molares del sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la función polinomial obtenidos.

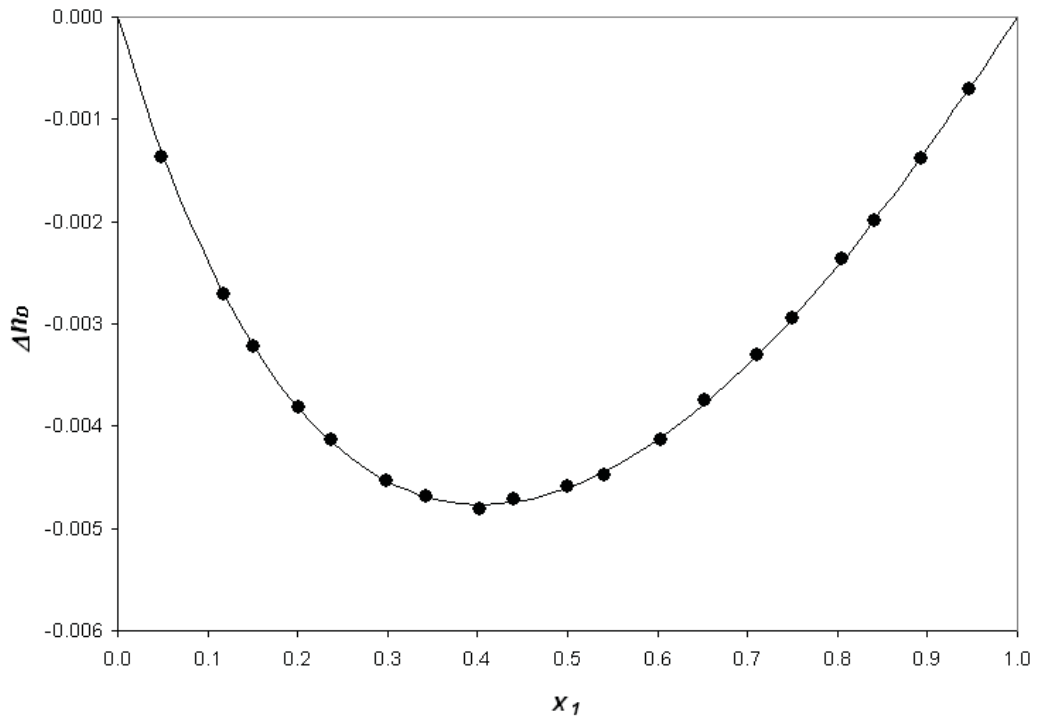


Figura 4.19 Valores de la desviación del índice de refracción, Δn_D , a 298.15 K para el sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo. La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos.

Tabla 4.19 Sistema binario B02: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) a 298.15. Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a las funciones polinómicas de ρ y n_D , y a la ecuación de Redlich-Kister para V^E y Δn_D , y resultados de dichos ajustes.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	rms	$max\Delta Y$	$max\Delta Y/Y$
ρ	773.85	-33.431	51.75	-42.91	14.708	0.03	0.04	0.005%
V^E	1.5117	-0.5673	0.3327	-0.2105		0.0013	0.003	3.1%
n_D	1.42355	-0.05513	0.05364	-0.0373	0.0118	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0.004%
Δn_D	-0.01841	0.006493	-0.00311	0.00186		$2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$	2.1%

Binario B03: Dibutil éter (1) + Heptano (2)

Tabla 4.20 Valores experimentales de densidad, volumen molar de exceso, índice de refracción y diferencia del índice de refracción, a 298.15 K, en función de la composición para el sistema binario B03: Dibutil éter (1) + Heptano (2).

x_1	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^3$	$V^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	n_D	Δn_D
0.0512	684.40	0.0240	1.38580	0.00003
0.1005	689.02	0.0401	1.38638	0.00005
0.1545	694.01	0.0540	1.38702	0.00008
0.2008	698.23	0.0664	1.38759	0.00012
0.2503	702.69	0.0738	1.38816	0.00014
0.3008	707.19	0.0806	1.38876	0.00017
0.3517	711.65	0.0855	1.38935	0.00017
0.4010	715.94	0.0840	1.38993	0.00020
0.4486	720.02	0.0847	1.39047	0.00020
0.4986	724.24	0.0851	1.39105	0.00021
0.5492	728.46	0.0838	1.39163	0.00022
0.5992	732.58	0.0792	1.39218	0.00021
0.6484	736.58	0.0762	1.39273	0.00020
0.6985	740.62	0.0677	1.39330	0.00020
0.7486	744.58	0.0620	1.39383	0.00016
0.7997	748.61	0.0478	1.39441	0.00017
0.8467	752.22	0.0434	1.39489	0.00012
0.8993	756.26	0.0272	1.39546	0.00009
0.9478	759.93	0.0159	1.39597	0.00005

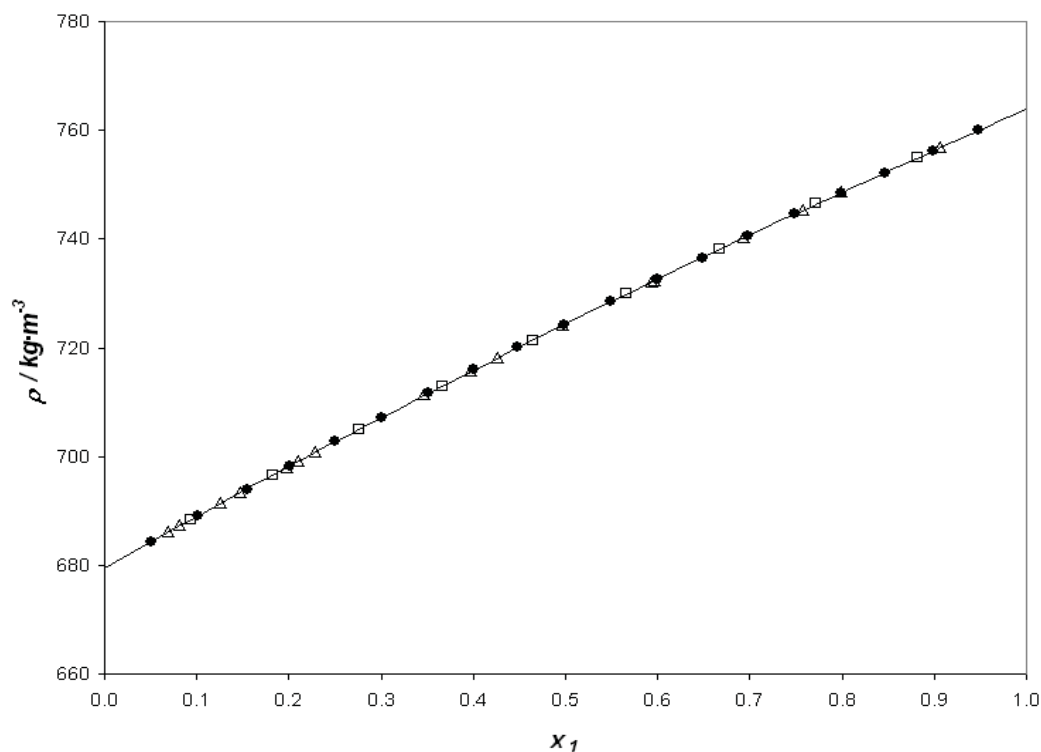


Figura 4.20 Valores experimentales de densidad para diferentes fracciones molares del sistema binario B03: Dibutil éter (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (□) (Teng 1992); (△) (Rezanova 2000). La línea continua muestra los valores calculados con la función polinomial obtenida.

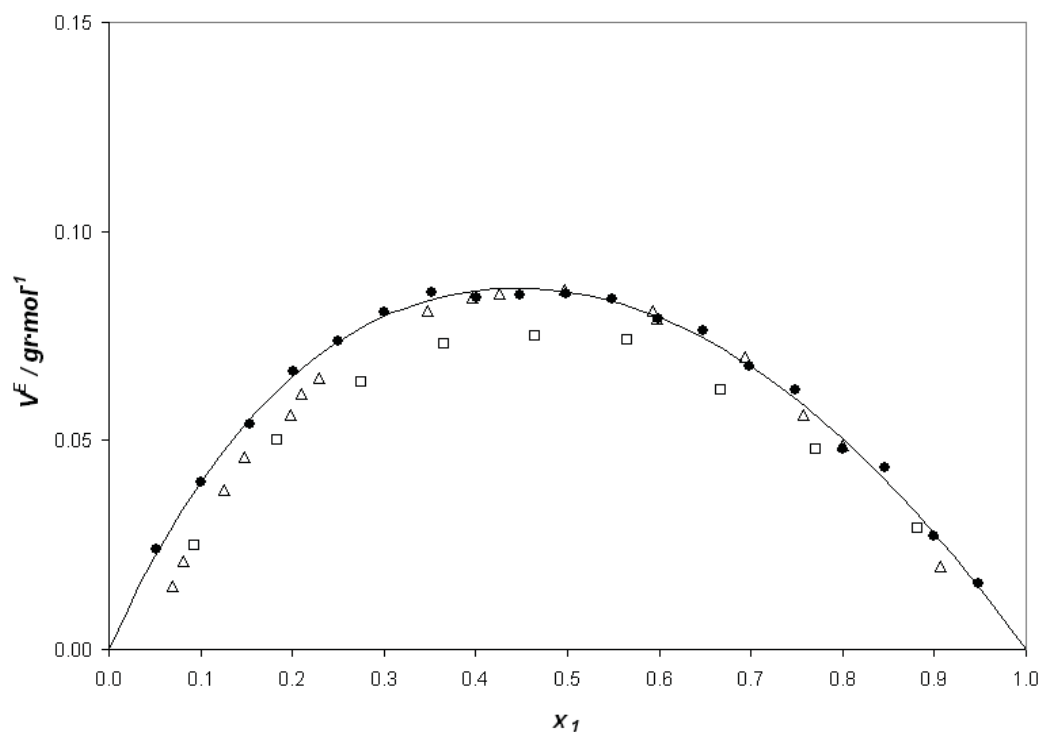


Figura 4.21 Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a 298.15 K para el sistema binario B03: Dibutil éter (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo; (□) (Teng 1992); (△) (Rezanova 2000). La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

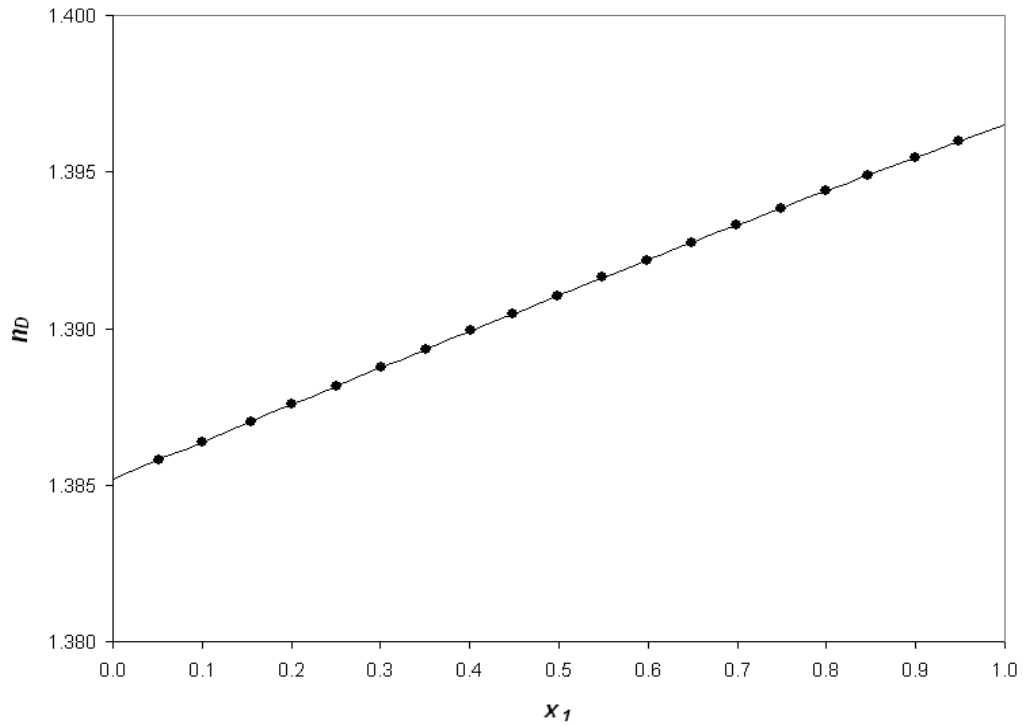


Figura 4.22 Valores experimentales del índice de refracción para diferentes fracciones molares del sistema binario B03: Dibutil éter (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la función polinomial obtenidos en este trabajo.

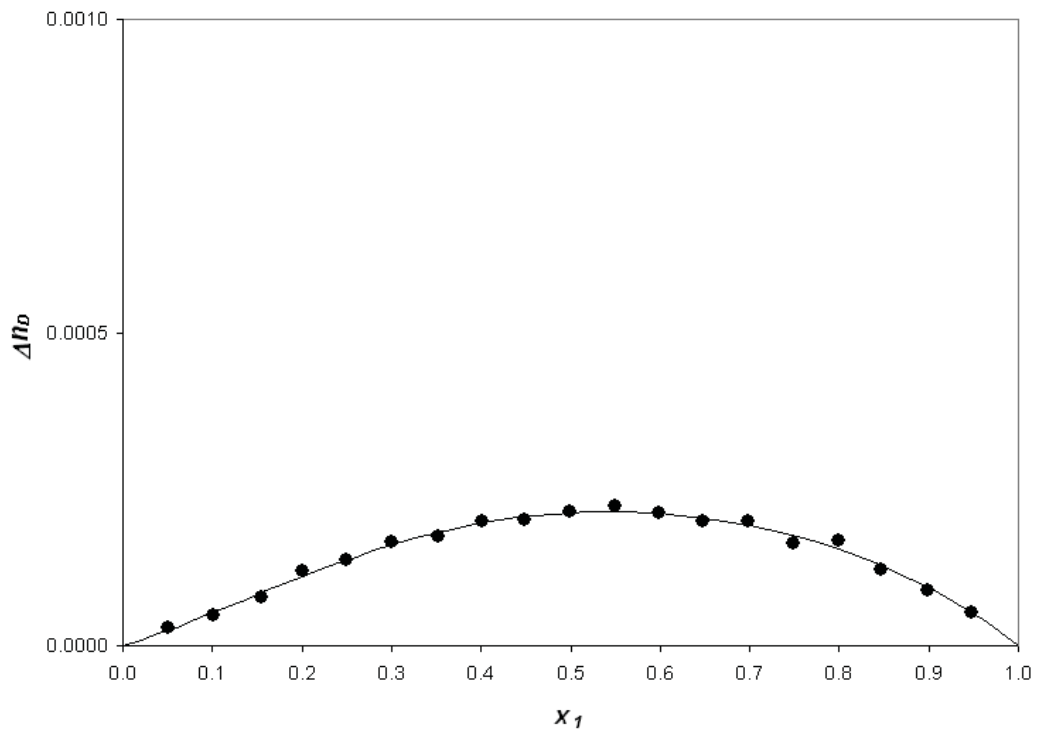


Figura 4.23 Valores de la desviación del índice de refracción, Δn_D , a 298.15 K para el sistema binario B03: Dibutil éter (1) + Heptano (2) a 298.15 K. (●) este trabajo. La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

Tabla 4.21 Sistema binario B03: Dibutil éter (1) + Heptano (2) a 298.15. Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a las funciones polinómicas de ρ y n_D , y a la ecuación de Redlich-Kister para V^E y Δn_D , y resultados de dichos ajustes.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	rms	$max\Delta Y$	$max\Delta Y/Y$
ρ	679.56	95.283	-11.32	-0.482	0.789	0.008	0.016	0.002%
V^E	0.3418	-0.06632	0.0544	-0.0303		0.0016	0.003	7.3%
n_D	1.38519	0.01198	-0.00027	-0.0004		$7 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.001%
Δn_D	0.000850	0.0001526	-0.00007	0.00020		$7 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	10.8%

4.5 Discusión de los resultados obtenidos

Los valores de las presiones de vapor y temperaturas de ebullición obtenidos para los compuestos puros presentan un buen acuerdo con los proporcionados por las ecuaciones de Antoine de la literatura en el rango de presiones inferior a 101.32 kPa. En el caso de Dibutil éter, el acuerdo es sensiblemente mejor con los valores de Kirss y Siimer (*Kirss 2006*) que con los de Cidlinsky y Polak (*Cidlinsky 1969*).

En el rango de presiones de 101.32 a 280 kPa los valores de la temperatura de ebullición medidos presentan valores inferiores a los calculados a partir de las referencias, siendo creciente esta diferencia con la presión, salvo en el caso del Agua. Posiblemente, debido a las limitaciones en el ajuste de la ecuación de Antoine para rangos amplios de presión.

Los valores experimentales del equilibrio líquido-vapor isóbaro del sistema binario Ciclohexano (1) + Heptano (2), poseen un buen acuerdo con los obtenidos de las referencias, presentando una desviación positiva respecto de la ley de Raoult. El sistema Dibutil éter (1) + Ciclohexano, también presenta una ligera desviación positiva. Ambos sistemas presentan un buen ajuste a los modelos estudiados, siendo mejor el obtenido con la ecuación NRTL.

En las medidas de densidad de los sistemas binarios se han obtenido valores experimentales de la densidad y del volumen de exceso similares a los de la literatura para los sistemas binarios estudiados. El sistema Ciclohexano (1) + Heptano (2) presenta volúmenes de exceso positivos en todo el intervalo de composición, con una

cierta asimetría, estando su máximo en $x_1 = 0.65$ aprox. Los sistemas binarios formados por el Dibutil éter y ambos hidrocarburos tienen valores positivos en todo el intervalo. El sistema Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) presenta una ligera asimetría, con un máximo de $V^E = 0.395$ en $x_1 = 0.40$. El sistema Dibutil éter + Heptano da valores menores del volumen de exceso, con una gráfica simétrica.

Para las medidas experimentales del índice de refracción de los sistemas binarios Dibutil éter + hidrocarburo no se han encontrado referencias en la literatura. La desviación del índice de refracción para los sistemas Ciclohexano (1) + Heptano (2) y Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2) da valores negativo en todo el intervalo de composición. En el sistema Dibutil éter (1) + Heptano (2) estos valores son positivos con la composición. En la desviación del índice de refracción de los diferentes sistemas se reproducen las mismas asimetrías de las curvas que las observadas en los volúmenes de exceso, coincidiendo las composiciones de sus respectivos valores máximos o mínimos.

4.6 Referencias

- Aminabhavi, T. M. P., V.B.; Aralaguppi, M.I.; Phayde, H.T.S. (1996). J. Chem. Eng. Data **41**: 521-525.
- Berti, P. L., L.; Matteoli, E. (1989). "Excess volumes of cyclohexane + a linear ether at 298.15 K." Fluid Phase Equilibria **44**: 285-294.
- Black, C. (1959). "Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria from Binary Data." Ind. & Eng. Chem. **51**(2): 211-218.
- Cidlinsky, J. P., J. (1969). "Saturated vapour pressures of some ethers." Collect. Czech. Chem. Commun. **34**: 1317-1321.
- Fredenslund, A. G., J.; Rasmussen, P. (1977). Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC, A Group-Contribution Method. Amsterdam, Elsevier.
- Gmehling, J. O., U.; Kolbe, B. (1983). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 6c. Frankfurt, DECHEMA.

- Jan, D. S. S., H.Y.; Tsai, F.N. (1994). "Vapor-Liquid Equilibria of n-Hexane + Cyclohexane + n-Heptane and the Three Constituent Binary Systems at 101.0 kPa." J. Chem. Eng. Data **39**: 438-440.
- Kirss, H. K., M.; Siimer, E. (2006). "Isobaric Vapor+Liquid Equilibria of ternary system Dibutyl ether + 1-Pentanol + Nonane." J. Chem. Eng. Data **51**: 1887-1891.
- Marsh, K. N. (1987). Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- Marsh, K. N. N., P.; Gmehling, J.; Böltz, R. (1999). "Review of thermophysical property measurements on mixtures containing MTBE, TAME, and other ethers with non-polar solvents." Fluid Phase Equilibria **156**: 207-227.
- Martin, M. L. (1983). Int. Data Ser. Ser. A **11**(48).
- Myers, H. S. (1975). Pet. Refiner **36**(3): 175-178.
- Nagata, I. T., K. (1997). J. Chem. Thermodynamics **29**: 1093-1099.
- Onken, U. A., W. (1990). Inst. Chem. Eng., Recommended Test Mixts. Distn. Columns, Rugby.
- Ortega, J. E., F.; Tojo, J.; Canosa, J.; Rodriguez, A. (2003). "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria and Excess Properties for the Binary Systems of Methyl Esters + Heptane." J. Chem. Eng. Data **48**: 1183-1190.
- Redlich, O., Kister, A.T. (1948). "Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions." Ind. & Eng. Chem. **40**(2): 345-348.
- Reid, R. C. P., I.M.; Poling, B.E. (1987). The Properties of Gases and Liquids. New York, Mc-Graw Hill.
- Rezanova, E. N. K., K.; Lichtenthaler, R.N. (2000). J. Chem. Eng. Data **45**: 124-130.
- Riddick, J. A. B., W.B.; Sakano, T.K. (1986). Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry, vol. II. New York, Interscience, Wiley.
- Rilo, E. F., S.; Segade, L.; Cabeza, O.; Franjo, C.; Jimenez, E. (2003). "Surface tensions, densities and refractive indexes of mixtures of dibutyl ether and 1-alkanol at 298.15 K." J. Chem. Thermodynamics **35**: 839-850.

Saito, A. T., R. (1988). J. Chem. Thermodynamics **20**: 859-865.

Teng, I. L. A., W.E.Jr. (1992). "Thermodynamic properties of nonelectrolyte solutions: Part 2. Excess molar volumes of binary mixtures containing 1,1-Oxybisbutane." Phys. Chem. Liq. **24**: 249-253.

Yakoumis, I. V. V., K.; Kontogeorgis, G.M. ;Coutsikos, P.; Kalospiros, N.S.; Tassios, D. (1996). "Application of the LCVM Model to Systems Containing Organic Compounds and Supercritical Carbon Dioxide." J. Supercritical Fluids **9**: 88-98.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA
DENSIDAD A ALTA PRESIÓN

5.1	Introducción	127
5.2	Técnica experimental de medida de la densidad a alta presión.	130
5.3	Procedimiento experimental de medida	136
5.4	Calibración del densímetro	140
5.5	Ajuste de los datos experimentales.....	143
5.6	Validación experimental del equipo.....	145
5.7	Expresión de la incertidumbre en la medida.....	147
5.8	Referencias.....	150

5.1 Introducción

Las propiedades volumétricas suministran una información elemental e imprescindible para la caracterización termodinámica de un fluido. La densidad es una de las propiedades físicas de la materia más importantes. Una medida precisa de esta densidad participa decisivamente en la optimización de la mayor parte de los procesos (*Dohrn and Pfohl 2002; Gupta and Olsont 2003; Case, Chaka et al. 2004; Case, Chaka et al. 2005; Case, Brennan et al. 2007; Wakeham, Assael et al. 2007*), y en el desarrollo de modelos teóricos que ayuden a entender y predecir su comportamiento termodinámico.

Su conocimiento en diferentes condiciones de presión y temperatura, $\rho(p,T)$, permite el diseño de la altura de las torres de rectificación; optimiza las condiciones de operación y distribución de los productos derivados del petróleo; interviene en el cálculo de propiedades como la solubilidad y la viscosidad; se aplica a modelos predictivos que estimen diversas propiedades físicas; determina la capacidad como disolvente de un fluido, importante característica en el desarrollo de líquidos iónicos a temperatura ambiente y en procesos de extracción en condiciones supercríticas.

A partir de de las medidas $\rho(p,T)$ se pueden determinar directamente sus propiedades derivadas como son el coeficiente de compresibilidad isoterma κ_T , y el coeficiente de expansión isobárica α_p , propiedades ambas que varían con la presión, temperatura y estructura molecular. Ambos permiten determinar la presión interna, π_i , suministrando información sobre las energías de interacción atractivas y repulsivas entre moléculas (*Lugo, Comuñas et al. 2001*).

Como se ha descrito brevemente en el apartado 3.2, existen diferentes métodos para la determinación experimental de la densidad. Se puede establecer una clasificación en base a dos grandes familias de técnicas que miden esta propiedad, *métodos directos* y *métodos indirectos*.

Entre las primeras encontramos la *picnometría*, el método clásico por excelencia, la *densimetría de flotador*, por ejemplo magnético, técnica basada en el equilibrio entre los efectos opuestos de la gravedad, empuje y campo magnético sobre un flotador, y la *balanza hidrostática*, basada en el principio de Arquímedes. Son técnicas muy precisas pero también muy exigentes y exhaustivas en el cálculo de la propiedad.

Entre los métodos indirectos tenemos los *densímetros de oscilación mecánica*, método preciso y rápido para la determinación de densidades, que es el empleado en este trabajo. Estos equipos relacionan propiedades de la materia con la densidad, por lo que requieren de sustancias patrones para su calibrado, siendo sin embargo también técnicas muy precisas.

Con respecto a la determinación de densidades a altas presiones, existen diferentes métodos experimentales (Wagner, Kleinrahm et al.; Palavra, Tavares Cardoso et al. 2007). Como ejemplo sirvan los picnómetros (particularmente hidrómetros), o las células de volumen variable. En la bibliografía también se encuentra un gran número de publicaciones que presentan adaptaciones de diferentes métodos a volumen constante, para medidas de densidades a presión de saturación y a alta presión. Entre ellos destacan los que utilizan la técnica de densimetría de oscilación mecánica (*Matsuo and Hook 1984; Crovetto and Wood 1991; Majer, Crovetto et al. 1991; Morrison and Ward 1991; Defibaugh and Morrison 1992; Ström and Grén 1993; Galicia-Luna, Richon et al. 1994; Niesen, Polen et al. 1994; Defibaugh and Morrison 1997; Nakamura, Fujiwara et al. 1997; Ulbig, Bubolz et al. 1997; Boned, Moha-Ouchane et al. 1998; Colin, Cancho et al. 1999; Lee, Lo et al. 1999; Ihmels and Gmehling 2001*). El principio general de funcionamiento de esta técnica está descrito en los trabajos de Defibaugh y Morrison (*Defibaugh and Morrison 1997*), Galicia-Luna et al. (*Galicia-Luna, Richon et al. 1994*), Morrison y Ward (*Morrison and Ward 1991*), Ström y Grén (*Ström and Grén 1993*), Bouchot y Richon (*Bouchot and Richon 2001*), Sousa et al. (*Sousa and al. 1992*), Holcomb y Outcalt (*Holcomb and Outcalt 1998*) entre otros.

La densimetría de oscilación mecánica es actualmente la técnica más utilizada. El principio de funcionamiento de los densímetros de oscilación mecánica se basa en la medida de la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico excitado electrónicamente que contiene en su interior el fluido cuya densidad se desea conocer. Un densímetro que utiliza como elemento de oscilación mecánica un tubo de forma de U (densímetro de tubo vibrante) es el descrito y utilizado en este trabajo. Este es uno de los métodos más precisos para la determinación de datos $\rho(p,T,x)$; son relativamente rápidos en la medida, debido a que acortan el excesivo tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en temperatura presentado por otras técnicas; también evitan complicados procedimientos de llenado y pesada.

El procedimiento manual de obtención de datos $\rho(p,T,x)$ en amplio rango de temperaturas y presiones era generalmente muy costoso en el tiempo. Sistemas de medida automatizada como el que se presenta en este trabajo permite tanto modificar y controlar las condiciones del experimento como realizar la adquisición de datos con la mínima intervención del investigador. Dos son las obvias ventajas: una sensible reducción en el tiempo de medida, lo que permite una mayor repetibilidad y cantidad de medidas por unidad de tiempo; una segunda sería evitar en lo posible el riesgo de error en la medida y un aumento de la exactitud. En los últimos años son varios los grupos de trabajo que han publicado descripciones y referencias de sistemas automáticos que tienen como base densímetros de tubo vibrante (*Marriott, Hakin et al. 1999; Ihmels, Ufderhaar et al. 2000; Troncoso, Bessieres et al. 2003; García, Aparicio et al. 2004; Hnedkovský and Cibulka 2004; Outcalt and McLinden 2007; Fandiño 2009; Vega 2009*).

Con este propósito, se ha automatizado y puesto a punto un densímetro de tubo vibrante que permite realizar medidas $\rho(p,T,x)$ para fluidos comprimidos, tanto puros como mezclas, en un amplio rango de temperaturas (263.15-473.15 K) y presiones (0-140 MPa), adecuado para la medida precisa de densidades en un rango 0-3 g·cm⁻³, con una resolución de 10⁻⁵ g·cm⁻³. El principio de medida es similar al descrito en el capítulo 3. Este densímetro ha sido calibrado siguiendo el método de Lagourette (*Lagourette et al., 1992*), utilizando agua y vacío como patrones de referencia.

La incertidumbre en la medida experimental de la densidad ha sido calculada, siguiendo el documento EA-4/02 (1999), reconocido por las principales instituciones como referencia para el cálculo de incertidumbres, obteniendo un valor de 0.7 kg·m⁻³.

Con esta técnica se ha obtenido medidas precisas de la densidad de los compuestos puros y mezclas objetivo de este trabajo.

En el presente capítulo se expone el principio de funcionamiento de un densímetro de tubo vibrante; posteriormente se describirá toda la técnica densitométrica utilizada en este trabajo, así como la automatización llevada a cabo; se estudiará el método utilizado de calibración del densímetro; se referirán las medidas obtenidas para validar la técnica; y el cálculo de sus incertidumbres.

Por último se refiere la bibliografía utilizada.

5.2 Técnica experimental de medida de la densidad a alta presión.

La técnica experimental utilizada para la determinación de la densidad a alta presión de los fluidos puros y de sus mezclas, es un sistema automático de medida $\rho(p,T)$. El sistema automático requiere de un conjunto de elementos que permitan el llenado de la celda con las muestras, su vaciado y limpieza, el control y medida de la presión, el control y medida de la temperatura, y el registro y almacenamiento de los datos obtenidos.

En la figura 5.1 puede observarse un esquema general del sistema.

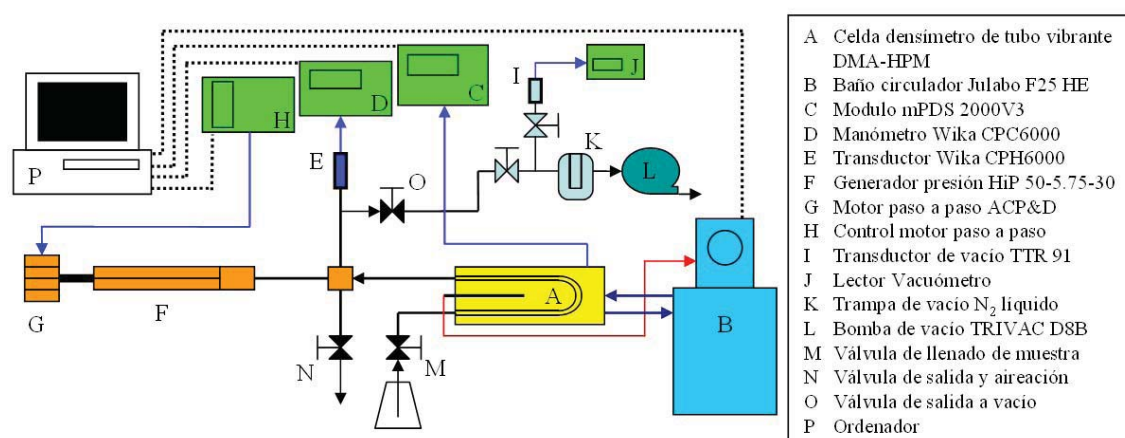


Figura 5.1 Esquema del sistema de medida $\rho(p,T)$ automático.

La parte fundamental del sistema es *la celda de medida*, un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM, en un rango $0-3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con una resolución de $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, que permite la medida en un rango de temperatura de $263.15-473.15 \text{ K}$ y presión inferior a 140 MPa .

El módulo DMA HPM consta de dos unidades, una mecánica y otra electrónica. En la parte mecánica se encuentra el tubo oscilador en forma de "U", de Hastelloy C-276. Este tubo se halla dispuesto en el centro de un cilindro, de pared doble. Al conjunto se le denomina *celda del densímetro*. El espacio comprendido entre el oscilador y la pared interior del cilindro está lleno de un gas que posee alta conductividad térmica y una densidad baja para no ocasionar amortiguamiento en las oscilaciones. Esto facilita el equilibrio térmico con el líquido procedente de un termostato que fluye alrededor del

cilindro que contiene la muestra a través de la doble pared. La unidad electrónica, conectada por cables coaxiales a la célula de medida, tiene la misión de excitar el tubo vibrante, hasta alcanzar la resonancia a su frecuencia natural de excitación, en una dirección perpendicular al plano que contiene el tubo. Los cables coaxiales suministran la excitación electrónica al oscilador mediante dos bobinas y un circuito electrónico que mantiene constante la amplitud. La vibración se transmite a la célula por medio de una lámina metálica pegada en el tubo y es detectada ópticamente por la interrupción del rayo de luz entre el emisor y el receptor, que están colocados perpendicularmente al plano definido por el tubo. Mediante su propia unidad de proceso, este módulo interpreta cualquier señal de salida de la célula de medida reproduciendo el valor del periodo de oscilación del tubo, que contiene la muestra objeto de estudio. La *unidad de evaluación* mPDS 2000V3 mide el periodo de vibración τ con una incertidumbre de $1 \cdot 10^{-6}$ ms, teniendo periodos en torno a 2.6 ms, y calcula la densidad con una ecuación de 9 coeficientes obtenidos de su calibración, también mide la temperatura interior de la celda de medida y permite la comunicación con un PC mediante conexión RS232.

En la figura 5.2 se muestra una imagen general del sistema de medida y sus elementos.



Figura 5.2 Fotografía del equipo $\rho(p,T,x)$ en su actual ubicación en el laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos.

Exceptuando los procedimientos de llenado, vaciado y limpieza del equipo, todos los procesos de control de temperatura y presión del sistema y la adquisición de datos se realizan de modo totalmente automatizado mediante ordenador, con un programa desarrollado en el entorno de programación Agilent VEE-Pro7.0. Este entorno permite desarrollar aplicaciones de test y medida en tiempo real, con interface de usuario, a través de conexión GPIB o puerto serie.

El *sistema de control de Temperatura* está formado por un baño externo con unidad refrigeradora JULABO F25 HE que mantiene constante la temperatura de la celda de medida haciendo circular el fluido (agua destilada, agua+etilenglicol o aceite de silicona en función del rango de temperaturas de las medidas) por la camisa interna de la célula de medida. Los tubos de teflón de este circuito están protegidos por espuma aislante térmica, para reducir la transmisión de calor con el ambiente del laboratorio.



Figura 5.3 Termómetro Pt 100. Se encuentra alojado en el módulo DMA HPM

El sistema de control es propio del baño termostático, y utiliza como sonda de temperatura de control una Pt100 de cuatro hilos, como la de la figura 5.3, inserta en el interior de la unidad DMA HPM, en una cavidad situada para tal efecto en el plano en U del oscilador mecánico. Esta sonda ha sido calibrada en el laboratorio, con un baño de calibración ASL, de estabilidad mejor a $\pm 0.005^{\circ}\text{C}$, frente a dos Pt100 calibradas en el laboratorio acreditado en temperatura TERMOCAL de la Universidad de Valladolid, calibradas ambas, en el punto triple de H_2O y en los cuatro puntos de temperatura de este trabajo (273.16 K; 298.15 K; 313.15 K; 328.15 K, 343.15 K), frente a dos sondas PRT25 Ω calibradas. Su incertidumbre en la medida de la temperatura es de 30 mK (factor de cobertura $k=2$). El baño termostático posee comunicación a PC mediante RS232.

El *Sistema control de presión* está compuesto por un sistema de medida de presión, un generador de presión y un motor paso a paso encargado de accionar el generador de presión.

Como *sistema de medida de presión* se utiliza un transductor WIKA CPT 6000 de medida de presión manométrica en el rango 0 – 160 MPa, con resolución 0.0001 MPa, conectado a un calibrador WIKA CPH 6000, con compensación activa de la temperatura y con conexión USB a PC. Este conjunto fue calibrado en nueve puntos de su rango de medida, en laboratorio acreditado en presión y masa, con una incertidumbre conjunta de ± 0.042 MPa = $\pm 0.026\%$ del rango de medida. El material del transductor en contacto con el fluido es acero inoxidable.

El *generador de presión* usado en este trabajo es el modelo 68-5.75-15 de la marca HiP, con un volumen máximo de 35 ml. y una presión máxima de trabajo de 70 MPa. El modelo previsto inicialmente HiP 50-5.75-30, con un volumen máximo de 18 ml. y una presión máxima de trabajo de 200 MPa, tuvo que ser sustituido debido a un problema de fabricación, detectado en el transcurso de este trabajo, que afectaba a su correcto funcionamiento. Aun cuando el límite en la celda de medida fuese 140 MPa, por seguridad se han realizado las medidas hasta una presión máxima de 50 Mpa. Esta ha sido la condición limitante en presión de todo el sistema. Las empaquetaduras de sellado del pistón fue cambiadas por otras de teflón, siendo este química, mecánica y térmicamente estable dado el rango de trabajo y el tipo de fluidos. No existe separación entre ambos circuitos, siendo el propio fluido de medida el fluido portador del circuito hidráulico.

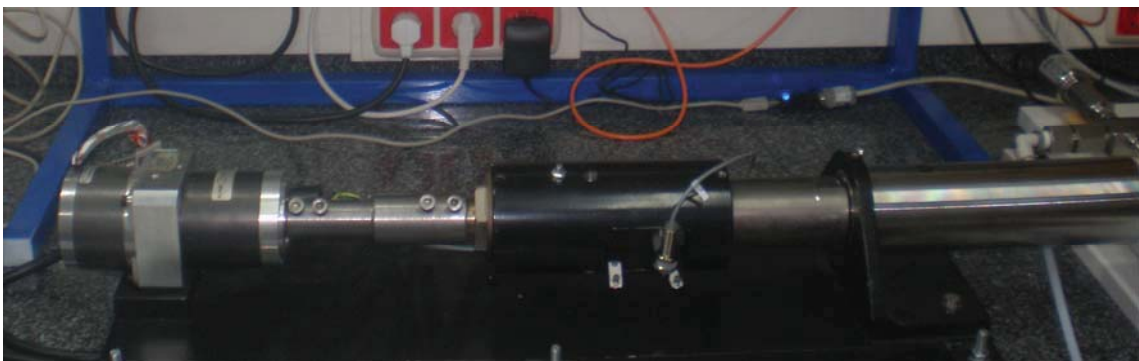


Figura 5.4 Detalle del sistema de presión: motor paso a paso, reductora, acoplamiento, generador de presión, sensor de posición, cabeza de seguridad y transductor de presión.

El émbolo de este generador de presión a volumen variable es movido por un *motor paso a paso* ACP&D limited type 6530-24 provisto de una caja de cambios reductora y su controlador Drive Star 2000APS1. Como se puede observar en la figura 5.4, sobre el generador de presión se ha dispuesto un sensor de posición, conectado al controlador, y dos puntos de final de carrera del pistón, uno a volumen cero y otro al comienzo de la carrera de trabajo, dispuestos como medida de seguridad del sistema. También se ha instalado en el circuito hidráulico una cabeza de seguridad con disco de ruptura calibrado a una presión de 170 MPa.

Todos los conductos del circuito de presión han sido construidos con tubo HiP de ¼” de alta presión, hasta 400 MPa de presión máxima. El ajuste en las conexiones de alta presión HF4 es cónico metal-metal por presión. Las conexiones de alta presión fueron realizadas mecanizando sobre el tubo la conicidad de los extremos y las roscas. El acoplamiento es por anillo de presión roscado sobre el tubo y contra-tuerca roscada al cuerpo de las válvulas y accesorios.

Las válvulas montadas en el sistema para las funciones de llenado, aireación y conexión a vacío, en la figura 5.5, son válvulas de aguja para alta presión HiP, hasta 200 MPa de presión máxima y con conexiones HF4 a tubo ¼”.



Figura 5.5 Detalle del circuito hidráulico: válvulas de llenado, aireación y conexión a vacío.

El *sistema de llenado* de las muestras, en nuestro trabajo fluidos puros y mezclas de compuestos volátiles y de baja viscosidad, se realiza por succión mediante vacío en el

circuito de presión, frente a presión atmosférica en la muestra. Para ello se utiliza una válvula HiP de aguja de alta presión, con un tubo acodado HiP de 1/8". Este tubo ajusta en la válvula en un extremo y el otro se encuentra biselado para poder perforar el septum silicona-teflón del vial con la muestra a medir. El septum evita la posibilidad de evaporación parcial de la muestra.

El *sistema de evacuación y limpieza* del sistema. La evacuación del fluido de muestra se realiza por la válvula de llenado, siguiendo un procedimiento en sentido contrario al de llenado. También se dispone de una válvula de aguja HiP, con tubo acodado HiP de 1/8", para la función de aireación y para poner a presión atmosférica todo el sistema de manera rápida. Para la evacuación completa de la muestra y limpieza del sistema, se conecta el circuito a una línea de vacío. Una válvula de aguja HiP permite aislar y conectar el circuito de presión a una línea de vacío. En la figura 5.6 se puede ver la línea de vacío, compuesta por el tubo de vacío; un vacuómetro Leybold Vakuum Thermovac TTR91; una trampa fría con nitrógeno líquido y la bomba rotativa de vacío Leybold Trivac D8B.



Figura 5.6 Detalle de la bomba rotativa de vacío, vacuómetro, válvulas y trampa fría

El sistema permite alcanzar un vacío en el sistema de 2 Pa. Existen dos válvulas adicionales en la zona de vacío, ambas en la zona de la bomba rotativa: una permite aislar ésta y su trampa fría del tubo de vacío y circuito de medida; una segunda permite aislar el vacuómetro de la línea de vacío. Se evita de esta manera el riesgo de

contaminación por aceite de lubricación de la propia bomba. La primera de las válvulas permite, además, escalonar en etapas el proceso de evacuado de todo el sistema. La bomba de vacío posee un filtro en su salida. Se describirá en la siguiente sección el procedimiento de purga de aire utilizado durante las medidas.

Las características de los diversos equipos e instrumentos de regulación y control del densímetro automático se recogen en la Tabla 5.1

Tabla 5.1: Características de la instrumentación de control del densímetro automático.

Densímetro Anton Paar DMA HPM	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen de muestra en la celda: 2 ml. • Rango temperatura: -10°C - 200°C • Rango presión: 0 – 1400 bar • Rango de medida: 0 – 3 gr/cm³ • Resolución: 1·10⁻⁵ g/cm³ • Repetibilidad: 1·10⁻⁵ g/cm³ • Incertidumbre: aprox. ±1·10⁻⁴ g/cm³ • Incertidumbre a alta presión: ±1·10⁻³ g/cm³
Baño termostático JULABO F25 HE	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad: 4 l. • Rango operación: -28°C - 200°C • Resolución: 0.01°C • Estabilidad en temperatura: ±0.01°C
Medidor presión WIKA CPH 6000 + Transmisor presión WIKA CPH 6000	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de medida: 0 - 1600 bar • Método de medida: manométrico • Resolución: 0,001 bar. • Incertidumbre: ±0,42 bar =±0,026% FS
Vacuómetro Leybold Vakuum TTR91	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de medida: 5·10⁻⁴ - 1000 mbar • Incertidumbre: 15% en 10⁻³ a 100 mbar
Balanza Sartorius BP 221S	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de medida: 0-200 gr. • Resolución: 0,0001 gr. • Exactitud: 0,0001 gr.

5.3 Procedimiento experimental de medida

Para la determinación de los valores experimentales de cada sistema a diferentes concentraciones, presiones y temperaturas, todos los líquidos puros fueron mantenidos con tamiz molecular, en ausencia de luz y sin contacto con el aire. Los fluidos puros utilizados en las mezclas binarias fueron desgasificados previamente a la preparación de

las muestras. La desgasificación se realiza mediante un baño de ultrasonidos, marca P-Selecta, modelo Ultrason-H, con una frecuencia de 40 kHz, y una potencia de 150 W.

Para cada sistema binario, se midieron las densidades de los productos puros y de sus mezclas a diversas concentraciones. Cada mezcla se preparó, inmediatamente antes de su medida, mediante pesada en viales de vidrio herméticamente cerrados a fin de evitar evaporaciones. Inicialmente se pesa la masa del vial limpio con su tapón y Septum, la segunda medida se realiza tras introducir en el vial un volumen equivalente a la masa deseada del compuesto 1 (se elige el menos volátil), y una tercera medida tras añadir el volumen restante del compuesto 2. Para medir la masa se ha utilizado una balanza Sartorius modelo BP 221S, con resolución de 10^{-4} gr., con una incertidumbre ± 0.0001 gr. La incertidumbre estimada en la composición de la mezcla en fracción molar es de ± 0.00004 .

Inmediatamente antes del llenado y medida, estas muestras también fueron desgasificadas siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Considerando el volumen total de todo el circuito de presión, menor de 10 cm^3 , y el proceso de llenado, se prepararon muestras de alrededor de 22 cm^3 .

El llenado con la muestra del circuito de presión se realiza mediante succión, por lo que en primer lugar es necesario evacuar cualquier resto de fluido anterior existente en el sistema mediante la línea de vacío, conforme se explica al final de la sección. El tiempo empleado en la evacuación del sistema para la posterior carga del fluido ha sido habitualmente de entre una y dos horas. Este proceso se inicia anteriormente a la preparación de la muestra.

Logrado el vacío necesario e inmediatamente después del desgasificado de la muestra, se procede a la introducción de la muestra, que se encuentra en un vial herméticamente cerrado. El procedimiento seguido es: se aísla mediante la válvula de vacío, O, el circuito de presión del circuito de vacío. A continuación, abriendo con cuidado la válvula de aguja de llenado, M, se purga el aire que queda en la válvula y en el tubo acodado de ésta. Se permite en esta operación que una mínima cantidad del líquido pase al sistema. Vuelta a cerrar la válvula de llenado, se abre la válvula de vacío y se evacua el líquido con vacío. Este proceso no lleva más de 5 minutos si la cantidad introducida es mínima. Aislada de nuevo de la línea de vacío, se introduce el líquido de la muestra

que el sistema permita por succión sin más que abrir la válvula de llenado y permitiendo que entre aire en el vial a través del septum con una aguja hipodérmica. El volumen de líquido introducido depende de la posición del pistón del generador de presión. En todos los casos medidos en este trabajo, ha sido necesario menos de la tercera parte del recorrido de este pistón para alcanzar la presión máxima deseada en las cuatro isothermas medidas.

El proceso de medida de las densidades de la muestra a las diferentes temperaturas y presiones es realizado de modo totalmente automatizado mediante ordenador. Un programa de implementado en el entorno de programación Agilent VEE controla todo el proceso de medida. Los procesos de control de temperatura y de presión y la adquisición de datos se realizan mediante tres lazos de control anillados en serie. Se muestra en detalle su diagrama de flujo en la figura 5.7.

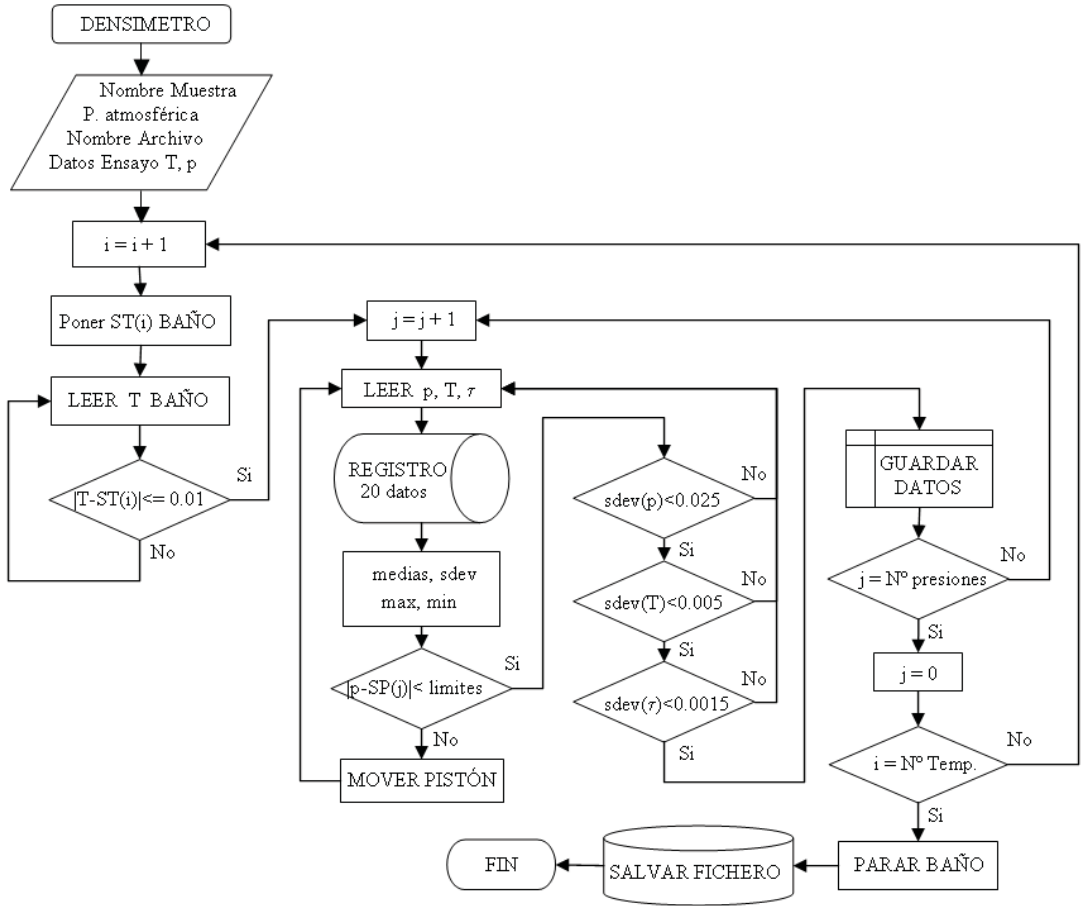


Figura 5.7 Diagrama de flujo del programa de control del densímetro automático.

Al iniciarse el programa, se solicita al operador que introduzca el nombre de la muestra, la presión atmosférica medida en el barómetro del laboratorio y el nombre del fichero Excel en el que desea que sean guardados los datos. El programa tiene almacenados los puntos en temperatura y presión en los que se desea medir la densidad, que pueden ser modificados por el operador. También posee los datos correspondientes a la calibración de la sonda de temperatura de control del baño. Iniciado el programa, éste pone en marcha el baño termostático, cambia el *set point* de temperatura a la de la primera medida y el primer lazo controla la temperatura del densímetro mediante su sonda externa Pt100 hasta alcanzar la temperatura deseada. Este primer lazo permite el paso al siguiente cuando la diferencia en la temperatura es ± 0.01 K. La temperatura de la celda y el periodo del densímetro son medidos y registrados cada 5 segundos mediante un bucle continuo.

El segundo lazo de control toma la medida de la presión manométrica leída en el WIKA CPH 6000, la transforma a su valor absoluto y lo compara con el deseado. El pistón del generador de presión es entonces movido con una estrategia de control todo-nada con zona muerta y control adaptativo, que permite ajustar el avance y retroceso del pistón mediante el ángulo de giro del motor paso a paso en función de la compresibilidad del fluido y diferencia de presión a la que se encuentra, estableciendo un avance normal equivalente a 0.4-0.5 MPa por pulso y un avance fino menor a 0.01 MPa. El lazo se cierra con la siguiente medida de la presión en el WIKA CPH 6000. El criterio de estabilidad en este lazo de presión se establece cuando la diferencia de presión está en el intervalo $-0.005 \div 0.010 + 0.025\% \cdot p$ MPa.

El último lazo corresponde con la comprobación de las medidas de la temperatura, de la presión y del periodo del densímetro, Si simultáneamente las veinte últimas medidas son conformes en los criterios de estabilidad en temperatura y en presión, la desviación estándar de la temperatura es menor que 0.005 K, la de la presión es menor que 0.0025 MPa y la del periodo es menor que $1.5 \cdot 10^{-3}$ μ s, todos los valores de las medias, valores máximos y mínimos y sus respectivas desviaciones estándar de las variables que monitorizan el equipo (temperatura, presión y periodo), junto con la fecha y hora de la medida son almacenados en el fichero Excel abierto al comienzo del programa. Registrado este conjunto de valores, el programa pasa al siguiente punto en presión para esa isoterma, o comienza una nueva isoterma si ha finalizado el barrido en presión de la

anterior, siguiendo el mismo esquema de control y adquisición de datos. El programa finaliza salvando el fichero Excel con los datos almacenados y apagando el baño termostático.

Al finalizar toda una serie de medidas con la misma muestra, el operador vacía el líquido de la muestra al vial, mediante dos carreras completas del pistón, abriendo y cerrando secuencialmente las válvulas de llenado y de aireación. Y finaliza evacuando el resto de fluido a través de la válvula de la línea de vacío. Para recoger los restos de líquido y proteger de posibles contaminaciones el lubricante de la bomba, se rellena con nitrógeno líquido la trampa fría situada entre la línea de vacío y la bomba rotativa. Se evacua todo el sistema enrareciendo la presión hasta un entorno de 2 Pa. Finalizado el proceso de limpieza, el equipo estará preparado para realizar una nueva serie de medidas (*Riddick, Bunger et al. 1986*).

5.4 Calibración del densímetro

Un densímetro de tubo vibrante como el que aquí se presenta es un dispositivo indirecto en la medida de la densidad: ésta depende del cuadrado del periodo de oscilación natural del oscilador a través de un par de constantes de calibración que son función de la temperatura y presión. La densidad ρ de un líquido puro o de una mezcla a presión se puede expresar en función del periodo de vibración, τ .

$$\rho(T, p) = A(T, p) \tau^2(T, p) - B(T, p) \quad (5.1)$$

$A(T, p)$ y $B(T, p)$ son dos parámetros característicos del tubo vibrante, que pueden ser determinados a partir de la medida de los periodos τ_1 y τ_2 para dos sustancias de densidad bien conocida en el rango (T, p) considerado. La elección de estas sustancias de referencia es importante ya que fijan el intervalo dentro del cual podremos realizar las medidas y limitan la incertidumbre de los datos finales.

Dado el rango de temperaturas y presiones en el que se desarrolla este trabajo, el par de sustancias de calibrado utilizadas son: agua y vacío, siguiendo el procedimiento descrito por Lagourette et al. (*Lagourette, Boned et al. 1992*).

En el segundo de los métodos descritos en este artículo, se considera la simplificación de que solamente el coeficiente $B(T, p)$ varía significativamente con p , mientras que se adopta una función sólo variable con la temperatura para el parámetro $A(T)$.

En la Figura 5.8 se muestra la relación $A(T)/B(T, p)$ frente a la presión, y el coeficiente $A(T)$ frente a la temperatura en la Figura 5.9. Ambas se obtienen de los datos de calibrado realizados en agua y vacío para este trabajo.

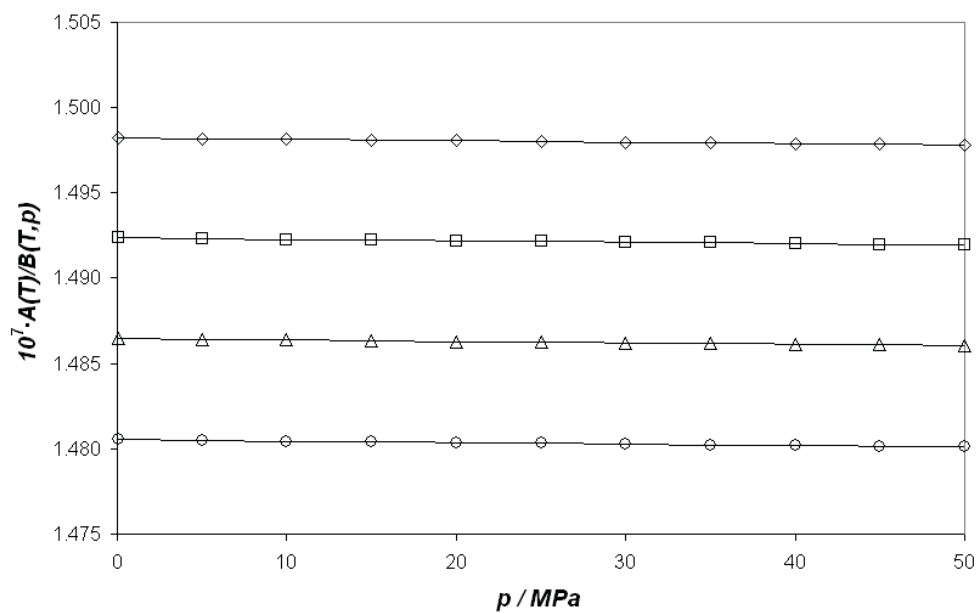


Figura 5.8 Cociente de los parámetros característicos $A(T)/B(T,p)$ de calibración del tubo vibrante frente a la presión. (\diamond) 298.15 K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K

Claramente se aprecia que $A(T)/B(T, p)$ varía muy ligeramente con p y que $A(T)$ decrece linealmente con T . Ambos comportamientos repiten tendencias halladas tanto por Lagourette et al., como Lee et al. (Lee, Lo et al. 1999), Lugo (Lugo 2002), Fandiño (Fandiño 2009) y Vega (Vega 2009).

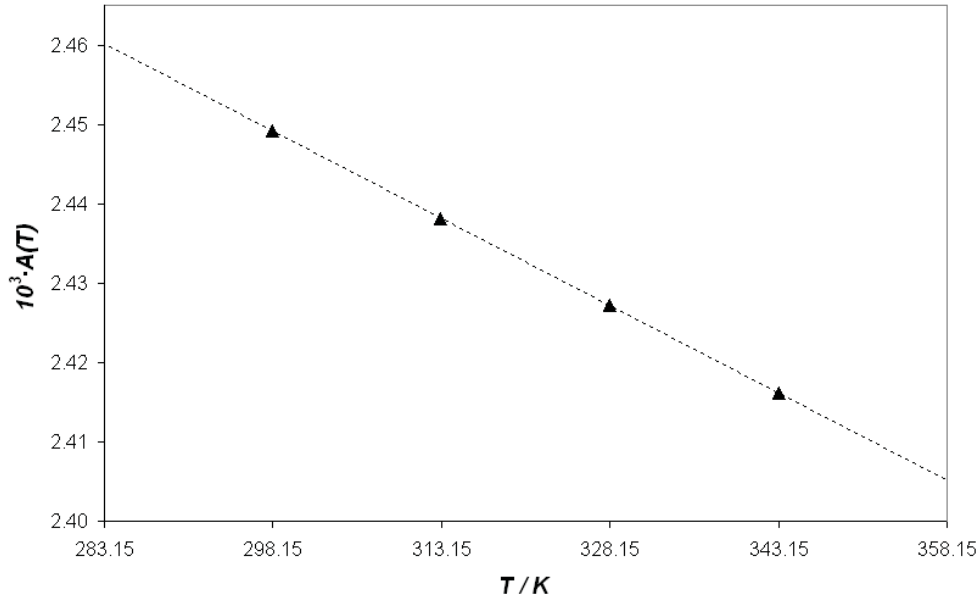


Figura 5.9 *Parámetro característico de calibración del tubo vibrante $A(T)$ frente a la temperatura*

De este modo el comportamiento volumétrico de un fluido con p y T se puede conocer con la utilización de una única sustancia de referencia y con la medida del periodo de vibración de la célula bajo vacío, a diferentes temperaturas. Otra hipótesis del método es considerar que $B(T, 0) = B(T, 0.1 \text{ MPa})$ dado que la variación del volumen de la célula de medida con la presión es insignificante en este intervalo de p , pudiendo expresarse esta variación en términos del coeficiente de expansión de la célula. La asunción de densidad cero en el vacío alcanzado con el presente equipo ($\approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}$) se basa en el valor de la densidad del aire a 0.1 MPa ($\approx 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^3$) y en el hecho de que este aire se enrarece en un factor en torno a $4 \cdot 10^5$. Resulta obvio que el error cometido al asumir este valor cero en la densidad es muy inferior a la propia incertidumbre de medida del densímetro. Teniendo en consideración todo lo expuesto, y recordando las ecuaciones (5.9) y (5.10), resulta sencillo concluir que:

$$\rho(T, p) = \rho_w(T, p) + \frac{\rho_w(T, 0.1)}{\tau_w^2(T, 0.1) - \tau_v^2(T)} [\tau^2(T, p) - \tau_w^2(T, p)] \quad (5.2)$$

donde $\rho_w(T, p)$ es la densidad del agua a la misma temperatura T y presión p del fluido contenido en la célula y $\rho_w(T, 0.1)$ es la densidad a la misma temperatura T y a presión atmosférica. $\tau_w(T, p)$ y $\tau_w(T, 0.1)$ son los periodos experimentales del agua a las

condiciones mencionadas y $\tau_v(T)$ es el periodo experimental a la temperatura T del tubo vibrante con vacío.

Como conclusión, se ha calibrado el densímetro según el método de Lagourette et al. en todos aquellos puntos de temperatura y presión donde posteriormente se han obtenido las densidades objetivo de este trabajo. Los fluidos de referencia utilizados han sido agua y vacío. Las densidades del agua fueron obtenidas según la ecuación de estado de Wagner y Pruss (*Wagner and Pruss 2002*). Las dos constantes de calibración son:

$$A(T) = \frac{\rho_{ref}(T, 0.1 \text{ MPa})}{\tau_{ref}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \tau_{vacuum}^2(T)} \quad (5.3)$$

$$B(T, p) = \frac{\rho_{ref}(T, 0.1 \text{ MPa})}{\tau_{ref}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \tau_{vacuum}^2(T)} \tau_{water}^2(T, p) - \rho_{water}(T, p) \quad (5.4)$$

5.5 Ajuste de los datos experimentales

Los datos de densidad a diferentes temperaturas y presiones han sido ajustados a una ecuación de estado Tammann-Tait modificada para cada concentración. Constituye un camino rápido y simple de obtener propiedades termodinámicas derivadas, como la compresibilidad isotérmica, la expansividad isobárica..., a partir de datos experimentales de $p\rho T$. La EOS empírica de Tammann-Tait (TT) se utiliza desde finales del siglo XIX para ajustar resultados de densidad a alta presión de todo tipo de líquidos (*Wohl 1921; Hayward. 1967; Cibulka 1994*), polímeros de alto peso molecular e incluso datos de compresibilidad de sólidos y sales fundidas.

La ecuación originalmente propuesta por Tait en 1888 (*Tait 1888*) para describir la compresibilidad del agua es:

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{A}{B + p} \quad (5.5)$$

donde V , es el volumen molar, V^0 el volumen a presión atmosférica, p es la presión y A y B son dos parámetros independientes de la presión que dependen de la temperatura.

La ecuación de Tammann-Tait (*Tammann 1895*) original, propuesta por Tammann en 1895 tiene la siguiente forma:

$$\frac{V - V^0}{V^0} = C \ln(B + p) / B \quad (5.6)$$

donde V_0 es el volumen a presión atmosférica, y B y C son dos parámetros independientes de la presión. Diversos investigadores pronto apreciaron que el parámetro adimensional C era también independiente de la temperatura, y tenía un valor cercano a 0.1 , variando solamente de un modo muy ligero de unas sustancias a otras. Esta ecuación fue derivada de forma no-empírica en 1964 por Nanda y Simha (*Nanda and Simha 1964*), utilizando para ello un modelo de celda de disoluciones (*Prigogine 1957*).

La ecuación de Tammann-Tait modificada, propuesta en diferentes trabajos por Cibulka *et al* (*Cibulka 1994; Cibulka and Hnedkovsky 1996; Cibulka and Takagi 1999*) tiene la siguiente expresión:

$$\rho(T, p, \bar{c}, \bar{b}) = \frac{\rho(T, p_{ref}(T))}{1 - C(T, \bar{c}) \ln \left(\frac{(B(T, \bar{b}) + p)}{B(T, \bar{b}) + p_{ref}(T)} \right)} \quad (5.7)$$

donde ρ es la densidad molar, p la presión, T la temperatura, $\rho(T, p_{ref}(T))$ es la dependencia con la temperatura de la densidad a la presión de referencia, normalmente la presión atmosférica o la de saturación. Para este trabajo se ha tomado como presión de referencia la presión atmosférica. Esta función $\rho(T, p_{ref}(T))$ toma la siguiente forma:

$$\rho(T, p_{atmosférica}) = \sum_{i=0}^{N_A} A_i T^i \quad (5.8)$$

donde los valores de los coeficientes A_i se determinan a partir de los resultados experimentales de la densidad a presión atmosférica.

El denominador de la Ec. (5.7) cambia tanto con la temperatura como con la presión. El parámetro C se considera independiente de la temperatura y para $B(T)$ se ha utilizado la siguiente expresión polinómica:

$$B(T, \bar{b}) = \sum_{i=0}^{N_B} B_i T^i \quad (5.9)$$

Esta ecuación de estado permite reproducir adecuadamente los datos de densidad dentro del intervalo 0-300 MPa con un número razonable de parámetros, así como el cálculo con adecuada precisión de propiedades en las que intervienen derivadas, como la compresibilidad isoterma, expansividad térmica isobárica...

Hayward (*Hayward. 1967*) y Le Neindre y Osugi (*Neindre and Osugi 1987*) han encontrado que la ecuación de Tammann-Tait es la más satisfactoria para representar datos de densidad de líquidos en un amplio rango de presiones.

5.6 Validación experimental del equipo

Se ha verificado el método de calibración empleado midiendo densidades del Tolueno en todo el rango de temperatura y presión objetivo de las medidas de densidad de este trabajo. Estos datos experimentales son comparados con tres correlaciones obtenidas de la literatura (*Cibulka and Takagi 1999; Assael, Avelino et al. 2001; Lemmon and Span 2006*). Lemmon y Span desarrollaron una ecuación de estado para el tolueno con una incertidumbre para la densidad del líquido saturado del 0.01% en el entorno de 300 K y presiones cercanas a la atmosférica, ligeramente más alta alrededor de 540 K y presiones elevadas: 0.05 %. (*Lemmon and Span 2006*) El tolueno es además un fluido de referencia en viscosidad para la “International Association of Transport Properties” En base a ello Assael et al. publican una correlación para las densidades del tolueno en un amplio rango de temperaturas y presiones. (*Assael, Avelino et al. 2001*) Se ha medido la densidad del tolueno en cuatro isotermas 298.15 K; 313.15 K; 328.15 K; 343.15 K- y en presiones hasta 50 MPa. .En las figuras (4.10) y (4.11) se representan las desviaciones de los datos experimentales de densidad del tolueno frente a aquellos de las citadas correlaciones. Se define en estas figuras desviación como:

$$\text{Dev}_i = 100 \frac{\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{bibl}}}{\rho_{\text{bibl}}} \quad (5.10)$$

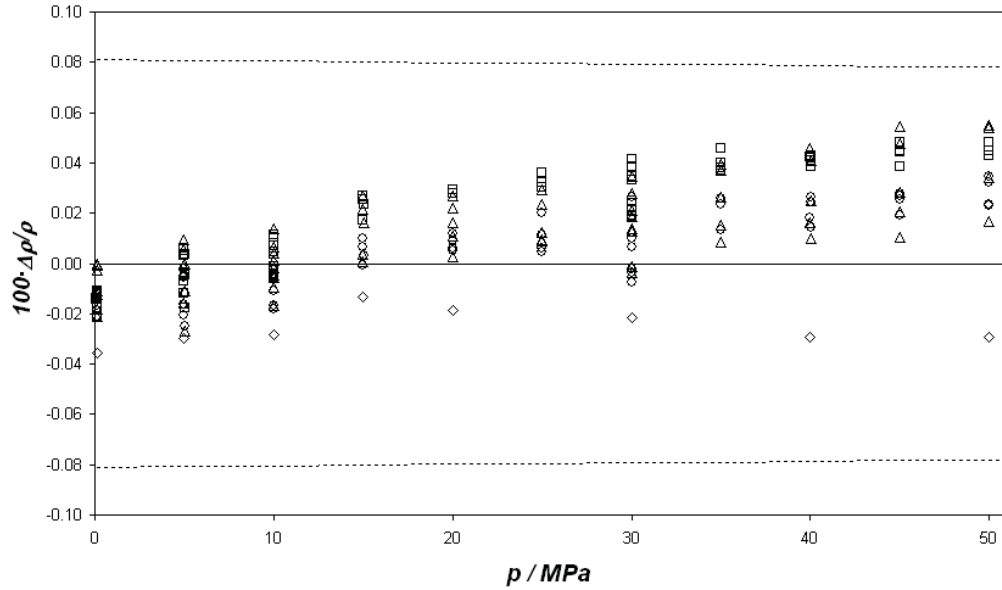


Figura 4. 10 Comprobación entre los datos ppT experimentales del Tolueno y de la bibliografía a diferentes temperaturas entre 298.15 -343.15 K en función de la presión. (o) Lemmon (Lemmon and Span 2006); (□) Cibulka (Cibulka and Takagi 1999); (Δ) Zeberg-Mikkelsen 2005; (◇) Vega 2009. Las líneas (--) determinan la banda de incertidumbre estimada relativa de las presentes medidas experimentales

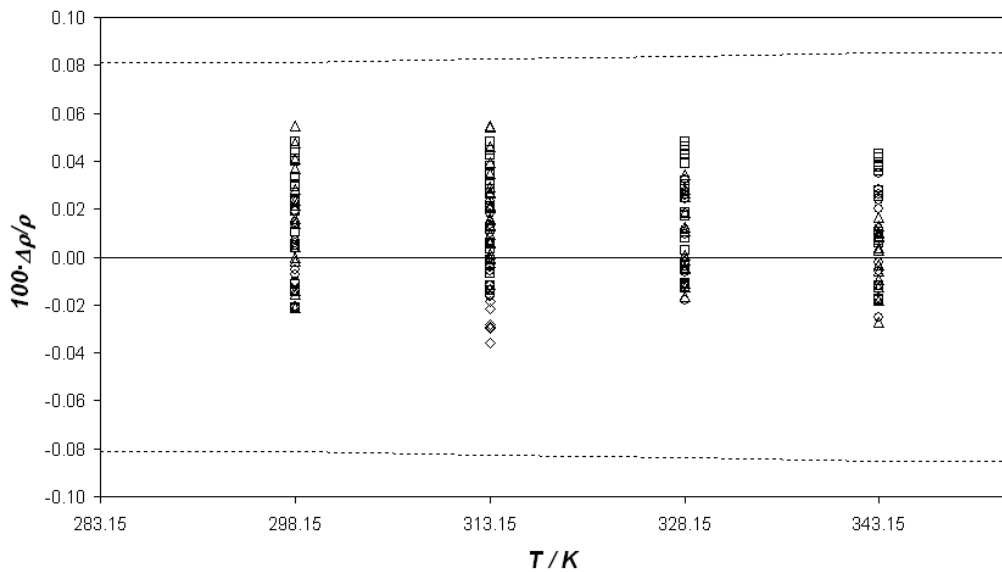


Figura 4. 11 Comprobación entre los datos ppT experimentales del Tolueno y de la bibliografía a diferentes presiones entre 0.1 - 70 MPa en función de la temperatura. (o) Lemmon (Lemmon and Span 2006); (□) Cibulka (Cibulka and Takagi 1999); (Δ) Zeberg-Mikkelsen 2005; (◇) Vega 2009. Las líneas (--) determinan la banda de incertidumbre estimada relativa de las presentes medidas experimentales

Definida la AAD(%) como (Lugo, García et al. 2003).

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Dev_i| \quad (5.11)$$

y la Bias como

$$Bias = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Dev_i \quad (5.12)$$

los presentes datos de densidad en el tolueno presentan un AAD de 0.014% frente a Lemmon et Span; un valor de 0.014% frente a Cibulka et Takagi; un AAD de 0.025% frente a Assael et al. Puede deducirse de esta comparación que las discrepancias existentes frente a los datos de la literatura son claramente inferiores que las incertidumbres de estas ecuaciones de referencia para este rango de presiones y temperaturas (0.05% en la de Lemmon et Span; 0.05% para Cibulka et Takagi; 0.05% en la de Assael et al. También se deduce de estas figuras que no existe ninguna desviación sistemática frente a estos valores.

5.7 Expresión de la incertidumbre en la medida

El cálculo de la incertidumbre se ha realizado de acuerdo al documento EA-4/02, que es la guía para el cálculo de incertidumbres de medida del BIPM, IEC, IUPAC, FICC, ISO OIML, IUPAP (1999). Las ecuaciones base en su cálculo son la (5.2), que establece una relación entre la densidad y el periodo de oscilación de la célula de medida, a través de dos constantes de calibración, definidas en las ecuaciones (5.3) y (5.4). La ley de propagación de incertidumbres aplicada en base a estas expresiones permite calcular la incertidumbre en ambas constantes, así como la incertidumbre de la densidad, de la siguiente manera:

$$A(T) = \frac{\rho_w(T, 0.1 \text{ MPa})}{\tau_w^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \tau_0^2(T)}$$

La incertidumbre expandida (k=2) es

$$U(A(T)) = 2 \left[\left(\frac{\partial A(T)}{\partial \rho_w} \right)^2 u(\rho_w)^2 + \left(\frac{\partial A(T)}{\partial \tau_w} \right)^2 u(\tau_w)^2 + \left(\frac{\partial A(T)}{\partial \tau_0} \right)^2 u(\tau_0)^2 \right]^{1/2}$$

$$U(A(T)) = 2 \left[\left(\frac{A(T)}{\rho_w} \right)^2 u(\rho_w)^2 + \left(\frac{-2A^2(T)\tau_w}{\rho_w} \right)^2 u(\tau_w)^2 + \left(\frac{2A^2(T)\tau_0}{\rho_w} \right)^2 u(\tau_0)^2 \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

En donde ρ_w y τ_w están evaluados en $(T, 0.1\text{MPa})$.

$$B(T, p) = \frac{\rho_w(T, 0.1\text{MPa})}{\tau_w^2(T, 0.1\text{MPa}) - \tau_0^2(T)} \tau_w^2(T, p) - \rho_w(T, p)$$

La incertidumbre expandida ($k=2$) es:

$$U(B(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial B(T, p)}{\partial \rho_w} \right)^2 u(\rho_w)^2 + \left(\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_w} \right)^2 u(\tau_w)^2 + \left(\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_0} \right)^2 u(\tau_0)^2 \right]^{1/2}$$

en donde:

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \rho_w} = \frac{A(T)\tau_w^2(T, p)}{\rho_w(T, 0.1\text{MPa})} - 1 \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_w} = 2A(T)\tau_w(T, p) \left[1 - \frac{A(T)\tau_w(T, 0.1\text{MPa})\tau_w(T, p)}{\rho_w(T, 0.1\text{MPa})} \right] \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_0} = 2 \frac{\tau_0(T)A^2(T)}{\rho_w(T, 0.1\text{MPa})} \tau_w^2(T, p) \quad (5.16)$$

La incertidumbre expandida ($k=2$) de la densidad se calcula de la siguiente manera:

$$U(\rho(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial \rho(T, p)}{\partial A(T)} \right)^2 u^2(A(T)) + \left(\frac{\partial \rho(T, p)}{\partial \tau(T, p)} \right)^2 u^2(\tau(T, p)) + \left(\frac{\partial \rho(T, p)}{\partial B(T, p)} \right)^2 u^2(B(T, p)) \right]^{1/2} \quad (5.17)$$

$$U(\rho(T, p)) = 2 \left[(\tau^2(T, p))^2 u^2(A(T)) + (2A(T)\tau(T, p))^2 u^2(\tau(T, p)) + u^2(B(T, p)) \right]^{1/2} \quad (5.18)$$

En base a estos cálculos, en la Tabla 5.1 pueden estudiarse las incertidumbres asociadas a las constantes de calibración. En la Tabla 5.2 se refleja la incertidumbre asociada con la medida de la densidad. La incertidumbre expandida con factor de cobertura k igual a 2 (nivel de confianza del 95% asumida distribución normal) en la medida de la densidad es $0.7 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La mayor contribución a esta incertidumbre proviene del procedimiento de calibración a través de la incertidumbre de ambas constantes $A(T)$ y $B(T, p)$. Sólo disponiendo de buenos datos de densidad de fluidos de referencia puede verse reducida la incertidumbre en la medida (Fehlauer and H. 2006). Precisamente esta es una de las

principales motivaciones para disponer de buenas medidas de densidad en diferentes rangos de temperatura y presión.

Tabla 5.1 Cálculo de la incertidumbre asociada a las dos constantes de calibración. Usado EA-4/02 (1999) en el intervalo de temperaturas 298.15 - 343.15 K y presiones 0.1 - 50 MPa.

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x)
					kg/m ³
u(ρ_w)	Referencia material	kg/m ³	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
u(T)	Calibración	°C	0.020	2	0.0025
	Resolución		0.010	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.005	1	
u(p)	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
	Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.01	1	
u(τ)	Repetibilidad	μ s	$5 \cdot 10^{-4}$	1	$7.5 \cdot 10^{-3}$
	Resolución		$1 \cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
U(A(T))		kg/m ³ μ s ²		k=2	$7 \cdot 10^{-8}$
U(B(T,p))		kg/m ³		k=2	0.5

Tabla 5.2 Cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad experimental usando EA-4/02 (1999) y Tabla 5.1 en el intervalo de temperaturas 298.15 - 343.15 K y presiones 0.1 - 50 MPa

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x)
					kg/m ³
u(τ)	Repetibilidad	μ s	$5 \cdot 10^{-4}$	1	$7.5 \cdot 10^{-3}$
	Resolución		$1 \cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
u(T)	Calibración	°C	0.020	2	0.0025
	Resolución		0.010	$2\sqrt{3}$	
	Repetibilidad		0.005	1	
u(p)	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
	Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
	Repetibili		0.01	1	
u(A(T))	kg/m ³ μ s ²		$7 \cdot 10^{-8}$	2	0.25
u(B(T,p))	kg/m ³		0.5	2	0.25
u(ρ)		kg/m ³		k=1	0.35
U(ρ)		kg/m ³		k=2	0.7
U(ρ)		kg/m ³ /kg/m ³		k=2	$8 \cdot 10^{-4}$

5.8 Referencias

- (1999). Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European co-operation for Accreditation, EA4-02.
- Assael, M. J., H. M. T. Avelino, et al. (2001). "Reference correlation for the viscosity of liquid toluene from 213 to 373 K at pressures to 250 MPa." Int. J. Thermophys. **22**(3): 789-799.
- Boned, C., M. Moha-Ouchane, et al. (1998). Int. J. Thermophys. **19**: 1325.
- Bouchot, C. and D. Richon (2001). Fluid Phase Equilib. **191**: 189-208.
- Case, F., A. Chaka, et al. (2005). "The second industrial fluid properties simulation challenge." Fluid Phase Equilib. **236**(1-2): 1-14.
- Case, F., A. Chaka, et al. (2004). "The first industrial fluid properties simulation challenge." Fluid Phase Equilib. **217**(1): 1-10.
- Case, F. H., J. Brennan, et al. (2007). "The third industrial fluid properties simulation challenge." Fluid Phase Equilib. **260**(2): 153-163.
- Cibulka, I. and L. Hnedkovsky (1996). "Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data." J. Chem. Eng. Data **41**(4): 657-668.
- Cibulka, I. and T. Takagi (1999). " p_pT Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons." J. Chem. Eng. Data **44**: 411-429.
- Cibulka, I., Ziková, M. (1994). J. Chem. Eng. Data **39**: 876.
- Colin, A. C., S. M. Cancho, et al. (1999). Phys. Chem. Chem. Phys. **1**: 319.
- Crovetto, R. and R. H. Wood (1991). Fluid Phase Equilib. **65**: 253.
- Defibaugh, D. R. and G. Morrison (1992). J. Chem. Eng. Data **37**: 107.
- Defibaugh, D. R. and G. Morrison (1997). J. Chem. Eng. Data **42**: 160.
- Dohrn, R. and O. Pfohl (2002). "Thermophysical properties - Industrial directions." Fluid Phase Equilib. **194-197**: 15-29.

- Fandiño, O. (2009). Propiedades termofísicas de lubricantes tipo éster. Densidad y solubilidad del CO₂, Universidad de Santiago de Compostela. Tesis Doctoral.
- Fehlauer, H. and W. H. (2006). Meas. Sci. Technol. **17**: 2593-2596.
- Galicia-Luna, L. A., D. Richon, et al. (1994). J. Chem. Eng. Data **39**: 424.
- García, B., S. Aparicio, et al. (2004). "Modeling the PVTx behavior of the N-methylpyrrolidinone/water mixed solvent." Ind. Eng. Chem. Res. **43**(12): 3205-3215.
- Gupta, S. and J. D. Olsont (2003). "Industrial Needs in Physical Properties." Ind. Eng. Chem. Res. **42**(25): 6359-6374.
- Hayward., A. T. J. (1967). J. Appl. Phys. **18**: 965.
- Hnedkovský, L. and I. Cibulka (2004). "An automated vibrating-tube densimeter for measurements of small density differences in dilute aqueous solutions." Int. J. Thermophys. **25**(4): 1135-1142.
- Holcomb, C. D. and S. L. Outcalt (1998). Fluid Phase Equilib. **150-151**: 815-827.
- Ihmels, E. C. and J. Gmehling (2001). Ind. Eng. Chem. Res. **40**: 4470.
- Ihmels, E. C., C. A. Ufderhaar, et al. (2000). "Computer-controlled vibrating tube densimeter for liquid density measurement in a wide temperature and pressure range." Chem. Eng. Techn. **23**: 409-412.
- Lagourette, B., C. Boned, et al. (1992). "Densimeter calibration method versus temperature and pressure." Meas. Sci. Technol. **3**: 699-703.
- Lee, M.-J., C.-K. Lo, et al. (1999). J. Chem. Eng. Data **44**: 1379-1385.
- Lemmon, E. W. and R. Span (2006). "Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids." J. Chem. Eng. Data **51**(3): 785-850.
- Lugo, L. (2002) Efecto de la presión en las propiedades termodinámicas del sistema carbonato de dialquilo+alcano o alquilbenceno. Universidad de Santiago de Compostela. Tesis Doctoral.
- Lugo, L., M. J. P. Comuñas, et al. (2001). "(p, V_m, T, x) measurements of dimethyl carbonate+octane binary mixtures. I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures." Fluid Phase Equilib. **186**: 235-255.

- Lugo, L., J. García, et al. (2003). "Phase Equilibria and PVT predictions for alkyl carbonate + n-alkane systems using equations of state." Fluid Phase Equilib. **212**: 111-128.
- Majer, V., R. Crovetto, et al. (1991). J. Chem. Thermodyn. **23**.
- Marriott, R. A., A. W. Hakin, et al. (1999). "Automated statistical analysis of high temperature and pressure vibrating tube densimeter data." Computers and Chemistry **23**(5): 487-492.
- Matsuo, S. and A. V. Hook (1984). J. Phys. Chem. **88**: 1032.
- Morrison, G. and D. K. Ward (1991). Fluid Phase Equilib. **62**: 65.
- Nakamura, S., K. Fujiwara, et al. (1997). J. Chem. Eng. Data **42**: 334.
- Nanda, V. S. and R. Simha (1964). J. Chem. Phys. **41**: 3870.
- Neindre, B. L. and J. Osugi (1987). CODATA Bull No. **66**.
- Niesen, V. G., L. J. V. Polen, et al. (1994). Fluid Phase Equilib. **97**: 81.
- Outcalt, S. L. and M. O. McLinden (2007). "Automated densimeter for the rapid characterization of industrial fluids." Ind. Eng. Chem. Res. **46**(24): 8264-8269.
- Palavra, A. M. F., M. A. Tavares Cardoso, et al. (2007). "Density measurements of fluids and their mixtures at high pressure." Chem. Eng. Tech. **30**(6): 689-694.
- Prigogine, I. (1957). The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam, North-Holland.
- Riddick, J. A., W. B. Bunger, et al. (1986). 4th ed., Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry, vol. II. W. Interscience. New York.
- Sousa, A. T. and e. al. (1992). Fluid Phase Equilib. **80**: 231.
- Ström, K. H. U. and U. B. Grén (1993). J. Chem. Eng. Data **38**: 18.
- Tait, P. G. (1888). Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger. Londres, Parte IV.HMSO.
- Tammann, G. (1895). Z. Phys. Chem. **17**: 620.
- Troncoso, J., D. Bessieres, et al. (2003). "Automated measuring device of (p, ρ , T) data: Application to the 1- hexanol+n -hexane system." Fluid Phase Equilib. **208**(1-2): 141-154.

- Ulbig, v., M. Bubolz, et al. (1997). J. Chem. Eng. Data **42**: 449.
- Vega, D. (2009). Caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas densitométricas. Ingeniería Térmica y Fluidomecánica. Valladolid, Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- Wagner, W., R. Kleinrahm, et al. "Measurement of the Thermodynamics Properties of Single Phases. Volume VI". Amsterdam, Elsevier.
- Wagner, W. and A. Pruss (2002). "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use." J. Phys. Chem. Ref. Data **31**: 387-535.
- Wakeham, W. A., M. A. Assael, et al. (2007). "Thermophysical property measurements: The journey from accuracy to fitness for purpose." Int. J. Thermophys. **28**(2): 372-416.
- Wohl, A. (1921). Z. Phys. Chem. **1**(99): 234.

RESULTADOS OBTENIDOS DE DENSIDAD
A ALTA PRESIÓN DE MEZCLAS FLUIDAS
MULTICOMPONENTES.

6.1 Introducción.....	157
6.2 Compuestos puros	160
6.3 Medidas de sistemas Binarios a T= 298.15 K.....	175
6.4 Medidas de sistemas Binarios	183
6.5 Discusión de los resultados obtenidos.....	229
6.6 Referencias	231

6.1 Introducción

En este trabajo se han medido con el equipo ρpTx , un densímetro de tubo vibrante automatizado descrito en el capítulo 5, las densidades de once compuestos puros, dos mezclas binarias a 298.15 K en el rango de presiones (0.1 - 50 MPa) y tres mezclas binarias en el rango de temperaturas (298.15 – 343.15K) y presiones (0.1 – 50 MPa), siempre en la región líquida.

El densímetro de tubo vibrante permite traducir periodos de resonancia mecánica en densidades utilizando dos fluidos patrón y un método de calibración. Estos dos fluidos han sido agua y vacío, y el método utilizado el de Lagourette et al. (*Lagourette, Boned et al. 1992*), calibrando en tantos puntos de temperatura y presión como aquellos en los que se han realizado las medidas de densidad. La incertidumbre en la medida experimental de la densidad ha sido calculada siguiendo el documento *EA-4/02 (1999)*, obteniendo un valor de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$

Los fluidos puros medidos corresponden con los hidrocarburos arquetípicos constituyentes de las gasolinas: parafinas, cicloparafinas, iso-parafinas, olefinas y aromáticos. Los compuestos oxigenados medidos, éteres y alcoholes, son posibles integrantes elevadores del índice de octano de las mezclas de gasolinas. Los alcoholes son el Etanol, 1-Propanol y 1-Butanol y el éter elegido es el Dibutyl éter. Todos estos compuestos forman parte de la formulación simplificada de una gasolina con origen renovable objetivo de este estudio, y su selección se ha realizado con criterios que permitan la modelización termodinámica de las gasolinas. Las razones para la elección de estos compuestos se expusieron en el capítulo 1.

Resultan así las siguientes medidas con compuestos puros:

Compuesto puro P01: Tolueno

Compuesto puro P02: Heptano

Compuesto puro P03: Ciclohexano

Compuesto puro P04: 2,2,4 Trimetilpentano

Compuesto puro P05: 1-Hexeno

Compuesto puro P06: Benceno

Compuesto puro P07: Metilciclohexano

Compuesto puro P08: Etanol

Compuesto puro P09: 1-Propanol

Compuesto puro P10: 1-Butanol

Compuesto puro P11: Dibutil éter

Los sistemas binarios medidos son los siguientes:

Binario B01: Heptano (1) + Etanol (2) a 298.15 K.

Binario B02: Ciclohexano (1) + Etanol (2) a 298.15 K.

Binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2)

Binario B04: Dibutil éter (1) + Heptano (2)

Binario B05: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2)

Las densidades de los once compuestos puros y tres mezclas binarias han sido medidas con el densímetro descrito en cuatro isotermas (298.15, 313.15, 328.15 y 343.15 K) y once presiones entre 0.1 y 50 MPa. Mención especial merece el ciclohexano y sus mezclas. El punto de fusión del ciclohexano se encuentra a 279.52 K; y la presión a la que solidifica el ciclohexano a la temperatura a la que se encuentra el transductor de presión WIKA CPT6000 (temperatura del laboratorio, 298.15 ± 1 K) se sitúa entre los 35 – 36 MPa (*Penoncello, Goodwin et al. 1995*). En estos casos han sido medidas las densidades en las isotermas hasta la máxima presión permitida por debajo de su presión de solidificación.

La función de correlación elegida para los datos de densidad ha sido la ecuación de estado de Tamman-Tait modificada (*Cibulka 1994; Cibulka and Hnedkovsky 1996; Cibulka and Takagi 1999*). Las densidades de la heptano + etanol ha sido encontrada en la literatura (*Dzida and Marczak 2005; Zéberg-Mikkelsen et al. 2005*).

Existen dos importantes motivos para tabular las propiedades termodinámicas de mezclas no ideales en función de las propiedades llamadas de exceso: un interés práctico de la ingeniería química preocupada por diseñar y mejorar reactores químicos, columnas de destilación y otras operaciones de separación, y de los físicos y químicos

interesados por entender las cinéticas de las reacciones que ocurren en disolución; el segundo motivo tiene un carácter cualitativo, debido a que la mecánica estadística y sus modelos de soluciones líquidas predicen valores teóricos de las funciones de exceso: valores experimentales precisos de determinadas mezclas reales representativas permiten discriminar, juzgar la validez y utilidad de estas diferentes teorías (*Rowlinson and Swinton 1982*). Considerando el ingente número de mezclas posibles, está claro que nunca habrá suficientes experimentales para proporcionar una descripción empírica adecuada de las propiedades volumétricas de fluidos mezclados. Sólo se puede avanzar mediante generalizaciones basadas en unos pocos, pero fiables, resultados experimentales, utilizando, en la medida de lo posible, técnicas basadas en nuestro conocimiento teórico del comportamiento molecular (*Prausnitz et al. 2000*). Habiendo obtenido los valores experimentales de las densidades para las diferentes temperaturas, T , y a varias presiones, p , tanto de los componentes puros como de sus correspondientes mezclas binarias, se han determinado los volúmenes molares de exceso, V_m^E , que por definición responden a la siguiente expresión:

$$V_m^E = V_{m,real} - V_{m,ideal} \quad (6.2)$$

donde $V_{m,real}$ es el volumen molar real de la mezcla y $V_{m,ideal}$ el volumen molar de la mezcla considerando un comportamiento ideal. La dificultad en representar convenientemente el comportamiento de un fluido en la región líquida obliga a estudiar las propiedades que miden las desviaciones de las soluciones líquidas frente al comportamiento de una solución ideal, definiendo así las propiedades de exceso. Las propiedades de exceso no tienen significado alguno para las especies puras. El volumen de exceso y la entalpía de exceso coinciden con el volumen de mezcla y la entalpía de mezcla respectivamente, definida una propiedad de mezcla como la diferencia entre la propiedad molar (o de masa unitaria) de una solución con la suma de las propiedades molares (o por masa unitaria) de las especies puras en las mismas condiciones de temperatura y presión. Midiendo entonces el volumen de mezcla determinaremos directamente el volumen de exceso, propiedad fundamental anclada directamente en la estructura teórica de la termodinámica de soluciones (*Smith et al. 1996*). El volumen molar de exceso permite calcular la variación con respecto de la presión de la función de Gibbs de exceso:

$$\frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial p} \right]_{T,x} \quad (6.3)$$

Considerando la relación entre volumen molar y densidad, la ecuación anterior puede expresarse para mezclas binarias mediante la siguiente expresión:

$$V_m^E(T, p, x) = xM_1 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_1(T, p)} \right) + (1-x)M_2 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_2(T, p)} \right) \quad (6.4)$$

donde M_i y ρ_i denotan respectivamente la masa molecular y la densidad del líquido puro $i=1,2$ y x y ρ_x son respectivamente la fracción molar de la mezcla y su correspondiente densidad.

Para cada uno de los sistemas binarios estudiados, se muestran tabulados, los resultados experimentales obtenidos, x_1 y V^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), los coeficientes obtenidos de su ajuste a la ecuación descrita en el apartado 5.5., así como los resultados de estos ajustes.

Estos resultados experimentales de los sistemas binarios, junto con los ajustes, se representan gráficamente en las gráficas, x_1 y V^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$). En los casos en que se han encontrado datos experimentales en la literatura de los mismos sistemas, se ha realizado la comparación con los datos obtenidos en este trabajo. También se presentan las gráficas que muestran la diferencia entre los valores medidos experimentalmente y los calculados mediante las ecuaciones de ajuste de Redlich-Kister.

Por último, se referencia la bibliografía utilizada.

6.2 Compuestos puros

Los productos necesarios para la determinación experimental de cualquier propiedad termodinámica deben de ser de gran pureza para obtener resultados fiables. En la Tabla 6.1 se referencia procedencia y la pureza obtenida de sus certificados de análisis cromatográfico de los compuestos puros utilizados en las medidas. En la Tabla 6.2 se recogen los datos obtenidos de la literatura (*Riddick 1986*), de sus masas moleculares, temperaturas de fusión y ebullición a presión atmosférica y densidades a 298.15 K y presión atmosférica.

Tabla 6.1 Características de los productos utilizados

<i>Sustancia</i>	<i>Marca comercial</i>	<i>Pureza (GC %)</i>	<i>Contenido Agua</i>
Tolueno	Fluka 89681 puriss.p.a.	99.9	<0.005%
1-Heptano	Fluka 51745 puriss.p.a.	99.8	0.002%
Ciclohexano	Fluka 28932 puriss.p.a.	99.96	<0.02%
2,2,4 Trimetilpentano	Fluka 59045 puriss.pa.	99.9	0.003%
1-Hexeno	Fluka 52940 purum	99.3	<0.02%
Benceno	Fluka 12552 puriss.p.a.	99.9	0.013%
Metilciclohexano	Sigma-Aldrich 66295 purum	99.7	0.005%
Etanol	Panreac 131086 Absoluto	99.9	<0.045%
1-Propanol	Fluka 82090 puriss.p.a.	99.8	0.009%
1-Butanol	Fluka 19420 puriss.p.a.	99.8	0.009%
DBE	Fluka 34460 puriss.p.a.	99.6	0.014%

Tabla 6.2 Propiedades de los compuestos puros utilizados

<i>Sustancia</i>	<i>Masa Molecular (g mol⁻¹)</i>	<i>Punto de fusión (K)</i>	<i>Punto de ebullición (K)</i>	<i>Densidad a 298.15K (kg·m⁻³)</i>
Tolueno	92.139	178.16	383.78	862.19
1-Heptano	100.203	182.57	371.57	679.46
Ciclohexano	84.161	279.87	353.88	773.89
2,2,4 Trimetilpentano	114.220	165.85	372.39	687.81
1-Hexeno	84.161	133.34	336.63	668.48
Benceno	78.113	278.68	353.24	873.60
Metilciclohexano	98.186	146.55	374.08	765.06
Etanol	46.069	158.66	351.44	784.93
1-Propanol	60.096	146.95	370.30	799.60
1-Butanol	74.122	184.53	390.88	805.75
DBE	130.228	177.95	413.44	764.1

Se observa en el 1-Hexeno, que la temperatura de ebullición a presión atmosférica es menor que la isoterma 343.15 K. Al ser estado vapor, en esa isoterma no se ha medido el punto de presión 0.1 Mpa, y se ha tomado como presión de referencia en el ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada la presión de 5 MPa.

Compuesto puro P01: Tolueno

Tabla 6.3 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Tolueno a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	862.1	848.1	833.9	819.5
5.0	865.9	852.2	838.5	824.5
10.0	869.6	856.3	842.8	829.3
15.0	873.2	860.2	847.0	834.0
20.0	876.6	863.8	851.1	838.3
25.0	879.9	867.4	854.9	842.5
30.0	883.1	870.8	858.6	846.5
35.0	886.2	874.1	862.2	850.2
40.0	889.2	877.3	865.6	853.9
45.0	892.1	880.5	868.9	857.4
50.0	895.0	883.4	872.1	860.8

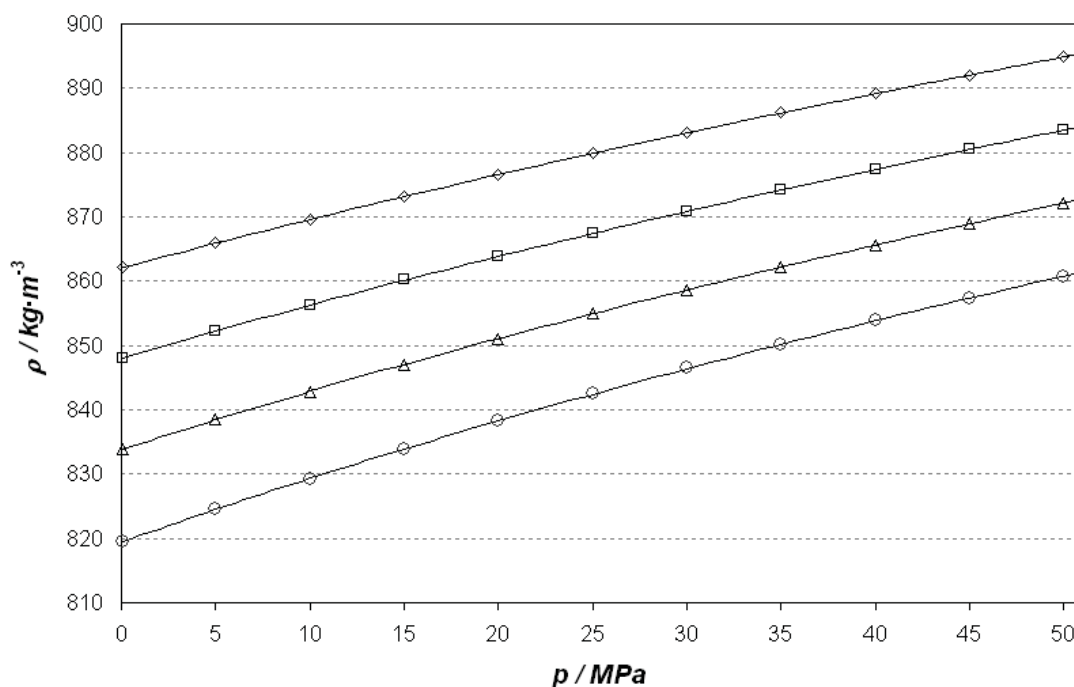


Figura 6.1 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el Tolueno a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo

Tabla 6.4 Colección de los coeficientes de ajuste de la ecuación de de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo para el compuesto puro P01: Tolueno.

	Este trabajo	Cibulka	Zeberg-Mikkelsen
A_0	1102.55		
A_1	-0.6844		
A_2	-0.00041		
B_0	484.00	104.1019	462.818
B_1	-1.9044	-80.9545	-1.73642
B_2	0.00202	22.6002	0.00171
B_3		-3.3995	
C_0	0.087	0.093736	0.08838
C_1		-0.005004	
AAD	0.0035%		
Dmax	0.008%		
Bias	0.0003%	0.061	
σ	0.038	0.052	0.02

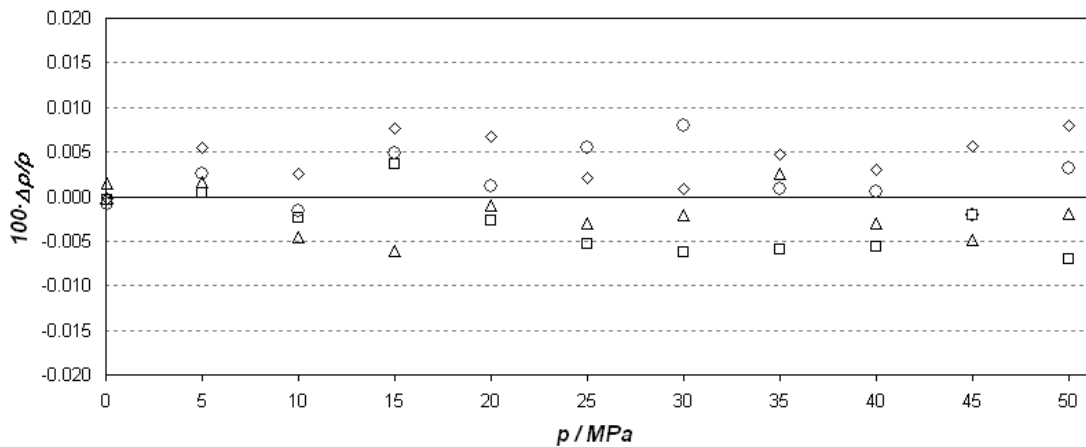


Figura 6.2: Compuesto puro P01: Comparación de las diferencias entre los valores experimentales de la densidad y los calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K..

De la observación de los resultados de la densidad obtenidos para el Tolueno se puede concluir que el densímetro automático a alta presión puesto en marcha en este trabajo es perfectamente valido para la determinación de la densidad de líquidos a alta presión y su capacidad de medida está dentro de los márgenes de incertidumbre habituales para la técnica empleada.

Compuesto puro P02: Heptano

Tabla 6.5 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Heptano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	679.5	666.6	653.4	639.9
5.0	684.2	671.8	659.3	646.5
10.0	688.6	676.7	664.7	652.5
15.0	692.8	681.3	669.7	658.1
20.0	696.7	685.6	674.4	663.2
25.0	700.5	689.6	678.8	668.1
30.0	704.0	693.5	683.0	672.6
35.0	707.4	697.2	687.1	676.8
40.0	710.7	700.7	690.7	680.8
45.0	713.8	704.0	694.3	684.6
50.0	716.8	707.2	697.7	688.3

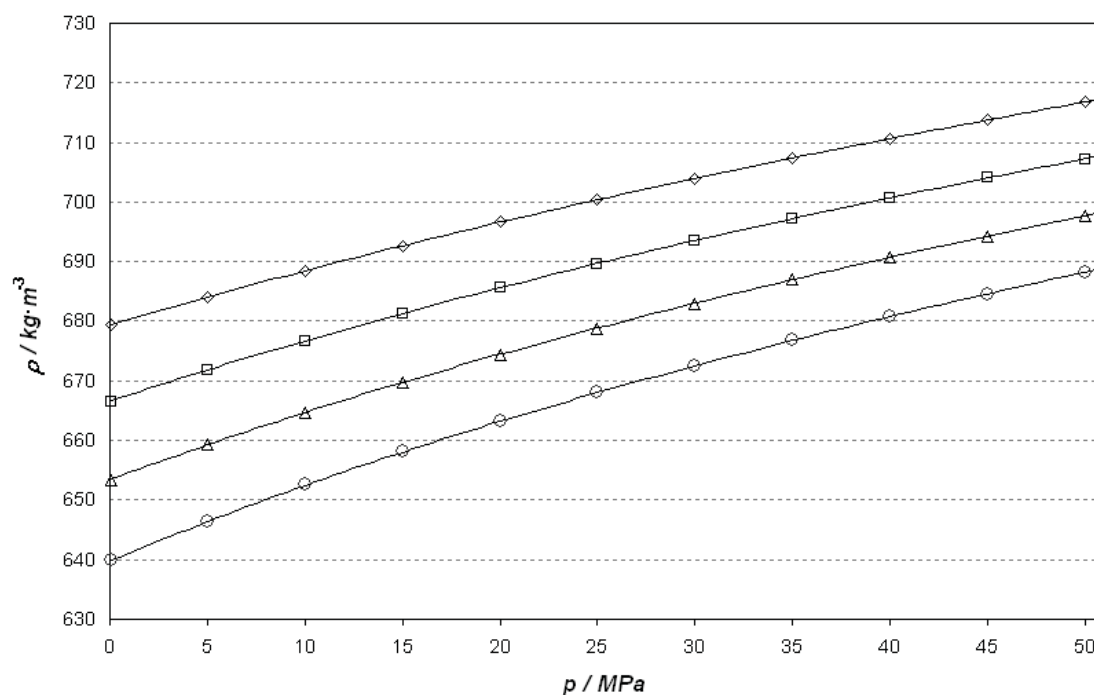


Figura 6.3 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el Heptano a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P03: Ciclohexano

Tabla 6.6 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Ciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	773.7	759.5	745.0	730.2
5.0	777.9	764.1	750.2	735.9
10.0	782.0	768.6	755.1	741.4
15.0	785.8	772.8	759.7	746.5
20.0	789.4	776.8	764.1	751.2
25.0	792.9	780.6	768.2	755.8
30.0	796.3	784.2	772.1	760.1
35.0	799.4	787.7	775.9	764.0

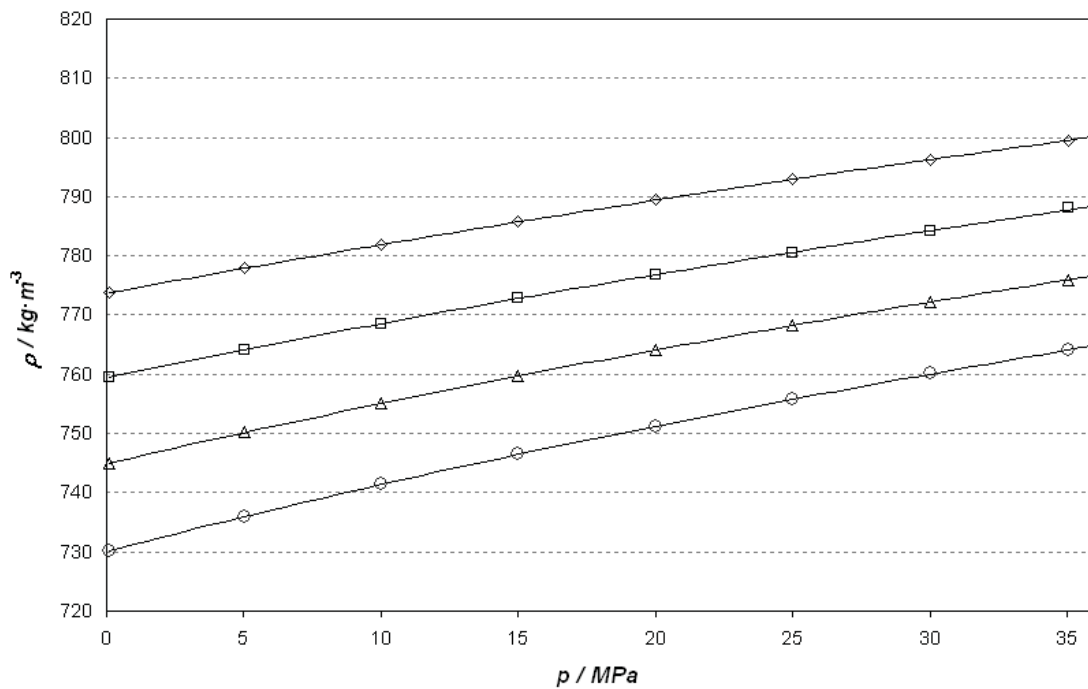


Figura 6.4 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el Ciclohexano a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P04: 2,2,4 Trimetilpentano

Tabla 6.7 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 2,2,4 Trimetilpentano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	687.7	675.3	662.5	649.5
5.0	692.7	680.8	668.8	656.5
10.0	697.4	686.0	674.4	662.9
15.0	701.8	690.8	679.8	668.7
20.0	705.9	695.3	684.7	674.0
25.0	709.9	699.5	689.2	678.9
30.0	713.5	703.5	693.5	683.6
35.0	717.1	707.3	697.7	688.0
40.0	720.4	710.9	701.5	692.1
45.0	723.7	714.4	705.2	696.0
50.0	726.8	717.7	708.7	699.7

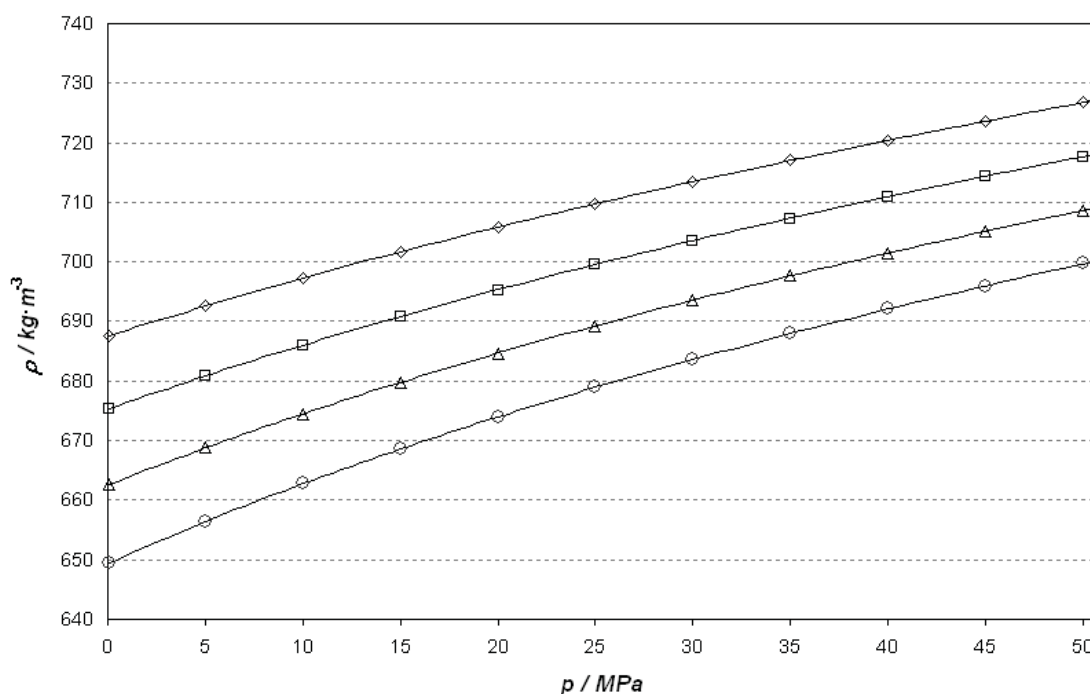


Figura 6.5 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el 2,2,4 Trimetilpentano a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P05: 1-Hexeno

Tabla 6.8 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 1-Hexeno a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	668.5	654.1	639.3	
5.0	673.9	660.2	646.3	631.9
10.0	679.0	665.9	652.6	639.1
15.0	683.8	671.2	658.5	645.6
20.0	688.2	676.1	663.9	651.5
25.0	692.4	680.7	668.9	657.1
30.0	696.4	685.1	673.6	662.2
35.0	700.2	689.1	678.1	667.0
40.0	703.8	693.1	682.3	671.5
45.0	707.3	696.8	686.3	675.8
50.0	710.7	700.3	690.1	679.9

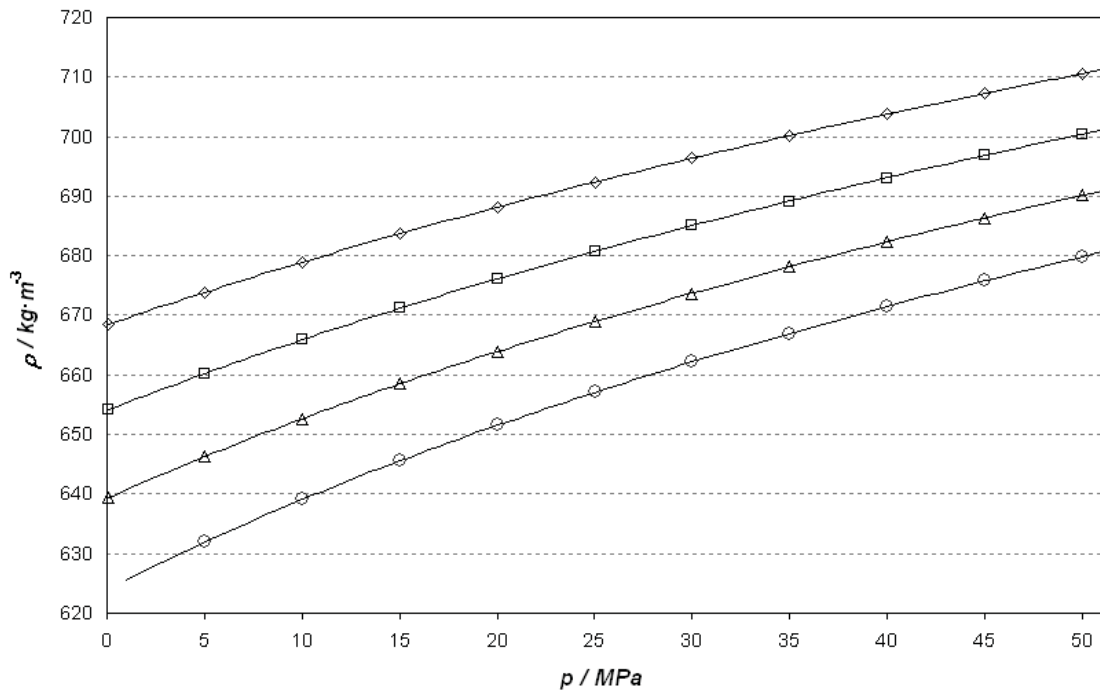


Figura 6.6 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el 1-Hexeno a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P06: Benceno

Tabla 6.9 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Benceno a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	873.6	857.5	841.2	824.8
5.0	877.6	861.9	846.2	830.3
10.0	881.7	866.3	850.9	835.5
15.0	885.5	870.5	855.6	840.6
20.0	889.1	874.4	859.9	845.3
25.0	892.7	878.3	864.0	849.8
30.0	896.1	881.9	868.0	854.2
35.0	899.4	885.6	871.9	858.2
40.0	902.6	889.0	875.6	862.2
45.0	905.7	892.4	879.2	866.0
50.0	908.8	895.5	882.6	869.7

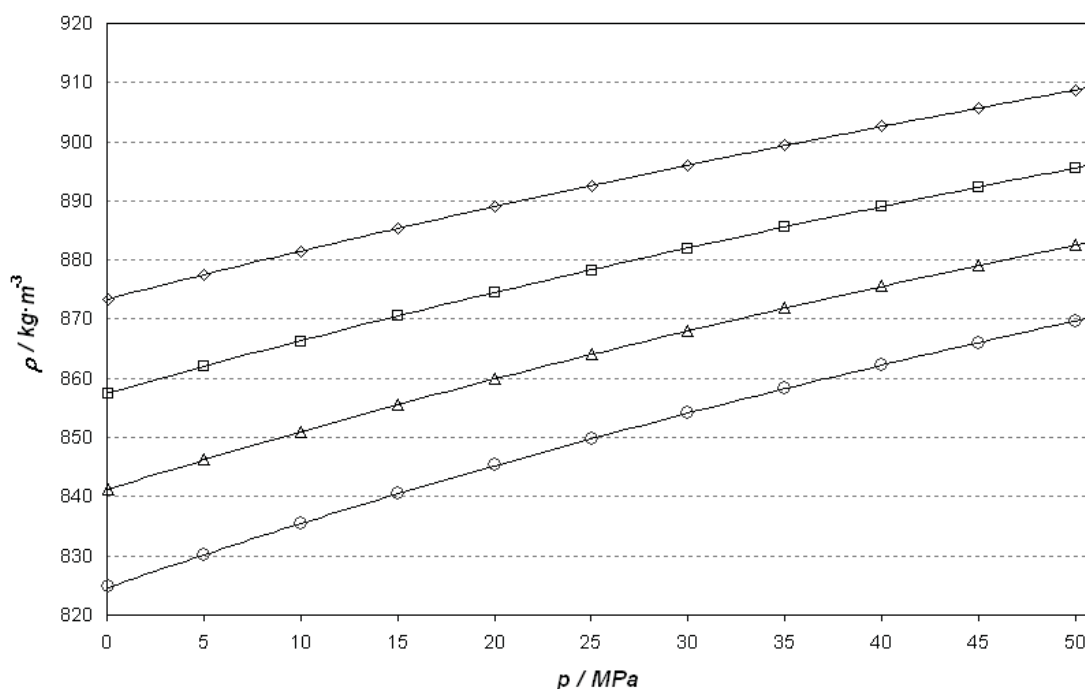


Figura 6.7 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el Benceno a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P07: Metilciclohexano

Tabla 6.10 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Metilciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	764.9	751.9	738.7	725.3
5.0	769.1	756.6	743.9	731.0
10.0	773.2	761.1	748.7	736.3
15.0	777.1	765.2	753.3	741.4
20.0	780.8	769.2	757.7	746.1
25.0	784.2	773.0	761.8	750.5
30.0	787.7	776.7	765.7	754.8
35.0	791.0	780.2	769.5	758.8
40.0	794.0	783.5	773.0	762.6
45.0	797.1	786.8	776.5	766.2
50.0	800.1	789.8	779.8	769.8

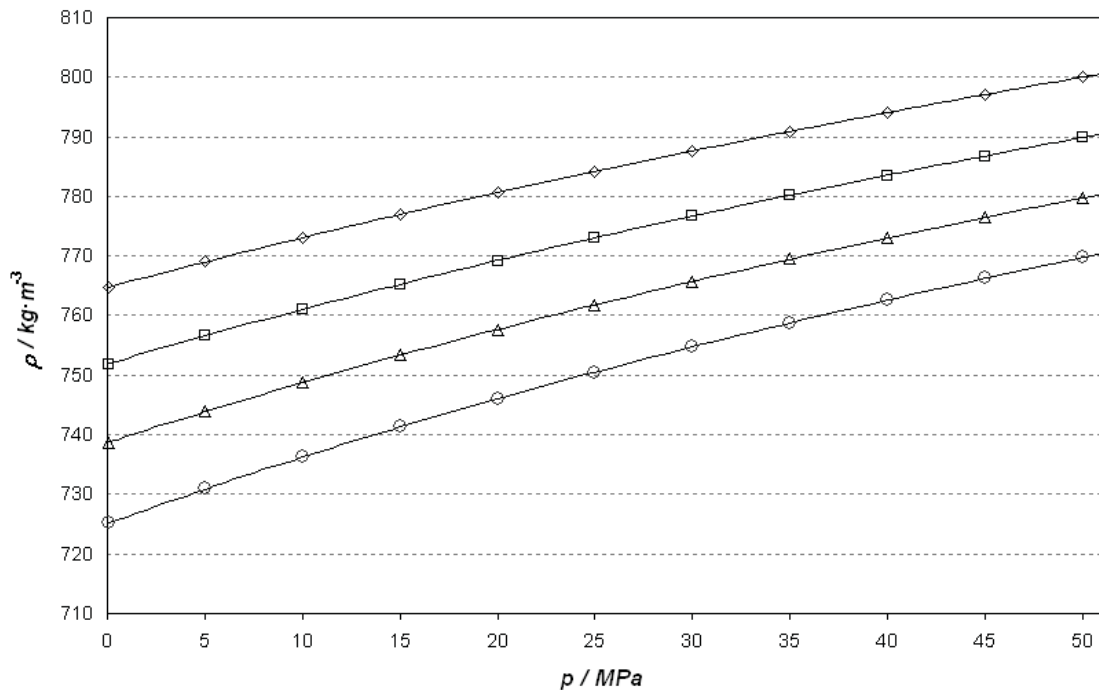


Figura 6.8 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el Metilciclohexano a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P08: Etanol

Tabla 6.11 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Etanol a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	785.1	772.1	758.6	744.6
5.0	789.4	776.8	763.8	750.2
10.0	793.6	781.3	768.7	755.7
15.0	797.6	785.6	773.3	760.8
20.0	801.4	789.7	777.7	765.5
25.0	805.0	793.6	781.9	770.0
30.0	808.5	797.3	785.8	774.2
35.0	811.9	800.8	789.7	778.2
40.0	815.1	804.3	793.3	782.1
45.0	818.2	807.6	796.9	785.8
50.0	821.3	810.8	800.3	789.5

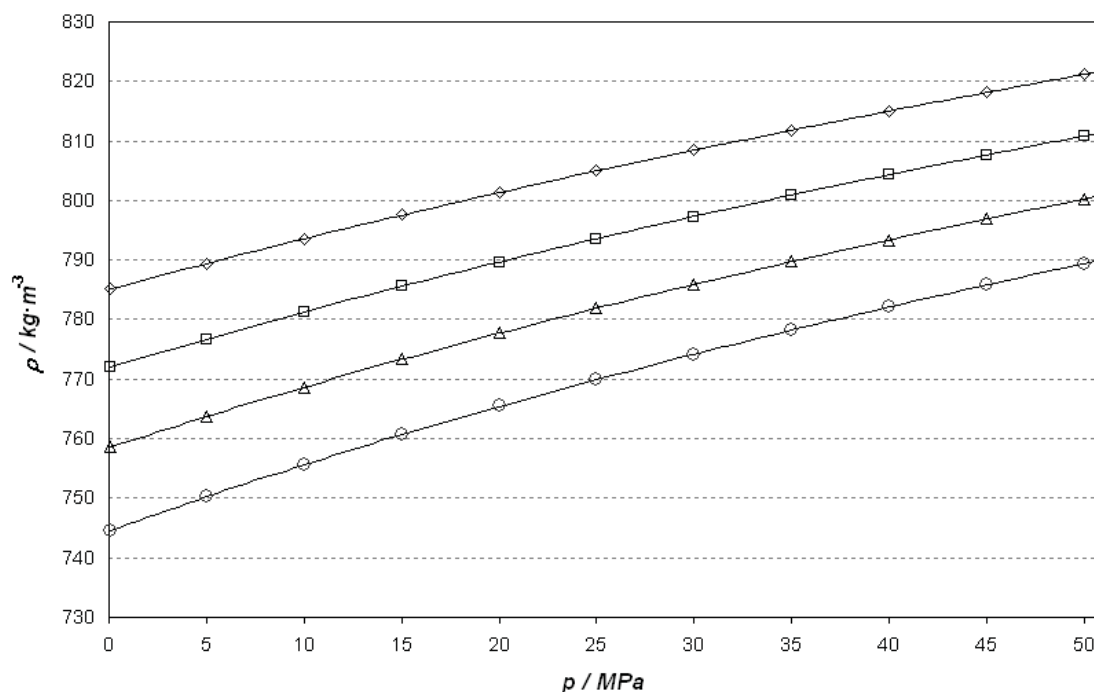


Figura 6.9 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el Etanol a diferentes temperaturas: (∇) 298.15 K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P09: 1-Propanol

Tabla 6.12 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 1-Propanol a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	799.5	787.3	774.7	761.5
5.0	803.4	791.5	779.3	766.5
10.0	807.2	795.6	783.7	771.3
15.0	810.8	799.4	787.8	775.9
20.0	814.2	803.2	791.8	780.1
25.0	817.5	806.7	795.6	784.2
30.0	820.7	810.1	799.2	788.1
35.0	823.7	813.3	802.8	791.8
40.0	826.7	816.4	806.0	795.3
45.0	829.6	819.5	809.3	798.7
50.0	832.4	822.4	812.4	802.0

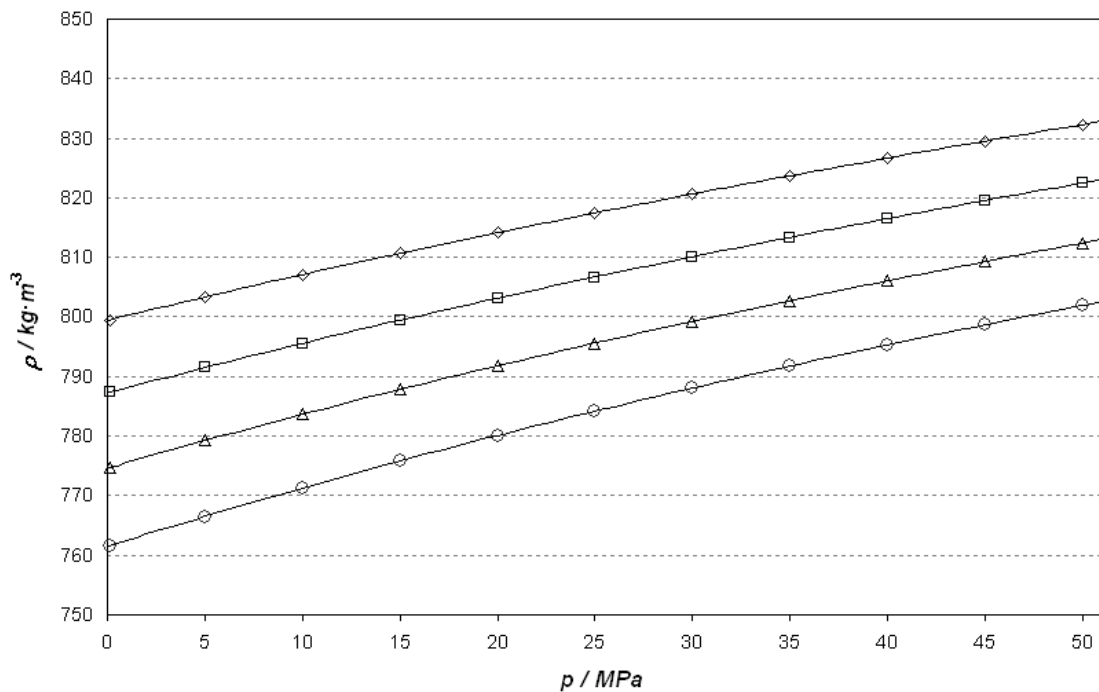


Figura 6.10 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el 1-Propanol a diferentes temperaturas: (∇) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P10: 1-Butanol

Tabla 6.13 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 1-Butanol a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	806.0	794.3	782.3	769.8
5.0	809.7	798.3	786.6	774.4
10.0	813.2	802.1	790.7	778.9
15.0	816.6	805.7	794.6	783.2
20.0	819.8	809.2	798.3	787.2
25.0	822.9	812.5	801.9	791.0
30.0	825.9	815.7	805.3	794.6
35.0	828.9	818.8	808.7	798.1
40.0	831.7	821.8	811.8	801.5
45.0	834.4	824.8	814.9	804.7
50.0	837.1	827.5	817.9	807.9

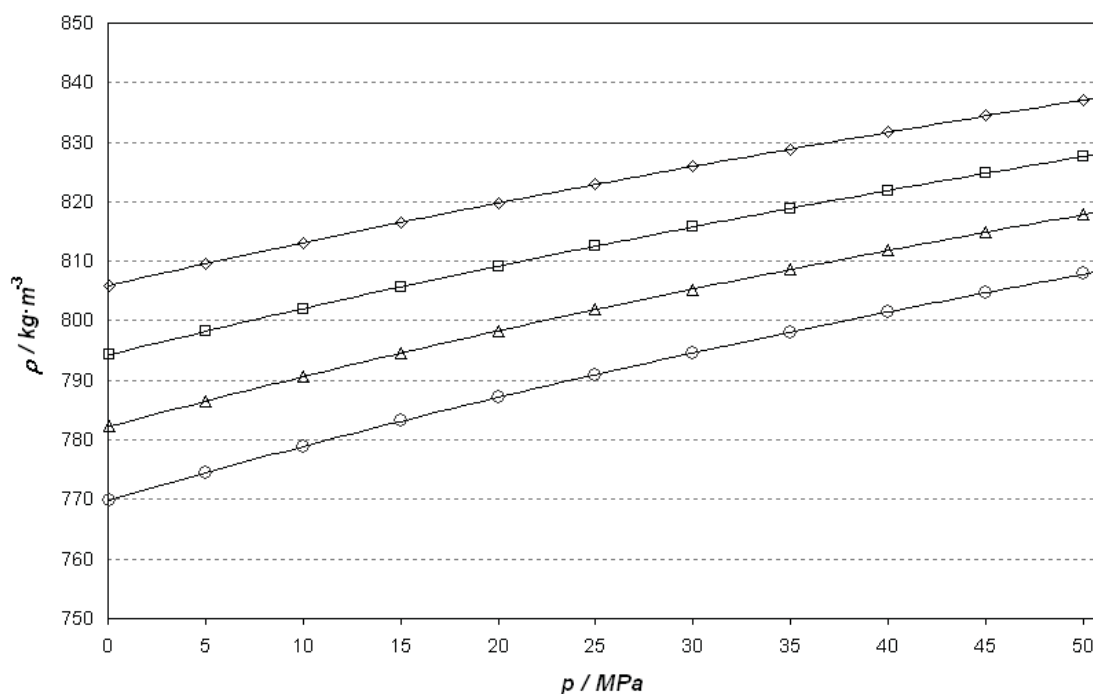


Figura 6.11 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el 1-Butanol a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Compuesto puro P11: Dibutiléter

Tabla 6.14 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Dibutiléter a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	T / K			
	298.15	313.15	328.15	343.15
0.1	763.8	750.8	737.6	724.2
5.0	768.2	755.6	742.9	730.0
10.0	772.3	760.1	747.9	735.6
15.0	776.3	764.5	752.6	740.8
20.0	780.2	768.6	757.1	745.6
25.0	783.7	772.5	761.3	750.1
30.0	787.2	776.2	765.3	754.4
35.0	790.6	779.9	769.2	758.5
40.0	793.8	783.3	772.8	762.5
45.0	796.9	786.6	776.4	766.2
50.0	799.9	789.7	779.8	769.8

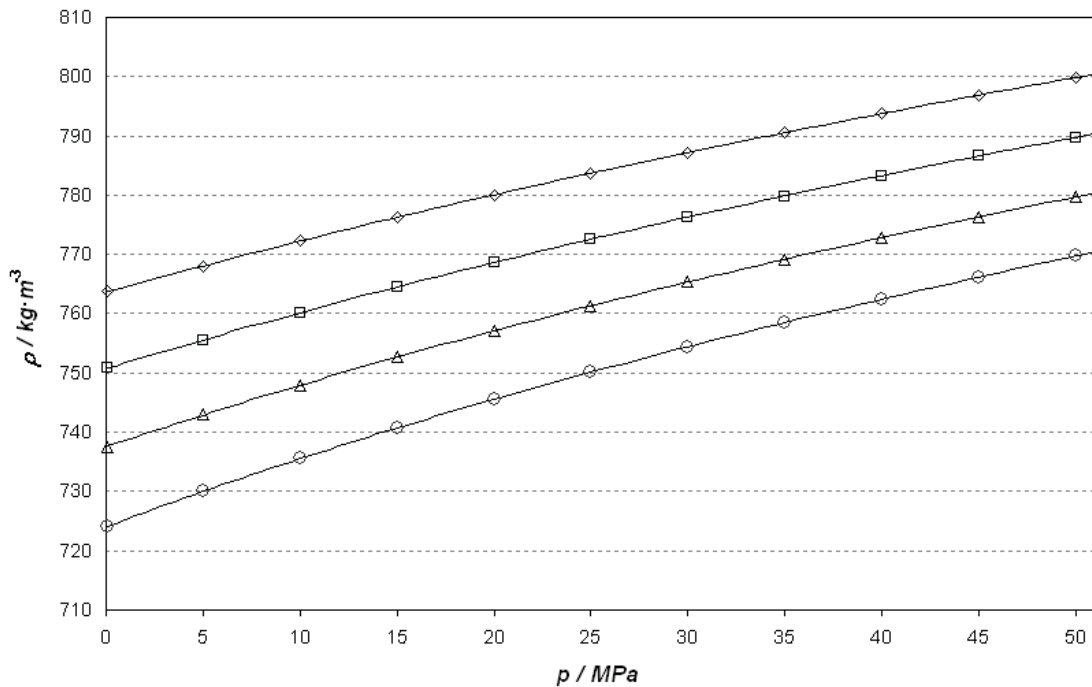


Figura 6.12 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el Dibutiléter a diferentes temperaturas: (\diamond) 298.15K; (\square) 313.15 K; (\triangle) 328.15 K; (\circ) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en este trabajo.

Tabla 6.15 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada para los compuestos puros ($p_{ref} = 0.1$ MPa) y los resultados de dichos ajustes.

	<i>P02:</i> <i>Heptano</i>	<i>P03:</i> <i>Ciclohexano</i>	<i>P04:</i> 2,2,4 <i>Trimetilpentano</i>	<i>P05:</i> <i>1-Hexeno*</i>	<i>P06:</i> <i>Benceno</i>
A_0	834.17	994.87	835.31	865.60	1111.40
A_1	-0.2069	-0.5449	-0.1884	-0.3916	-0.5493
A_2	-0.00105	-0.00066	-0.00103	-0.00084	-0.00083
B_0	279.41	453.54	253.99	355.72	333.81
B_1	-0.9943	-1.8997	-0.9040	-1.5217	-0.9692
B_2	0.00085	0.00211	0.00078	0.00169	0.00053
C	0.0851	0.0843	0.0821	0.0888	0.0896
AAD	0.0083%	0.0055%	0.0075%	0.0064%	0.0064%
Dmax	0.022%	0.046%	0.020%	0.014%	0.013%
Bias	0.0007%	0.0002%	0.0007%	0.0006%	-0.00001%
σ	0.071	0.080	0.066	0.058	0.071

	<i>P07:</i> <i>Metilciclohexano</i>	<i>P08:</i> <i>Etanol</i>	<i>P09:</i> <i>1-Propanol</i>	<i>P10:</i> <i>1-Butanol</i>	<i>P11:</i> <i>Dibutil éter</i>
A_0	938.49	951.94	945.95	958.26	960.62
A_1	-0.3239	-0.2636	-0.1844	-0.2558	-0.4704
A_2	-0.00087	-0.00099	-0.00103	-0.00085	-0.00064
B_0	286.17	377.51	391.10	399.99	326.63
B_1	-0.9008	-1.4742	-1.4857	-1.4961	-1.1841
B_2	0.00063	0.00155	0.00153	0.00153	0.00110
C	0.0850	0.0867	0.0844	0.0838	0.0852
AAD	0.0059%	0.0049%	0.0046%	0.0038%	0.0045%
Dmax	0.015%	0.013%	0.014%	0.009%	0.015%
Bias	0.0005%	0.0004%	0.0004%	0.0004%	0.0005%
σ	0.056	0.050	0.050	0.038	0.044

* $p_{ref} = 5.0$ MPa en el ajuste del compuesto puro P05: 1-Hexeno

6.3 Medidas de sistemas Binarios a T= 298.15 K

Binario B01: Heptano (1) + Etanol (2) a 298.15 K.

Tabla 6.16 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario B01: Heptano (1) + Etanol (2) a 298.15 K y diferentes presiones. Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	x_1					
	0.0	0.1010	0.2007	0.3018	0.4030	0.5005
0.1	785.0	759.3	740.8	726.5	715.1	706.2
5.0	789.3	763.9	745.5	731.2	719.8	710.9
10.0	793.5	768.2	749.8	735.7	724.3	715.4
15.0	797.5	772.3	754.0	739.8	728.5	719.7
20.0	801.3	776.2	758.0	743.9	732.6	723.7
25.0	804.9	780.0	761.8	747.7	736.4	727.5
30.0	808.4	783.5	765.4	751.3	740.0	731.1
35.0	811.8	786.9	768.8	754.8	743.5	734.6
40.0	815.1	790.2	772.1	758.1	746.8	738.0
45.0	818.2	793.4	775.3	761.3	750.0	741.1
50.0	821.2	796.6	778.4	764.4	753.1	744.3

p / MPa	x_1				
	0.6052	0.7002	0.8007	0.8994	1.0
0.1	698.3	692.4	687.1	682.7	679.5
5.0	703.1	697.1	691.8	687.4	684.2
10.0	707.6	701.6	696.3	691.9	688.6
15.0	711.8	705.8	700.5	696.0	692.7
20.0	715.9	709.9	704.6	700.1	696.7
25.0	719.6	713.7	708.4	703.9	700.5
30.0	723.3	717.3	712.0	707.5	704.0
35.0	726.7	720.8	715.4	710.9	707.4
40.0	730.1	724.1	718.7	714.2	710.7
45.0	733.3	727.3	721.9	717.3	713.8
50.0	736.4	730.4	725.0	720.4	716.8

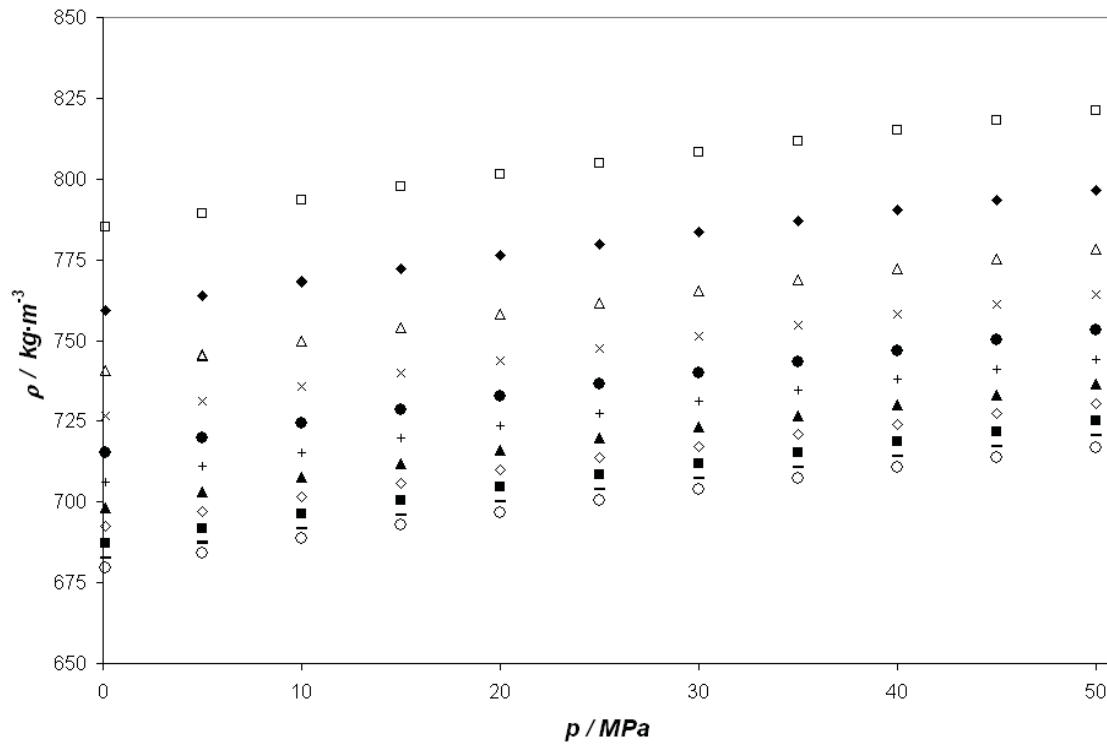


Figura 6.13 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario Heptano (1) + Etanol (2) a 298.15 K: (□) Etanol; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) Heptano..

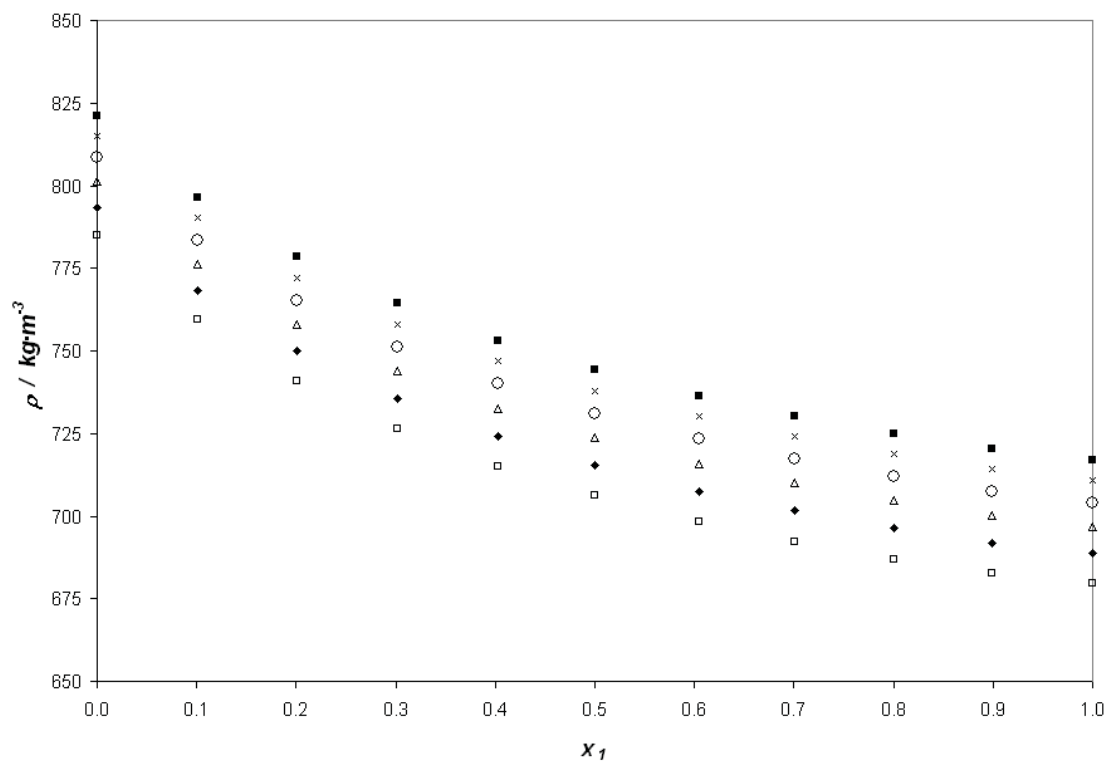


Figura 6.14: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario Heptano (1) + Etanol (2) a 298.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa.

Tabla 6.17 Volúmenes molares de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario B01: Heptano (1) + Etanol (2) a 298.15 K y diferentes presiones.

p / MPa	x_1				
	0.1010	0.2007	0.3018	0.4030	0.5005
0.1	0.219	0.348	0.423	0.463	0.480
5.0	0.205	0.329	0.398	0.441	0.458
10.0	0.194	0.317	0.376	0.419	0.434
15.0	0.188	0.304	0.365	0.402	0.413
20.0	0.181	0.292	0.348	0.385	0.398
25.0	0.176	0.284	0.334	0.369	0.382
30.0	0.171	0.271	0.321	0.357	0.365
35.0	0.169	0.264	0.312	0.345	0.357
40.0	0.163	0.260	0.304	0.336	0.342
45.0	0.156	0.252	0.297	0.324	0.336
50.0	0.149	0.243	0.285	0.312	0.321

p / MPa	x_1			
	0.6052	0.7002	0.8007	0.8994
0.1	0.471	0.434	0.369	0.270
5.0	0.449	0.408	0.346	0.255
10.0	0.420	0.386	0.321	0.235
15.0	0.406	0.369	0.308	0.236
20.0	0.384	0.350	0.290	0.217
25.0	0.371	0.341	0.278	0.203
30.0	0.355	0.316	0.265	0.192
35.0	0.342	0.305	0.250	0.192
40.0	0.330	0.300	0.243	0.183
45.0	0.318	0.291	0.239	0.180
50.0	0.306	0.280	0.228	0.167

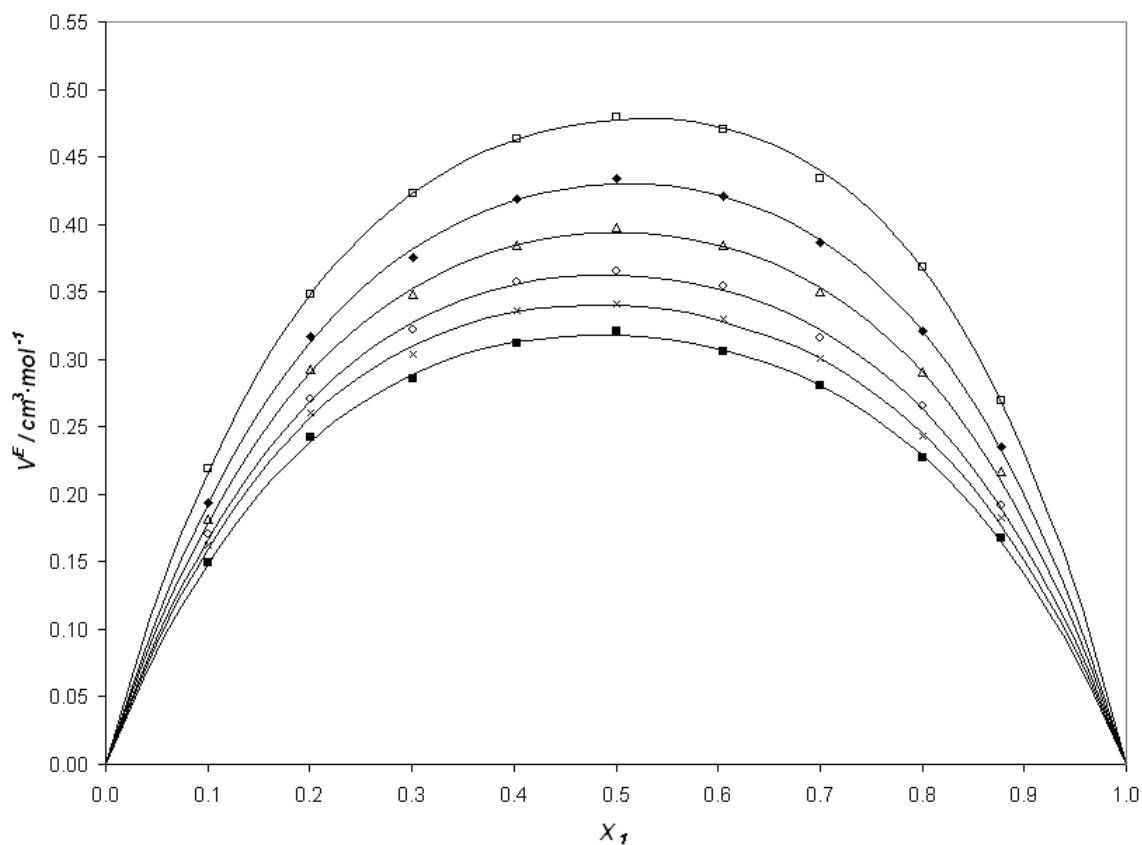


Figura 6.15: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema binario B01: Heptano (1) + Etanol (2) a diferentes presiones: (\square) 0.1 MPa; (\blacklozenge) 10 MPa; (\triangle) 20 MPa; (\circ) 30 MPa; (\times) 40 MPa y (\blacksquare) 50 MPa.. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister para las diferentes presiones obtenidos en este trabajo.

Tabla 6.18 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de V^E a la ecuación de Redlich-Kister para las diferentes presiones, y resultados de dichos ajustes.

p / MPa	A_0	A_1	A_3	rms	$max\Delta V^E$	$max\Delta V^E/V^E$
0.1	1.908	0.0970	0.897	0.003	0.005	1.1%
5.0	1.819	0.0817	0.773	0.005	0.006	1.6%
10.0	1.719	0.0452	0.718	0.005	0.006	1.7%
15.0	1.649	0.0317	0.704	0.003	0.004	1.0%
20.0	1.575	0.0051	0.653	0.004	0.005	1.5%
25.0	1.516	0.0091	0.649	0.004	0.006	1.8%
30.0	1.451	-0.0291	0.590	0.005	0.006	2.0%
35.0	1.406	-0.0586	0.550	0.006	0.007	3.0%
40.0	1.360	-0.0564	0.576	0.004	0.007	2.2%
45.0	1.321	-0.0487	0.563	0.004	0.005	1.6%
50.0	1.271	-0.0518	0.526	0.003	0.004	1.5%

Binario B02: Ciclohexano (1) + Etanol (2) a 298.15 K.

Tabla 6.19 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario B02: Ciclohexano (1) + Etanol (2) a 298.15 K y diferentes presiones. Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

p / MPa	x_1					
	0.0	0.0944	0.1999	0.2999	0.5001	0.5008
0.1	785.0	780.5	777.0	774.9	772.7	772.7
5.0	789.3	784.9	781.4	779.4	777.0	777.0
10.0	793.5	789.1	785.6	783.5	781.2	781.2
15.0	797.5	793.0	789.6	787.5	785.1	785.1
20.0	801.3	796.8	793.5	791.4	789.0	788.9
25.0	804.9	800.5	797.2	795.0	792.6	792.6
30.0	808.4	804.0	800.7	798.5	796.0	796.0
35.0	811.8	807.4	804.0	801.9	799.4	799.4
40.0	815.1	810.7	807.3	805.0	802.6	802.7
45.0	818.2	813.8	810.4	808.2	805.7	805.7
50.0	821.2	816.8	813.4	811.3	808.7	808.7

p / MPa	x_1				
	0.5993	0.7029	0.8006	0.8988	1.000
0.1	772.1	772.0	772.1	772.5	773.9
5.0	776.4	776.3	776.4	776.8	778.1
10.0	780.6	780.4	780.5	780.9	782.1
15.0	784.5	784.3	784.4	784.7	785.8
20.0	788.3	788.1	788.1	788.4	789.5
25.0	792.0	791.7	791.7	792.0	793.0
30.0	795.4	795.1	795.1	795.4	796.4
35.0	798.7	798.4	798.4	798.6	799.6
40.0	801.9	801.6	801.6	801.8	
45.0	804.9	804.7	804.6		
50.0	808.0	807.7			

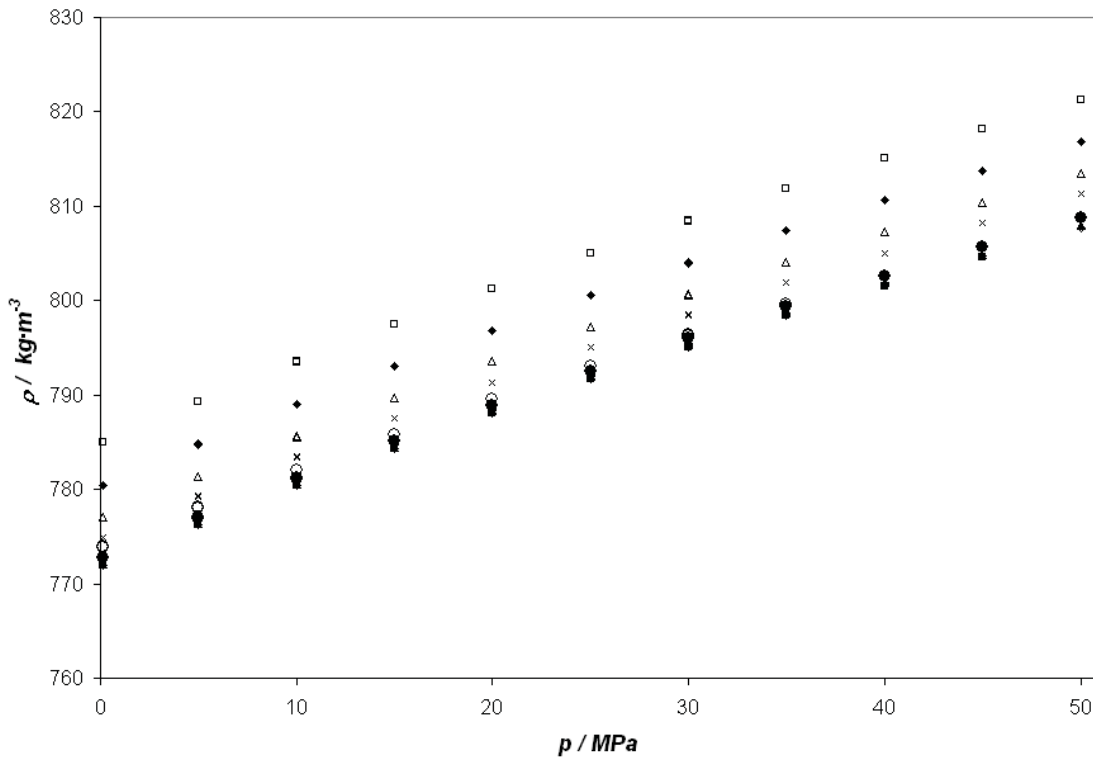


Figura 6.16 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario Ciclohexano (1) + Etanol (2) a 298.15 K: (□) Etanol; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) Ciclohexano..

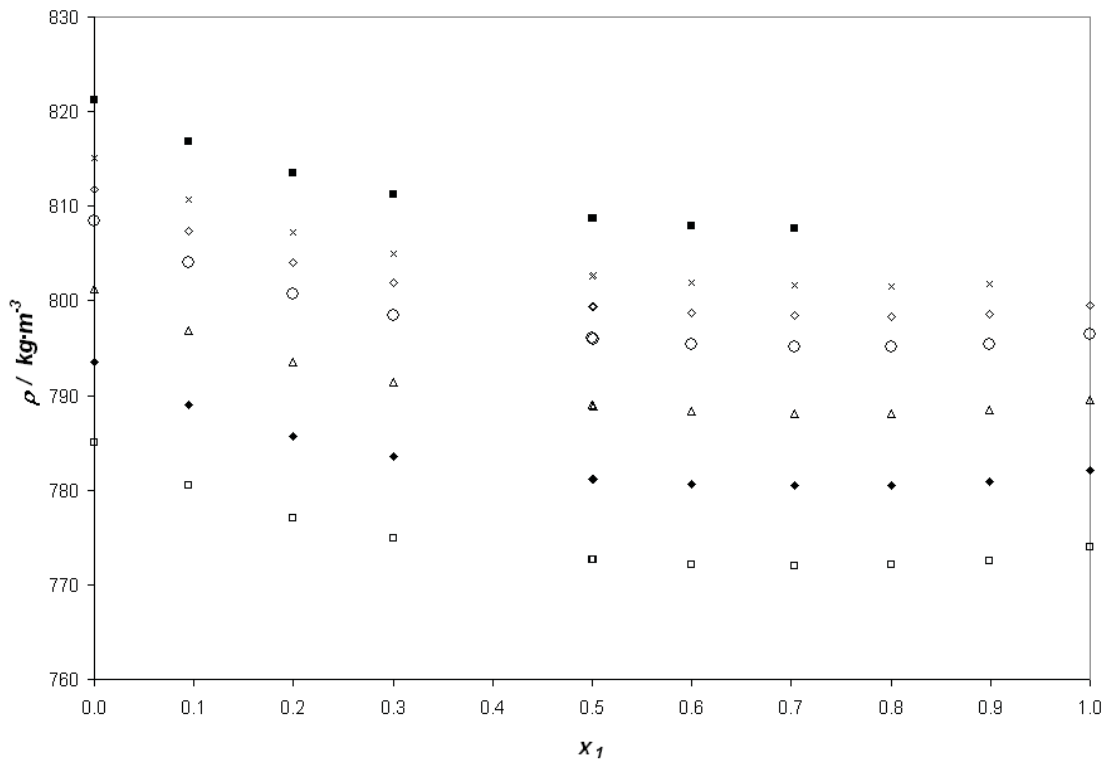


Figura 6.17: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario Ciclohexano (1) + Etanol (2) a 298.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (◇) 35 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa..

Tabla 6.20 Volúmenes molares de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario B02: Ciclohexano (1) + Etanol (2) a 298.15 K y diferentes presiones.

p / MPa	x_1				
	0.0944	0.1999	0.2999	0.5001	0.5008
0.1	0.224	0.396	0.490	0.558	0.552
5.0	0.212	0.381	0.470	0.537	0.534
10.0	0.206	0.368	0.458	0.524	0.518
15.0	0.200	0.355	0.445	0.505	0.506
20.0	0.199	0.341	0.430	0.487	0.488
25.0	0.191	0.337	0.420	0.475	0.475
30.0	0.190	0.328	0.414	0.470	0.474
35.0	0.185	0.321	0.403	0.455	0.456

p / MPa	x_1			
	0.5993	0.7029	0.8006	0.8988
0.1	0.547	0.483	0.398	0.268
5.0	0.527	0.464	0.385	0.257
10.0	0.509	0.450	0.372	0.248
15.0	0.493	0.436	0.356	0.239
20.0	0.478	0.417	0.341	0.229
25.0	0.461	0.407	0.333	0.221
30.0	0.460	0.402	0.330	0.221
35.0	0.444	0.389	0.318	0.210

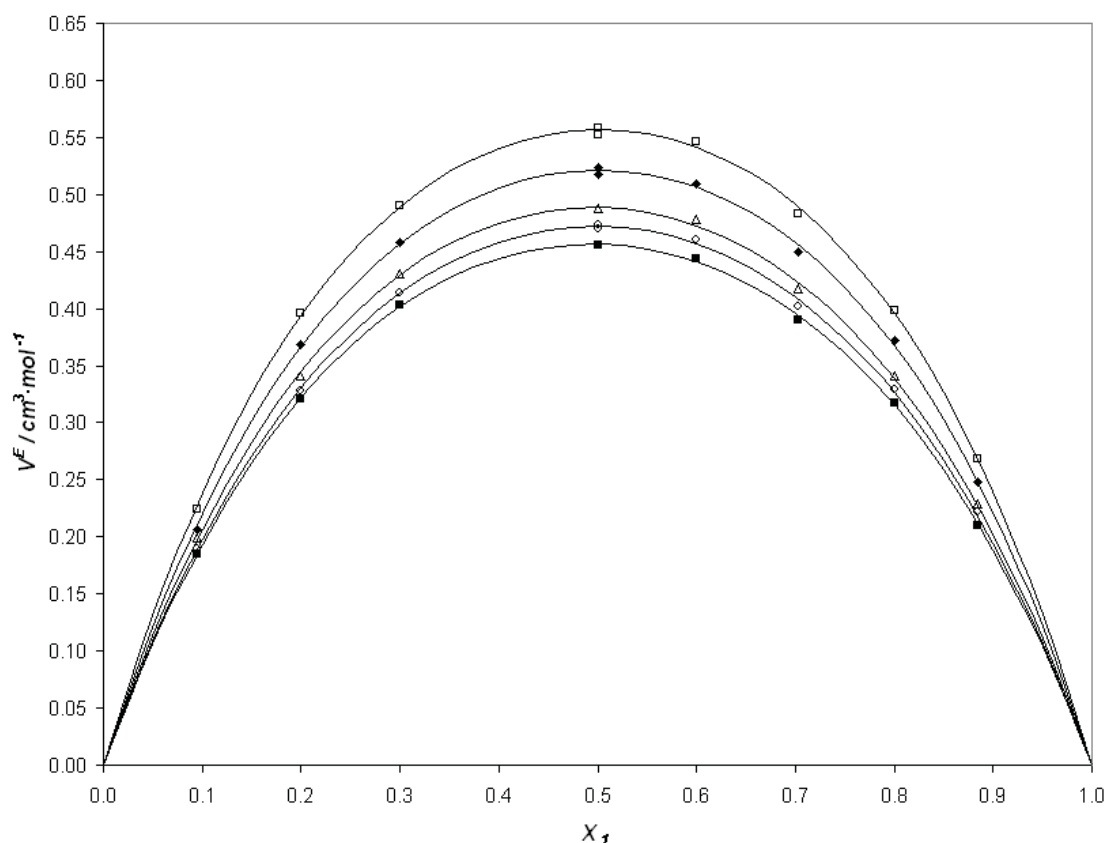


Figura 6.18: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema binario B01: Heptano (1) + Etanol (2) a diferentes presiones: (\square) 0.1 MPa; (\blacklozenge) 10 MPa; (\triangle) 20 MPa; (\circ) 30 MPa y (\blacksquare) 35 MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister para las diferentes presiones obtenidos en este trabajo.

Tabla 6.21 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de V^E a la ecuación de Redlich-Kister para las diferentes presiones, y resultados de dichos ajustes.

p / MPa	A_0	A_1	A_3	rms	$\max\Delta V^E$	$\max\Delta V^E/V^E$
0.1	2.226	0.0081	0.672	0.005	0.006	1.4%
5.0	2.146	0.0199	0.618	0.006	0.008	2.3%
10.0	2.085	0.0083	0.580	0.005	0.006	1.9%
15.0	2.024	-0.0066	0.524	0.003	0.004	1.3%
20.0	1.954	-0.0260	0.502	0.005	0.006	1.5%
25.0	1.902	-0.0308	0.504	0.003	0.005	1.3%
30.0	1.889	-0.0176	0.456	0.004	0.006	1.5%
35.0	1.825	-0.0344	0.468	0.003	0.005	1.2%

6.4 Medidas de sistemas Binarios

Se presentan a continuación los resultados experimentales obtenidos de la medida de la densidad y del volumen de exceso de mezcla con el densímetro automático a alta presión a las temperaturas de 298.15, 313.15, 328.15 y 343.15 K, para los sistemas binarios:

Binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2)

Binario B04: Dibutil éter (1) + Heptano (2)

Binario B05: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2)

Binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2)

Tabla 6.22 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B03: 1-Butanol + Ciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.0975	0.1	774.8	760.5	745.7	730.5
	5.0	779.0	765.1	751.0	736.3
	10.0	783.0	769.6	755.8	741.8
	15.0	786.8	773.8	760.5	746.9
	20.0	790.4	777.7	764.8	751.7
	25.0	793.9	781.5	769.0	756.2
	30.0	797.3	785.1	772.9	760.5
	35.0	800.5	788.6	776.7	764.5
	40.0	803.6	792.0	780.3	768.5
	45.0	806.6	795.2	783.7	772.2
	50.0	809.5	798.3	787.1	775.7
0.1991	0.1	776.8	762.6	748.0	732.9
	5.0	780.9	767.2	753.1	738.7
	10.0	784.9	771.6	758.0	744.1
	15.0	788.7	775.8	762.6	749.2
	20.0	792.3	779.7	766.9	753.9
	25.0	795.8	783.5	771.0	758.4
	30.0	799.1	787.1	774.9	762.7
	35.0	802.4	790.6	778.7	766.7
	40.0	805.4	793.9	782.3	770.6
	45.0	808.4	797.2	785.8	774.3
	50.0	811.3	800.2	789.1	777.8
0.2989	0.1	779.2	765.2	750.7	735.8
	5.0	783.3	769.8	755.8	741.4
	10.0	787.3	774.1	760.6	746.9
	15.0	791.1	778.2	765.1	751.9
	20.0	794.6	782.1	769.5	756.5
	25.0	798.1	785.9	773.5	761.0
	30.0	801.4	789.5	777.4	765.2
	35.0	804.6	792.9	781.2	769.1
	40.0	807.7	796.2	784.6	773.0
	45.0	810.6	799.5	788.1	776.6
	50.0	813.5	802.5	791.4	780.2

Tabla 6.22 (continuación) Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B03: 1-Butanol + Ciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.3988	0.1	782.1	768.4	754.2	739.5
	5.0	786.2	772.8	759.2	745.0
	10.0	790.1	777.1	763.9	750.3
	15.0	793.9	781.2	768.4	755.2
	20.0	797.4	785.1	772.7	759.8
	25.0	800.8	788.8	776.6	764.2
	30.0	804.1	792.3	780.5	768.4
	35.0	807.3	795.7	784.2	772.3
	40.0	810.3	799.0	787.7	776.1
	45.0	813.3	802.2	791.1	779.7
	50.0	816.1	805.2	794.4	783.2
0.4984	0.1	785.3	771.8	757.9	743.5
	5.0	789.3	776.3	762.8	748.9
	10.0	793.2	780.5	767.4	754.0
	15.0	796.9	784.5	771.9	758.9
	20.0	800.4	788.3	776.0	763.4
	25.0	803.8	792.0	780.0	767.7
	30.0	807.0	795.5	783.7	771.8
	35.0	810.1	798.8	787.4	775.7
	40.0	813.1	802.0	790.9	779.4
	45.0	816.1	805.2	794.2	783.0
	50.0	818.9	808.2	797.4	786.4
0.5972	0.1	789.0	775.8	762.2	748.1
	5.0	792.9	780.2	767.0	753.4
	10.0	796.7	784.3	771.6	758.4
	15.0	800.4	788.3	775.9	763.2
	20.0	803.8	792.0	780.0	767.5
	25.0	807.1	795.6	783.8	771.8
	30.0	810.3	799.0	787.5	775.8
	35.0	813.4	802.3	791.2	779.6
	40.0	816.4	805.5	794.6	783.3
	45.0	819.3	808.6	797.9	786.8
	50.0	822.1	811.6	801.0	790.2

Tabla 6.22 (continuación) Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B03: 1-Butanol + Ciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.6976	0.1	792.6	779.9	766.7	752.9
	5.0	796.5	784.1	771.3	758.0
	10.0	800.2	788.2	775.7	763.0
	15.0	803.8	792.1	780.0	767.7
	20.0	807.2	795.7	784.0	772.0
	25.0	810.5	799.3	787.8	776.1
	30.0	813.6	802.6	791.4	780.0
	35.0	816.7	805.9	795.0	783.7
	40.0	819.7	809.1	798.3	787.3
	45.0	822.5	812.1	801.5	790.7
	50.0	825.3	815.0	804.7	794.1
0.7985	0.1	796.7	784.3	771.6	758.2
	5.0	800.5	788.5	776.2	763.2
	10.0	804.2	792.4	780.4	768.0
	15.0	807.7	796.3	784.6	772.5
	20.0	811.0	799.9	788.5	776.7
	25.0	814.2	803.3	792.2	780.7
	30.0	817.4	806.7	795.8	784.6
	35.0	820.4	809.9	799.3	788.2
	40.0	823.3	812.9	802.5	791.8
	45.0	826.2	816.0	805.7	795.1
	50.0	828.9	818.8	808.8	798.4
0.8999	0.1	801.2	789.2	776.8	763.8
	5.0	804.9	793.2	781.2	768.7
	10.0	808.6	797.1	785.4	773.3
	15.0	812.0	800.8	789.4	777.7
	20.0	815.3	804.4	793.2	781.8
	25.0	818.5	807.8	796.9	785.7
	30.0	821.5	811.0	800.4	789.4
	35.0	824.5	814.2	803.8	793.0
	40.0	827.4	817.3	807.0	796.5
	45.0	830.2	820.2	810.1	799.8
	50.0	832.9	823.0	813.2	803.0

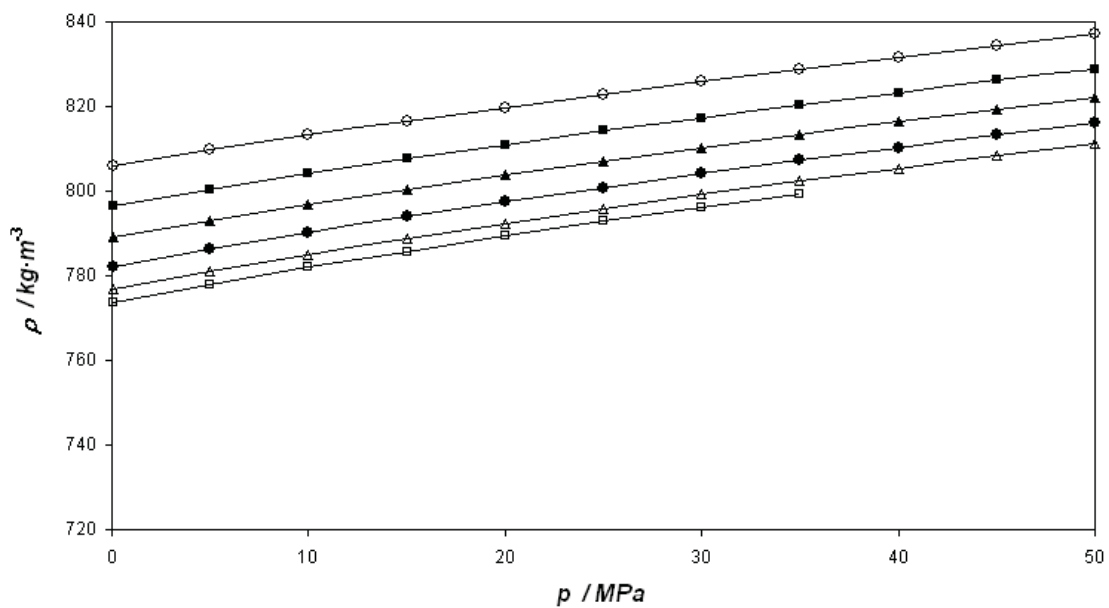


Figura 6.19 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K: (□) Ciclohexano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) 1-Butanol.

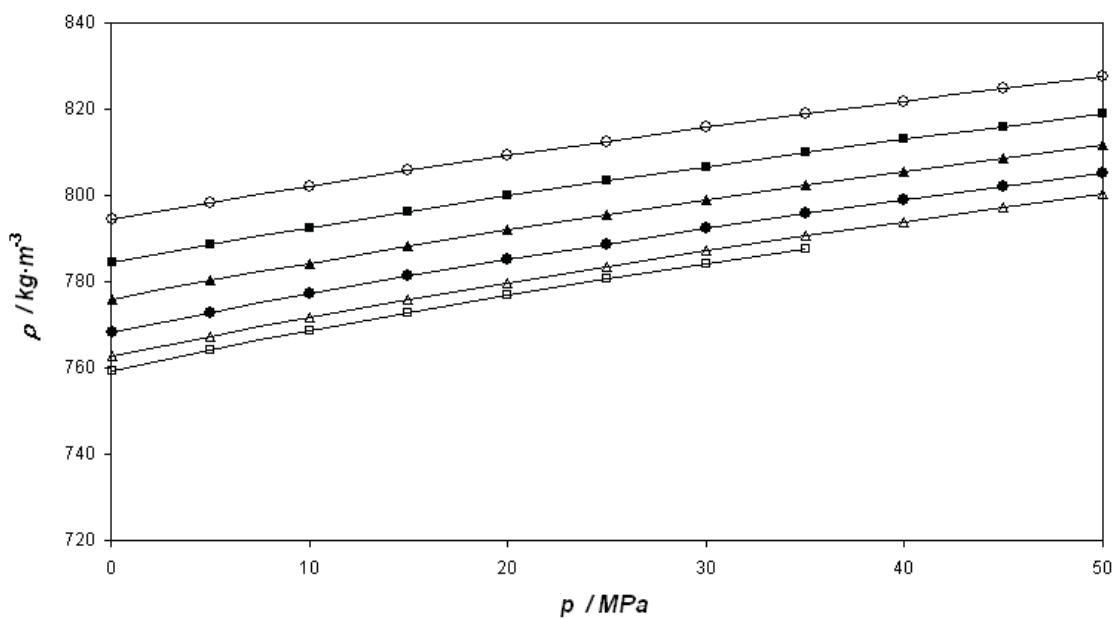


Figura 6.20 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K: (□) Ciclohexano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) 1-Butanol.

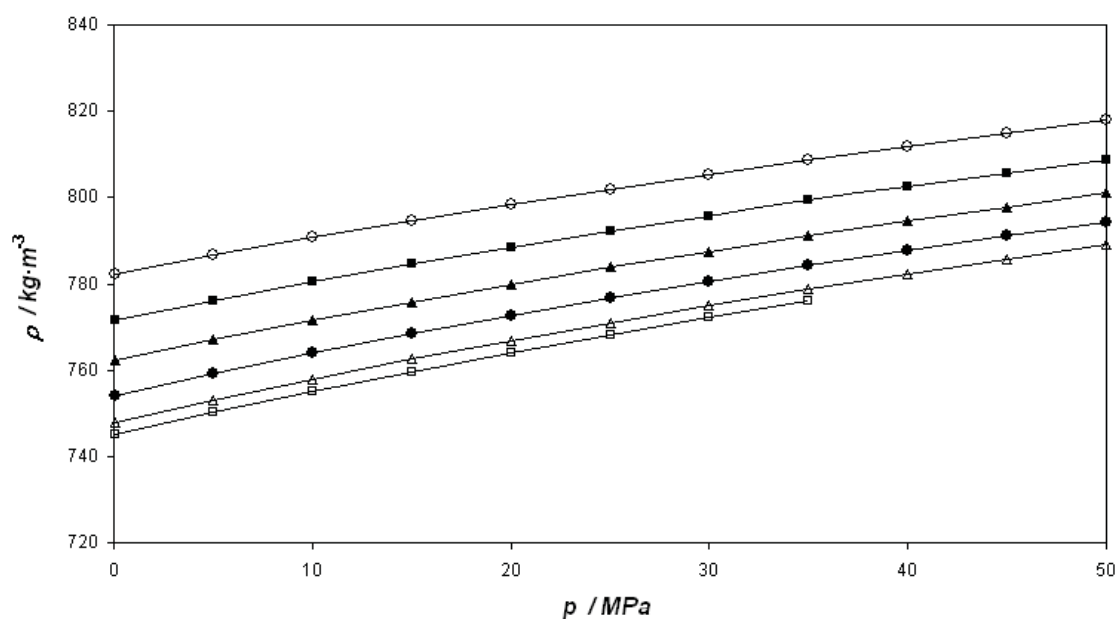


Figura 6.21 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 328.15 K: (\square) Ciclohexano; (\triangle) $x_1=0.2$; (\bullet) $x_1=0.4$; (\blacktriangle) $x_1=0.6$; (\blacksquare) $x_1=0.8$; (\circ) 1-Butanol.

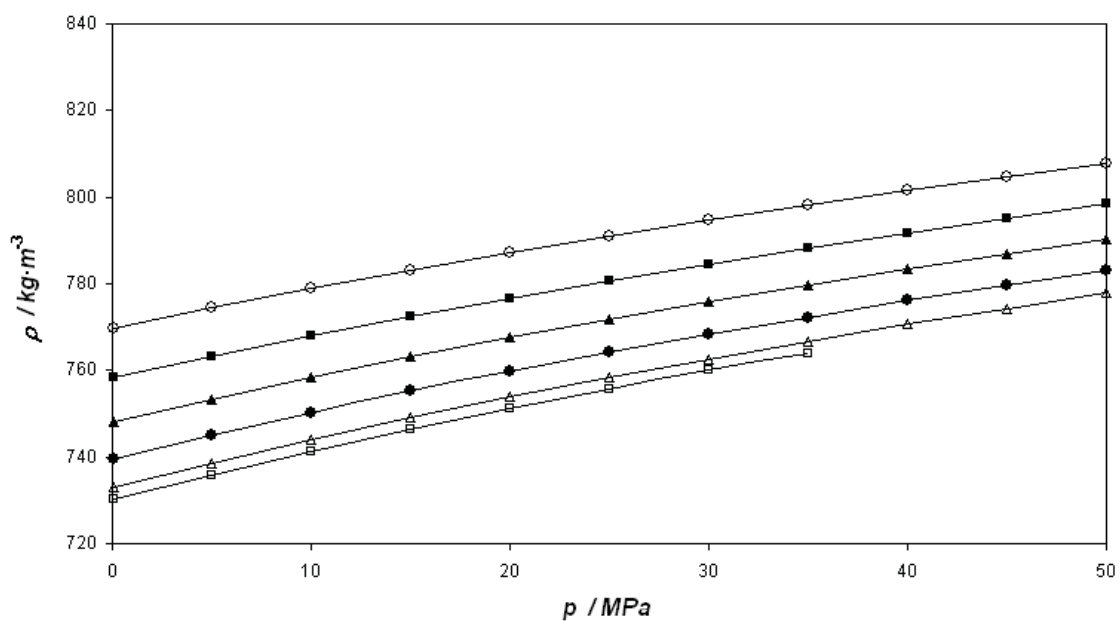


Figura 6.22 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 343.15 K: (\square) Ciclohexano; (\triangle) $x_1=0.2$; (\bullet) $x_1=0.4$; (\blacktriangle) $x_1=0.6$; (\blacksquare) $x_1=0.8$; (\circ) 1-Butanol.

Tabla 6.23 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada ($p_{ref} = 0.1$ MPa) para las diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano y los resultados de dichos ajustes.

	$x_1=0.10$	$x_1=0.20$	$x_1=0.30$	$x_1=0.40$	$x_1=0.50$
A_o	969.55	963.03	963.78	962.24	941.34
A_1	-0.3662	-0.3200	-0.3196	-0.3058	-0.1709
A_2	-0.00096	-0.00102	-0.00100	-0.00100	-0.00118
B_o	424.26	408.97	438.23	411.31	361.56
B_1	-1.6992	-1.5926	-1.7741	-1.6183	-1.2929
B_2	0.00178	0.00160	0.00189	0.00167	0.00116
C	0.0845	0.0849	0.0848	0.0835	0.0840
AAD	0.003%	0.003%	0.004%	0.004%	0.004%
Dmax	0.0090%	0.009%	0.011%	0.012%	0.012%
Bias	0.00014%	0.00021%	0.00055%	0.00039%	0.00053%
σ	0.034	0.029	0.043	0.047	0.044
	$x_1=0.60$	$x_1=0.70$	$x_1=0.80$	$x_1=0.90$	
A_o	942.07	942.02	933.88	943.44	
A_1	-0.1708	-0.1708	-0.1184	-0.1705	
A_2	-0.00115	-0.00111	-0.00115	-0.00103	
B_o	414.24	384.72	335.68	347.17	
B_1	-1.6129	-1.4269	-1.1130	-1.1778	
B_2	0.00166	0.00138	0.00091	0.00102	
C	0.0838	0.0834	0.0836	0.0834	
AAD	0.005%	0.004%	0.004%	0.004%	
Dmax	0.012%	0.013%	0.014%	0.011%	
Bias	0.00074%	0.00042%	0.00045%	0.00051%	
σ	0.051	0.046	0.049	0.044	

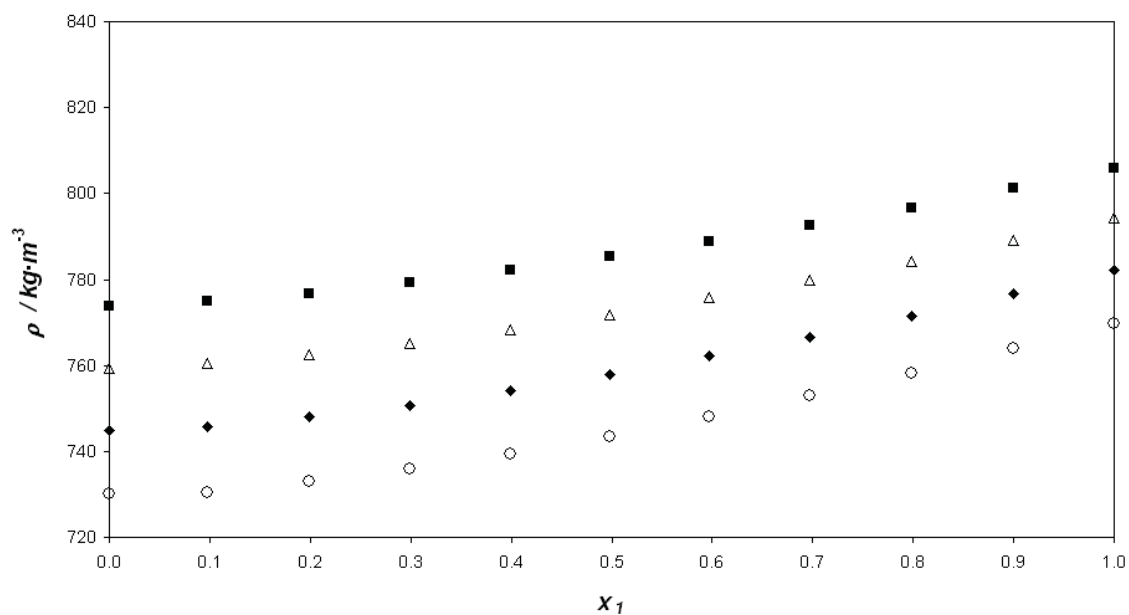


Figura 6.23: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (Δ) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

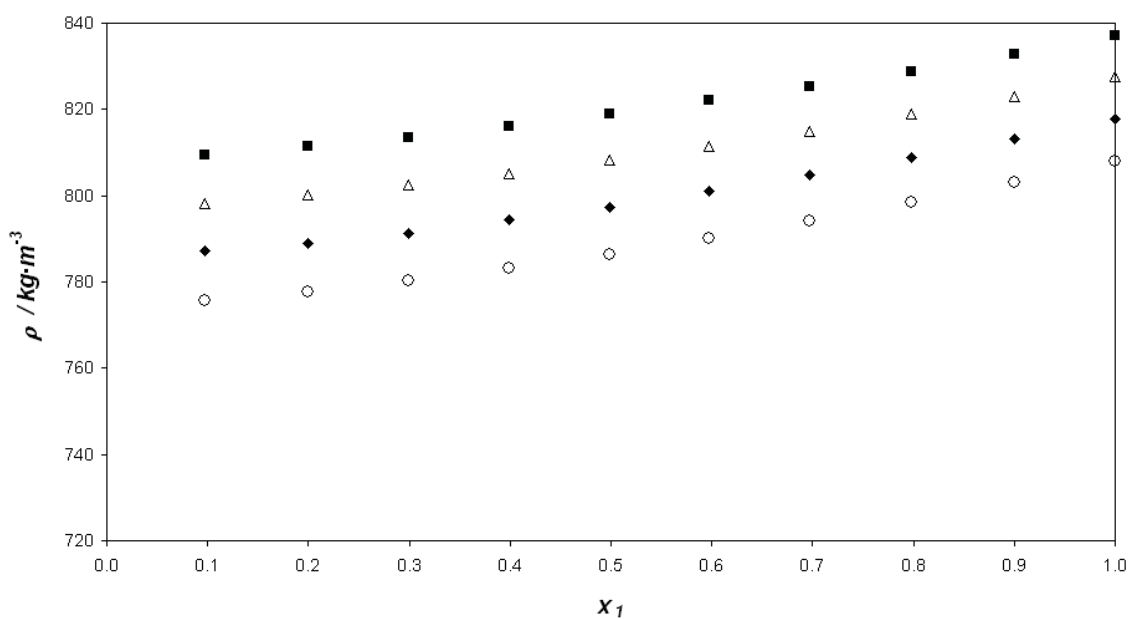


Figura 6.24: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 50 MPa a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (Δ) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

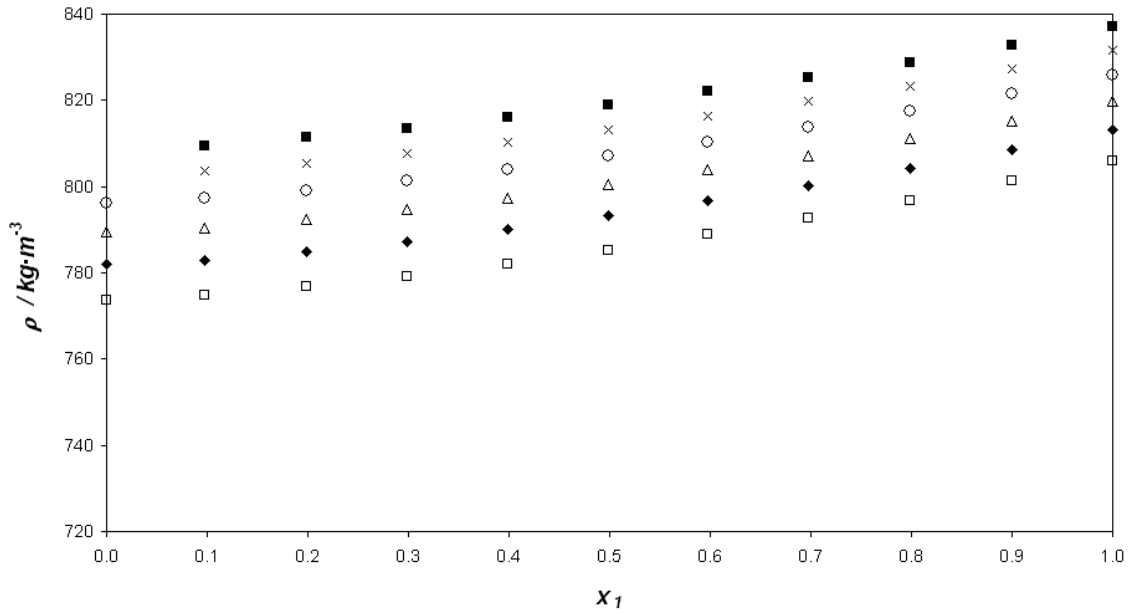


Figura 6.25: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (◇) 35 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa..

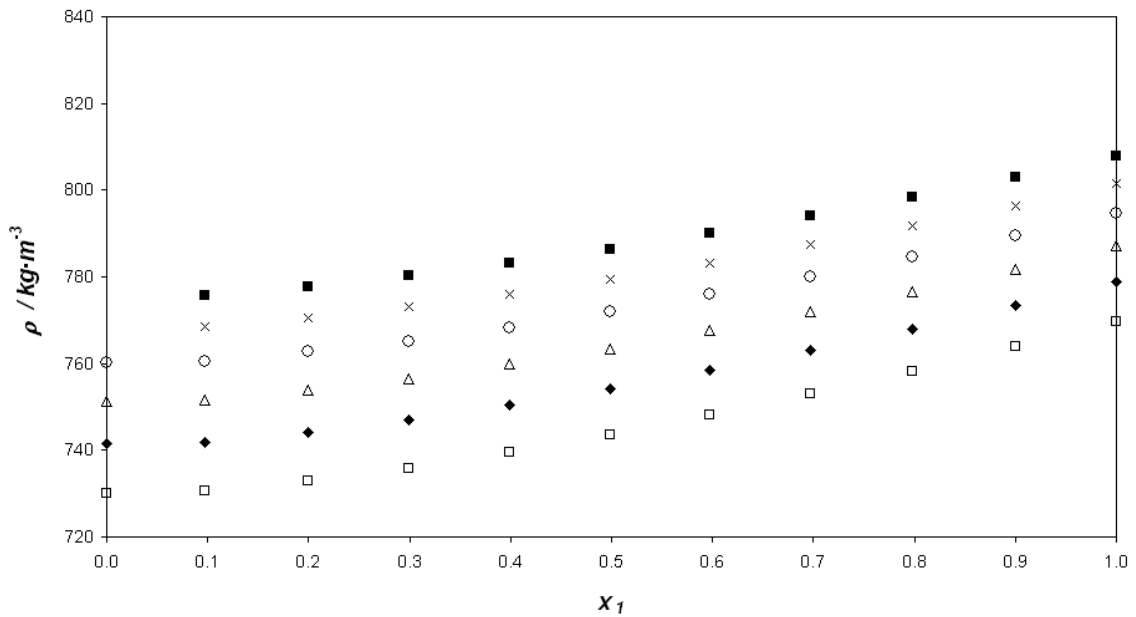


Figura 6.26: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a 343.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (◇) 35 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa..

Tabla 6.24 Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.0975	0.1	0.226	0.272	0.349	0.450
	5.0	0.214	0.268	0.331	0.428
	10.0	0.214	0.258	0.322	0.403
	15.0	0.205	0.243	0.303	0.393
	20.0	0.198	0.243	0.297	0.369
	25.0	0.190	0.236	0.288	0.359
	30.0	0.189	0.231	0.275	0.348
	35.0	0.183	0.222	0.261	0.330
0.1991	0.1	0.345	0.404	0.501	0.618
	5.0	0.338	0.395	0.485	0.582
	10.0	0.330	0.390	0.464	0.549
	15.0	0.317	0.366	0.443	0.535
	20.0	0.305	0.357	0.431	0.512
	25.0	0.295	0.352	0.421	0.490
	30.0	0.294	0.343	0.401	0.476
	35.0	0.281	0.330	0.385	0.454
0.2989	0.1	0.410	0.478	0.586	0.703
	5.0	0.397	0.455	0.561	0.678
	10.0	0.386	0.453	0.545	0.637
	15.0	0.372	0.433	0.518	0.621
	20.0	0.362	0.423	0.502	0.593
	25.0	0.353	0.409	0.490	0.572
	30.0	0.349	0.399	0.476	0.560
	35.0	0.336	0.388	0.454	0.535

Tabla 6.24 (continuación) Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.3988	0.1	0.417	0.489	0.584	0.701
	5.0	0.403	0.472	0.553	0.664
	10.0	0.388	0.459	0.534	0.635
	15.0	0.379	0.438	0.505	0.616
	20.0	0.367	0.431	0.494	0.591
	25.0	0.353	0.420	0.484	0.566
	30.0	0.356	0.410	0.463	0.555
	35.0	0.339	0.399	0.448	0.531
0.4984	0.1	0.402	0.468	0.553	0.663
	5.0	0.387	0.444	0.531	0.636
	10.0	0.379	0.440	0.516	0.608
	15.0	0.369	0.422	0.493	0.586
	20.0	0.357	0.408	0.482	0.561
	25.0	0.346	0.402	0.466	0.545
	30.0	0.347	0.392	0.454	0.530
	35.0	0.336	0.387	0.438	0.507
0.5972	0.1	0.340	0.388	0.460	0.557
	5.0	0.328	0.373	0.440	0.530
	10.0	0.320	0.366	0.430	0.504
	15.0	0.315	0.351	0.415	0.493
	20.0	0.301	0.344	0.401	0.479
	25.0	0.296	0.338	0.391	0.460
	30.0	0.298	0.331	0.380	0.443
	35.0	0.288	0.325	0.368	0.429

Tabla 6.24 (continuación) Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.6976	0.1	0.298	0.332	0.383	0.448
	5.0	0.295	0.321	0.370	0.432
	10.0	0.285	0.311	0.363	0.415
	15.0	0.280	0.302	0.346	0.398
	20.0	0.273	0.296	0.336	0.384
	25.0	0.264	0.295	0.332	0.376
	30.0	0.265	0.291	0.320	0.367
	35.0	0.256	0.285	0.312	0.357
0.7985	0.1	0.227	0.243	0.266	0.312
	5.0	0.222	0.235	0.251	0.295
	10.0	0.215	0.234	0.259	0.286
	15.0	0.213	0.219	0.245	0.282
	20.0	0.205	0.219	0.237	0.275
	25.0	0.203	0.217	0.232	0.262
	30.0	0.202	0.214	0.227	0.257
	35.0	0.197	0.211	0.220	0.251
0.8999	0.1	0.118	0.132	0.146	0.165
	5.0	0.119	0.131	0.136	0.152
	10.0	0.111	0.121	0.136	0.149
	15.0	0.117	0.121	0.137	0.150
	20.0	0.111	0.118	0.133	0.147
	25.0	0.102	0.119	0.125	0.141
	30.0	0.109	0.119	0.125	0.142
	35.0	0.108	0.117	0.119	0.128

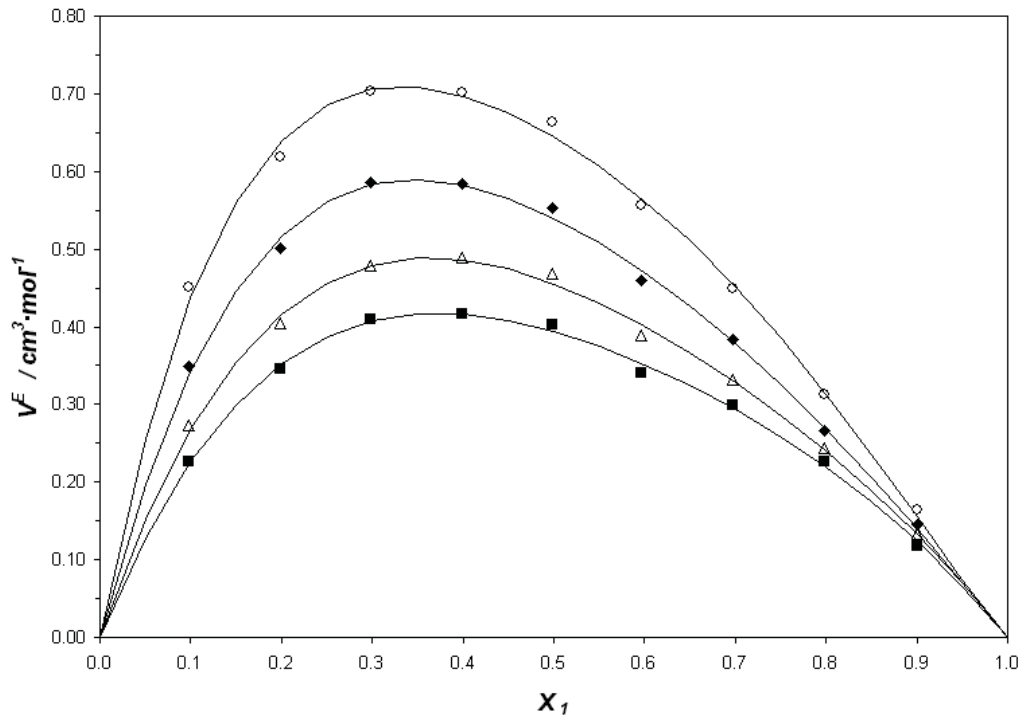


Figura 6.27: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

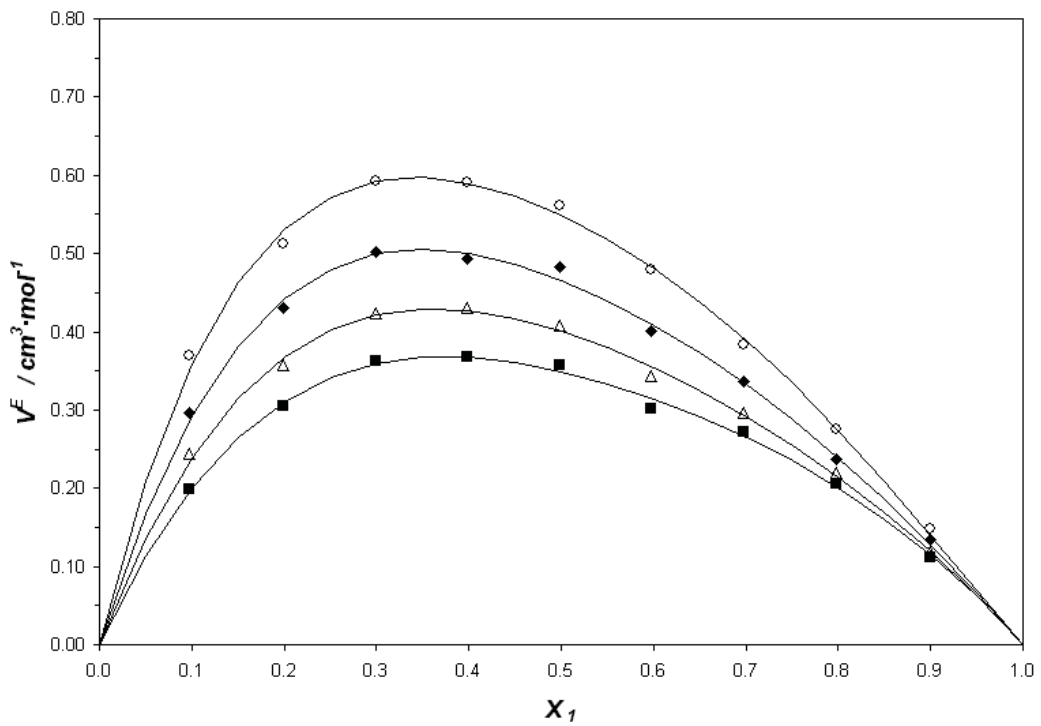


Figura 6.28: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 20 MPa para el sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

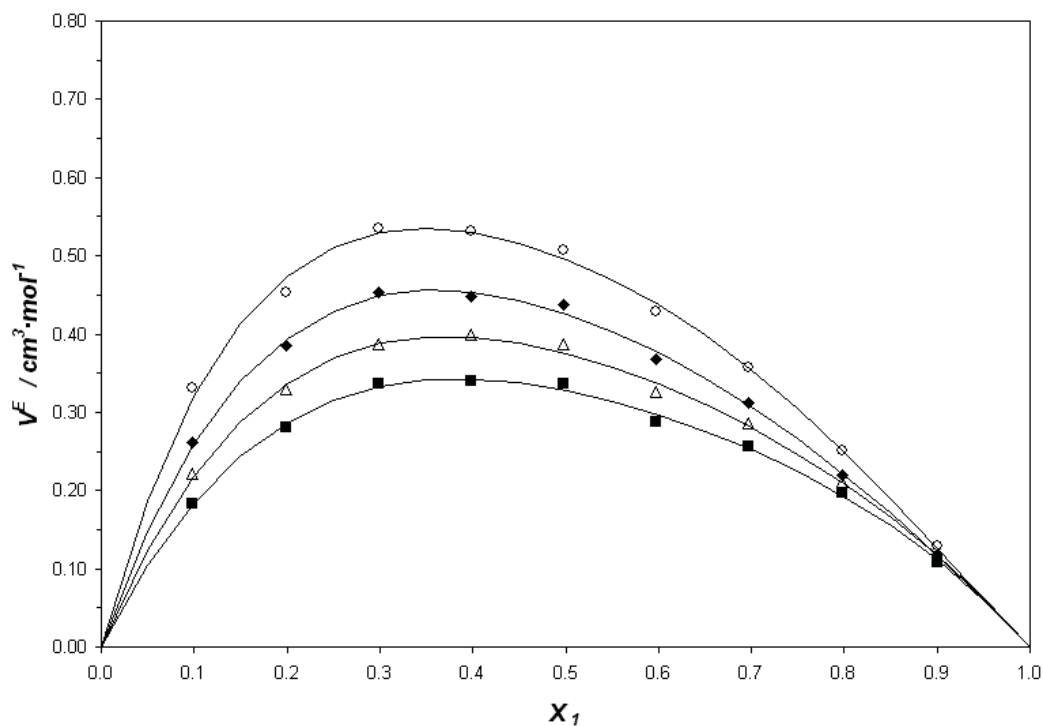


Figura 6.29: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 35 MPa para el sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

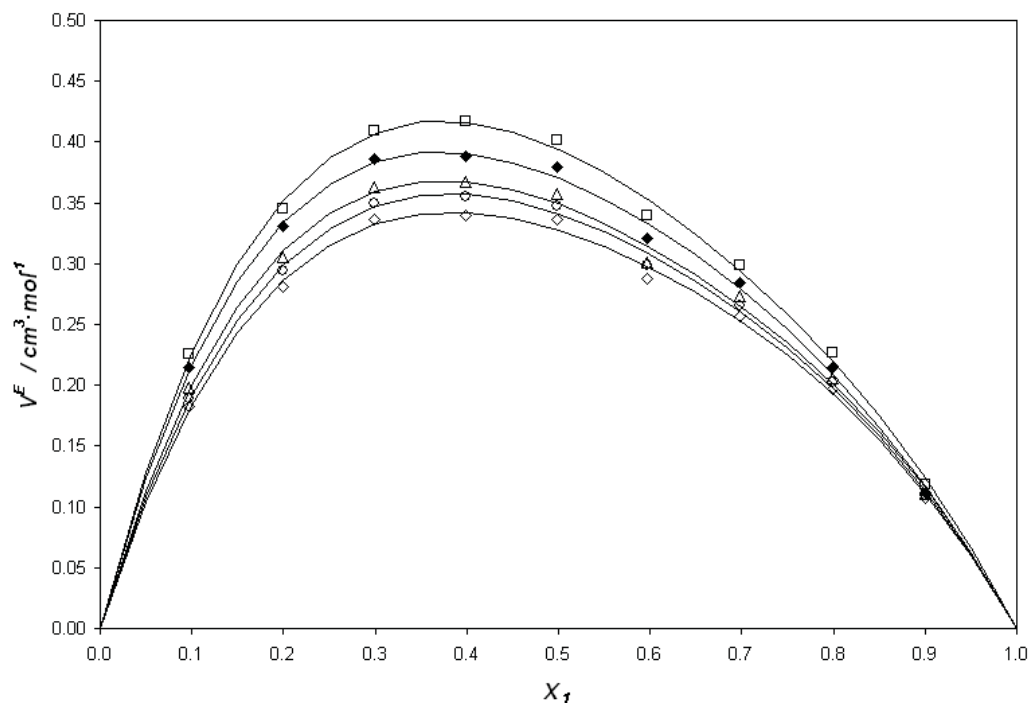


Figura 6.30: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa y (◇) 35 MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

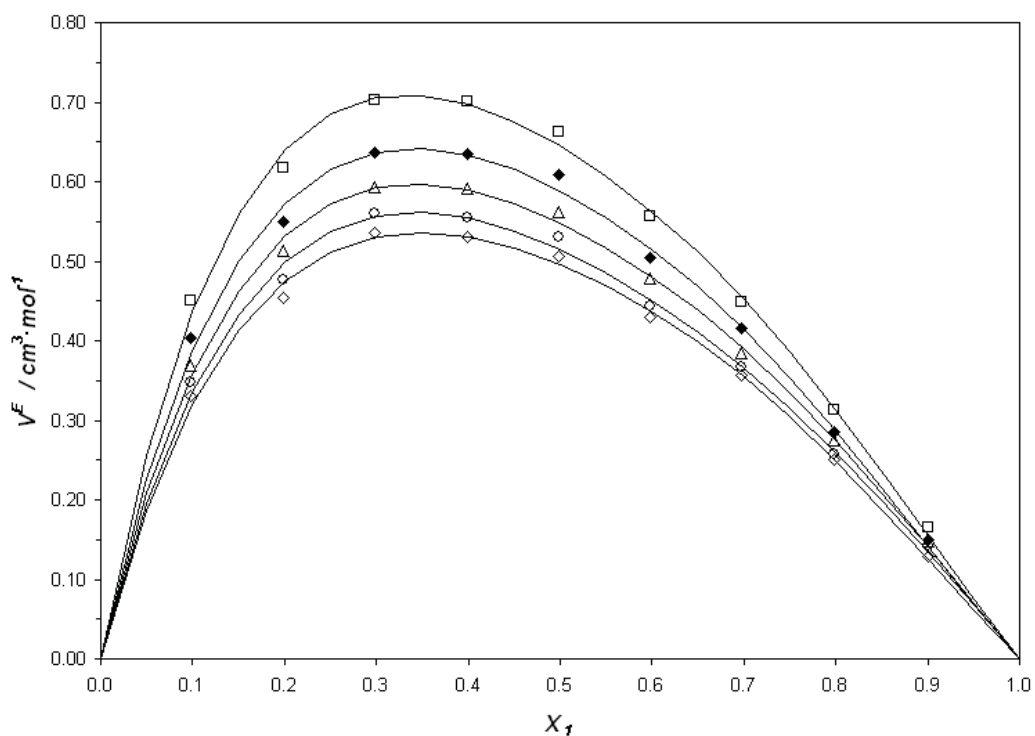


Figura 6.31: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 343,15 K para el sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes presiones: (\square) 0.1 MPa; (\blacklozenge) 10 MPa; (\triangle) 20 MPa; (\circ) 30 MPa y (\diamond) 35 MPa.. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

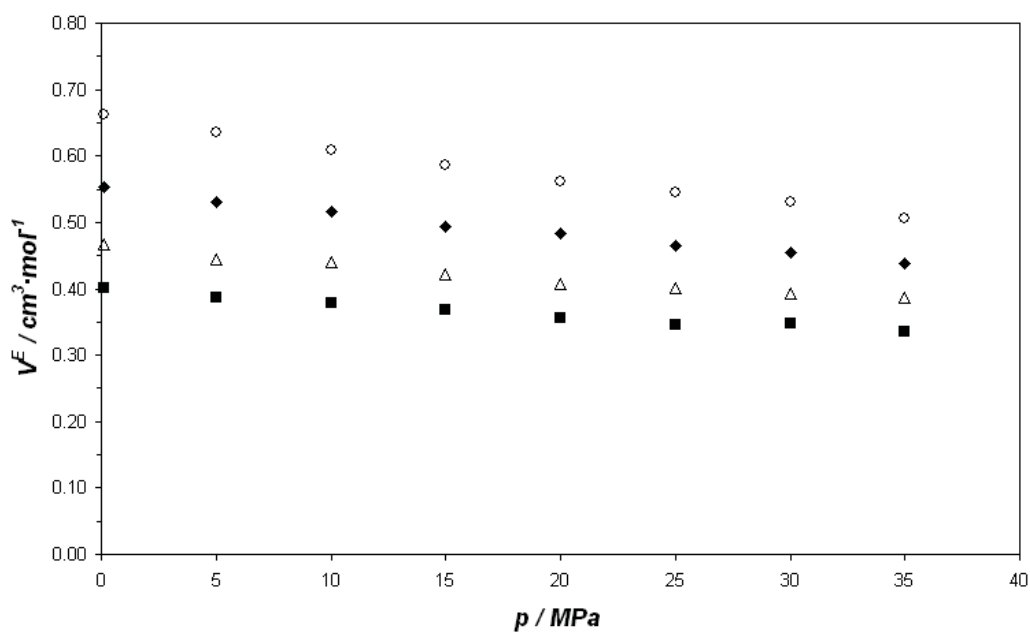


Figura 6.32: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , en concentración equimolar para el sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (\blacksquare) 298.15 K; (\triangle) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

Tabla 6.25 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de V^E a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B03: 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) para las diferentes temperaturas y presiones, y resultados de dichos ajustes.

T / K	p / MPa	A_0	A_1	A_3	A_4	rms	$max\Delta V^E$	$max\Delta V^E/V^E$
298.15	0.1	1.5759	-0.6711	0.577	-0.0651	0.009	0.013	4.6%
	5.0	1.5252	-0.6503	0.595	-0.0010	0.008	0.014	4.7%
	10.0	1.4821	-0.6017	0.585	-0.1502	0.008	0.013	4.7%
	15.0	1.4439	-0.5662	0.582	-0.0607	0.007	0.012	3.5%
	20.0	1.3966	-0.5598	0.557	-0.0405	0.009	0.014	4.5%
	25.0	1.3607	-0.5061	0.508	-0.1211	0.009	0.012	6.9%
	30.0	1.3632	-0.5133	0.512	-0.0426	0.006	0.010	3.6%
	35.0	1.3109	-0.4704	0.507	-0.0546	0.007	0.010	3.5%
313.15	0.1	1.8211	-0.8900	0.630	-0.0775	0.011	0.014	3.7%
	5.0	1.7385	-0.8378	0.702	-0.1467	0.010	0.013	3.5%
	10.0	1.7139	-0.8432	0.644	-0.1203	0.009	0.012	3.3%
	15.0	1.6429	-0.8015	0.574	-0.0567	0.008	0.012	3.3%
	20.0	1.6022	-0.7609	0.612	-0.1106	0.009	0.011	3.6%
	25.0	1.5700	-0.7034	0.613	-0.1452	0.008	0.012	3.5%
	30.0	1.5347	-0.6664	0.620	-0.1464	0.008	0.012	3.5%
	35.0	1.5015	-0.6240	0.564	-0.1212	0.009	0.012	3.9%
328.15	0.1	2.1596	-1.1704	0.814	-0.3541	0.012	0.015	3.9%
	5.0	2.0669	-1.0972	0.771	-0.4344	0.011	0.014	3.3%
	10.0	2.0081	-1.0104	0.798	-0.3990	0.012	0.014	3.1%
	15.0	1.9137	-0.9538	0.770	-0.3344	0.010	0.013	3.5%
	20.0	1.8641	-0.9411	0.738	-0.3178	0.011	0.016	4.2%
	25.0	1.8194	-0.8925	0.708	-0.3857	0.009	0.010	2.5%
	30.0	1.7614	-0.8614	0.666	-0.2845	0.011	0.013	2.9%
	35.0	1.7027	-0.7968	0.605	-0.3045	0.009	0.012	2.7%
343.15	0.1	2.5795	-1.3668	1.110	-0.9254	0.017	0.021	6.0%
	5.0	2.4689	-1.2908	0.991	-0.9161	0.018	0.025	5.2%
	10.0	2.3547	-1.1952	0.921	-0.8145	0.018	0.023	5.6%
	15.0	2.2777	-1.1780	0.962	-0.7291	0.016	0.023	5.6%
	20.0	2.1928	-1.1121	0.903	-0.6305	0.013	0.018	5.0%
	25.0	2.1171	-1.0276	0.854	-0.7170	0.015	0.021	6.0%
	30.0	2.0584	-1.0560	0.862	-0.5238	0.015	0.021	5.7%
	35.0	1.9827	-0.9396	0.771	-0.6504	0.013	0.020	5.0%

Binario B04: Dibutil éter (1) + Heptano (2)

Tabla 6.26 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B04: DBE + Heptano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.1005	0.1	688.9	676.1	662.9	649.5
	5	693.6	681.3	668.8	655.9
	10	698.1	686.1	674.1	661.9
	15	702.2	690.7	679.1	667.5
	20	706.1	695.0	683.8	672.5
	25	709.8	699.0	688.2	677.3
	30	713.4	702.9	692.3	681.8
	35	716.8	706.5	696.4	686.0
	40	720.0	710.0	700.1	690.1
	45	723.2	713.4	703.6	693.8
0.2008	0.1	698.1	685.2	672.0	658.7
	5	702.7	690.3	677.8	665.1
	10	707.2	695.2	683.1	671.1
	15	711.2	699.7	688.1	676.5
	20	715.2	704.0	692.7	681.6
	25	718.8	708.0	697.1	686.3
	30	722.4	711.8	701.3	690.8
	35	725.8	715.5	705.3	695.0
	40	729.1	719.0	708.9	699.0
	45	732.2	722.4	712.5	702.8
0.3008	0.1	707.1	694.2	681.0	667.6
	5	711.7	699.3	686.7	673.9
	10	716.1	704.1	692.0	679.8
	15	720.2	708.6	696.9	685.3
	20	724.1	712.8	701.6	690.3
	25	727.8	716.9	705.9	695.0
	30	731.4	720.6	710.1	699.5
	35	734.7	724.3	714.1	703.6
	40	738.0	727.8	717.7	707.7
	45	741.1	731.2	721.3	711.5
	50	744.2	734.3	724.8	715.1

Tabla 6.26 (continuación) Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B04: DBE + Heptano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.4009	0.1	715.9	703.0	689.8	676.4
	5	720.5	708.0	695.4	682.6
	10	724.9	712.8	700.7	688.5
	15	728.9	717.3	705.6	693.9
	20	732.8	721.5	710.2	698.9
	25	736.5	725.5	714.5	703.6
	30	740.0	729.3	718.7	708.0
	35	743.4	732.9	722.6	712.2
	40	746.7	736.5	726.3	716.2
	45	749.8	739.8	729.9	719.9
	50	752.8	743.0	733.3	723.6
0.4986	0.1	724.2	711.3	698.1	684.8
	5	728.7	716.3	703.8	690.9
	10	733.0	721.0	708.9	696.7
	15	737.1	725.5	713.8	702.1
	20	741.0	729.6	718.4	707.0
	25	744.6	733.7	722.7	711.7
	30	748.2	737.5	726.8	716.1
	35	751.6	741.1	730.8	720.3
	40	754.8	744.6	734.4	724.3
	45	758.0	747.9	738.0	728.0
	50	761.0	751.1	741.4	731.7
0.5992	0.1	732.5	719.5	706.4	693.0
	5	737.0	724.5	711.9	699.0
	10	741.3	729.2	717.0	704.8
	15	745.4	733.6	721.9	710.2
	20	749.3	737.8	726.5	715.1
	25	752.9	741.8	730.7	719.7
	30	756.4	745.6	734.8	724.1
	35	759.8	749.2	738.8	728.3
	40	763.0	752.7	742.4	732.3
	45	766.2	756.0	746.0	736.0
	50	769.2	759.2	749.4	739.7

Tabla 6.26 (continuación) Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B04: DBE + Heptano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.6985	0.1	740.4	727.5	714.3	700.9
	5	744.9	732.4	719.8	707.0
	10	749.2	737.1	724.9	712.7
	15	753.3	741.5	729.7	718.0
	20	757.1	745.6	734.3	722.9
	25	760.7	749.6	738.6	727.5
	30	764.2	753.4	742.6	731.9
	35	767.7	757.0	746.5	736.0
	40	770.9	760.5	750.2	740.0
	45	774.0	763.8	753.7	743.8
	50	777.0	767.0	757.2	747.4
0.7997	0.1	748.6	735.6	722.4	709.0
	5	753.0	740.5	727.9	715.0
	10	757.3	745.1	732.9	720.6
	15	761.3	749.6	737.7	726.0
	20	765.1	753.7	742.2	730.8
	25	768.7	757.6	746.5	735.4
	30	772.2	761.4	750.5	739.7
	35	775.5	765.0	754.5	743.9
	40	778.8	768.4	758.1	747.9
	45	781.9	771.8	761.6	751.5
	50	785.0	774.9	765.0	755.2
0.8993	0.1	756.1	743.1	729.9	716.6
	5	760.5	748.0	735.3	722.5
	10	764.7	752.6	740.4	728.1
	15	768.7	756.9	745.1	733.3
	20	772.5	761.1	749.6	738.2
	25	776.1	765.0	753.8	742.8
	30	779.6	768.7	757.9	747.1
	35	783.0	772.3	761.8	751.2
	40	786.2	775.8	765.4	755.1
	45	789.3	779.1	768.9	758.8
	50	792.4	782.2	772.4	762.4

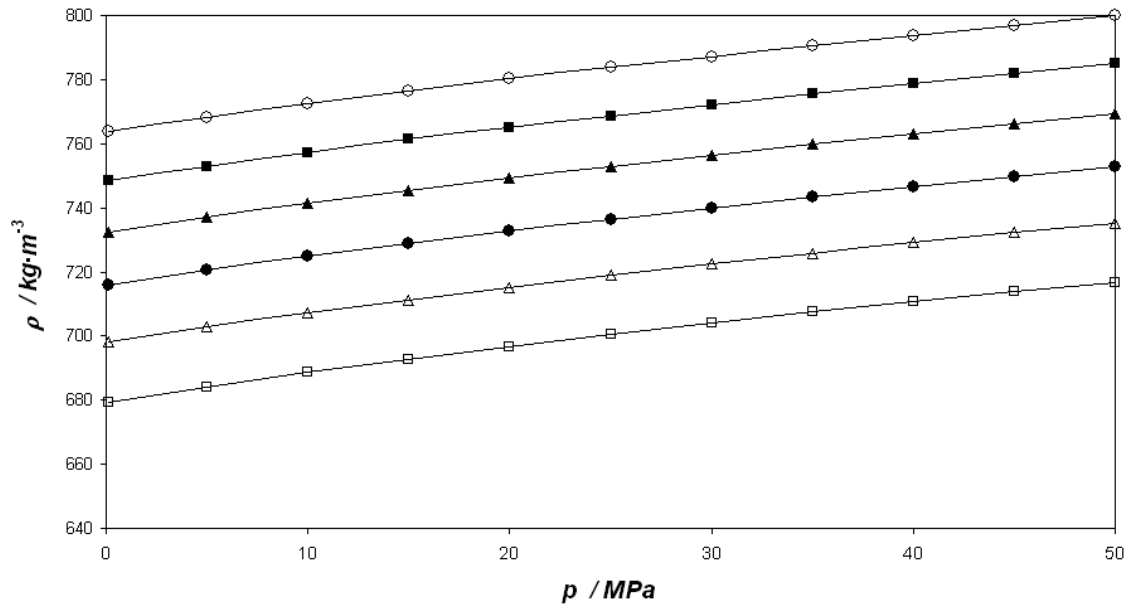


Figura 6.33 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K: (□) Heptano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) DBE.

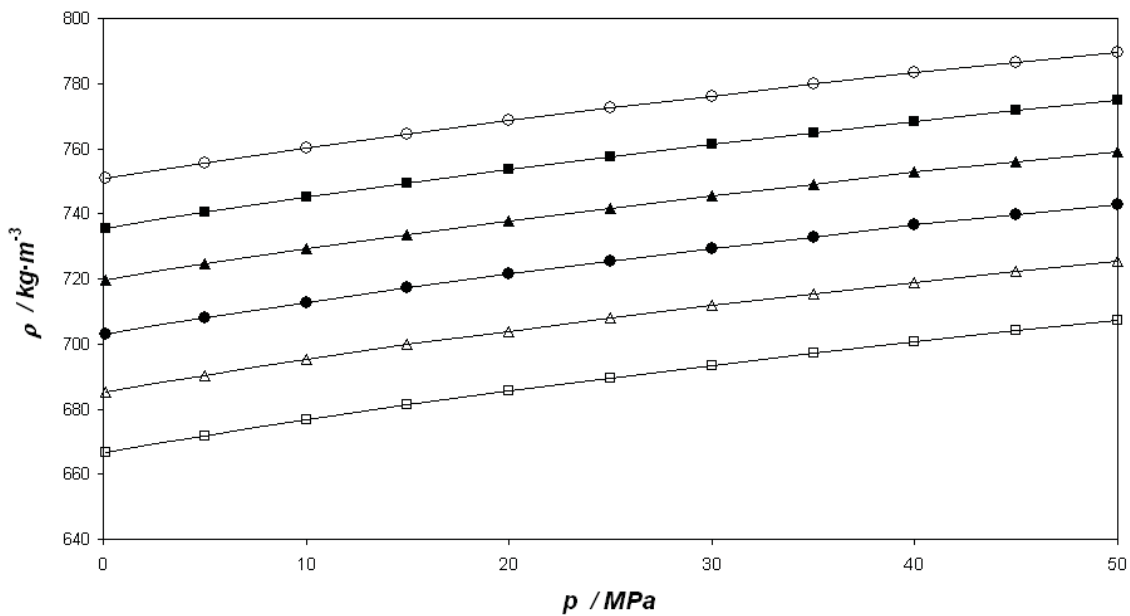


Figura 6.34 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 313.15 K: (□) Heptano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) DBE.

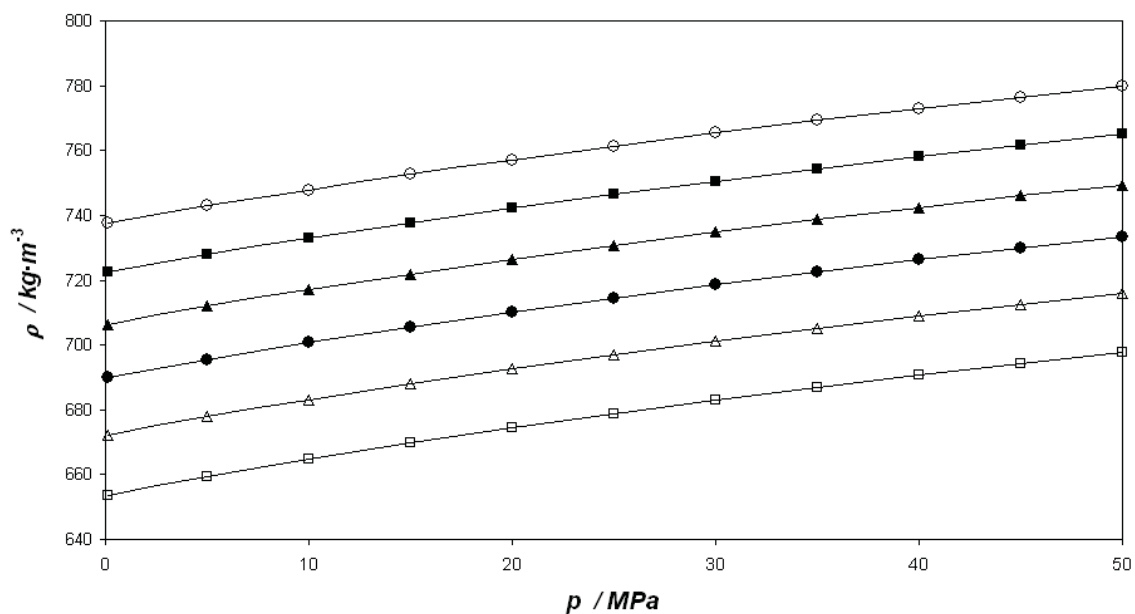


Figura 6.35 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 328.15 K: (□)Heptano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) DBE.

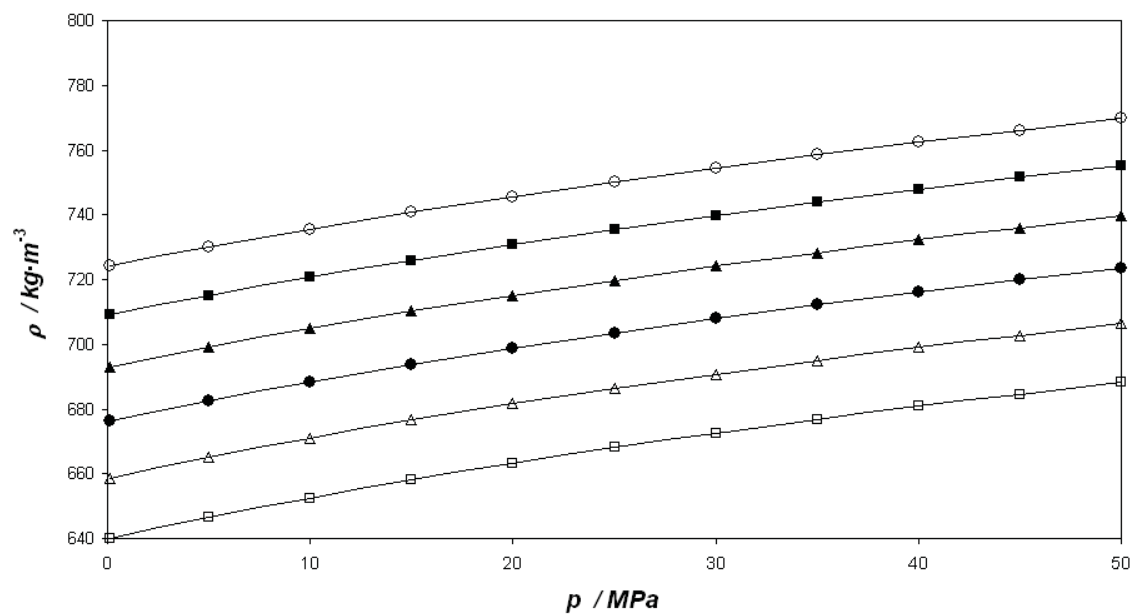


Figura 6.36 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 343.15 K: (□)Heptano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) DBE.

Tabla 6.27 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada ($p_{ref} = 0.1$ MPa) para las diferentes fracciones molares del sistema binario DBE + Heptano y los resultados de dichos ajustes.

	$x_I=0.10$	$x_I=0.20$	$x_I=0.30$	$x_I=0.40$	$x_I=0.50$
A_0	881.78	890.56	899.57	908.24	915.90
A_1	-0.4469	-0.4456	-0.4442	-0.4428	-0.4416
A_2	-0.00067	-0.00067	-0.00068	-0.00068	-0.00068
B_0	409.49	359.78	364.57	368.29	354.15
B_1	-1.7962	-1.4736	-1.4912	-1.5073	-1.4079
B_2	0.00210	0.00159	0.00161	0.00163	0.00147
C	0.0850	0.0851	0.0853	0.0850	0.0852
AAD	0.008%	0.007%	0.006%	0.006%	0.007%
Dmax	0.0200%	0.018%	0.014%	0.017%	0.013%
Bias	0.00124%	0.00103%	0.00056%	0.00079%	0.00074%
σ	0.074	0.066	0.054	0.059	0.063
	$x_I=0.60$	$x_I=0.70$	$x_I=0.80$	$x_I=0.90$	
A_0	924.39	932.06	940.05	947.18	
A_1	-0.4403	-0.4391	-0.4378	-0.4367	
A_2	-0.00068	-0.00068	-0.00069	-0.00069	
B_0	335.02	319.78	325.06	326.83	
B_1	-1.2767	-1.1746	-1.1915	-1.1951	
B_2	0.00126	0.00110	0.00112	0.00112	
C	0.0853	0.0849	0.0852	0.0851	
AAD	0.007%	0.006%	0.004%	0.006%	
Dmax	0.018%	0.018%	0.013%	0.013%	
Bias	0.00057%	0.00084%	0.00039%	0.00062%	
σ	0.065	0.063	0.042	0.058	

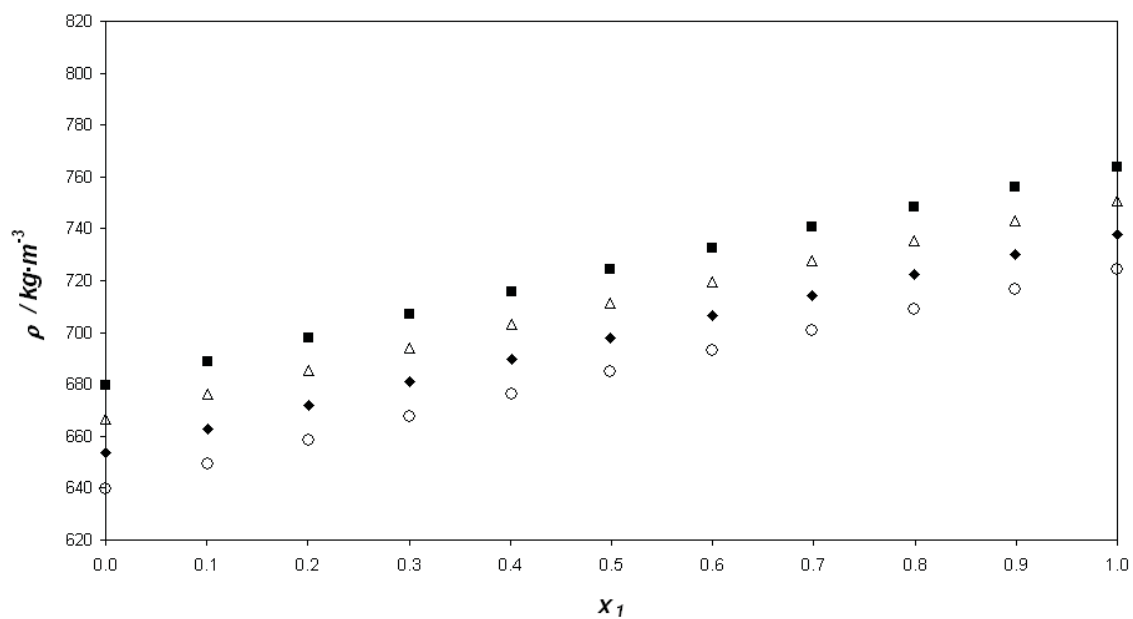


Figura 6.37: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (Δ) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

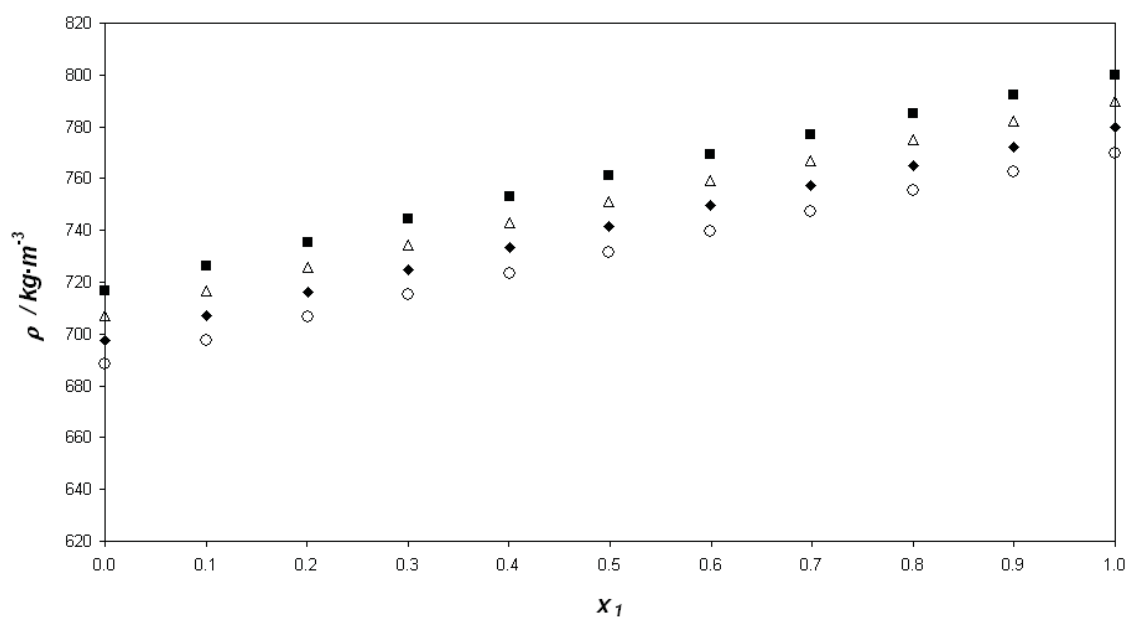


Figura 6.38: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 50 MPa a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (Δ) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

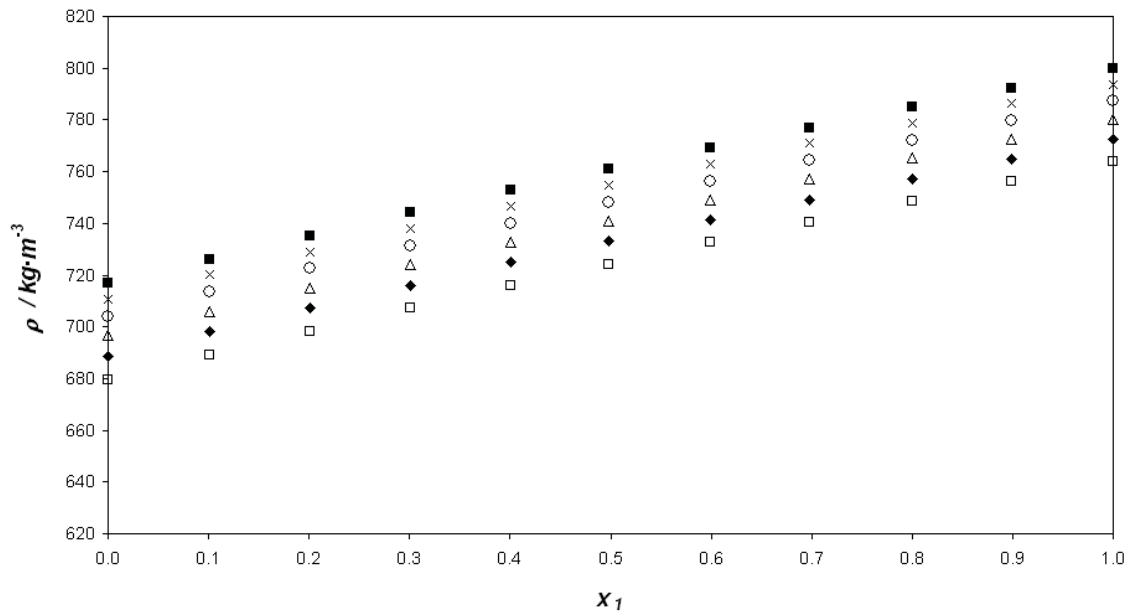


Figura 6.39: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (◇) 35 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa..

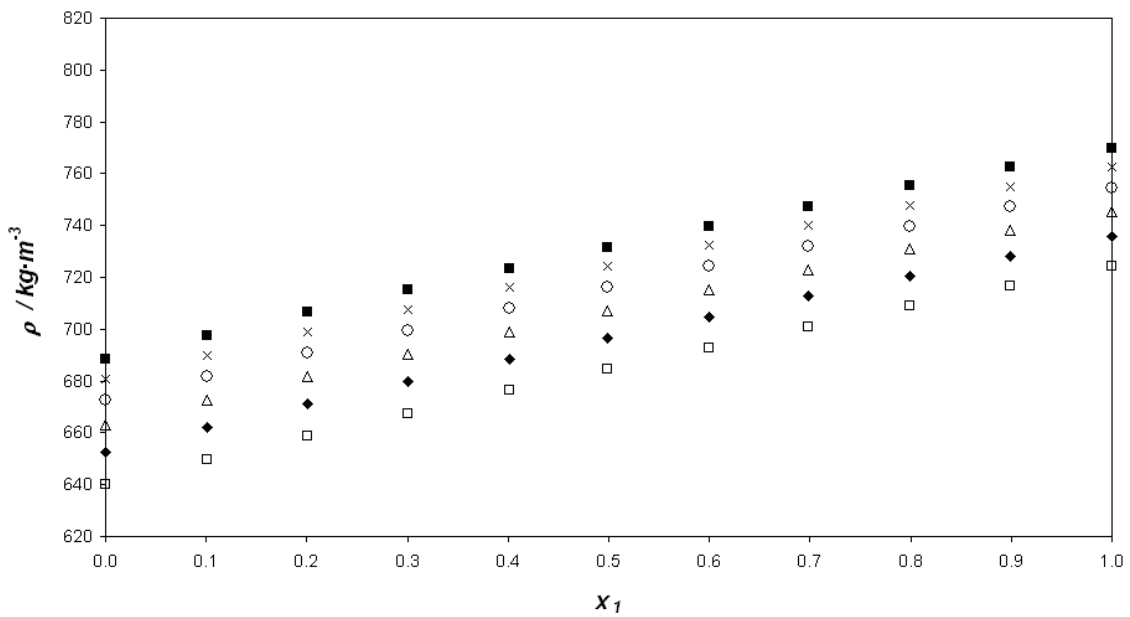


Figura 6.40: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Heptano (2) a 343.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (◇) 35 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa..

Tabla 6.28 Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.1005	0.1	0.041	0.030	0.017	0.011
	5.0	0.046	0.012	0.026	0.015
	10.0	0.041	0.030	0.007	0.016
	15.0	0.049	0.023	0.015	0.025
	20.0	0.048	0.026	0.015	0.021
	25.0	0.049	0.020	0.020	0.033
	30.0	0.043	0.025	0.021	0.029
	35.0	0.047	0.034	0.024	0.035
	40.0	0.042	0.038	0.023	0.029
	45.0	0.034	0.028	0.023	0.036
	50.0	0.045	0.028	0.020	0.032
0.2008	0.1	0.079	0.067	0.064	0.032
	5.0	0.083	0.061	0.069	0.034
	10.0	0.076	0.070	0.063	0.026
	15.0	0.086	0.070	0.069	0.040
	20.0	0.080	0.073	0.068	0.043
	25.0	0.090	0.069	0.067	0.060
	30.0	0.087	0.070	0.065	0.053
	35.0	0.080	0.077	0.072	0.055
	40.0	0.080	0.075	0.070	0.049
	45.0	0.079	0.071	0.072	0.054
	50.0	0.083	0.073	0.064	0.049
0.3008	0.1	0.087	0.073	0.066	0.052
	5.0	0.098	0.072	0.079	0.059
	10.0	0.090	0.076	0.069	0.065
	15.0	0.092	0.077	0.072	0.063
	20.0	0.084	0.078	0.071	0.062
	25.0	0.090	0.076	0.072	0.083
	30.0	0.081	0.081	0.073	0.076
	35.0	0.090	0.087	0.078	0.077
	40.0	0.088	0.085	0.078	0.071
	45.0	0.084	0.075	0.077	0.071
	50.0	0.078	0.080	0.069	0.077

Tabla 6.28 (continuación) Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.4009	0.1	0.079	0.065	0.060	0.046
	5.0	0.085	0.063	0.075	0.054
	10.0	0.074	0.063	0.063	0.056
	15.0	0.077	0.071	0.067	0.059
	20.0	0.083	0.075	0.066	0.061
	25.0	0.081	0.075	0.067	0.074
	30.0	0.083	0.070	0.067	0.077
	35.0	0.083	0.081	0.078	0.077
	40.0	0.073	0.072	0.066	0.067
	45.0	0.084	0.068	0.068	0.075
	50.0	0.083	0.071	0.066	0.076
0.4986	0.1	0.088	0.070	0.056	0.024
	5.0	0.097	0.074	0.051	0.040
	10.0	0.096	0.074	0.063	0.037
	15.0	0.091	0.075	0.066	0.051
	20.0	0.094	0.091	0.066	0.049
	25.0	0.095	0.082	0.066	0.062
	30.0	0.082	0.077	0.063	0.060
	35.0	0.090	0.085	0.068	0.058
	40.0	0.084	0.081	0.066	0.059
	45.0	0.088	0.074	0.071	0.066
	50.0	0.087	0.081	0.065	0.060
0.5992	0.1	0.084	0.083	0.069	0.055
	5.0	0.087	0.087	0.085	0.067
	10.0	0.079	0.083	0.076	0.063
	15.0	0.078	0.092	0.078	0.069
	20.0	0.084	0.095	0.071	0.076
	25.0	0.085	0.085	0.081	0.087
	30.0	0.085	0.087	0.078	0.075
	35.0	0.091	0.097	0.089	0.076
	40.0	0.085	0.095	0.083	0.077
	45.0	0.085	0.089	0.082	0.084
	50.0	0.082	0.089	0.079	0.072

Tabla 6.28 (continuación) Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) del sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.6985	0.1	0.092	0.086	0.081	0.058
	5.0	0.097	0.087	0.088	0.052
	10.0	0.079	0.078	0.068	0.052
	15.0	0.088	0.090	0.085	0.071
	20.0	0.092	0.098	0.072	0.060
	25.0	0.093	0.099	0.079	0.077
	30.0	0.094	0.090	0.085	0.067
	35.0	0.088	0.097	0.086	0.074
	40.0	0.088	0.092	0.082	0.066
	45.0	0.092	0.088	0.086	0.062
	50.0	0.087	0.086	0.077	0.057
0.7997	0.1	0.045	0.032	0.034	0.018
	5.0	0.064	0.040	0.038	0.019
	10.0	0.043	0.041	0.027	0.033
	15.0	0.048	0.040	0.031	0.023
	20.0	0.055	0.040	0.035	0.031
	25.0	0.051	0.038	0.037	0.032
	30.0	0.051	0.039	0.040	0.038
	35.0	0.066	0.050	0.037	0.033
	40.0	0.057	0.042	0.038	0.024
	45.0	0.056	0.042	0.044	0.039
	50.0	0.052	0.038	0.038	0.024
0.8993	0.1	0.054	0.051	0.045	0.023
	5.0	0.063	0.047	0.044	0.027
	10.0	0.058	0.040	0.030	0.024
	15.0	0.057	0.058	0.039	0.030
	20.0	0.065	0.052	0.044	0.035
	25.0	0.063	0.053	0.042	0.031
	30.0	0.058	0.050	0.047	0.033
	35.0	0.068	0.061	0.039	0.031
	40.0	0.059	0.056	0.043	0.032
	45.0	0.059	0.051	0.046	0.040
	50.0	0.055	0.054	0.039	0.031

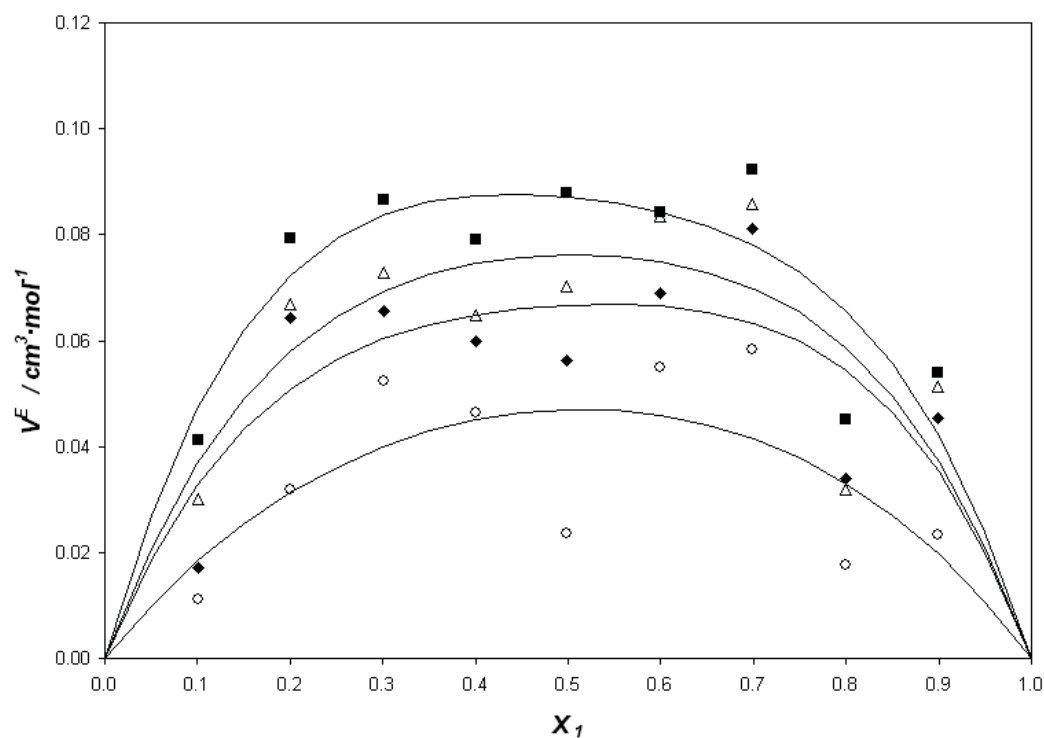


Figura 6.41: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

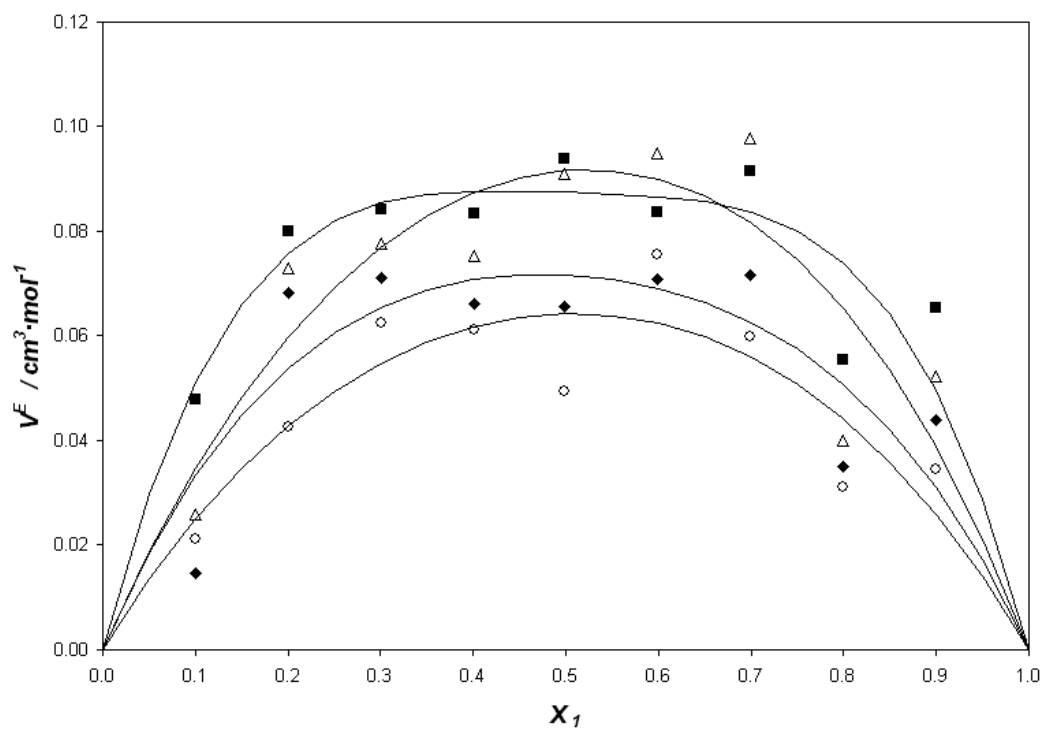


Figura 6.42: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 20 MPa para el sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

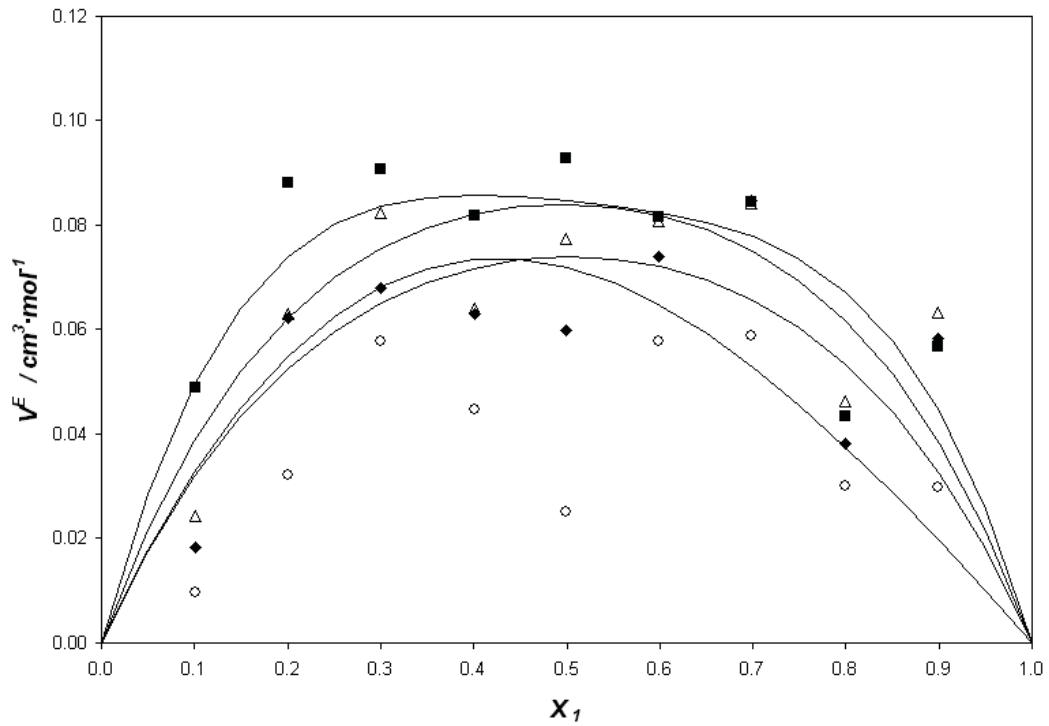


Figura 6.43: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 50 MPa para el sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

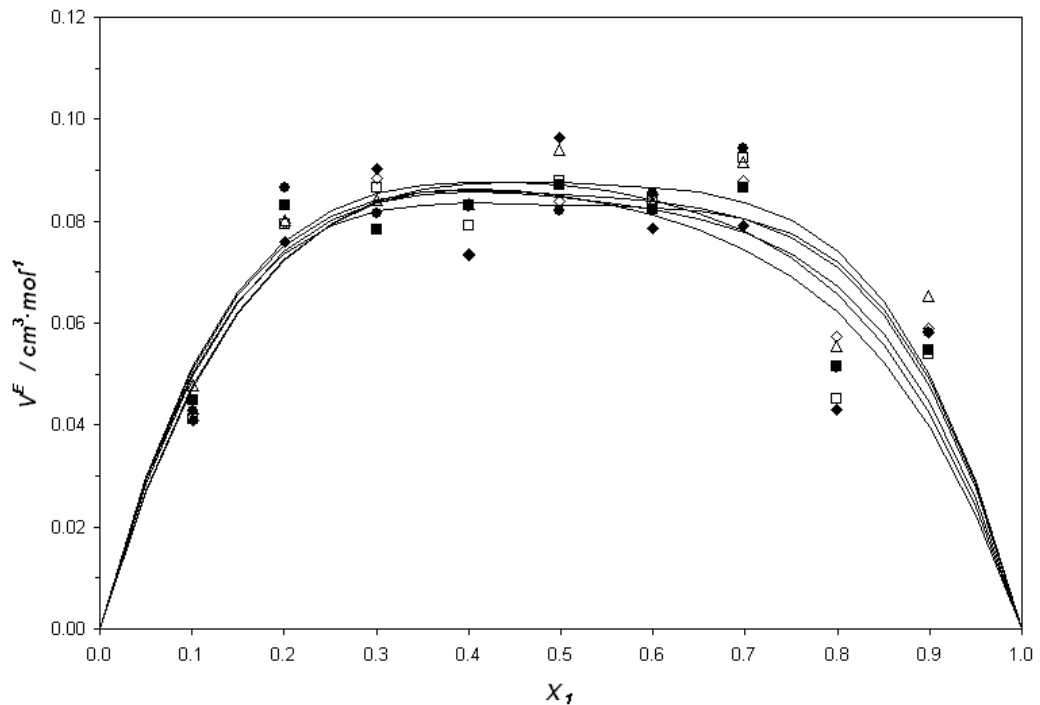


Figura 6.44: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (●) 30 MPa; (◇) 40 MPa y (■) 50 MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

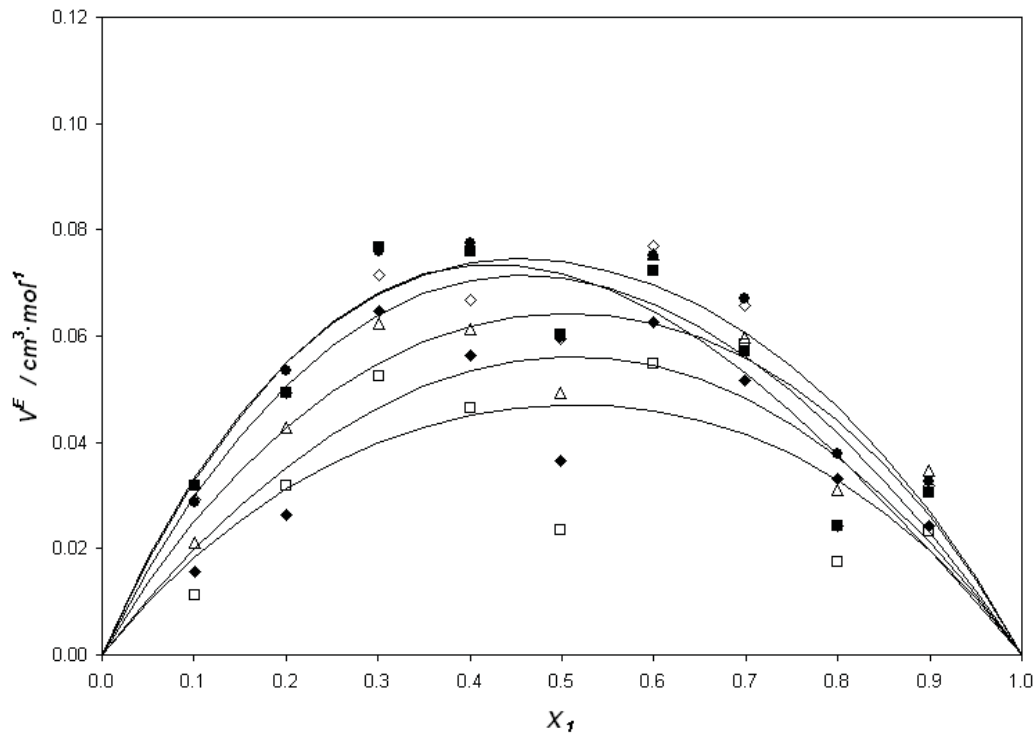


Figura 6.45: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 343,15 K para el sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (●) 30 MPa; (◇) 40 MPa y (■) 50 MPa.. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

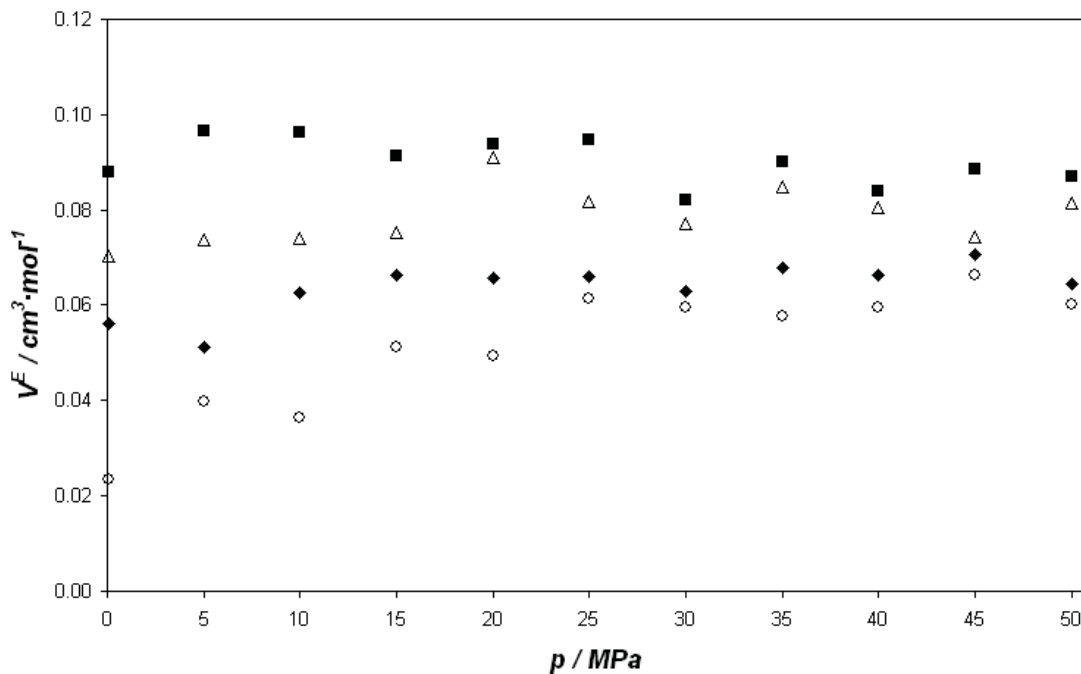


Figura 6.46: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , en la concentración equimolar para el sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K.

Tabla 6.29 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de V^E a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B04: DBE (1) + Heptano (2) para diferentes temperaturas y presiones, y los resultados de dichos ajustes.

T / K	p / MPa	A_0	A_1	A_3	rms	$max\Delta V^E$	$max\Delta V^E/V^E$
298.15	0.1	0.3483	-0.0344	0.230	0.014	0.021	31.3%
	5.0	0.3710	-0.0142	0.338	0.011	0.013	20.2%
	10.0	0.3401	-0.0547	0.223	0.015	0.019	46.6%
	15.0	0.3392	-0.0701	0.335	0.013	0.019	27.9%
	20.0	0.3500	-0.0101	0.328	0.012	0.019	30.7%
	25.0	0.3539	-0.0494	0.344	0.014	0.021	30.0%
	30.0	0.3408	-0.0226	0.321	0.013	0.020	27.6%
	35.0	0.3521	0.0073	0.374	0.009	0.014	25.0%
	40.0	0.3328	-0.0085	0.338	0.011	0.015	20.4%
	45.0	0.3543	0.0068	0.242	0.012	0.015	26.7%
50.0	0.3389	-0.0349	0.284	0.011	0.016	23.3%	
313.15	0.1	0.3048	0.0033	0.165	0.017	0.027	45.7%
	5.0	0.3221	0.0600	0.042	0.017	0.020	56.3%
	10.0	0.3093	-0.0189	0.143	0.013	0.015	27.6%
	15.0	0.3326	0.0365	0.153	0.018	0.025	39.0%
	20.0	0.3666	0.0287	0.067	0.017	0.025	38.9%
	25.0	0.3455	0.0388	0.084	0.018	0.026	40.2%
	30.0	0.3329	0.0100	0.127	0.016	0.022	36.1%
	35.0	0.3632	0.0206	0.213	0.015	0.022	31.1%
	40.0	0.3439	-0.0026	0.213	0.016	0.025	36.7%
	45.0	0.3232	0.0218	0.165	0.015	0.021	33.3%
50.0	0.3358	-0.0034	0.143	0.016	0.024	40.2%	
328.15	0.1	0.2666	0.0180	0.173	0.017	0.020	47.7%
	5.0	0.3022	-0.0079	0.187	0.019	0.024	35.4%
	10.0	0.2923	-0.0261	-0.046	0.016	0.019	74.5%
	15.0	0.3066	-0.0066	0.062	0.018	0.021	51.4%
	20.0	0.2870	-0.0170	0.112	0.015	0.019	56.3%
	25.0	0.3026	-0.0017	0.103	0.014	0.017	39.6%
	30.0	0.2960	0.0213	0.162	0.016	0.019	39.7%
	35.0	0.3335	-0.0190	0.073	0.016	0.018	32.9%
	40.0	0.3074	-0.0108	0.139	0.016	0.019	36.2%
	45.0	0.3145	0.0100	0.168	0.015	0.017	38.0%
50.0	0.2957	0.0037	0.098	0.013	0.015	36.3%	
343.15	0.1	0.1880	0.0087	0.035	0.017	0.023	50.0%
	5.0	0.2274	-0.0117	-0.029	0.014	0.017	51.8%
	10.0	0.2248	0.0100	0.005	0.014	0.020	38.9%
	15.0	0.2577	-0.0016	0.015	0.014	0.019	44.5%
	20.0	0.2570	0.0068	0.041	0.012	0.015	32.6%
	25.0	0.3158	-0.0565	0.055	0.015	0.017	34.7%
	30.0	0.2962	-0.0433	0.060	0.010	0.014	19.6%
	35.0	0.2965	-0.0561	0.082	0.012	0.017	30.0%
	40.0	0.2840	-0.0468	0.013	0.013	0.017	41.8%
	45.0	0.2991	-0.0284	0.093	0.010	0.013	30.9%
50.0	0.2874	-0.0910	0.004	0.011	0.013	55.8%	

Binario B05: Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2)

Tabla 6.30 Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B05: DBE + Ciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.0999	0.1	770.9	756.9	742.7	728.2
	5.0	775.1	761.5	747.9	733.9
	10.0	779.2	766.0	752.7	739.4
	15.0	783.0	770.3	757.4	744.5
	20.0	786.7	774.3	761.8	749.3
	25.0	790.2	778.1	765.9	753.9
	30.0	793.6	781.8	769.9	758.1
	35.0	796.8	785.2	773.8	762.2
	40.0	799.9	788.6	777.3	766.1
	45.0	803.0	791.9	780.8	769.8
	50.0	805.9	795.0	784.2	773.4
0.2007	0.1	768.9	755.1	741.1	726.8
	5.0	773.1	759.8	746.3	732.6
	10.0	777.2	764.3	751.2	738.1
	15.0	781.1	768.6	755.9	743.3
	20.0	784.8	772.6	760.3	748.0
	25.0	788.3	776.4	764.5	752.5
	30.0	791.7	780.1	768.4	756.8
	35.0	795.0	783.6	772.3	760.9
	40.0	798.1	787.0	775.9	764.8
	45.0	801.2	790.2	779.3	768.5
	50.0	804.1	793.3	782.7	772.1
0.3016	0.1	767.4	753.8	739.9	725.8
	5.0	771.6	758.5	745.2	731.6
	10.0	775.8	763.0	750.1	737.2
	15.0	779.7	767.3	754.8	742.3
	20.0	783.4	771.3	759.2	747.1
	25.0	786.9	775.2	763.4	751.6
	30.0	790.3	778.8	767.4	755.9
	35.0	793.6	782.3	771.3	760.0
	40.0	796.7	785.8	774.8	763.9
	45.0	799.9	789.0	778.3	767.6
	50.0	802.8	792.2	781.7	771.2

Tabla 6.30 (continuación) Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B05: DBE + Ciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.4010	0.1	766.4	752.9	739.1	725.2
	5	770.7	757.6	744.4	731.0
	10	774.9	762.1	749.3	736.6
	15	778.8	766.4	754.1	741.7
	20	782.5	770.4	758.5	746.5
	25	786.1	774.3	762.7	751.0
	30	789.5	778.0	766.7	755.3
	35	792.8	781.5	770.5	759.4
	40	796.0	784.9	774.1	763.3
	45	799.1	788.3	777.6	767.0
	50	802.0	791.4	781.0	770.6
0.5001	0.1	765.6	752.2	738.8	724.8
	5	769.9	757.0	744.1	730.7
	10	774.0	761.6	749.0	736.2
	15	778.0	765.9	753.7	741.4
	20	781.7	770.0	758.1	746.2
	25	785.3	773.8	762.3	750.8
	30	788.8	777.5	766.3	755.0
	35	792.1	781.1	770.2	759.1
	40	795.2	784.5	773.7	763.0
	45	798.3	787.8	777.3	766.7
	50	801.3	790.9	780.7	770.3
0.5992	0.1	764.9	751.7	738.2	724.5
	5	769.3	756.4	743.5	730.3
	10	773.5	761.0	748.5	735.9
	15	777.4	765.3	753.2	741.0
	20	781.2	769.4	757.6	745.8
	25	784.8	773.3	761.8	750.3
	30	788.2	777.0	765.8	754.7
	35	791.5	780.6	769.7	758.7
	40	794.7	784.0	773.3	762.7
	45	797.8	787.3	776.8	766.4
	50	800.8	790.4	780.2	770.0

Tabla 6.30 (continuación) Valores experimentales de densidad ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) del sistema binario B05: DBE + Ciclohexano a diferentes temperaturas T y presiones p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.6996	0.1	764.5	751.3	737.9	724.2
	5	768.9	756.1	743.2	730.1
	10	773.1	760.6	748.2	735.6
	15	777.0	764.9	752.8	740.8
	20	780.8	769.0	757.3	745.6
	25	784.4	772.9	761.5	750.2
	30	787.8	776.6	765.5	754.5
	35	791.2	780.2	769.4	758.6
	40	794.4	783.6	773.0	762.5
	45	797.5	786.9	776.5	766.2
	50	800.5	790.1	779.9	769.8
0.8019	0.1	764.2	751.0	737.7	724.2
	5	768.5	755.8	743.1	730.0
	10	772.7	760.3	748.0	735.6
	15	776.7	764.8	752.7	740.7
	20	780.4	768.8	757.2	745.6
	25	784.0	772.7	761.4	750.1
	30	787.5	776.4	765.4	754.4
	35	790.9	780.0	769.3	758.5
	40	794.0	783.4	772.9	762.4
	45	797.1	786.7	776.4	766.1
	50	800.1	789.8	779.8	769.7
0.8992	0.1	763.9	750.9	737.6	724.2
	5	768.3	755.7	743.0	730.0
	10	772.5	760.2	748.0	735.6
	15	776.5	764.6	752.6	740.7
	20	780.3	768.6	757.1	745.5
	25	783.8	772.6	761.3	750.1
	30	787.3	776.3	765.4	754.4
	35	790.7	779.9	769.2	758.5
	40	793.8	783.3	772.8	762.4
	45	797.0	786.6	776.4	766.1
	50	800.0	789.8	779.8	769.7

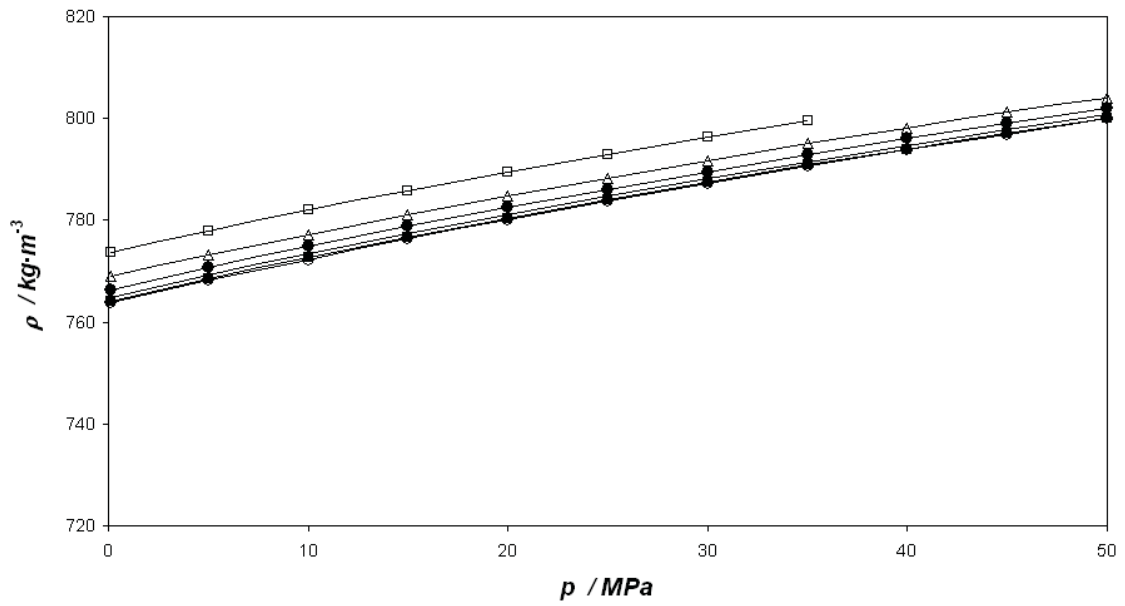


Figura 6.47 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K: (\square) Ciclohexano; (\triangle) $x_1=0.2$; (\bullet) $x_1=0.4$; (\blacktriangle) $x_1=0.6$; (\blacksquare) $x_1=0.8$; (\circ) DBE.

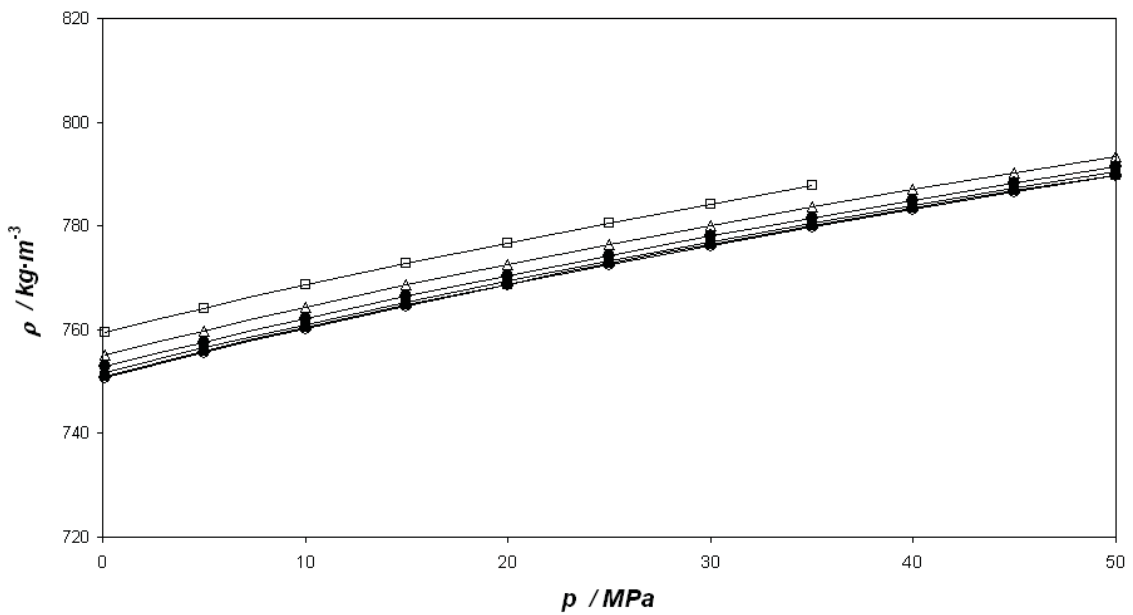


Figura 6.48 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K: (\square) Ciclohexano; (\triangle) $x_1=0.2$; (\bullet) $x_1=0.4$; (\blacktriangle) $x_1=0.6$; (\blacksquare) $x_1=0.8$; (\circ) DBE.

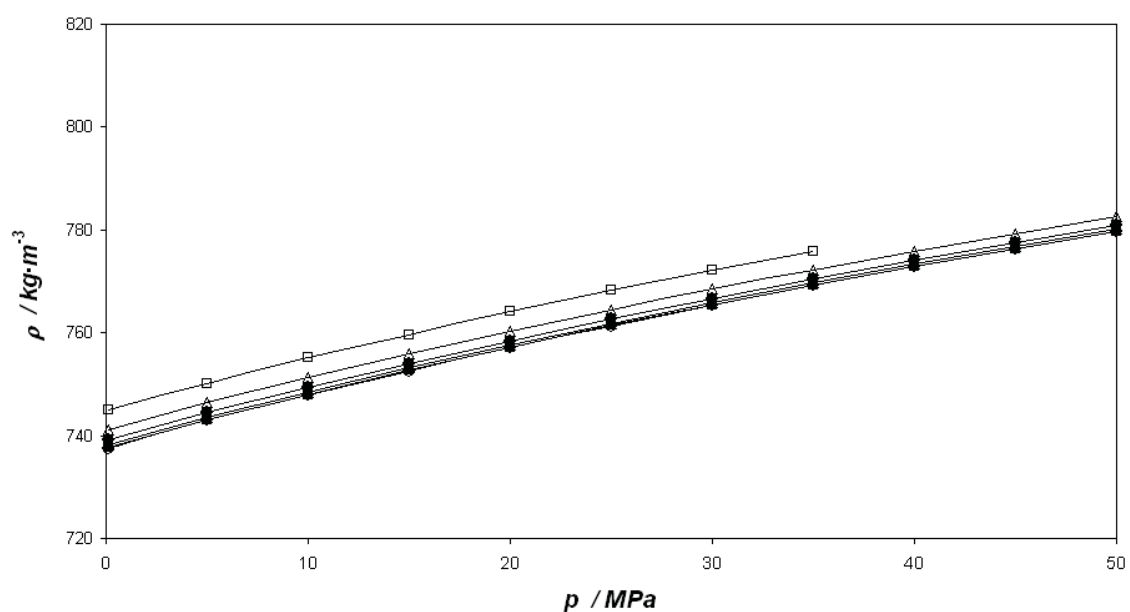


Figura 6.49 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 328.15 K: (□) Ciclohexano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) DBE.

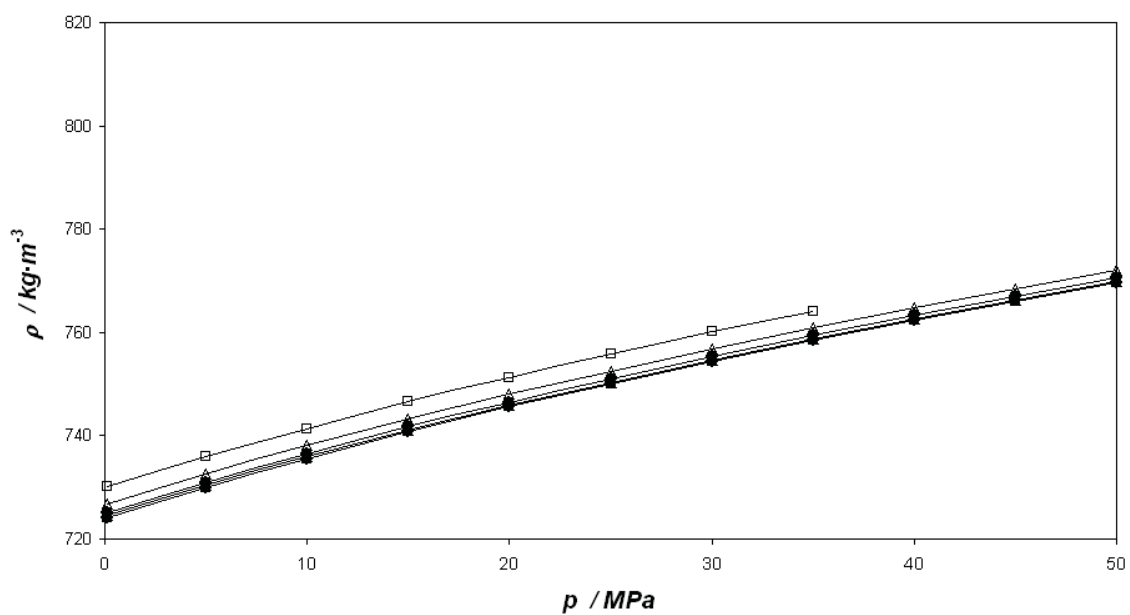


Figura 6.50 Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 343.15 K: (□) Ciclohexano; (△) $x_1=0.2$; (●) $x_1=0.4$; (▲) $x_1=0.6$; (■) $x_1=0.8$; (○) DBE.

Tabla 6.31 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada ($p_{ref} = 0.1$ MPa) para las diferentes fracciones molares del sistema binario DBE + Ciclohexano y los resultados de dichos ajustes.

	$x_I=0.10$	$x_I=0.20$	$x_I=0.30$	$x_I=0.40$	$x_I=0.50$
A_o	991.29	987.47	984.20	982.22	973.84
A_1	-0.5569	-0.5571	-0.5573	-0.5574	-0.5195
A_2	-0.00061	-0.00059	-0.00057	-0.00056	-0.00060
B_0	408.92	406.50	404.80	366.50	374.80
B_1	-1.6213	-1.6252	-1.6272	-1.4128	-1.4658
B_2	0.00168	0.00171	0.00173	0.00142	0.00151
C	0.0853	0.0849	0.0851	0.0840	0.0846
AAD	0.003%	0.003%	0.003%	0.005%	0.004%
Dmax	0.0105%	0.010%	0.009%	0.013%	0.015%
Bias	0.00009%	0.00031%	0.00044%	-0.00081%	0.00045%
σ	0.031	0.035	0.037	0.054	0.041
	$x_I=0.60$	$x_I=0.70$	$x_I=0.80$	$x_I=0.90$	
A_o	972.44	971.49	970.17	969.11	
A_1	-0.5196	-0.5196	-0.5197	-0.5197	
A_2	-0.00059	-0.00059	-0.00057	-0.00057	
B_0	375.52	348.99	348.52	347.99	
B_1	-1.4646	-1.3086	-1.3090	-1.3092	
B_2	0.00150	0.00127	0.00128	0.00128	
C	0.0856	0.0851	0.0852	0.0855	
AAD	0.004%	0.006%	0.005%	0.004%	
Dmax	0.009%	0.014%	0.010%	0.013%	
Bias	0.00052%	0.00059%	0.00040%	0.00051%	
σ	0.040	0.055	0.045	0.044	

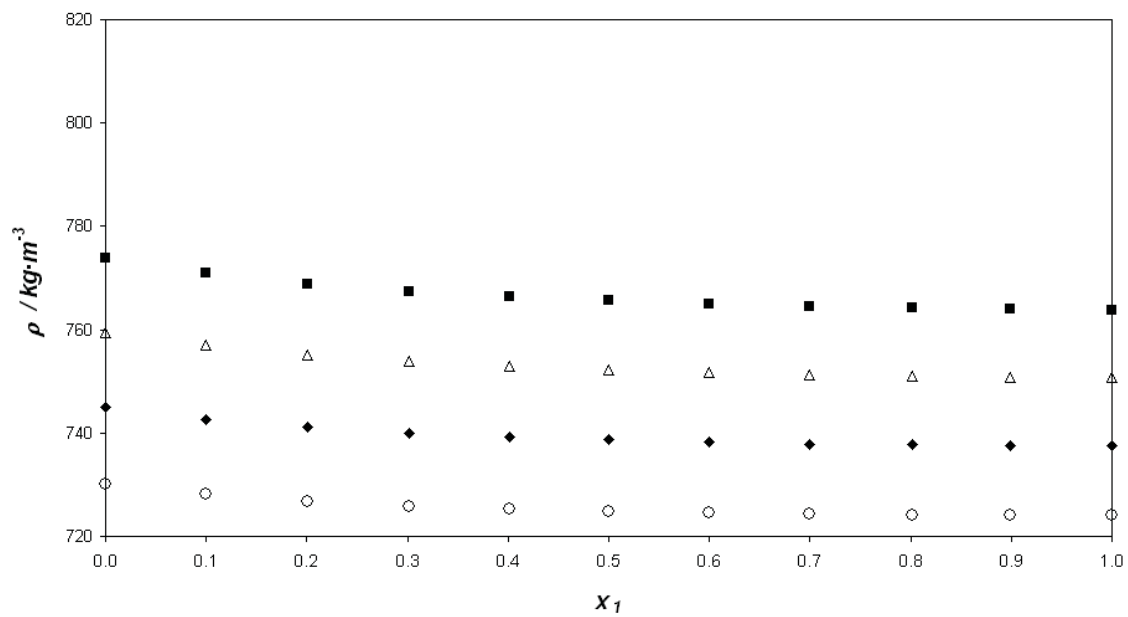


Figura 6.51: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 0.1 MPa a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (Δ) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

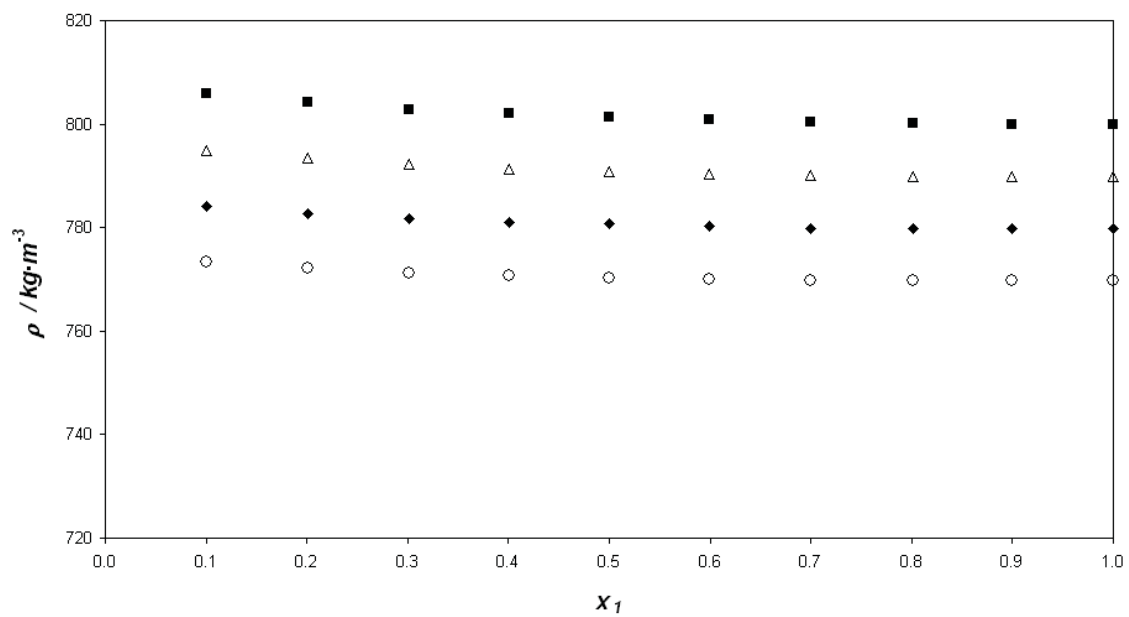


Figura 6.52: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 50 MPa a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (Δ) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

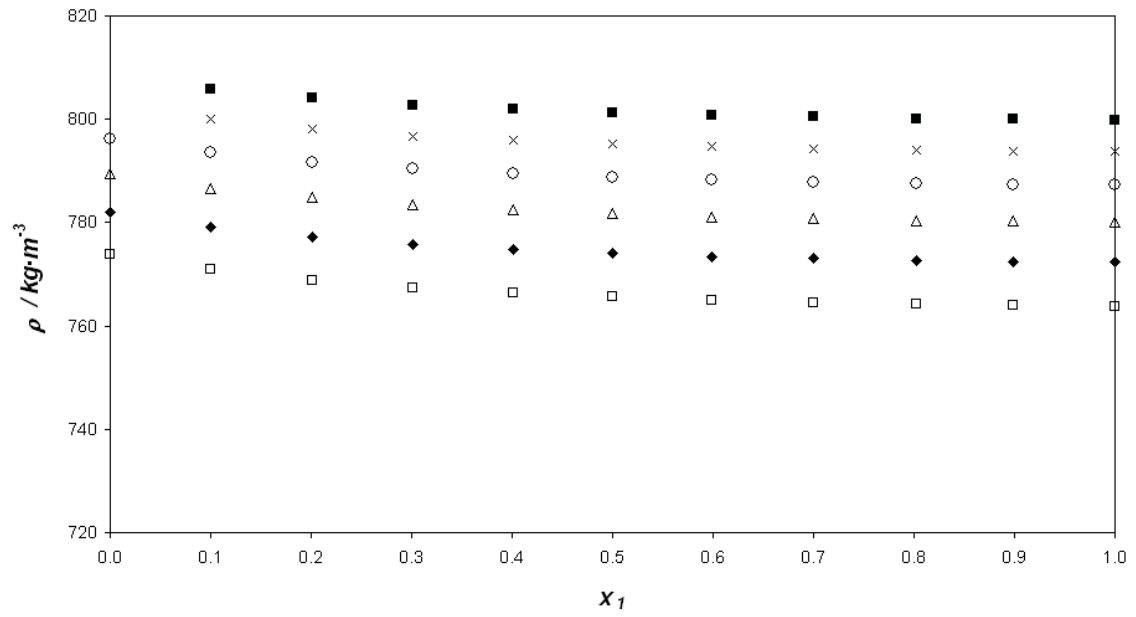


Figura 6.53: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (◇) 35 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa..

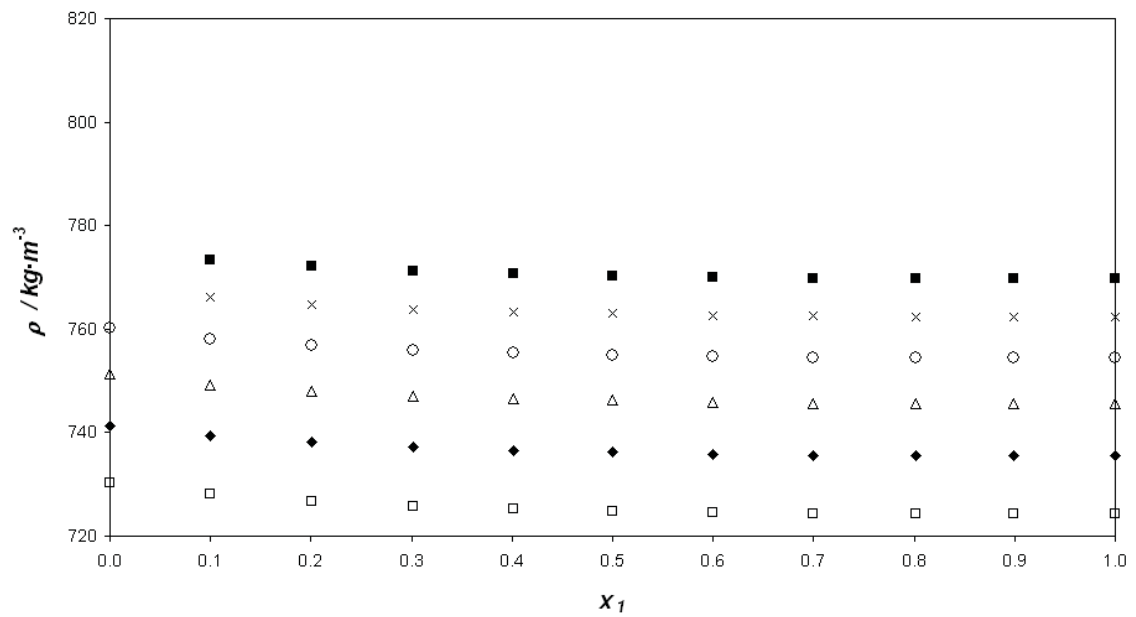


Figura 6.54: Valores experimentales densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario DBE (1) + Ciclohexano (2) a 343.15 K a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa; (◇) 35 MPa; (×) 40 MPa y (■) 50MPa..

Tabla 6.32 Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.0999	0.1	0.207	0.195	0.197	0.188
	5.0	0.205	0.201	0.197	0.183
	10.0	0.193	0.200	0.199	0.179
	15.0	0.195	0.186	0.188	0.185
	20.0	0.191	0.192	0.190	0.174
	25.0	0.187	0.193	0.188	0.170
	30.0	0.192	0.184	0.180	0.176
	35.0	0.186	0.185	0.171	0.161
0.2007	0.1	0.320	0.313	0.307	0.301
	5.0	0.318	0.311	0.301	0.295
	10.0	0.308	0.312	0.300	0.279
	15.0	0.301	0.296	0.293	0.281
	20.0	0.300	0.297	0.289	0.270
	25.0	0.293	0.299	0.288	0.274
	30.0	0.295	0.291	0.279	0.272
	35.0	0.285	0.289	0.271	0.253
0.3016	0.1	0.392	0.374	0.376	0.356
	5.0	0.387	0.373	0.361	0.350
	10.0	0.372	0.371	0.360	0.343
	15.0	0.371	0.360	0.351	0.339
	20.0	0.367	0.352	0.347	0.331
	25.0	0.355	0.350	0.341	0.329
	30.0	0.354	0.349	0.338	0.330
	35.0	0.352	0.348	0.320	0.316

Tabla 6.32 (continuación) Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.4010	0.1	0.390	0.391	0.388	0.376
	5.0	0.382	0.378	0.384	0.368
	10.0	0.369	0.385	0.378	0.352
	15.0	0.362	0.372	0.361	0.352
	20.0	0.356	0.373	0.363	0.349
	25.0	0.353	0.365	0.355	0.343
	30.0	0.350	0.355	0.348	0.338
	35.0	0.346	0.360	0.339	0.324
0.5001	0.1	0.375	0.367	0.336	0.344
	5.0	0.365	0.354	0.328	0.330
	10.0	0.365	0.347	0.326	0.320
	15.0	0.356	0.345	0.317	0.316
	20.0	0.356	0.332	0.315	0.304
	25.0	0.342	0.335	0.309	0.302
	30.0	0.334	0.321	0.310	0.306
	35.0	0.337	0.324	0.300	0.298
0.5992	0.1	0.344	0.332	0.328	0.319
	5.0	0.344	0.331	0.321	0.311
	10.0	0.326	0.324	0.312	0.303
	15.0	0.323	0.316	0.311	0.301
	20.0	0.318	0.314	0.299	0.293
	25.0	0.310	0.312	0.300	0.294
	30.0	0.310	0.303	0.301	0.291
	35.0	0.309	0.302	0.290	0.277

Tabla 6.32 (continuación) Valores del volumen de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) del sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas T y presiones p .

x_1	p / MPa	T / K			
		298.15	313.15	328.15	343.15
0.6996	0.1	0.275	0.280	0.285	0.276
	5.0	0.273	0.279	0.274	0.264
	10.0	0.258	0.274	0.259	0.257
	15.0	0.254	0.279	0.267	0.254
	20.0	0.258	0.274	0.254	0.249
	25.0	0.254	0.269	0.257	0.244
	30.0	0.249	0.257	0.253	0.246
	35.0	0.251	0.259	0.249	0.234
0.8019	0.1	0.198	0.200	0.196	0.190
	5.0	0.201	0.205	0.188	0.183
	10.0	0.186	0.199	0.186	0.181
	15.0	0.191	0.188	0.183	0.184
	20.0	0.193	0.195	0.175	0.174
	25.0	0.184	0.191	0.175	0.179
	30.0	0.183	0.186	0.182	0.174
	35.0	0.182	0.192	0.169	0.170
0.8992	0.1	0.109	0.107	0.107	0.096
	5.0	0.111	0.106	0.106	0.098
	10.0	0.102	0.104	0.087	0.093
	15.0	0.097	0.102	0.102	0.099
	20.0	0.102	0.112	0.095	0.098
	25.0	0.102	0.101	0.105	0.102
	30.0	0.097	0.101	0.091	0.088
	35.0	0.109	0.105	0.089	0.089

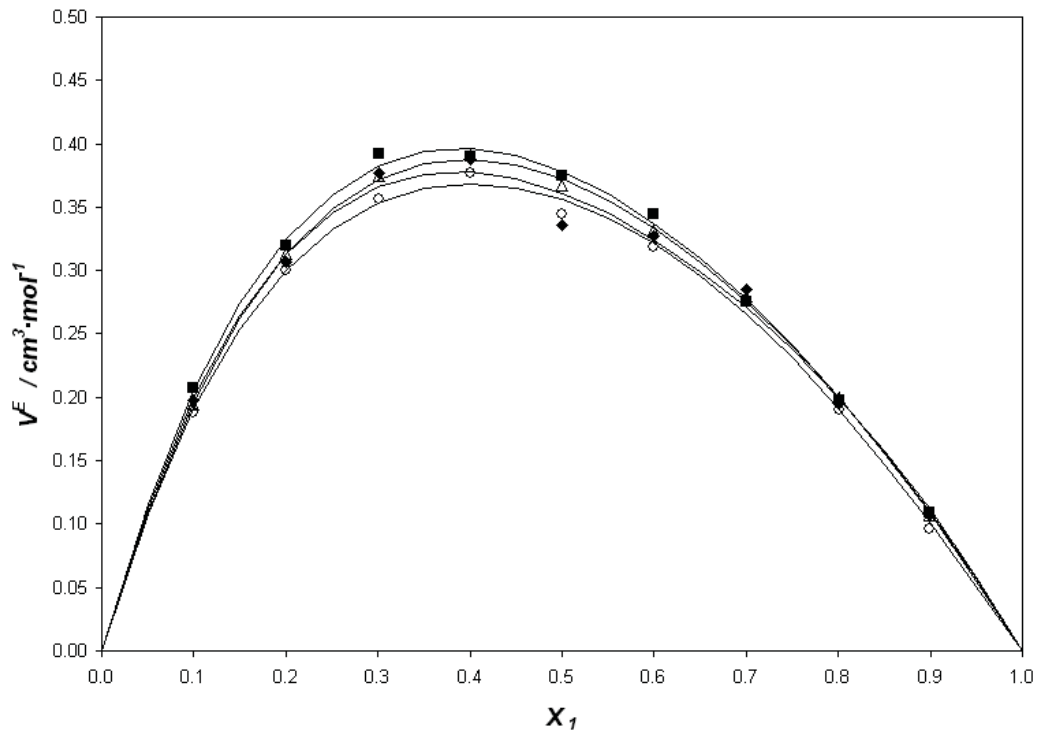


Figura 6.55: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 0.1 MPa para el sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

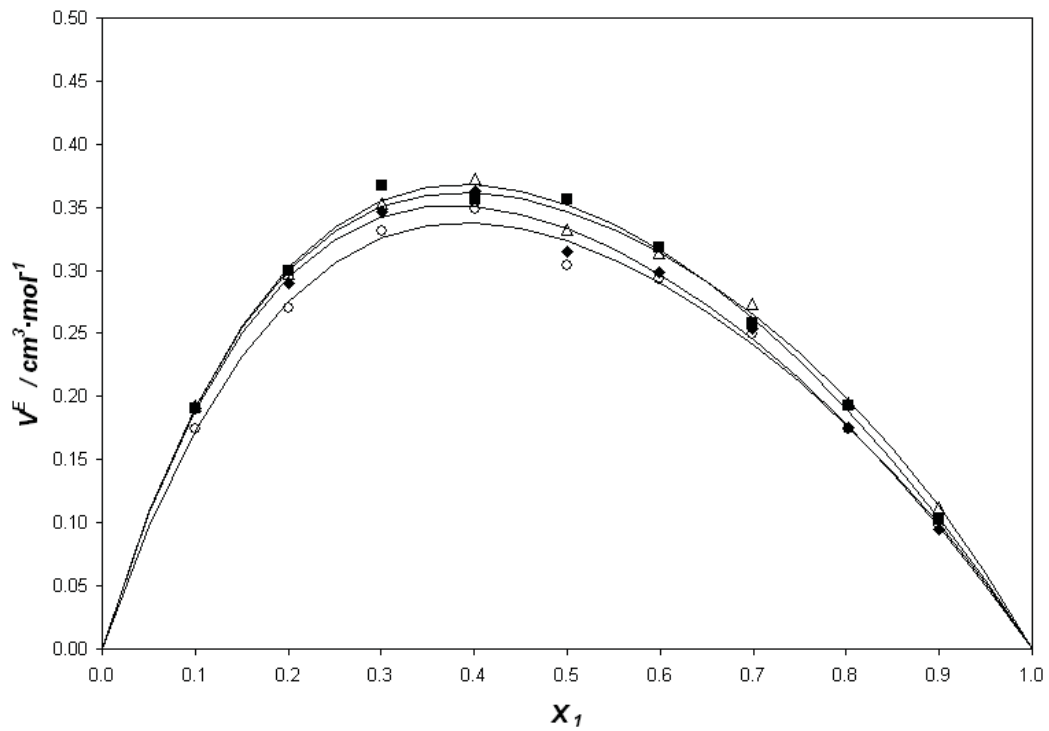


Figura 6.56: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 20 MPa para el sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

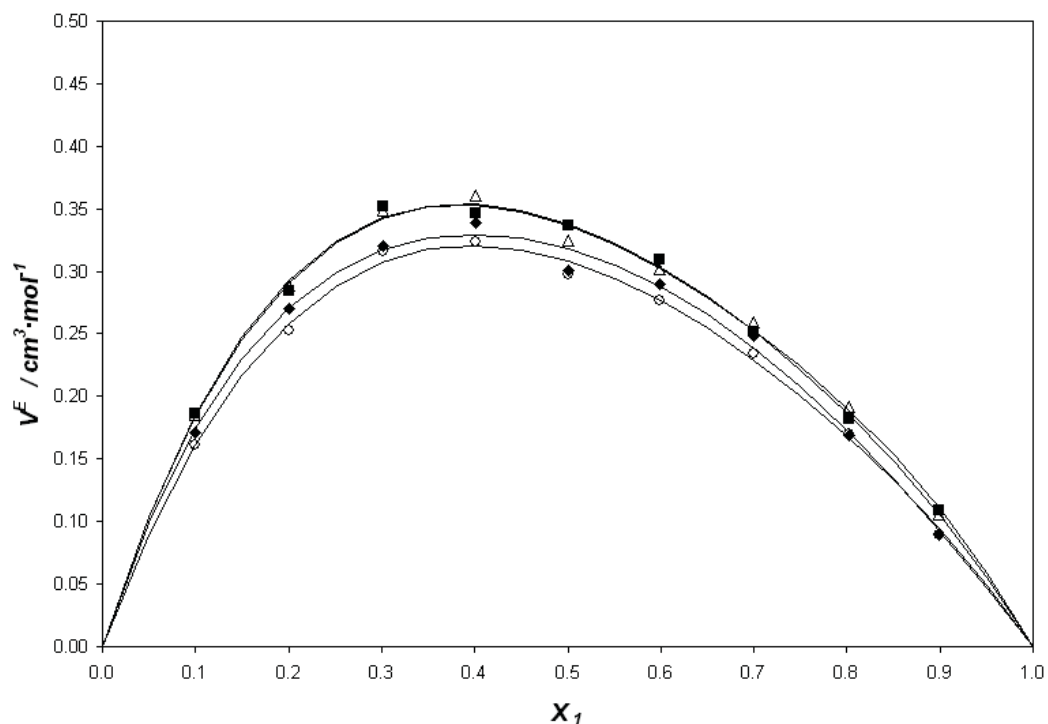


Figura 6.57: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la presión de 35 MPa para el sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (■) 298.15 K; (△) 313.15 K; (◆) 328.15 K; (○) 343.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

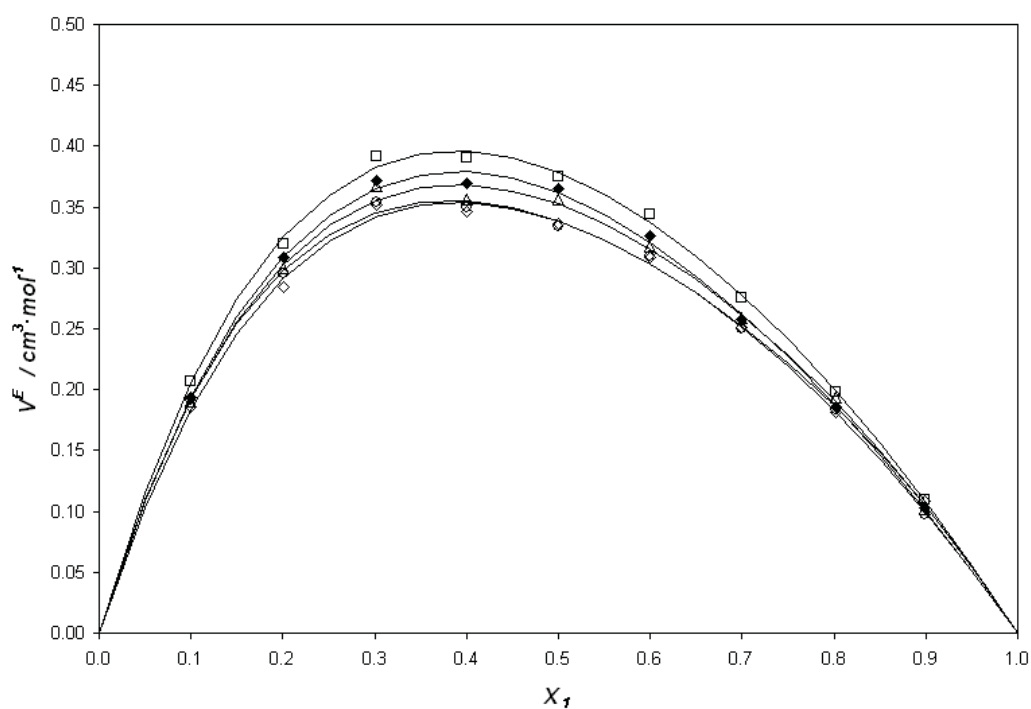


Figura 6.58: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes presiones: (□) 0.1 MPa; (◆) 10 MPa; (△) 20 MPa; (○) 30 MPa y (■) 35 MPa. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

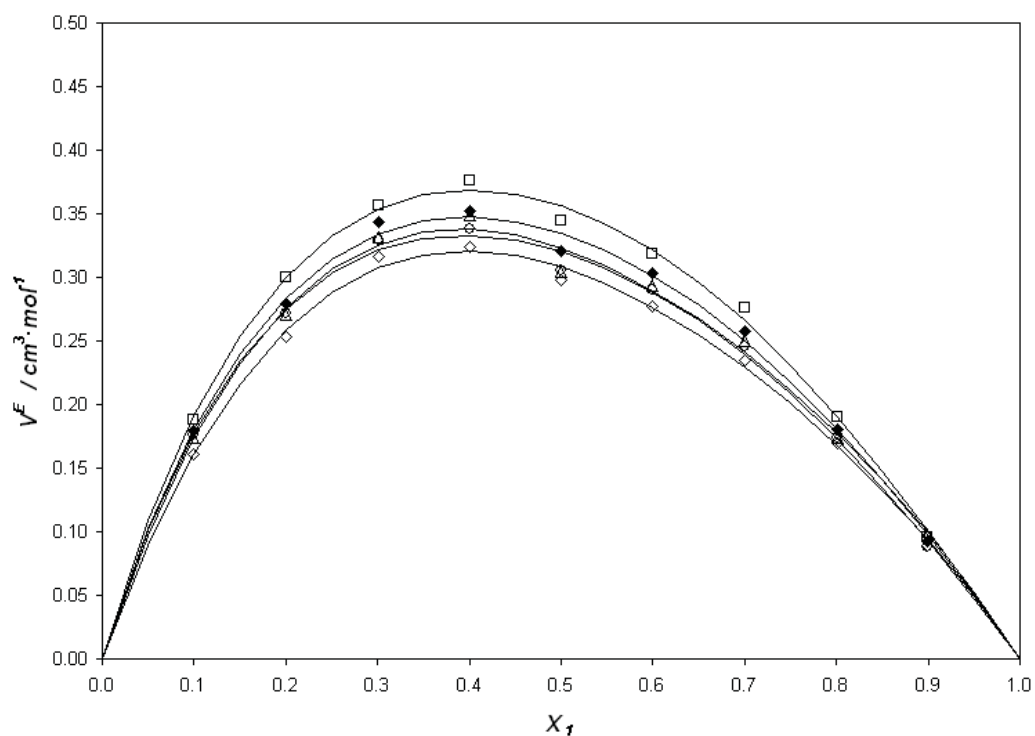


Figura 6.59: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , a la temperatura de 343,15 K para el sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes presiones: (\square) 0.1 MPa; (\blacklozenge) 10 MPa; (\triangle) 20 MPa; (\circ) 30 MPa y (\blacksquare) 35 MPa.. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de las correlaciones de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

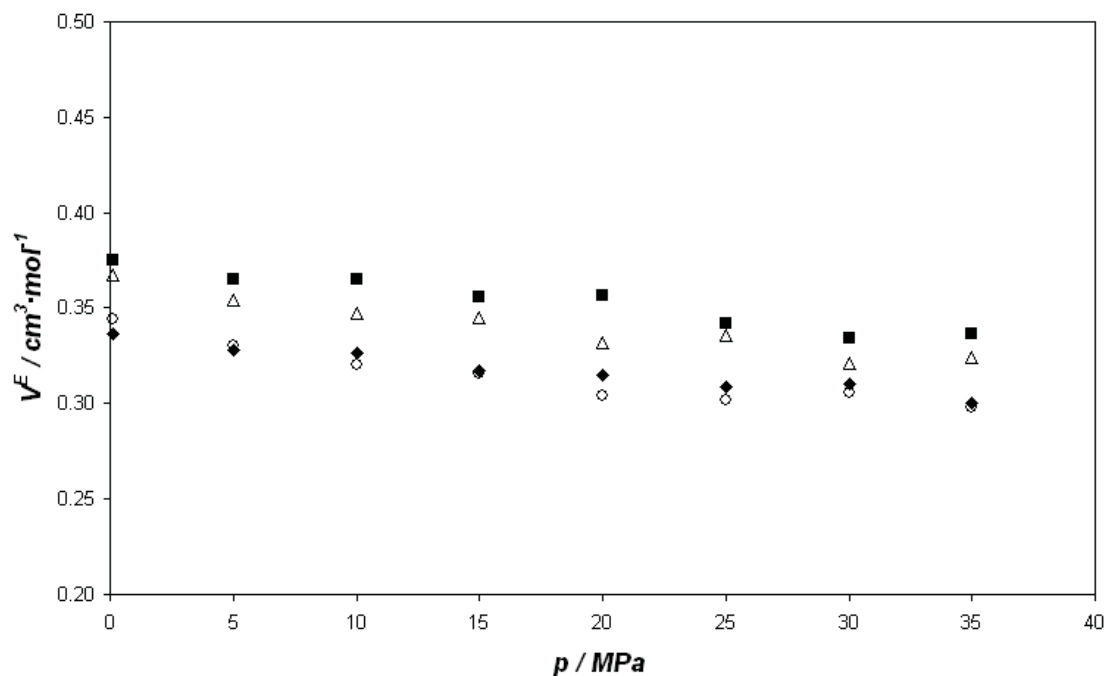


Figura 6.60: Valores experimentales del volumen molar de exceso, V^E , en la concentración equimolar para el sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) a diferentes temperaturas: (\blacksquare) 298.15 K; (\triangle) 313.15 K; (\blacklozenge) 328.15 K; (\circ) 343.15 K.

Tabla 6.33 Valores obtenidos en este trabajo de los coeficientes de ajuste de V^E a la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario B05: DBE (1) + Ciclohexano (2) para diferentes temperaturas y presiones, y los resultados de dichos ajustes.

T / K	p / MPa	A_0	A_1	A_3	A_4	rms	$max\Delta V^E$	$max\Delta V^E/V^E$
298.15	0.1	1.5136	-0.6058	0.354	-0.1161	0.006	0.009	2.4%
	5.0	1.4864	-0.5687	0.422	-0.1460	0.008	0.011	3.1%
	10.0	1.4465	-0.6001	0.290	-0.0809	0.006	0.010	2.5%
	15.0	1.4224	-0.5605	0.323	-0.1561	0.009	0.011	3.2%
	20.0	1.4096	-0.5403	0.366	-0.1113	0.008	0.012	3.3%
	25.0	1.3723	-0.5398	0.366	-0.0888	0.005	0.007	2.2%
	30.0	1.3553	-0.5258	0.405	-0.2042	0.006	0.009	2.5%
	35.0	1.3522	-0.5257	0.389	-0.0376	0.007	0.010	3.1%
313.15	0.1	1.4900	-0.5651	0.320	-0.0565	0.004	0.005	2.6%
	5.0	1.4536	-0.4969	0.450	-0.2201	0.007	0.009	4.9%
	10.0	1.4408	-0.5636	0.438	-0.1214	0.008	0.013	5.2%
	15.0	1.4210	-0.4945	0.321	-0.1394	0.009	0.013	4.9%
	20.0	1.3876	-0.4970	0.482	-0.0808	0.009	0.015	4.3%
	25.0	1.3822	-0.4647	0.430	-0.2601	0.007	0.010	3.4%
	30.0	1.3393	-0.5308	0.444	-0.0542	0.008	0.014	4.5%
	35.0	1.3466	-0.5383	0.457	0.0231	0.008	0.012	4.9%
328.15	0.1	1.4449	-0.5477	0.439	-0.1047	0.015	0.025	6.9%
	5.0	1.4082	-0.5372	0.433	-0.1296	0.014	0.024	6.8%
	10.0	1.3889	-0.5578	0.373	-0.2497	0.013	0.021	8.8%
	15.0	1.3554	-0.4883	0.437	-0.1815	0.012	0.021	6.3%
	20.0	1.3328	-0.5556	0.406	-0.1381	0.011	0.018	5.5%
	25.0	1.3120	-0.5172	0.482	-0.1137	0.012	0.019	5.8%
	30.0	1.3132	-0.4539	0.371	-0.2233	0.011	0.018	6.6%
	35.0	1.2725	-0.4289	0.317	-0.2268	0.010	0.018	5.5%
343.15	0.1	1.4255	-0.4817	0.303	-0.2373	0.009	0.012	5.2%
	5.0	1.3809	-0.5274	0.335	-0.1065	0.009	0.015	4.4%
	10.0	1.3390	-0.4716	0.316	-0.1709	0.009	0.014	5.2%
	15.0	1.3212	-0.4691	0.420	-0.1675	0.009	0.014	4.3%
	20.0	1.2929	-0.5008	0.347	-0.0234	0.011	0.019	5.9%
	25.0	1.2808	-0.5136	0.396	0.0678	0.010	0.018	5.6%
	30.0	1.2809	-0.4548	0.340	-0.2090	0.009	0.015	5.7%
	35.0	1.2326	-0.4627	0.280	-0.0120	0.007	0.010	5.1%

6.5 Discusión de los resultados obtenidos

Se han medido en este trabajo las densidades de once compuestos puros en el rango de presiones 0.1 a 50 MPa, en las isothermas 298.15, 313.15, 328.15 y 343.15 K. Con la excepción del Ciclohexano, medido en el rango de presiones 0.1 a 35 MPa debido a que posee un punto de fusión a 298.15 K de 35.8 MPa.

Los valores experimentales obtenidos muestran una tendencia de la densidad creciente con la presión y decreciente al aumentar la temperatura. Los resultados para todos los compuestos puros presentan un buen acuerdo en su ajuste a la ecuación de Tamman-Tait modificada.

La comparación con los de los valores experimentales de la densidad del Tolueno con los recogidos en la literatura presentan un buen acuerdo con desviaciones inferiores a la incertidumbre estimada de la medida de la densidad.

En las mezclas binarias a 298.15 K la densidad también es creciente con la presión. En el sistema Heptano (1) + Etanol (2) la densidad disminuye al aumentar la concentración de Heptano, mientras que en el sistema Ciclohexano (1) + Etanol (2) la densidad presenta un valor mínimo para $x_1=0.70$ en todas la presiones.

Ambas mezclas presentan valores positivos del volumen molar de exceso, ligeramente simétricas. El volumen de exceso decrece con la presión en ambos caso. El valor de esta propiedad es mayor en el sistema binario Ciclohexano (1) + Etanol (2), siendo menor su dependencia de la presión. Los valores experimentales del volumen de exceso para las diferentes presiones muestran un buen ajuste a la ecuación de Redlich-Kister.

Para el sistema binario 1-Butanol (1) + Ciclohexano (2) ha sido medida su densidad en el rango de presiones (0.1 - 50 MPa) y en el rango de temperaturas (298.15 – 343.15K), siempre en la región líquida. La densidad presenta, igual que en el caso de los compuestos puros, una tendencia creciente con la presión y decreciente al aumentar la temperatura. La densidad crece en las fracciones molares más ricas en 1- Butanol. Los resultados presentan un buen acuerdo en los ajustes a la ecuación de Tamman-Tait modificada para cada valor de la composición.

El volumen de exceso es positivo en todo el intervalo de concentración, creciente con la temperatura, decreciente al aumentar la presión y con una apreciable asimetría, posee valores máximos del volumen de exceso para $x_1=0.30$. Los valores experimentales del volumen de exceso para las diferentes temperaturas y presiones muestran un buen ajuste a la ecuación de Redlich-Kister.

En la mezcla binaria Dibutil éter (1) + Heptano (2), los valores de la densidad presentan una tendencia creciente con la presión y decreciente al aumentar la temperatura. La densidad crece en las fracciones molares más ricas en DBE. Los resultados presentan un buen acuerdo en los ajustes a la ecuación de Tamman-Tait modificada para cada valor de la composición. Esta mezcla presenta, al igual que se observó en el apartado 4.4, volúmenes de exceso positivos en todo el intervalo de concentración, son pequeños, del mismo orden de magnitud que las incertidumbres de la medida, y no muestran un buen ajuste a la ecuación de Redlich-Kister.

En la mezcla binaria Dibutil éter (1) + Ciclohexano (2), los valores de la densidad presentan una tendencia creciente con la presión y decreciente al aumentar la temperatura. La densidad prácticamente no varía con la concentración. Los resultados presentan un buen acuerdo en los ajustes a la ecuación de Tamman-Tait modificada para cada valor de la composición. Los valores del volumen de exceso en esta mezcla son positivos en todo el rango de concentración, presentan una ligera asimetría, con valores máximos para $x_1=0.40$, y poca dependencia con la temperatura y la presión. Los valores experimentales para las diferentes temperaturas y presiones muestran un buen ajuste a la ecuación de Redlich-Kister.

6.6 Referencias

- (1999). Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European co-operation for Accreditation, EA4-02.
- Cibulka, I. and L. Hnedkovsky (1996). "Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data." J. Chem. Eng. Data **41**(4): 657-668.
- Cibulka, I. and T. Takagi (1999). " ppT Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons." J. Chem. Eng. Data **44**: 411-429.
- Cibulka, I., Ziková, M. (1994). J. Chem. Eng. Data **39**: 876.
- Dzida, M. and W. Marczak (2005). "Thermodynamic and acoustic properties of binary mixtures of alcohols and alkanes. II. Density and heat capacity of (ethanol + n-heptane) under elevated pressures." J. Chem. Thermodynamics **37**: 826–836.
- Lagourette, B., C. Boned, et al. (1992). "Densimeter calibration method versus temperature and pressure." Meas. Sci. Technol. **3**: 699-703.
- Penoncello, S. G., A. R. H. Goodwin, et al. (1995). "A Thermodynamic Property Formulation for Cyclohexane." Int. J. Thermophys. **16**(2): 519-531.
- Prausnitz, J. M., R. N. Lichtenthaler, et al. (2000). Termodinámica molecular de los equilibrios de fases 3ª ed., Prentice Hall.
- Riddick, J. A. B., W.B.; Sakano, T.K. (1986). Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry, vol. II. New York, Interscience, Wiley.
- Rowlinson, J. S. and F. L. Swinton (1982). Liquids and Liquids Mixtures 3rd ed. London, Butterworths.
- Smith, J. M., H. C. Van Ness, et al. (1996). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics fifth ed., McGraw-Hill.
- Zéberg-Mikkelsen, C. K., L. Lugo, et al. (2005). "Volumetric properties under pressure for the binary system ethanol + toluene." Fluid Phase Equilibria **235**: 139–151.

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA
ENTALPÍA DE EXCESO DE MEZCLAS
FLUIDAS MULTICOMPONENTES.**

7.1 Introducción.....	235
7.2 Técnica experimental utilizada para la determinación de la entalpía de mezcla	236
7.3. Procedimiento experimental de medida.....	242
7.4 Ajuste de los datos experimentales	247
7.5. Validación de la técnica de medida	251
7.6. Expresión de la incertidumbre en la medida	254
7.7. Referencias.....	255

7.1 Introducción

Un calorímetro consiste en esencia en un recipiente donde se produce el fenómeno a estudiar y un sistema de detección con el que evaluar los efectos térmicos ligados al proceso. Con respecto a éste, puede hablarse de un calorímetro de entalpías de reacción; calorímetro de entalpías de mezcla; calorímetro de capacidades caloríficas...

Las técnicas calorimétricas admiten una doble clasificación (*Marsh et al. 1994; Goodwin et al. 2003*):

- Según sea la técnica de manipulación de sustancias.

Calorímetros estáticos o por cargas, en donde no se introduce ninguna masa desde el exterior durante la determinación sino que son cargados previamente; *calorímetros de flujo*, donde el compuesto o la mezcla fluye mediante bombeo externo hasta el punto de medida.

- Según se establezca el flujo de calor al ambiente.

Calorímetros adiabáticos en los que no hay pérdidas de calor al exterior; *Calorímetros isotermos* con flujo de calor en los que se provoca una transmisión de calor hacia el exterior; *calorímetros isoperibólicos*, de funcionamiento cuasi-adiabático en los que la temperatura del entorno permanece constante; *calorímetros de escaneo diferencial DSC*, donde se somete a la muestra al mismo cambio en temperatura que a una muestra de referencia, observando la señal diferencial del calorímetro. En general, ambas clasificaciones se combinan, encontrando como ejemplos calorímetros estáticos de flujo de calor, o calorímetros de flujo adiabáticos.

La técnica diseñada y construida es un *calorímetro de flujo isoterma a presión constante*, en que las sustancias fluyen de modo continuo hacia la celda de medida, y en el que se controla el flujo de calor del calorímetro al entorno manteniendo su temperatura constante. Las principales ventajas de la calorimetría de flujo consisten en que permiten sustancias tanto en fase líquida como gaseosa; permiten medidas en un muy amplio rango de temperaturas y presiones; presentan ausencia de la fase vapor en el caso de líquidos; y son calorímetros de fácil manejo y rápidos en la medida. Sus inconvenientes consisten en que necesitan bombas de inyección muy precisas así como que requieren un fino control electrónico. Este capítulo describirá el presente

calorímetro de flujo así como su principio de funcionamiento. Se expondrá el proceso de calibración seguido. Referirá la puesta a punto realizada y presentará las medidas que validan la presente técnica. Por último, se referencia la bibliografía utilizada.

7.2 Técnica experimental utilizada para la determinación de la entalpía de mezcla

La técnica experimental utilizada para la determinación de la entalpía de mezcla de los sistemas objeto de estudio es un calorímetro de flujo isoterma, cuyo esquema se presenta en la figura 7.1.

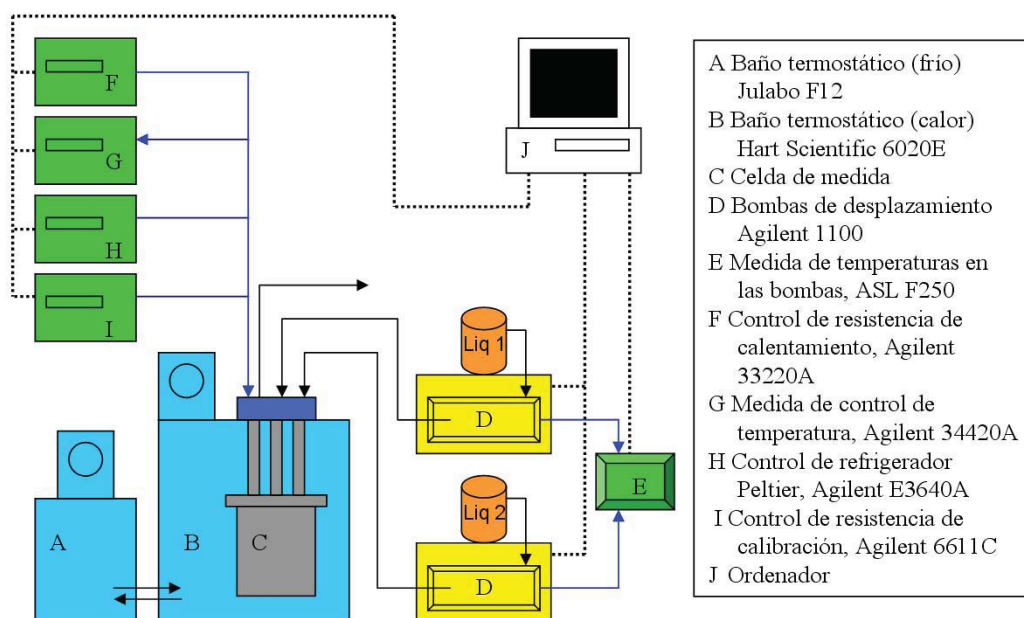


Figura 7.1: Equipo experimental para la determinación de la entalpía de mezcla

Dos bombas isocráticas de desplazamiento positivo (Marca Agilent, serie 1100, modelo G1310A) impulsan los fluidos a mezclar a través de sendos tubos de acero inoxidable, con un caudal constante y programable, hacia la cámara de mezcla situada en la celda de medida. Este tipo de bomba, utilizada en cromatografía líquida (HPLC), permite un suministro continuo del fluido sin pulsos, gracias a la relación doble en velocidades de funcionamiento de sus dos pistones de zafiro, utilizando además un pequeño depósito de amortiguación intermedio. En el caso de sistemas binarios, los dos líquidos bombeados son los compuestos puros y, en el caso de sistemas ternarios, uno de ellos es un compuesto puro y el otro la correspondiente mezcla binaria previamente preparada,

cuya entalpía de mezcla es conocida. Conociendo los caudales, los pesos moleculares y las densidades de cada líquido, se puede determinar la composición de la mezcla. Para la estimación de la densidad del líquido a la temperatura de bombeo, una sonda de temperatura PRT-100 está insertada en el cabezal de cada bomba. Los valores de temperatura se leen en un termómetro de puente de resistencias (Marca ASL, modelo F250), con una resolución de 1 mK y una incertidumbre estimada de ± 25 mK.

La celda de medida está sumergida en un baño termostático (Marca Hart Scientific, modelo 6020E) encargado de mantener la celda a una temperatura de consigna a la cual tendrá lugar la medida. Como este baño termostático sólo dispone de resistencia de calefacción, se ha dispuesto otro baño auxiliar (Marca Julabo, modelo F12-ED) de refrigeración dispuesto en paralelo, para lograr una mejor estabilidad de temperatura, especialmente cuando se pretenden temperaturas de consigna de 273.15K o inferiores. La estabilidad en temperatura lograda con este sistema termostático es mejor que ± 0.01 K. La temperatura del baño se mide con una sonda calibrada PRT-100, con una resolución de lectura de 10 mK y una incertidumbre de medida de ± 25 mK.



Figura 7.2: Vista general del equipo experimental para la determinación de la entalpía de mezcla.

La celda de medida, representada esquemáticamente en la figura 7.3, ha sido diseñada y construida por el profesor Dr. José Juan Segovia Puras en el Laboratorio TERMOCAL, de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de

Valladolid, basándose en la experiencia previa adquirida en calorímetros de flujo (Alonso 2002; Segovia 2009; Vega, 2009).

Esta celda de medida consta de una placa superior y de un vaso de acero inoxidable que, sellados mediante una junta tórica, encierran herméticamente la célula de flujo y los sensores de medida. En la placa superior se encuentran las fijaciones de los tubos de acero inoxidable, de 1/16 de pulgada, de entrada y salida de líquidos y las conexiones de los diversos sensores.

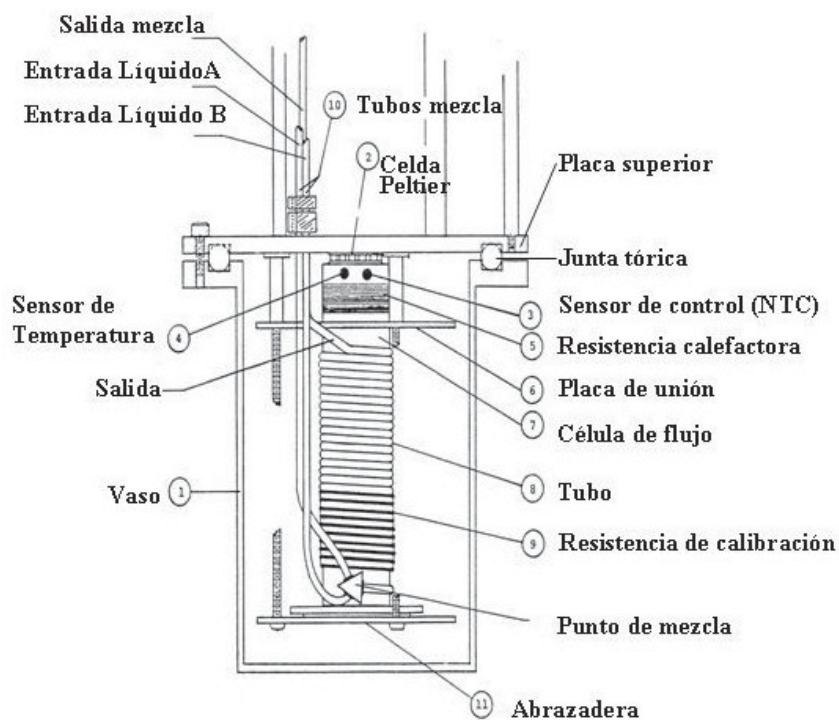


Figura 7.3: Esquema de la celda de medida del calorímetro de flujo isoterma

La célula de flujo es la parte del calorímetro encargada de registrar los efectos caloríficos en el aparato. Consiste en un tubo de cobre de 14 mm. de diámetro que sirve de soporte del sistema de medida. La elevada difusividad térmica del cobre permite asegurar la rápida difusión de los efectos térmicos que se producirán en los elementos que soporta.

Como se puede observar en la figura 7.4, los tubos de acero inoxidable que conducen los líquidos desde las bombas hasta el interior de la celda de medida poseen unos enrollamientos, a modo de serpentín, en su paso a través del baño termostático, con lo que se asegura la igualdad de temperatura de los dos fluidos a la entrada de la celda. Los

tubos alcanzan un punto de unión al final de su recorrido en el interior de la vasija, momento en el cual los fluidos se mezclan y tiene lugar el efecto endotérmico o exotérmico de la mezcla. El tubo de salida, de 2,4 m. de longitud, es único, está enrollado sobre el tubo de cobre y recubierto en su conjunto con una capa de soldadura de plata. Durante su recorrido, la mezcla tiene tiempo suficiente para disipar el efecto térmico. La variación de temperatura que provoca el efecto térmico de la mezcla se detecta en un sensor de temperatura, tipo termistor NTC de $10\text{ k}\Omega$ en el rango de temperaturas 250-370 K. La variación de su resistencia producida por el cambio de temperatura se mide con un micro-óhmetro (Marca Hewlett-Packard, modelo HP-34420A).

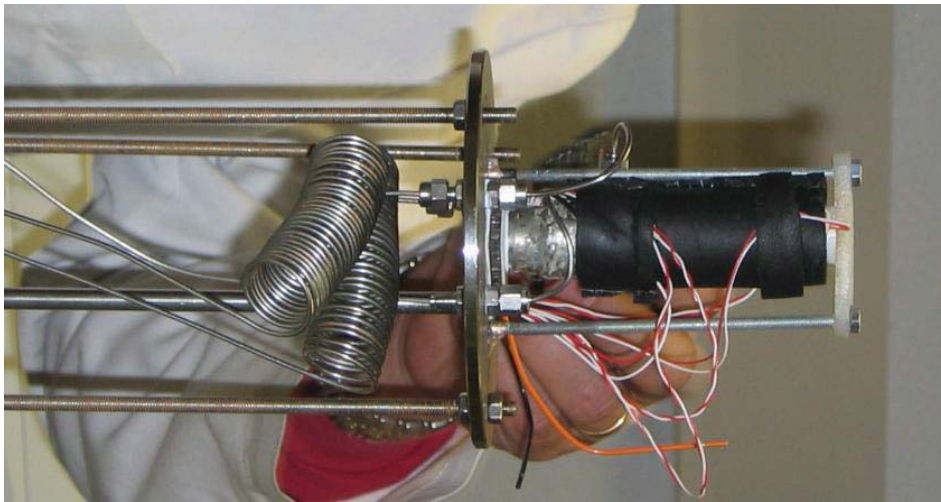


Figura 7.4: Célula de flujo del calorímetro de flujo isoterma

Puesto que el calorímetro isoterma se basa en la medida de la energía requerida para mantener la célula de flujo a una temperatura constante, es necesario compensar el efecto térmico de la mezcla. Para ello se utilizan de forma conjunta una celda Peltier de refrigeración (Marca Melcor, potencia límite 20 W. (20°C)) y una resistencia de calefacción ($100\ \Omega$). La celda Peltier, ubicada entre la placa superior del vaso y la célula de flujo, conectada a su correspondiente fuente de alimentación (Marca Agilent, modelo E3640A), extrae energía de la célula de flujo a un ritmo constante. La resistencia de calefacción (control heater), controlada por un generador de ondas cuadradas (Marca Agilent, modelo 33220A) de frecuencia, amplitud y porcentaje de onda ajustable (en este trabajo, 1000 kHz, 3,25 V) y también situada en la parte inferior del tubo de cobre, compensa, junto con la celda de refrigeración Peltier, el efecto térmico de la mezcla. Por tanto, toda la transmisión de calor entre los diferentes elementos hasta alcanzar el

equilibrio térmico a la temperatura de consigna se produce sobre la célula de flujo del tubo de cobre. Un aislante térmico envuelve la celda de flujo para reducir al mínimo las pérdidas por convección. Según este principio, el balance energético estacionario del sistema permite determinar el efecto energético de la mezcla:

$$Q_{controlheater} + Q_{mezcla} = Q_{refrigeración} \quad (7.1)$$

La medida de la influencia que la temperatura del baño termostático pueda tener sobre la celda de medida se determina mediante un proceso de calibración en el que no existe proceso de mezcla, es decir, cuando Q_{mezcla} es nulo. Para ello se dispone de una resistencia de calibración (500Ω) situada en la célula de flujo, en una posición cercana al punto donde se produce la mezcla de los líquidos. En esta resistencia, controlada por su fuente de alimentación (Marca Agilent, modelo 6611C), se disipa una cantidad de calor conocida que simula un proceso de mezcla exotérmico. El balance energético estacionario del sistema queda entonces como

$$Q_{controlheater} + Q_{mezcla} + Q_{calibración} = Q_{refrigeración} \quad (7.2)$$

El procedimiento de medida es el siguiente:

- a) Determinación de la potencia de refrigeración: se inyecta el caudal total de líquido, procedente sólo de una de las bombas, sin proceso de mezcla. Una vez que la temperatura del sistema es estable, se determina la potencia disipada en la resistencia de calefacción, $Q_{controlheater}$, que se ha empleado en compensar el efecto de refrigeración del Peltier.
- b) Calibración de la potencia de calefacción: se inyecta el caudal total de líquido desde una de las bombas, por lo que Q_{mezcla} es nulo; manteniendo la celda Peltier en funcionamiento como está descrito en el apartado a); se disipa en la resistencia de calibración una potencia calorífica conocida, $Q_{calibración}$, que simula el efecto de la mezcla; y con la resistencia de calefacción se disipa la energía, $Q_{controlheater}$, necesaria para mantener estable la temperatura del sistema. La aplicación de la ecuación (7.2) permite calcular el término $Q_{refrigeración}$, la suma de ambas cantidades es equivalente a los efectos que supone el funcionamiento del Peltier y del baño termostático sobre el sistema. Repitiendo este proceso con diferentes potencias de calibración en todo el rango de medida, permite obtener la relación existente entre la

potencia de calefacción y el efecto de la mezcla simulado por la potencia de calibración.

- c) Medida del efecto energético de mezcla: se combinan los caudales de cada bomba para conseguir la composición deseada de la mezcla, manteniendo el caudal total constante. Para cada composición, se espera a la estabilización en temperatura del sistema mediante la disipación de calor en la resistencia de calefacción. La relación anterior permite determinar Q_{mezcla} , una vez conocidos los restantes términos. La incertidumbre relativa estimada en la determinación de Q_{mezcla} es de $\pm 1\%$.

Las características de los diversos equipos e instrumentos de regulación y control del calorímetro se recogen en la Tabla 7.1

Tabla 7.1: Características de la instrumentación de control del calorímetro de flujo isoterma.

Baño termostático HART Scientific 6020E	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad: 27 l. • Rango operación: 20°C - 300°C • Estabilidad en temperatura: $\pm 0.001^\circ\text{C}$ a 40°C
Baño termostático JULABO F12	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad: 10 l. • Rango operación: -40°C - 110°C • Estabilidad en temperatura: $\pm 0.01^\circ\text{C}$
Bomba isocrática Agilent 1100	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de flujo: 0.001-10 ml/min • Resolución: 0,001 ml/min. • Exactitud: 0,15%
Multímetro (NanoVoltímetro/micro-óhmetro) para medida del sensor de control, HP 34420A	<ul style="list-style-type: none"> • Rango de medida empleado: 100 kΩ • Medida a 4 hilos • Precisión medida: (0.0015% de la lectura \pm 0.0003 % del rango de operación) • 7 ^{1/2} dígitos (20 PLC's)
Fuente de alimentación de la resistencia de calibración, Agilent-6611C	<ul style="list-style-type: none"> • Valor nominal de salida (0-8V/0-5 A) • Precisión lectura V= 0.03% medida + 2 μV I=0.2% medida +0.5 μA
Alimentación de la resistencia de control, Agilent, modelo 33220ªA	<ul style="list-style-type: none"> • Exactitud de la amplitud 1 mVpp. • Asimetría onda cuadrada 1% periodo + 5 ns.
Fuente de alimentación de la célula Peltier, Agilent-E3640A	<ul style="list-style-type: none"> • Valor nominal de salida (0-8V/0-3 A) • Precisión lectura V= 0.05% medida + 5 μV I=0.15% medida +5 μA

7.3. Procedimiento experimental de medida

a) Previamente a todo experimento se realiza un calibrado del NTC de control estabilizando la temperatura de toda la celda a la temperatura del baño termostático, sin flujo en las bombas, siendo este el futuro valor objetivo de salida del fluido. La incertidumbre en la medida de la temperatura del baño es de 10 mK.

b) Antes de ser utilizados en el calorímetro de flujo isoterma, tanto los compuestos puros como las mezclas preparadas son desgasificados en un baño de ultrasonidos (Marca PSelecta, modelo Ultrason-H), con una frecuencia de 40 kHz, y una potencia de 150 W. Adicionalmente, los líquidos circularán durante todo el experimento por una unidad de desgasificado integrada en el módulo de bombeo (Marca Agilent, serie 1100, modelo G1379A), situada entre cada recipiente de muestra y la propia bomba.

c) El caudal total de líquidos a inyectar se va a mantener constante durante la medida de todo el sistema y se modificara la proporción relativa del caudal inyectado por cada bomba para formar las diferentes composiciones de la mezcla. En este trabajo se ha utilizado un caudal total de 1 ml/min, que, en los sistemas medidos, produce un efecto térmico de mezcla adecuado para el rango de medida del calorímetro.

Además de las diferentes composiciones de la mezcla, se realizan dos medidas sin mezcla, una al principio y otra al final del experimento para las que se emplean respectivamente el líquido de cada una de las bombas. La estimación de la incertidumbre absoluta máxima en la fracción molar en la composición equimolar se estima en cada caso. Para los sistemas presentados en este trabajo esta incertidumbre tiene un valor de $\pm 0,0008$.

d) Para la realización de la medida, el calorímetro de flujo isoterma está totalmente automatizado. El proceso de control y adquisición de datos se implementa con el entorno de programación VEE-Pro 7.0, de la marca Agilent. Este entorno permite desarrollar aplicaciones de test y medida en tiempo real, con interface de usuario, a través de conexión GPIB o puerto serie. En el programa de medida desarrollado para la automatización de la medida, el operador puede seleccionar los nombres de los compuestos del sistema a ensayo, sus pesos moleculares, las densidades a las

temperaturas del rango de bombeo, así como los valores de la alimentación al Peltier y a la resistencia de control.

El diagrama de flujo del programa de control *Medida-HE* es el que se observa en la Figura 7.5. Al inicio de la ejecución del programa se introduce el nombre del archivo de medida, el valor del “*Set Point*” de consigna a alcanzar en el sensor de control, el caudal total y las fracciones molares de las mezclas deseadas. El programa calculará y ajustará los caudales a inyectar con cada una de las bombas.

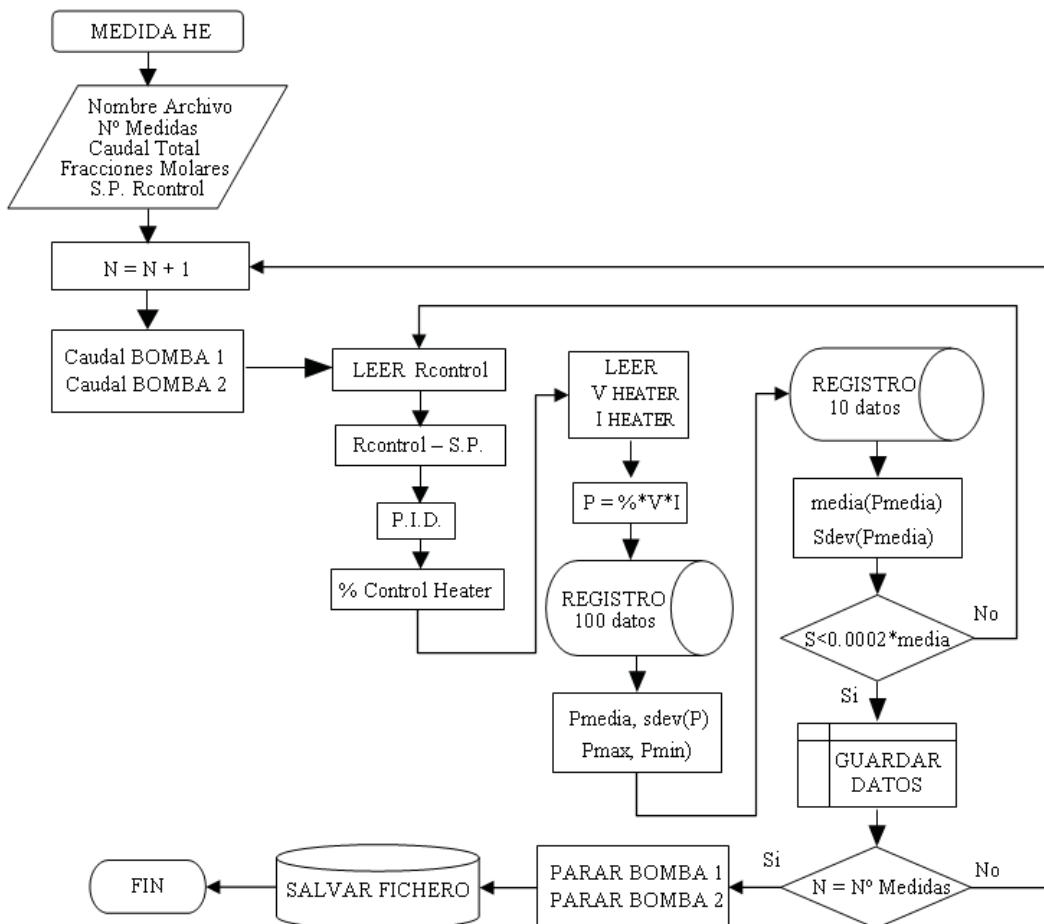


Figura 7.5: Diagrama de flujo del programa de control del calorímetro de flujo isoterma

Durante la medida el programa lee el valor de la resistencia de control y lo compara con el valor de consigna ($R_{control}-SP$). La diferencia pasa a un PID que calcula el porcentaje de onda cuadrada necesario y modifica la alimentación a la resistencia de control. El valor del % de pulso del generador de onda, a voltaje constante, permite calcular la potencia disipada en la resistencia de calefacción. Este dato instantáneo se acumula en un registro de 100 datos de capacidad, que se renueva cada 10 lecturas. Así se calcula el

valor promedio de los últimos 100 datos de potencia instantánea almacenados. Este valor promedio pasa a un segundo registro, de 10 datos de capacidad y 1 de renovación, que promedia los últimas 10 medias almacenadas y calcula la desviación cuadrática media S. Si el valor de la desviación cuadrática media es menor que el 0.2 por mil del valor de la potencia media, el dato se almacena en el archivo Excel junto con los datos de caudales, potencia media, máxima, mínima, desviación cuadrática media y las temperaturas de las cabezas de las bombas y de manera automática se modifican los caudales para medir el siguiente punto de composición. En caso contrario, el programa repite el bucle de control. Al finalizar la serie de medidas el programa para las bombas y las fuentes de alimentación.

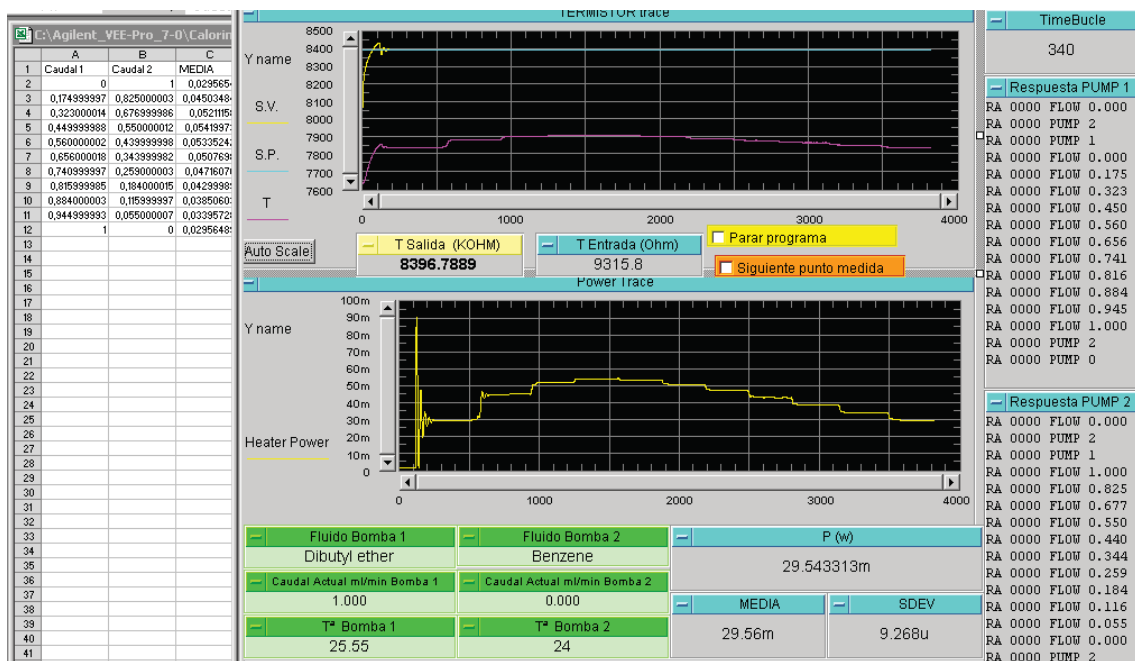


Figura 7.6: Vista del programa de control Medida-HE y datos almacenados en fichero Excel.

e) Para la calibración del efecto del Peltier y del baño termostático sobre el sistema, se ha desarrollado otro programa, denominado CALIBRACIÓN. En él, manteniendo constantes los valores de la alimentación al Peltier escogidos para la serie de medidas, se fija un caudal total constante, en nuestro caso de 1 ml/min en una de las bombas y se realizan series de medidas de la potencia de calefacción necesaria para diferentes valores de la potencia de calibración, desde 0 hasta 0,050 W. Los datos de la potencia media, máxima, mínima, desviación cuadrática media, potencia de calibración, tensión e

intensidad de la alimentación a la resistencia de calibración y las temperaturas de las cabezas de las bombas son también almacenados en un archivo Excel.

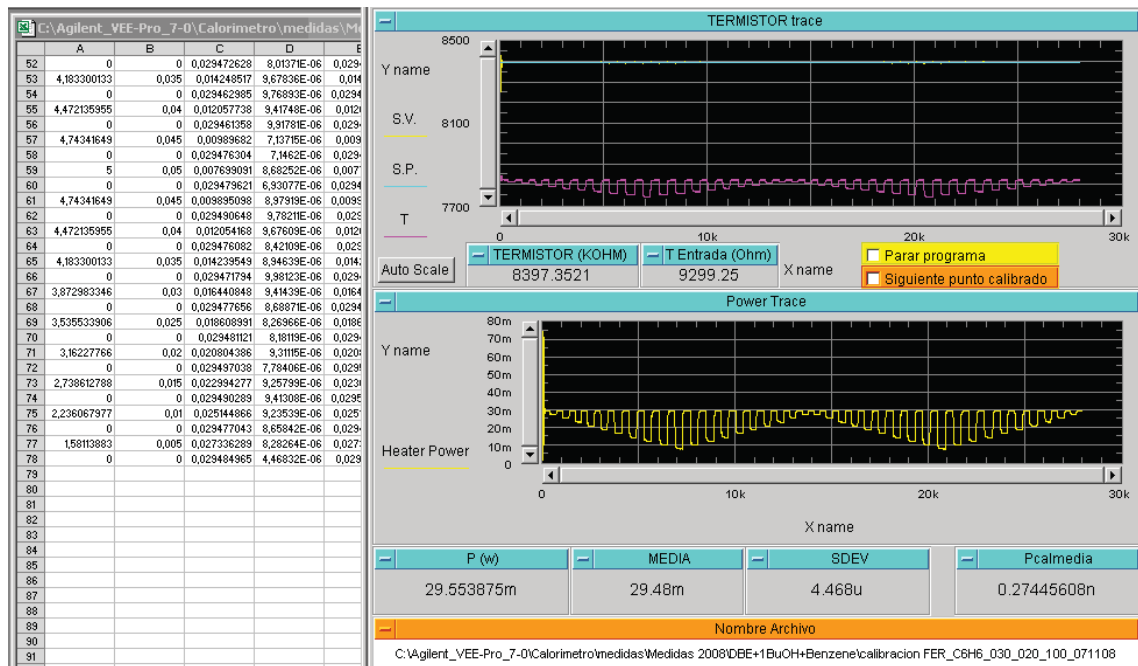


Figura 7.7: Vista del programa Calibración y datos almacenados en fichero Excel.

f) El tratamiento de los datos para obtener la entalpía de mezcla para cada valor de composición se realiza mediante otra hoja de cálculo vinculada con las que recogen los datos directamente captados del experimento. En primer lugar, a partir de los datos obtenidos en el procedimiento de CALIBRACIÓN, se ajustarán las potencias disipadas en la resistencia de calefacción a la siguiente función lineal:

$$Q_{neta} = a + b(Q_{lineabase} - Q_{controlheater}) \quad (7.3)$$

Donde: Q_{neta} son los valores de la potencia de calibración, $Q_{lineabase}$ es la potencia disipada en la resistencia de calefacción cuando la potencia de calibración es igual a cero, equivalente al termino $Q_{refrigeración}$ de la ecuación 7.2, y $Q_{controlheater}$ son las potencias disipadas en la resistencia de calefacción medidas para los diferentes valores de la potencia de calibración. Los coeficientes de ajuste a y b se obtienen mediante una técnica regresiva que minimiza.

$$rmsQ_{neta} = \sqrt{\frac{\sum(Q_{calibracion} - Q_{neta\ calc})^2}{n - p}} \quad (7.4)$$

“a” es un parámetro prácticamente igual a cero. La pendiente de la recta de ajuste es directamente el valor de “b”.

En segundo lugar, con los datos obtenidos en el procedimiento experimental *MEDIDA* H^E , se calcula $Q_{lineabase}$ como la media aritmética de las potencia disipadas en la resistencia de calefacción al principio y al final del experimento cuando se emplean respectivamente el líquido de cada una de las bombas y no existe mezcla, tal como se describe en c).

La determinación de la entalpía de mezcla para cada punto medido se obtiene al resolver la ecuación (7.5), donde $Q_{mezcla} = Q_{neta}$, y dividiendo entre el número de moles por segundo que circulaban por la celda de medida mientras se realizaba la mezcla.

$$H^E = \frac{Q_{mezcla}}{\dot{n}_{mezcla}} = \frac{a + b \cdot (Q_{lineabase} - Q_{controlheater})}{\rho_1(T_{B1}) \cdot \dot{V}_{B1} / M_1 + \rho_2(T_{B2}) \cdot \dot{V}_{B2} / M_2} \quad (7.5)$$

H^E indica, en $J \text{ mol}^{-1}$, la entalpía de mezcla del sistema para esa composición. $\rho_i(T_{Bi})$ es la densidad del fluido i , en $\text{gr} \cdot \text{cm}^3$, calculada a la temperatura de la bomba i . V_{Bi} es el caudal volumétrico, en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, impulsado por la bomba i . Y M_1 y M_2 son las masas moleculares de los respectivos fluidos, $\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$.

g) En este calorímetro de flujo, el control programable de las bombas permite obtener cualquier composición con la adecuada programación de los caudales. En este trabajo, la medida de los sistemas binarios se realiza, por lo tanto, barriendo todo el rango de composición, comenzando con el segundo componente puro, $x_I = 0$ al que se va añadiendo el primer componente para obtener sucesivas fracciones molares en intervalos de 0.05 hasta llegar al primer componente puro, $x_I = 1$.

La medida de los sistemas ternarios se ha realizado a través de líneas de dilución, barriendo el triángulo de composición, partiendo de una mezcla binaria preparada previamente por pesada en una balanza (Marca Sartorius, modelo LP620P, resolución 0.001 gr., precisión 0.001 gr.) y añadiendo el tercer componente de la mezcla.

En este trabajo se han tomado cuatro líneas de dilución en la medida del ternario, las correspondientes a binarios de partida en composiciones $x_I=0.2$, $x_I=0.4$, $x_I=0.6$ y $x_I=0.8$, tal y como se muestra en la figura 7.8.

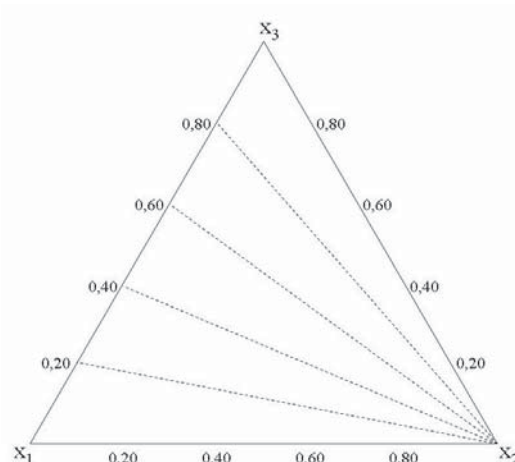


Figura 7.8: Representación de las líneas de dilución empleadas en la medida de la entalpía de mezcla de los sistemas ternarios.

El cálculo de la entalpía de mezcla del sistema ternario resultante se realiza a partir de la entalpía de mezcla medida a lo largo de la línea de dilución, H_{i+jk}^E , y de la entalpía de mezcla del sistema binario de partida, H_{jk}^E , siguiendo la ecuación:

$$H_{ijk}^E = H_{i+jk}^E + (1 - x_i)H_{jk}^E \quad (7.6)$$

7.4 Ajuste de los datos experimentales

Existen varias expresiones matemáticas propuestas por diferentes autores para ajustar los datos experimentales relativos a funciones de exceso. En concreto, para la función entalpía de exceso, H^E , se tiende a la utilización de expresiones algebraicas sencillas, capaces de reproducir los resultados experimentales con bastante precisión. Algunas de estas expresiones son ecuaciones que no necesitan atribuir significado físico a los parámetros de ajuste. Otras son modelos basados en alguna interpretación de comportamiento molecular.

Entre las ecuaciones, cabe destacar el desarrollo propuesto por Redlich-Kister (*Redlich et al. 1948*), empleado habitualmente por numerosos autores y cuya generalización, para un sistema binario, es:

$$H^E = x \cdot (1 - x) \cdot \sum_{i=0}^{n-1} A_i \cdot (2x - 1)^i \quad (7.7)$$

Los coeficientes A_i se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados empleando una hoja de cálculo. El número de coeficientes a emplear en el desarrollo, queda, en gran parte, a criterio del investigador y depende fundamentalmente de la forma de la curva así como de la cantidad y calidad de los datos disponibles. Existen, no obstante, diversos criterios matemáticos para dar la mayor objetividad a esta elección. Uno de ellos es el test F (de Fisher) (*Bevington 1969*). Simultáneamente, se ha tenido en cuenta la desviación cuadrática media del ajuste obtenido, rms , definido de la siguiente manera:

$$rms\Delta H^E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^E - H_{i,calc}^E)^2}{n-p}} \quad (7.8)$$

donde n es el número de puntos del ajuste y p el número de parámetros.

La ecuación de Redlich-Kister es adecuada para correlacionar resultados de las propiedades de exceso que son relativamente simétricos respecto la concentración equimolar. Otra característica de esta ecuación es que permite obtener rápidamente los valores equimolares de la propiedad correlacionada, al ser estos iguales a $A_0/4$.

Otra ecuación de ajuste empleada es la ecuación de Margules (*Margules 1895*), modificada y mejorada por Abbot y Van Ness (*Abbot et al. 1975*) para dar solución a sistemas acusadamente alejados de la idealidad:

$$H^E = x_1x_2 \left[a_{21}x_1 + a_{12}x_2 - \frac{x_1x_2b_{12}b_{21}}{b_{21}x_1 + b_{12}x_2 + x_1x_2(c_{21}x_1 + c_{12}x_2)} \right] \quad (7.9)$$

La entalpía de exceso puede calcularse a través de los coeficientes de actividad. Desde cualquiera de las expresiones para esta magnitud, descritas en el apartado 2.6, puede derivarse la expresión de H^E . De entre todas ellas, cabe destacar el modelo NRTL (*Renon et al. 1968*) y el modelo UNIQUAC (*Abrams et al. 1975*) como los más empleados.

Para el modelo NRTL, la expresión de la entalpía de mezcla es:

$$\begin{aligned}
H^E &= -RT \cdot \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \\
\eta_i &= \frac{\sum_{k=1}^p x_k \tau_{ki} G_{ki} \left[\alpha \cdot \left(\tau_{ki} - \left(\frac{\sum_{n=1}^p x_n \tau_{ni} G_{ni}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \right) \right) - 1 \right]}{\sum_{l=1}^p x_l G_{li}} \\
G_{ji} &= \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji}) \\
\tau_{ji} &= (g_{ji} - g_{ii})/RT
\end{aligned} \tag{7.10}$$

Tal y como se explicó en el apartado 2.8, g_{ij} representa la energía de interacción entre cada par de moléculas i - j . El término τ_{ii} se hace nulo y se consideran los términos τ_{ij} como parámetros ajustables a partir de los datos experimentales. El parámetro de no distribución al azar, α , adquiere un valor entre 0.2 y 0.47 en función de la polaridad y el grado de asociación de los componentes de la mezcla. En este trabajo se ha considerado que α sea un parámetro ajustable desde los datos experimentales (modelo NRTL de tres parámetros)

Para el modelo UNIQUAC, la expresión de la entalpía de mezcla es:

$$H^E = \sum_{i=1}^n q_i x_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^n \mathcal{G}_j \Delta u_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^n \mathcal{G}_j \tau_{ji}} \tag{7.11}$$

donde, según se indicó en el apartado 2.8, $\mathcal{G}_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ y $\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$. Los

parámetros r_i y q_i de los componentes puros son, respectivamente, medidas de los volúmenes moleculares de Van der Waals y áreas de la superficie molecular. Estos parámetros se calculan como suma de las contribuciones de los grupos funcionales que forman la molécula del compuesto.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \tag{7.12}$$

donde $\nu_k^{(i)}$ es el número de grupos del tipo k en la molécula i . Por último, el parámetro $\tau_{ji} = \exp\left[-\frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right]$ y u_{ji} es la energía característica para la interacción $j-i$.

Se han propuesto diferentes métodos de estimación de la entalpía de mezcla de sistemas ternarios. Todos estos métodos requieren el conocimiento de los valores de la entalpía de mezcla de los sistemas binarios constitutivos, a la misma temperatura. Una expresión sencilla empleada habitualmente es:

$$H_{123}^E = H_{12}^E + H_{13}^E + H_{23}^E + x_1 x_2 x_3 \Delta H_{123}^E \quad (7.13)$$

donde los términos H_{ij}^E se corresponden con la entalpía calculada desde los datos experimentales para el sistema binario $i-j$ empleando las fracciones molares, x_i , x_j , en el sistema ternario; y ΔH_{123}^E es un término corrector que da cuenta de los efectos ternarios.

En general, se adopta para el término ternario una función de tipo polinómico con respecto a la composición de la mezcla ternaria, como puede ser:

$$\Delta H_{123}^E = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_1^2 + B_4 x_2^2 + B_5 x_1 x_2 + B_6 x_1^3 + B_7 x_2^3 + B_8 x_1^2 x_2 + B_9 x_1 x_2^2 + \dots \quad (7.14)$$

donde los parámetros B_i se determinan mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

En este trabajo se han empleado dos variantes de la expresión anterior. La primera es una expresión con ocho coeficientes de la forma:

$$\Delta H_{123}^E = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_1^2 + B_4 x_2^2 + B_5 x_1 x_2 + B_6 x_1^3 + B_7 x_2^3 \quad (7.15)$$

La segunda expresión, propuesta por Cibulka (Cibulka 1982) como particularización de la ecuación de Morris (Morris et al. 1975) de sólo tres coeficientes ajustables, más sencilla que la primera y utilizada frecuentemente en la literatura, es

$$\Delta H_{123}^E = B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_3 \quad (7.16)$$

7.5. Validación de la técnica de medida

Para la validación y puesta a punto del calorímetro de flujo isoterma descrito, se han empleado dos sistemas usualmente utilizados como sistemas de comprobación, pues han sido medidos por multitud de autores y técnicas calorimétricas: son los sistemas Ciclohexano (1) + Hexano (2) y Benceno (1) + Ciclohexano (2), a la temperatura de 298.15 K. El sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2) tiene una entalpía de exceso máxima de 220 J/mol, y de 800 J/mol el sistema Benceno (1) + Ciclohexano (2), con lo que muestran un rango de trabajo suficientemente amplio para calibrar la técnica empleada.

El primer sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2) fue medido por Marsh and Stokes (*Marsh et al. 1969*) con un microcalorímetro de desplazamiento isoterma. Su trabajo presenta el conjunto de datos más completo y, por ello, se toma como sistema de referencia. Sin embargo, también se ha considerado la comparación con los datos de Murakami y Benson (*Murakami et al. 1974*), que usó un calorímetro de dilución continua, y los de Gmehling y Meents (*Gmehling et al. 1992*), cuyos datos fueron determinados con un calorímetro de flujo isoterma de las mismas características que el de este trabajo. La Tabla 7.2 muestra los resultados de las referencias y los obtenidos en este trabajo, así como la máxima desviación de la entalpía de exceso respecto del valor calculado, $\max|\Delta H^E|$, y la desviación cuadrática media rms ΔH^E .

Tabla 7.2 Resultados del ajuste de cada conjunto de datos a la ecuación de Redlich-Kister.

Técnica Calorimétrica	A_1	A_2	A_3	A_4	rms ΔH^E J·mol ⁻¹	max. $ \Delta H^E $ J·mol ⁻¹
Ciclohexano (1) + Hexano (2)						
Calorímetro de Desplazamiento Isoterma. ^a	864.7	249.5	99.1	33.2	0.1	0.2
Calorímetro de dilución continua. ^b	863.5	248.8	104.5	31.1	0.2	0.4
Calorímetro de flujo isoterma. ^c	861.6	264.4	103.8		0.8	1.6
Calorímetro de flujo isoterma. ^d	867.2	245.3	63.8	23.7	0.8	1.4

^a(*Marsh 1969*) ^b(*Murakami 1974*) ^c(*Gmehling 1992*) ^deste trabajo

Se ha empleado la ecuación de Redlich-Kister para el ajuste de cada conjunto de datos, con el número de parámetros empleado por cada autor. La comparación entre los valores calculados de los coeficientes de Redlich-Kister y los parámetros de dispersión de este trabajo con los de la literatura, muestra que los valores de este trabajo son similares respecto de los datos de la literatura medidos con el mismo tipo de calorímetro de flujo isoterma; y están más dispersos en relación con los obtenidos con el microcalorímetro de desplazamiento isoterma y con el calorímetro de dilución continua.

En la Figura 7.9 se presenta una comparación entre los resultados de este trabajo y los de la literatura. Para cada conjunto de datos, la entalpía molar de exceso calculada H_{calc}^E se ha determinado usando los coeficientes de Redlich-Kister de la correlación de Marsh y Stokes. La dispersión de los datos experimentales obtenidos en este trabajo está dentro del $\pm 1\%$ de la entalpía calculada correspondiente a cada valor de la fracción molar en el rango central de composición.

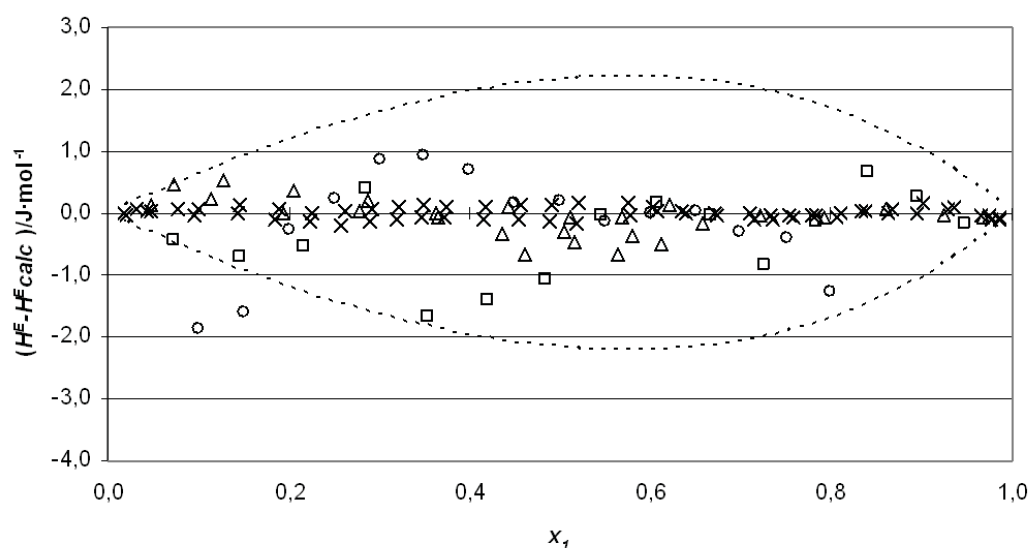


Figura 7.9: Comparación de los residuos entre la entalpía de exceso medida, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H_{calc}^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2). (O), Este trabajo; (x), Marsh y Stokes; (Δ), Murakami y Benson; (\square), Gmehling y Meents. La entalpía calculada H_{calc}^E ha sido determinada usando los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos por Marsh y Stokes para cada conjunto de datos. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía calculada correspondiente a cada fracción molar.

El segundo sistema de comprobación es la mezcla Benceno (1) + Ciclohexano (2) a la temperatura de 298.15 K. de manera similar a lo descrito con el sistema anterior, se ha realizado la comparación entre los datos de Ewing (*Ewing et al., 1973*), Lundberg (*Lundberg 1974*) y Savini (*Savini et al. 1974*) y los de este trabajo. En la Tabla 7.3 y la

Figura 7.10 se presentan los resultados de la comparación. En este caso, se han usado los coeficientes de Ewing para calcular los valores de H^E_{calc} para cada conjunto de datos. En este caso, también el grado de acuerdo entre los resultados de dispersión de este trabajo y los de la literatura están dentro de un intervalo de $\pm 1\%$ del valor de la entalpía calculada.

Tabla 7.3 Resultados del ajuste de cada conjunto de datos a la ecuación de Redlich-Kister.

Técnica	A_1	A_2	A_3	A_4	rms ΔH^E J·mol ⁻¹	max. $ \Delta H^E $ J·mol ⁻¹
Benzeno (1) + Ciclohexano (2)						
Calorímetro de Desplazamiento Isotermo. ^e	3197.1	175.4	121.5	28.5	0.2	0.5
Calorímetro de dilución continua. ^f	3196.7	153.9	123.0		2.0	2.7
Calorímetro de dilución continua. ^g	3190.4	163.5	112.5	36.7	0.3	0.6
Calorímetro de flujo isotermo. ^d	3201.3	171.8	151.5		0.9	2.3

^e(Ewing 1973) ^f(Lundberg 1974) ^g(Savini 1974) ^deste trabajo

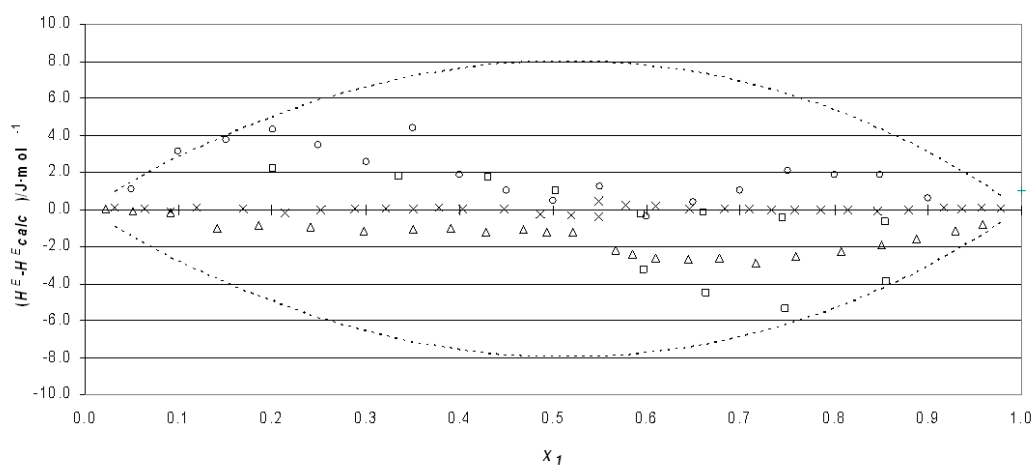


Figura 7.10: Comparación de los residuos entre la entalpía de exceso medida, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{calc} , a la temperatura de 298,15 K para el sistema Benzeno (1) + Ciclohexano (2), (O), Este trabajo; (x), Ewing et al.; (□), Lundberg; (Δ), Savini et al. La entalpía calculada H^E_{calc} ha sido determinada usando los coeficientes de Redlich-Kister de la correlación obtenidos por Ewing et al. para cada conjunto de datos. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía calculada correspondiente a cada fracción molar.

7.6. Expresión de la incertidumbre en la medida

El cálculo de la incertidumbre se ha realizado de acuerdo al documento EA-4/02 (1999), que es la guía para el cálculo de incertidumbres de medida del Bureau Internacional de Pesas y Medidas BIPM, Comisión Electrotécnica Internacional IEC, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada IUPAC, Federación Internacional de Química Clínica FICC, Organización Internacional de Normalización ISO, Organización Internacional de Metrología Legal OIML, Unión Internacional de Física Pura y Aplicada IUPAP y que se resume en la Tabla 7.4.

El cálculo de la entalpía de exceso de una mezcla binaria se establece en la ecuación (7.5), a partir de la potencia calorífica neta suministrada durante la mezcla de fluidos en el calorímetro y el flujo molar de la mezcla.

Tabla 7.4 Cálculo de la incertidumbre en la medida de la entalpía de exceso realizada de acuerdo al documento EA-4/02. Estimación de la medida óptima.

		Unidades	Estimación	Divisor	u(x)
					J·mol ⁻¹
U(Q _{neto})	Resolución	W	4·10 ⁻⁶	2√3	0.8
	Repetibilidad		5·10 ⁻⁶	1	
	No linealidad		1.2·10 ⁻⁴	1	
U(V ₁)	Precisión	cm ³ ·s ⁻¹	2.5·10 ⁻⁵	2	0.3
	Resolución		1.7·10 ⁻⁵	2√3	
U(V ₂)	Precisión	cm ³ ·s ⁻¹	2.5·10 ⁻⁵	2	0.3
	Resolución		1.7·10 ⁻⁵	2√3	
U(T)	Estabilidad	K	1·10 ⁻²	1	0.1
u(H ^E)	H ^E =400	J·mol ⁻¹		k=1	0.9
U(H ^E)		J·mol ⁻¹		k=2	1.8
U(H ^E)		J·mol ⁻¹ /J·mol ⁻¹		k=2	5·10 ⁻³

Se observa que la componente más decisiva en el incremento en la incertidumbre de medida de la entalpía de exceso es el término de no linealidad debida a la repetibilidad en las calibraciones.

La incertidumbre de la fracción molar x_1 obtenida a partir de los caudales de los compuestos puros impulsados por las bombas isocráticas, V_1 y V_2 , es calculada mediante la expresión:

$$U(x_1) = \frac{x_1 \cdot [\rho_2 \cdot M_1 \cdot u(V_2)] + (1-x_1) \cdot [\rho_1 \cdot M_2 \cdot u(V_1)]}{(\rho_1 \cdot V_1 \cdot M_2 + \rho_2 \cdot V_2 \cdot M_1)} \quad (7.17)$$

El valor de la incertidumbre calculada para la fracción molar $x_1 = 0.5$ de la mezcla Benceno (1) + Ciclohexano (2) es ± 0.0015 , con un coeficiente de cobertura $k=2$.

7.7. Referencias

- Abbott, M.M.; Van Ness, H.C. (1975). “*Vapor-Liquid Equilibrium: Part III. Data Reduction with Precise Expressions for GE*”, AICHE Journal **21**: 62-71.
- Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. (1975). “*Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*”. AICHE Journal **21**: 116-128.
- Alonso, C. (2002). “*Investigación experimental de propiedades termodinámicas de aditivos oxigenados tipo éter y alcohol e mezclas líquidas binarias y ternarias de hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo*”. Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- Bevington, P. R.; Robinson, D. K. (1992) Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. McGraw-Hill. New York.
- Cibulka, I; (1982). Collect. Czech. Chem. Comm. **47**: 1414.
- Ewing, M.B.; Marsh, K.N.; Stokes, R.H.; Tuxford, C.W. (1973). International DATA Series. Selected DATA on Mixtures. Int. DATA Ser. (A), 23.
- Gmehling, J.; Meents, B. (1992). International Data Series. Selected Data Mixtures Ser. A (3), 144.

- Goodwin, A.R.H.; Marsh, K. N.; Wakeham, W.A., (ed.) (2003). "Measurement of the Thermodynamics Properties of Single Phases. Volume VI". Elsevier. Amsterdam.
- Lundberg, G.W. (1974). International DATA Series. Selected DATA on Mixtures. Int. DATA Ser.(3), 225.
- Margules, M. (1895). Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. kl. II **104**, 1243.
- Marsh, K.N.; Stokes, R.H. (1969). "*Enthalpies of mixing of n-hexane + cyclohexane at 25°C*". J. Chem. Thermodynamics **1**: 223-225.
- Marsh, K.N.; O'Hare, P.A.G. (ed.) (1994). "Solution Calorimetry. Experimental Thermodynamics. Volume IV". IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications. Oxford.
- Morris, J.W.; Mulvey, P.J.; Abbot, M.M.; Van Ness, H.C. (1975). J. Chem. Eng. Data **20**: 403
- Murakami, S; Benson, G.C. (1974). International Data Series. Selected Data on Mixtures. Int Data Series (A) (1), 19.
- Redlich, O.; Kister, A.T. (1948). "*Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions*", Ind. & Eng. Chem. **40** (2): 345-348
- Renon, H.; Prausnitz, J.M. (1968). "*Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*", AIChE Journal **14**: 135-144.
- Savini, C.G.; Winterhalter, D.R.; Kovach, L.H.; Van Ness, H.C. (1974). International DATA Series. Selected DATA on Mixtures. Int. DATA Ser.(A) (3), 160.
- Segovia, J.J.; Martín, M.C.; Vega-Maza, D.; Chamorro C.R.; Villamañán, M.A. (2009). "*Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter.*" J. Chem. Thermodynamics, **41**: 759-763.
- Vega, D. (2009). "*Caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas densitométricas*". Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.

RESULTADOS OBTENIDOS DE ENTALPÍA
DE EXCESO DE MEZCLAS FLUIDAS
MULTICOMPONENTES.

8.1 Introducción	259
8.2 Compuestos puros	262
8.3. Medidas de sistemas Test	263
8.4. Medidas de sistemas Binarios.....	266
8.5. Medidas de sistemas Ternarios	313
8.6. Discusión de los resultados obtenidos	344
8.7. Referencias	346

8.1 Introducción

Se presentan en este capítulo los resultados experimentales de los dos sistemas test binarios medidos para la validación del equipo de medida y la metodología experimental, a la temperatura de 298.15 K.

Sistema Test A01: Ciclohexano (1) + Hexano (2)

Sistema Test A02: Benceno (1) + Ciclohexano (2)

En este trabajo se han realizado las medidas para la determinación de la entalpía de exceso a 298.15 y a 313.15 K de cinco sistemas ternarios formados por las mezcla de un éter, un alcohol y cada uno de los cinco hidrocarburos tipo de las gasolinas seleccionados para este estudio.

El éter seleccionado es el Dibutyl éter, elegido por ser un éter poco estudiado, tal como se refiere en la revisión publicada por Marsh (*Marsh et al. 1999*). El alcohol es el 1-Butanol, compuesto necesario para la síntesis del éter escogido. La selección de los hidrocarburos se ha realizado con criterios que permiten la modelización termodinámica de las gasolinas. Los hidrocarburos de sustitución elegidos, heptano, ciclohexano, iso-octano, 1-hexeno y benceno, son representantes de los constituyentes de una gasolina típica: parafinas, cicloparafinas, iso-parafinas, olefinas y aromáticos. Las razones para la elección de estos compuestos se expusieron en el capítulo 1.

Resultan así los siguientes sistemas ternarios a 298.15 K:

Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3)

Las medidas a 313.15 K de los sistemas ternarios anteriores son:

Ternario T06: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T07: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T08: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T09: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3)

Ternario T10: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3)

La determinación de la entalpía de exceso de un sistema ternario se realiza a partir de los datos obtenidos de la medida de los sistemas binarios formados por la combinación de los componentes puros: Éter (1) + Hidrocarburo (2), Éter (1) + Alcohol (3), Hidrocarburo (2) + Alcohol (3) y a través de cuatro diferentes líneas de dilución, barriendo el triángulo de composición, partiendo de una mezcla binaria Éter (1) + Alcohol (3) de composición conocida, preparada previamente, y mezclando en la celda de medida con el hidrocarburo (2). En este trabajo se han tomado las correspondientes a las composiciones de partida: $x_1 = 0.2$, $x_1 = 0.4$, $x_1 = 0.6$ y $x_1 = 0.8$.

Los sistemas binarios correspondientes a 298.15 K son los siguientes:

Binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2)

Binario B02: DBE (1) + Heptano (2)

Binario B03: Heptano (1) + 1-Butanol (2)

Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2)

Binario B05: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2)

Binario B06: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2)

Binario B07: 2,2,4 Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2)

Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2)

Binario B09: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2)

Binario B10: DBE (1) + Benceno (2)

Binario B11: Benceno (1) + 1-Butanol (2)

Los sistemas binarios correspondientes a 313.15 K, son los siguientes:

Binario B12: DBE (1) + 1-Butanol (2)

Binario B13: DBE (1) + Heptano (2)

Binario B14: Heptano (1) + 1-Butanol (2)

Binario B15: DBE (1) + Ciclohexano (2)

Binario B16: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2)

Binario B17: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2)

Binario B18: 2,2,4 Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2)

Binario B19: DBE (1) + 1-Hexeno (2)

Binario B20: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2)

Binario B21: DBE (1) + Benceno (2)

Binario B22: Benceno (1) + 1-Butanol (2)

Para cada uno de los sistemas binarios estudiados se muestran, tabulados, los resultados experimentales obtenidos, x_1 y H^E (J mol^{-1}), los coeficientes obtenidos de su ajuste a las ecuaciones y modelos descritos en el apartado 7.4, así como los resultados de estos ajustes.

Los resultados experimentales de los sistemas binarios, junto con sus correspondientes ajustes, se representan gráficamente. En los casos en que se han encontrado datos experimentales en la literatura de los mismos sistemas, se ha realizado la comparación con los datos obtenidos en este trabajo. También se presentan las Figuras que muestran la diferencia entre los valores medidos experimentalmente y los calculados mediante las ecuaciones de ajuste de Redlich-Kister (*Redlich 1948*) y Margules (*Margules 1895*).

Por último, se muestran gráficamente, para su comparación, los datos de entalpía de mezcla de los conjuntos de datos experimentales DBE (1) + Hidrocarburo (2) e Hidrocarburo (1) + 1-Butanol (2) a ambas temperaturas de medida.

Para cada uno de los sistemas ternarios estudiados se muestran, tabulados, los resultados experimentales obtenidos, x_1/x_3 , x_2 y H^E (J mol^{-1}). Para estos sistemas ternarios se han realizado los ajustes de los datos experimentales según la ecuación (7.13) empleando, para los términos H_{ij}^E de la expresión, los coeficientes de la ecuación de ajuste de Redlich-Kister calculados para cada uno de los sistemas binarios $i-j$; y para el término corrector de los efectos ternarios, ΔH_{123}^E , las funciones polinómicas de las ecuaciones (7.15) y (7.16).

De estos sistemas ternarios se realiza una representación bidimensional, a partir de las ecuaciones de ajuste, empleando los coeficientes calculados de las funciones 7.13 y 7.15, mediante su proyección en forma de curvas de nivel. Y también se presentan las Figuras que muestran la diferencia entre los valores experimentales medidos para cada una de las líneas de dilución y los calculados mediante los modelos predictivos de NRTL y UNIQUAC obtenidos a partir de de sus respectivas ecuaciones de ajuste para los sistemas binarios.

Por último, se referencia la bibliografía utilizada.

8.2 Compuestos puros

Los productos necesarios para la determinación experimental de las entalpías de mezcla deben de ser de gran pureza para obtener resultados fiables. En la Tabla 8.1 se referencia procedencia y la pureza obtenida de sus certificados de análisis cromatográfico.

Tabla 8.1 Características de los productos utilizados

<i>Sustancia</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Marca comercial</i>	<i>Pureza (GC %)</i>	<i>Contenido Agua</i>
DBE	C ₈ H ₁₈ O	Fluka 34460 puriss.p.a.	99.6	0.014%
1-Hexano	C ₆ H ₁₄	Fluka 52765 puriss.p.a.	99.5	0.002%
1-Heptano	C ₇ H ₁₆	Fluka 51745 puriss.p.a.	99.8	0.002%
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	Fluka 28932 puriss.p.a.	99.96	<0.02%
2,2,4 Trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	Fluka 59045 puriss.pa.	99.9	0.003%
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	Fluka 52940 purum	99.3	<0.02%
Benceno	C ₆ H ₆	Fluka 12552 puriss.p.a.	99.9	0.013%
1-Butanol	C ₄ H ₉ OH	Fluka 19420 puriss.p.a.	99.8	0.009%

En el programa de medida es necesario aportar, para el correcto cálculo del flujo molar de cada una de las bombas, los datos característicos de los compuestos puros o de sus mezclas, como son sus pesos moleculares y las densidades a las temperaturas del rango de bombeo. En la tabla 8.2 se muestran los valores utilizados. Las masas moleculares se han obtenido de referencias fiables de la literatura; y las densidades a las temperaturas de 293.15, 298.15 y 303.15 K han sido medidas mediante el densímetro Anton Paar

601, conforme a la metodología referida anteriormente en el apartado 3.2, y comparadas con valores de la literatura.

Tabla 8.2 Propiedades de los compuestos puros utilizados

<i>Sustancia</i>	<i>Masa Molecular (g mol⁻¹)</i>	<i>Densidad a 293.15K (kg·m⁻³)</i>	<i>Densidad a 298.15K (kg·m⁻³)</i>	<i>Densidad a 303.15K (kg·m⁻³)</i>
DBE	130.228	768.47 ^b	764.17 ^b	759.83 ^b
1-Hexano	84.177 ^a	659.33 ^a	654.84 ^a	650.18 ^a
1-Heptano	100.203	683.75	679.46	675.19
Ciclohexano	84.161 ^a	778.55 ^a	773.89 ^a	768.45 ^a
2,2,4 Trimetilpentano	114.220	691.93	687.80	683.70
1-Hexeno	84.161	673.17	668.48	663.79
Benceno	78.113	879.00 ^a	873.60 ^a	868.29 ^a
1-Butanol	74.122	809.56	805.75	801.95

^a (Riddick 1986), ^b (Mozo 2008).

8.3. Medidas de sistemas Test

El primer sistema Ciclohexano (1) + Hexano (2) fue medido por Marsh and Stokes (Marsh 1969) con un microcalorímetro de desplazamiento isoterma. Su trabajo presenta el conjunto de datos más completo y, por ello, se toma como sistema de referencia. Sin embargo, también se han considerado la comparación con los datos de Murakami y Benson (Murakami 1974), que usaron un calorímetro de dilución continua, y los de Gmehling y Meents (Gmehling 1992), cuyos datos fueron determinados con un calorímetro de flujo isoterma de las mismas características que el de este trabajo. La Tabla 8.3 muestra los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. En la figura 8.1 se representan, respecto de la fracción molar, los resultados experimentales medidos en este trabajo, los valores correspondientes al ajuste de los resultados a la correlación de Redlich-Kister y la comparación con los determinados por los autores citados anteriormente.

El segundo sistema test es la mezcla Benceno (1) + Ciclohexano (2) a la temperatura de 298.15 K. De manera similar a lo descrito en el sistema anterior, se ha realizado la comparación entre los datos de Ewing (Ewing et al. 1973), Lundberg (Lundberg, 1974) y Savini (Savini et al. 1974) y los de este trabajo. En la Tabla 8.4 y la figura 8.2 se presentan los resultados.

Tabla 8.3 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Test A01: Ciclohexano (1) + Hexano (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0505	33.4	0.4997	246.6
0.1001	70.7	0.5496	251.2
0.1500	103.5	0.5996	251.4
0.2001	135.0	0.6496	246.3
0.2504	162.7	0.6995	234.9
0.3009	187.5	0.7503	216.9
0.3504	207.9	0.8002	191.0
0.4000	224.6	0.8499	155.2
0.4498	237.3	0.8996	113.8

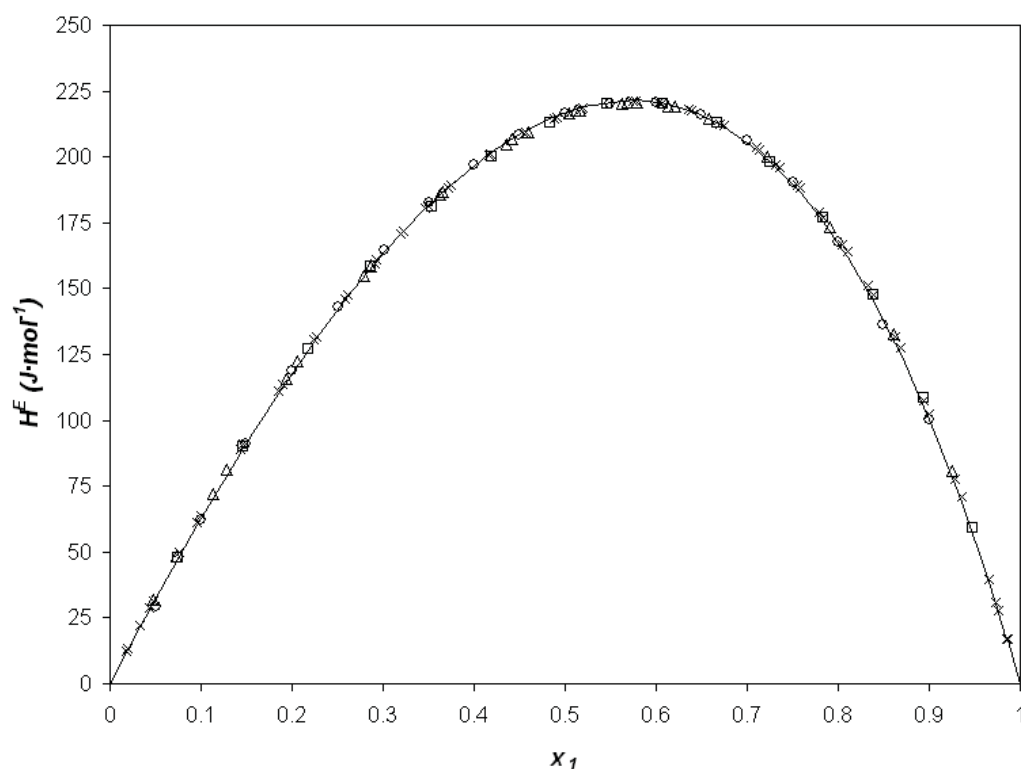


Figura 8.1: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema Test A01: Ciclohexano (1) + Hexano (2). x , (Marsh 1969); Δ , (Murakami 1974); \square , (Gmehling 1992); \circ , Este trabajo; La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

Tabla 8.4 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Test A02: Benceno (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0494	147.6	0.5497	797.3
0.1004	284.9	0.5996	776.8
0.1504	402.9	0.6496	742.7
0.2006	506.2	0.6994	692.3
0.2500	591.4	0.7502	624.0
0.3006	663.7	0.7999	538.4
0.3502	722.3	0.8495	435.0
0.3999	761.8	0.8999	309.6
0.4499	788.2	0.9500	159.4
0.4997	799.7		

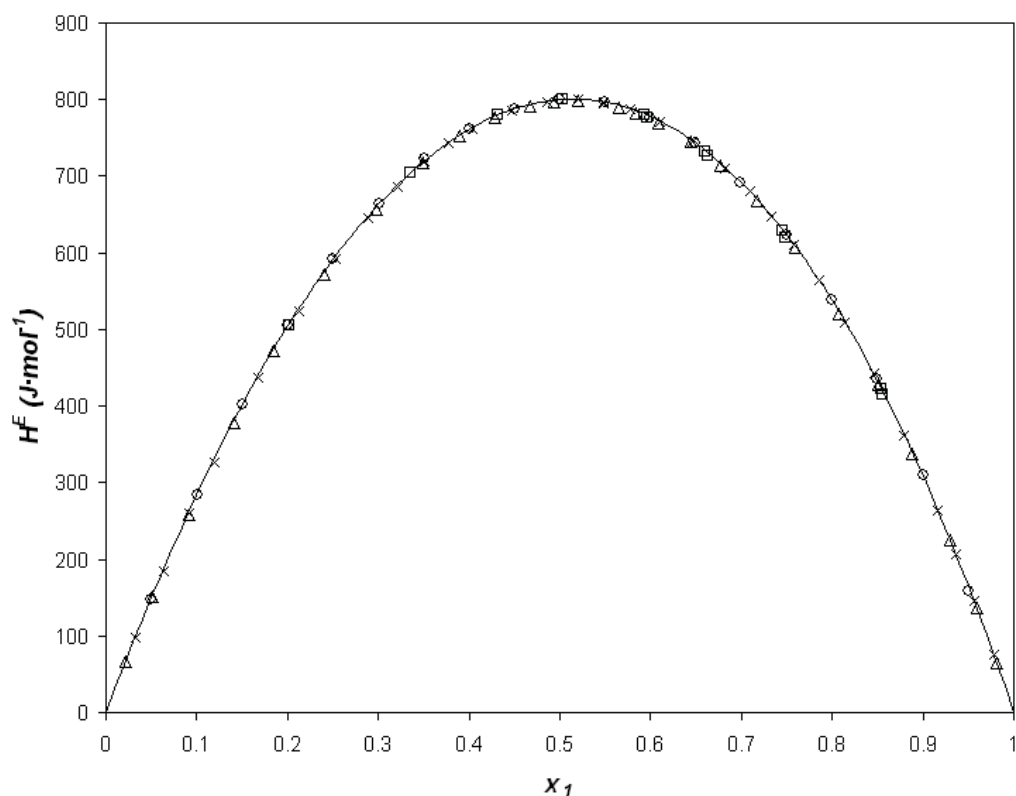


Figura 8.2: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298,15 K para el sistema Test A02: Benceno (1) + Ciclohexano (2). x, (Ewing 1973); □ (Lundberg 1974); Δ, (Savini 1974); o, Este trabajo;. La línea continua muestra los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo.

De la observación de los resultados de la entalpía molar de exceso obtenidos por el para ambos sistemas test se puede concluir que el calorímetro de flujo isoterma puesto en marcha en este trabajo es perfectamente válido para la determinación de entalpías de mezcla y su capacidad de medida está dentro de los márgenes de incertidumbre habituales para la técnica empleada.

8.4. Medidas de sistemas Binarios

Se presentan a continuación los resultados experimentales obtenidos de la medida de la entalpía de mezcla con el calorímetro de flujo isoterma para los sistemas binarios correspondientes a la combinación de los compuestos puros a 298.15 K y 313.15 K.

Binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

Tabla 8.5 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0501	119.4	0.5506	879.8
0.1002	236.0	0.5998	892.4
0.1497	344.5	0.6505	890.6
0.2003	447.6	0.7000	872.6
0.2503	540.2	0.7509	833.2
0.3004	624.6	0.8000	772.8
0.3498	698.4	0.8501	679.1
0.4006	762.1	0.8994	543.1
0.4507	814.0	0.9493	330.2
0.4997	853.2		

Tabla 8.6 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	3414.8	1.011	2.3362	2.4081	2160.1
A_1	1259.1	1.037	0.6954	0.8333	-629.7
A_2	741.4	-256347	0.30	0.31	
A_3	1310.7	-0.5147			
A_4	1021.7	72852			
A_5		201903			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.9	2.4	14.3	11.9	43.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.9	4.0	29.0	21.8	84.5
Max $(\Delta H^E /H^E)$	3.5%	2.6%	8.8%	9.7%	23.1%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

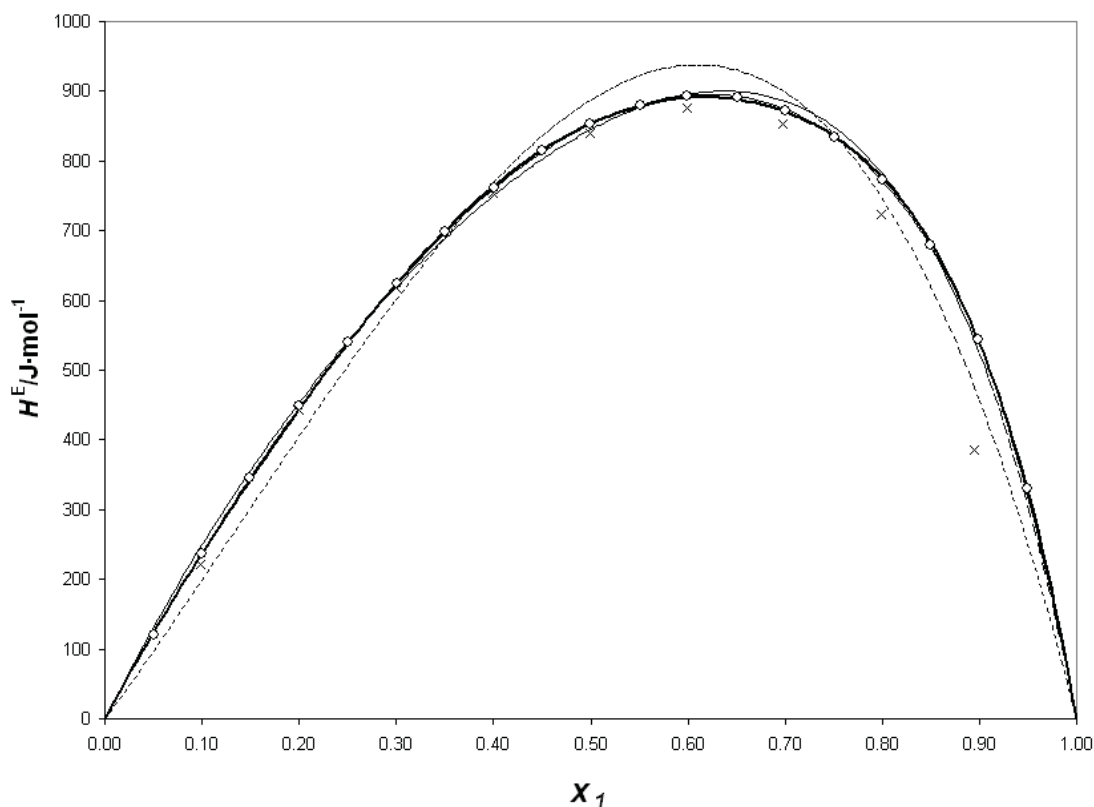


Figura 8.3: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2). x, (Kammerer 1998); O, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (— —) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

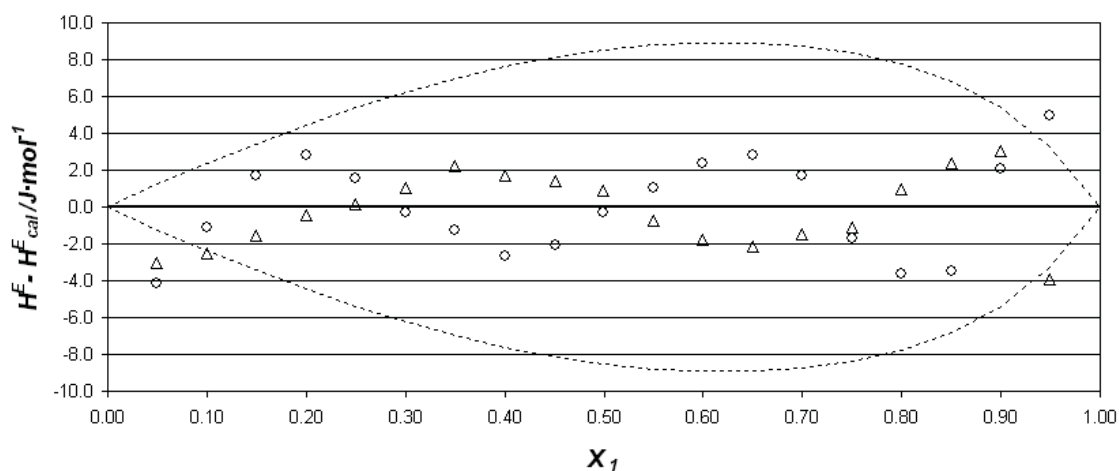


Figura 8.4: Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B02: DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K

Tabla 8.7 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B02: DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0497	26.6	0.5000	122.8
0.1002	50.6	0.5496	121.3
0.1498	69.0	0.5998	116.9
0.2000	85.1	0.6498	109.6
0.2501	98.0	0.6994	100.4
0.3000	108.1	0.7498	88.9
0.3506	115.7	0.7998	75.1
0.4000	120.5	0.8505	57.6
0.4501	123.0	0.8996	39.8

Tabla 8.8 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B02: DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	493.6	0.333	-0.0608	0.0712	10.0
A_1	-37.1	0.172	0.2861	0.1664	70.5
A_2	12.7	0.069	0.30	1.18	
A_3	-51.4	141.4			
A_4		-40.0			
A_5		-163.6			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.4	0.9	0.8	0.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.7	1.8	1.4	1.6
Max $(\Delta H^E /H^E)$	2.3%	2.2%	3.5%	3.6%	3.2%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

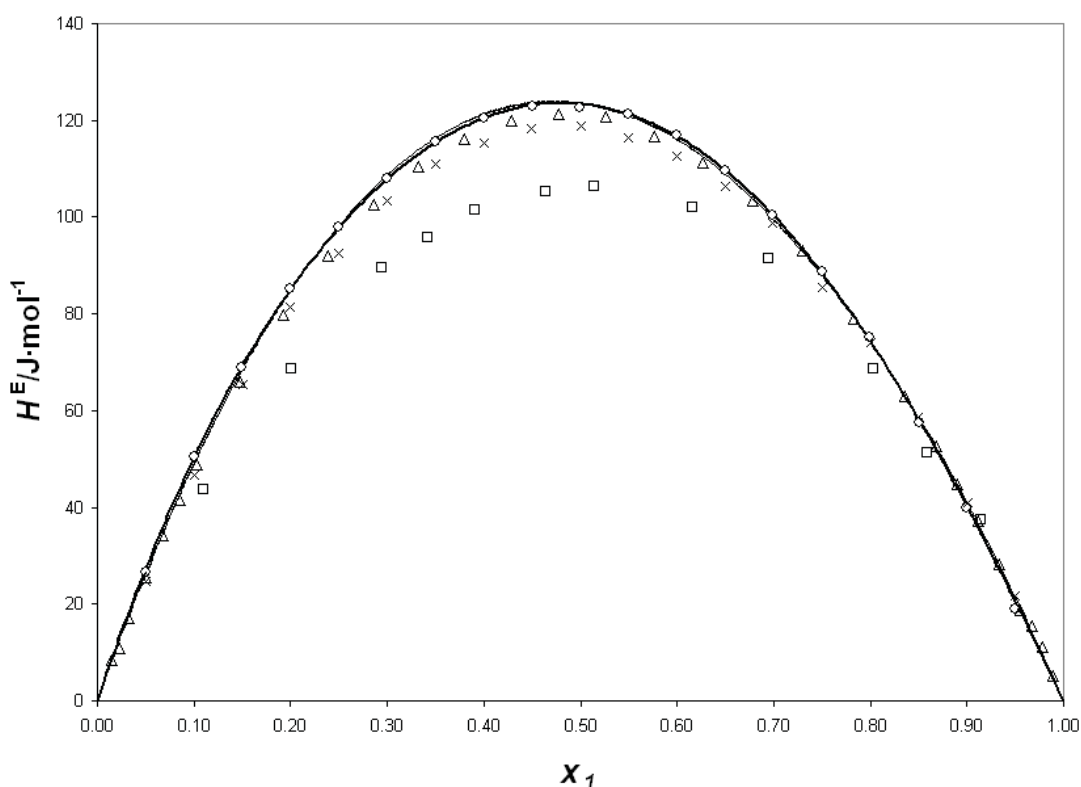


Figura 8.5: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B02: DBE (1) + Heptano (2). x, (Benson 1988); □ (Rezanova 2000); Δ, (Villamañan 1982); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

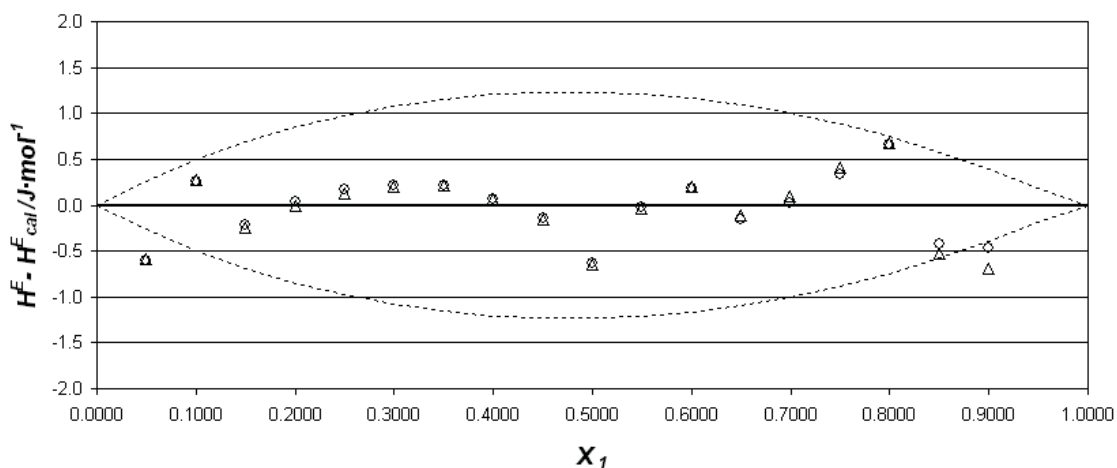


Figura 8.6: Sistema Binario B02: DBE (1) + Heptano (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B03: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

Tabla 8.9 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B03: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0502	73.62	0.5498	600.88
0.0999	147.22	0.5996	617.70
0.1504	217.16	0.6504	623.08
0.2000	282.02	0.6999	616.62
0.2498	344.42	0.7501	598.09
0.2998	401.48	0.7998	566.79
0.3497	452.55	0.8502	522.06
0.4004	499.06	0.8998	458.74
0.4496	540.02	0.9497	361.12
0.5001	575.13		

Tabla 8.10 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B03: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	2326.1	0.6435	2.0314	2.3739	2073.2
A_1	910.0	8.3472	0.0787	0.7371	-713.5
A_2	-85.1	327.3	0.30	0.41	
A_3	1993.2	7.603			
A_4	2901.3	48.7			
A_5		7.5			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	19.9	1.8	45.0	28.7	53.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	54.3	3.4	134.0	86.7	156.1
Max $(\Delta H^E /H^E)$	22.2%	4.6%	37.1%	24.0%	43.2%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

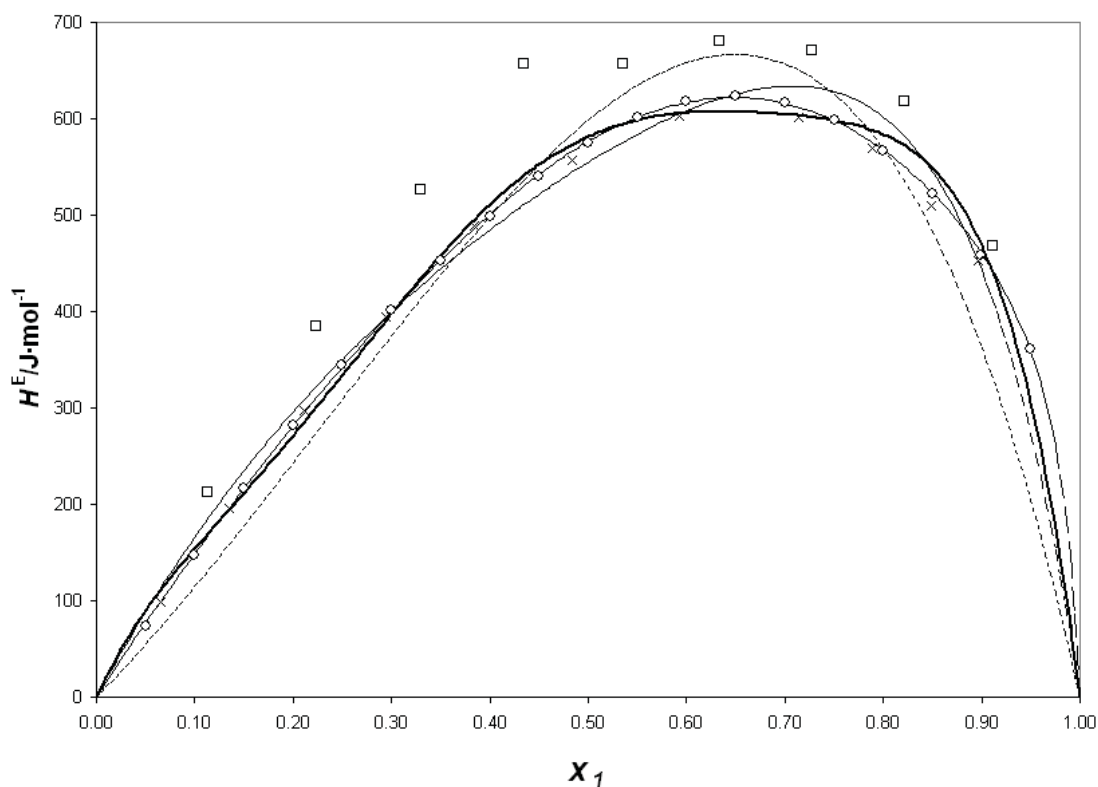


Figura 8.7: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B03: Heptano (1) + 1-Butanol (2). x, (Oswald 1986); □ (Rezanova 2000); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (·····) UNIQUAC.

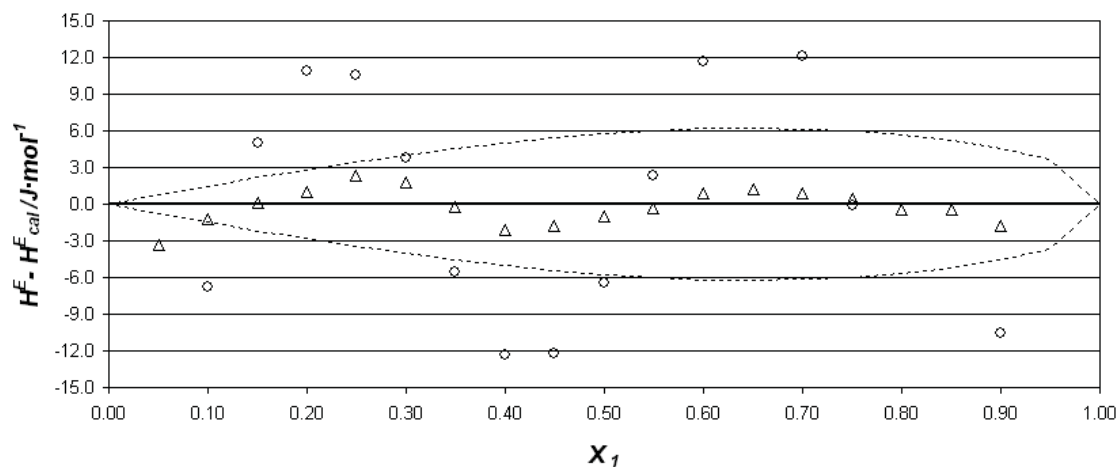


Figura 8.8: Sistema Binario B03: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K

Tabla 8.11 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0499	75.15	0.5495	248.07
0.0997	134.12	0.6000	232.63
0.1502	180.37	0.6491	213.92
0.2002	214.47	0.6992	191.13
0.2497	238.53	0.7501	164.07
0.2999	255.43	0.7990	136.65
0.3500	264.88	0.8500	104.14
0.3996	268.57	0.9001	69.32
0.4497	266.39	0.9507	32.80
0.4990	259.57		

Tabla 8.12 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	1037.1	0.979	-0.2065	0.1153	-210.2
A_1	-362.2	0.277	0.8622	0.5691	467.4
A_2	166.2	0.328	0.30	0.82	
A_3	-139.2	117.8			
A_4	-29.0	2.6			
A_5		-106.4			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.5	0.6	2.9	1.5	1.4
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.2	1.5	5.0	3.8	3.5
Max $(\Delta H^E /H^E)$	3.6%	4.5%	5.7%	11.5%	10.5%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

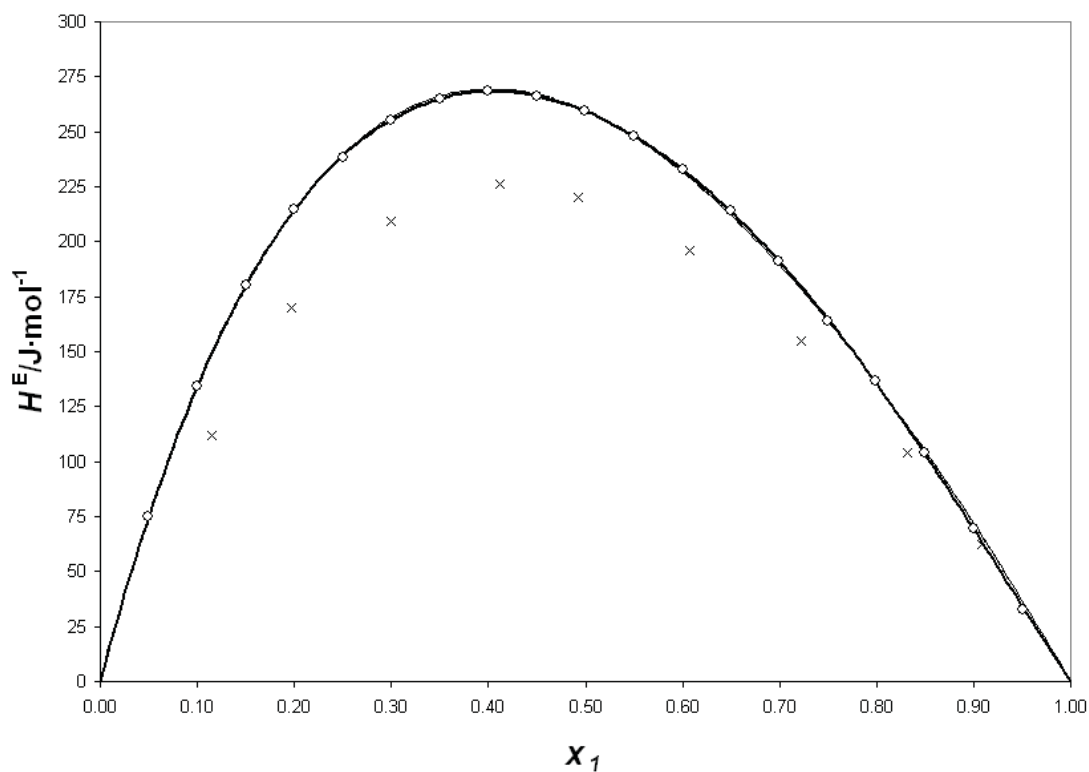


Figura 8.9: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2). x, (Marongiu 1988); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

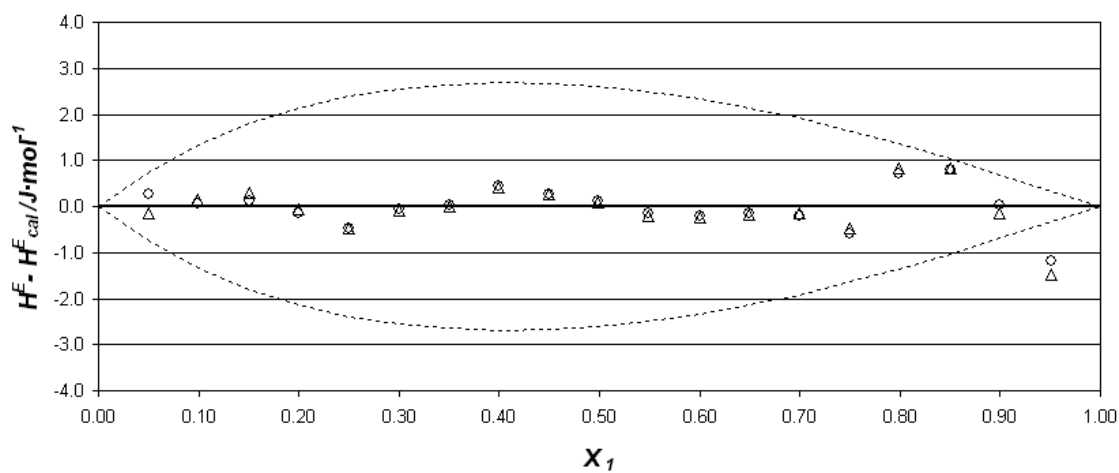


Figura 8.10: Sistema Binario B04: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B05: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

Tabla 8.13 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B05: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	68.28	0.5501	613.40
0.0998	144.75	0.5997	629.51
0.1502	217.41	0.6501	634.63
0.1998	286.81	0.7002	626.74
0.2502	349.64	0.7501	604.68
0.2997	407.59	0.7996	567.07
0.3500	461.61	0.8500	512.95
0.4002	510.45	0.9000	438.48
0.4503	552.45	0.9496	334.41
0.5003	587.33		

Tabla 8.14 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B05: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	2339.6	0.6024	1.9691	2.1696	1960.8
A_1	1371.5	8.2647	0.0910	0.6426	-588.4
A_2	1046.8	410.0	0.30	0.42	
A_3	-1202.8	7.181			
A_4	-2123.2	16.9			
A_5	3793.8	4.5			
A_6	4414.9				
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	6.5	2.6	36.3	24.8	37.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	13.6	6.0	111.2	75.7	116.0
Max $(\Delta H^E /H^E)$	8.0%	8.9%	33.2%	26.2%	34.7%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

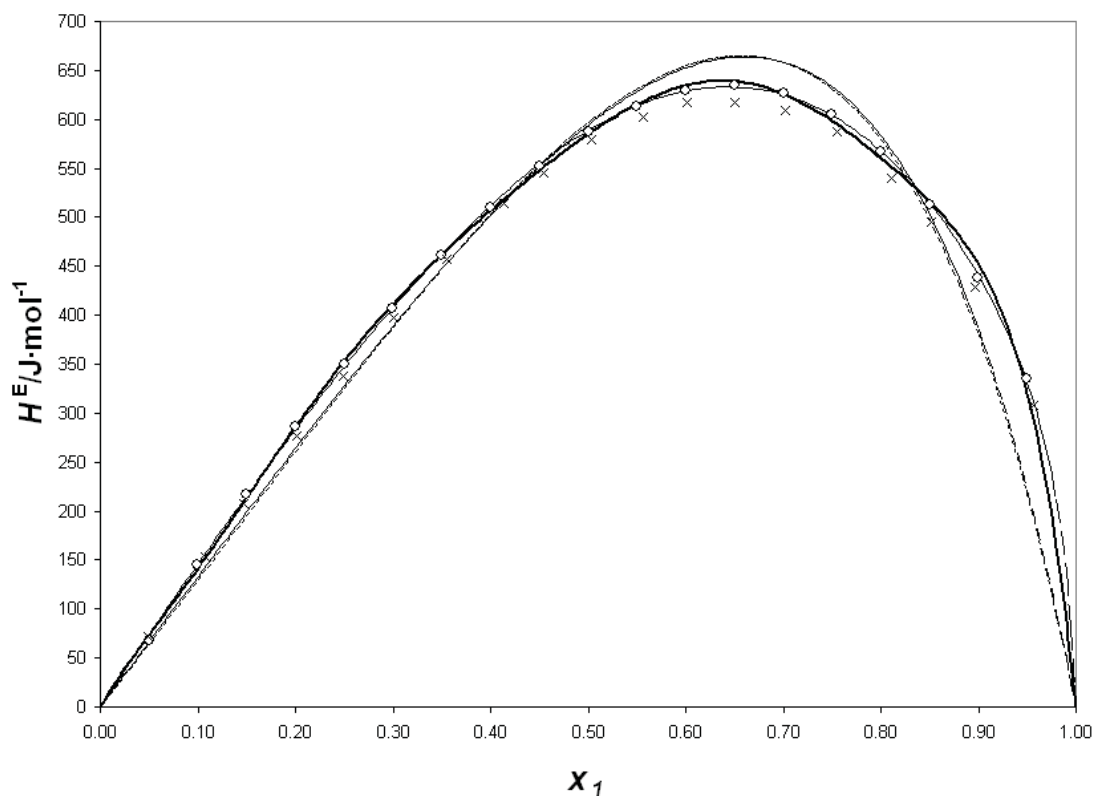


Figura 8.11: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B05: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2). x, (Löwen 1995); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (— —) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

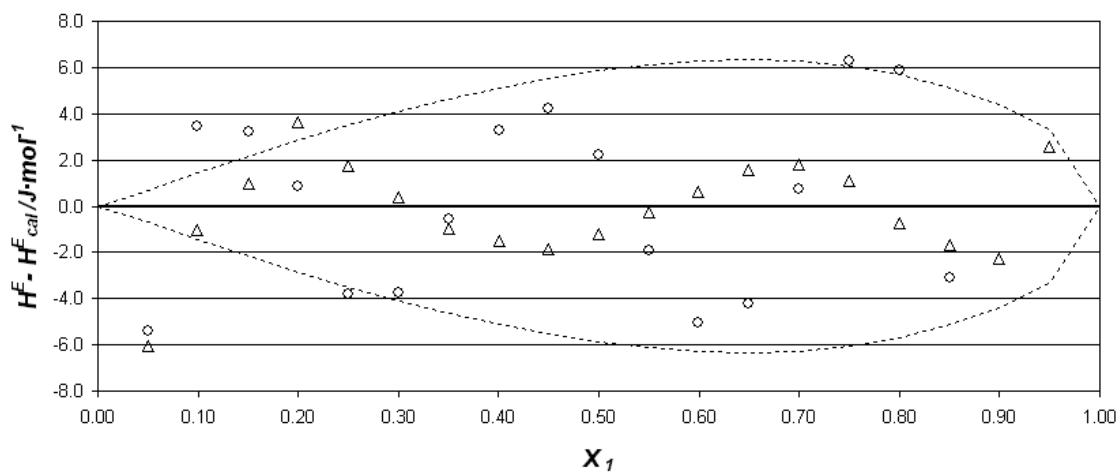


Figura 8.12: Sistema Binario B05: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B06: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) a 298.15 K

Tabla 8.15 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B06: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0497	26.9	0.5494	120.5
0.0997	51.0	0.5996	115.4
0.1497	71.2	0.6499	107.9
0.1998	86.1	0.6993	99.0
0.2501	99.9	0.7499	87.7
0.2995	109.5	0.7996	74.0
0.3500	117.2	0.8495	57.4
0.3997	121.1	0.8995	39.3
0.4494	123.5	0.9497	19.6
0.4994	123.0		

Tabla 8.16 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B06: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	492.8	0.247	-0.1002	0.0772	-174.7
A_1	-58.0	0.172	0.3366	0.1745	270.5
A_2	18.2	0.008	0.30	1.47	
A_3	-35.7	488.3			
A_4		-75.7			
A_5		-1159.3			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.5	0.6	0.9	0.7	0.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.0	1.3	1.6	1.7	1.5
Max $(\Delta H^E /H^E)$	5.0%	6.5%	6.6%	8.6%	6.9%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

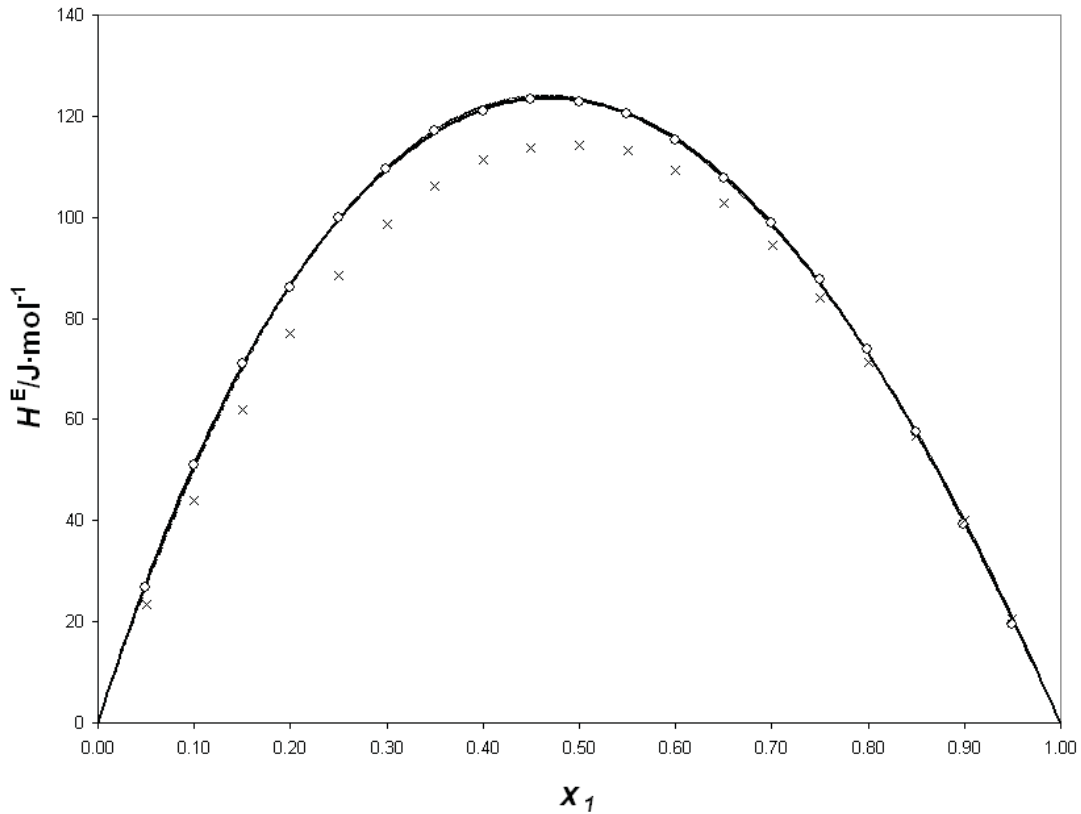


Figura 8.13: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B06: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2). x, (Peng 2002); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

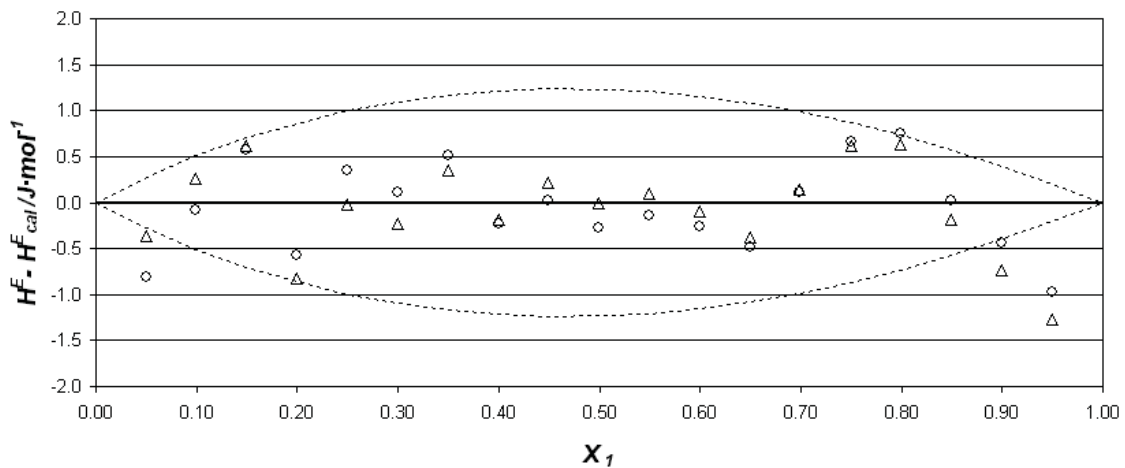


Figura 8.14: Sistema Binario B06: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B07: 2,2,4 Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

Tabla 8.17 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B07: 2,2,4, Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0502	67.15	0.5500	605.64
0.1001	140.02	0.5997	623.63
0.1504	210.84	0.6497	630.88
0.2002	276.46	0.6998	624.75
0.2504	338.99	0.7498	608.68
0.3000	395.64	0.7995	579.93
0.3502	449.14	0.8501	536.22
0.4000	497.67	0.9000	473.31
0.4498	540.40	0.9506	373.88
0.5006	578.91		

Tabla 8.18 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B07: 2,2,4, Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	2337.7	0.5910	2.1371	2.4838	2159.1
A_1	962.3	8.9910	0.0894	0.7237	-765.0
A_2	-135.7	370.9	0.30	0.40	
A_3	2158.4	8.063			
A_4	3082.8	33.9			
A_5		0.7			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	23.2	2.2	46.2	31.0	59.7
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	58.9	5.0	139.5	93.0	171.7
Max $(\Delta H^E /H^E)$	28.6%	7.4%	37.3%	28.2%	45.9%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

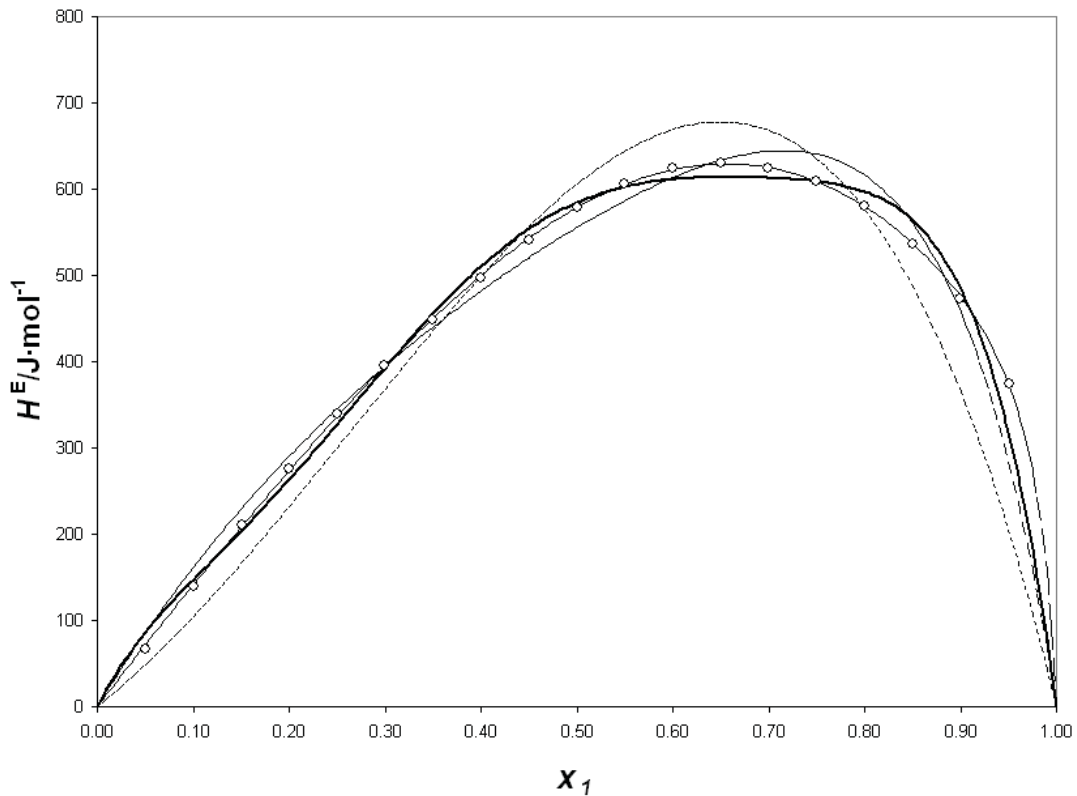


Figura 8.15: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B07: 2,2,4, Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2). o, Este trabajo; La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (---) Margules, (- - -) NRTL, (·····) UNIQUAC.

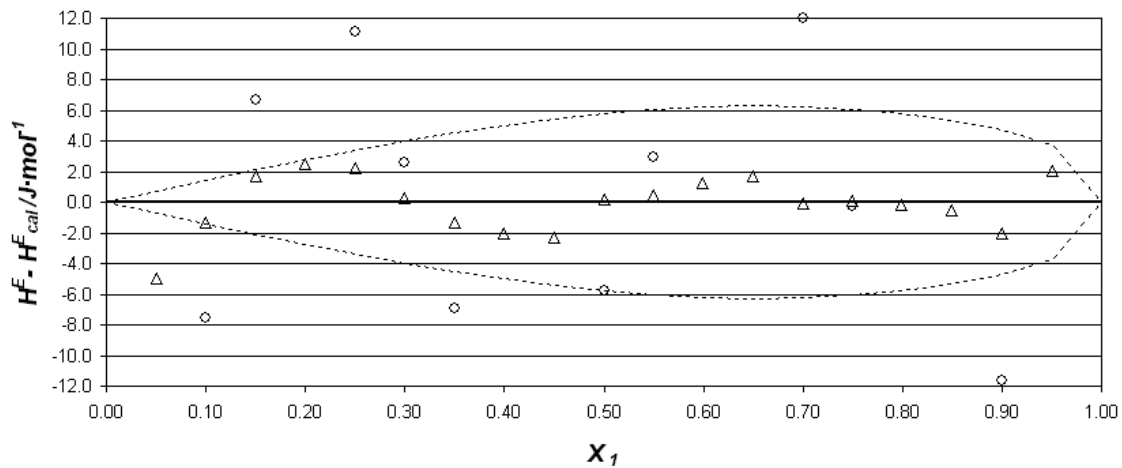


Figura 8.16: Sistema Binario B07: 2,2,4, Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K

Tabla 8.19 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	-3.1	0.5494	-22.3
0.1001	-5.8	0.5996	-21.4
0.1501	-10.8	0.6491	-20.1
0.2000	-13.8	0.7001	-18.3
0.2500	-16.8	0.7491	-16.0
0.2998	-18.9	0.7995	-12.4
0.3502	-20.4	0.8501	-9.7
0.3994	-21.7	0.8996	-6.5
0.4502	-22.3	0.9504	-3.0
0.4995	-22.7		

Tabla 8.20 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B01: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	-90.15	-0.0439	-0.0867	-0.0300	156.8
A_1	5.62	-0.0303	0.0545	0.0586	-161.9
A_2	4.82	-0.0004	0.30	17.12	
A_3	-5.54	2.59			
A_4	38.7	-2.52			
A_5		-5.29			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.5	1.0	0.4	1.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.7	2.3	0.7	3.0
Max $(\Delta H^E /H^E)$	12.8%	20.5%	40.3%	19.7%	54.1%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

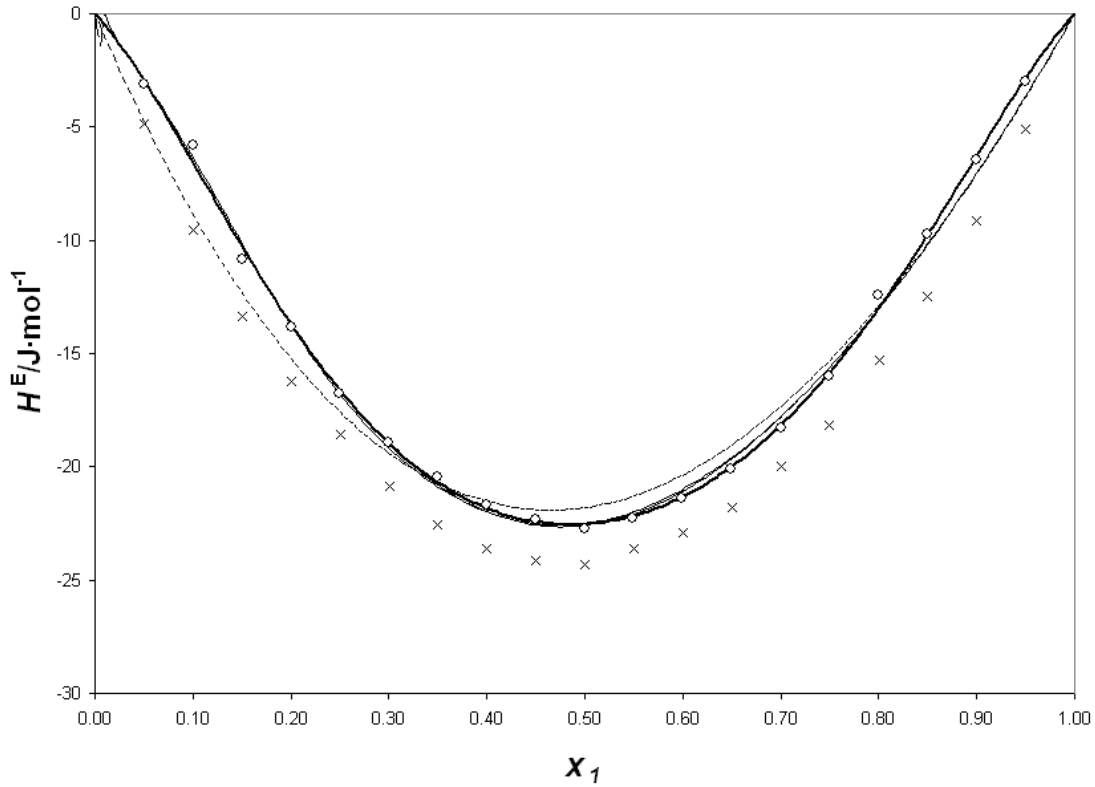


Figura 8.17: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B04: DBE (1) + 1-Hexeno (2). x, (Wang 2004); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

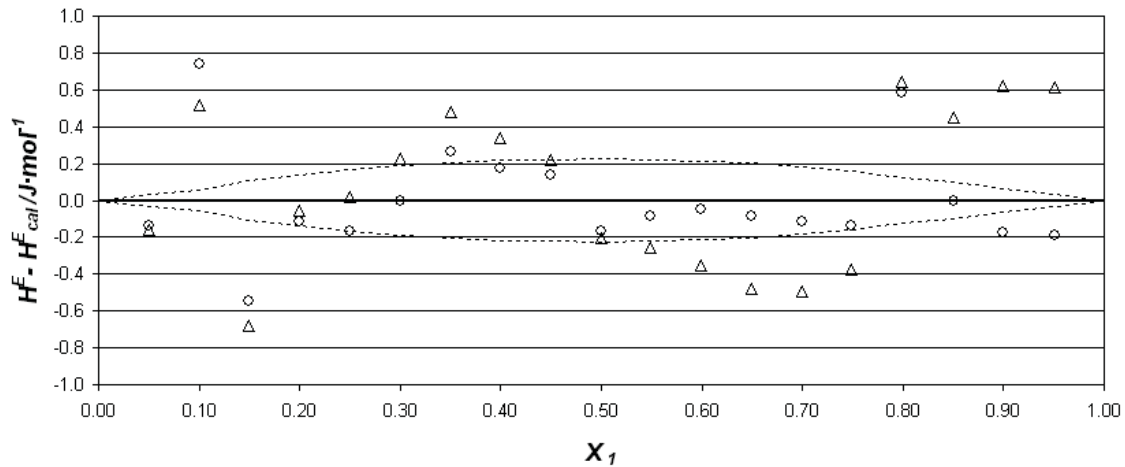


Figura 8.18: Sistema Binario B08: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B09: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

Tabla 8.21 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B09: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0500	43.48	0.5503	596.52
0.1002	98.03	0.5996	623.73
0.1506	155.69	0.6505	642.58
0.2003	220.65	0.7006	647.96
0.2500	282.90	0.7499	639.78
0.3005	347.02	0.8006	615.67
0.3500	404.52	0.8503	576.10
0.4001	462.17	0.9002	512.91
0.4499	515.12	0.9501	405.51
0.5003	560.98		

Tabla 8.22 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B09: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	2263.0	0.3384	2.6078	2.8044	2490.7
A_1	1870.2	9.0509	0.1357	0.5399	-751.6
A_2	-52.0	329.4	0.30	0.35	
A_3	-1538.5	7.685			
A_4	2977.8	0.4			
A_5	5382.8	-12.9			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	12.7	1.6	40.5	33.4	47.4
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.1	2.1	124.8	95.6	149.2
Max $(\Delta H^E /H^E)$	10.0%	1.2%	30.8%	30.5%	36.8%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

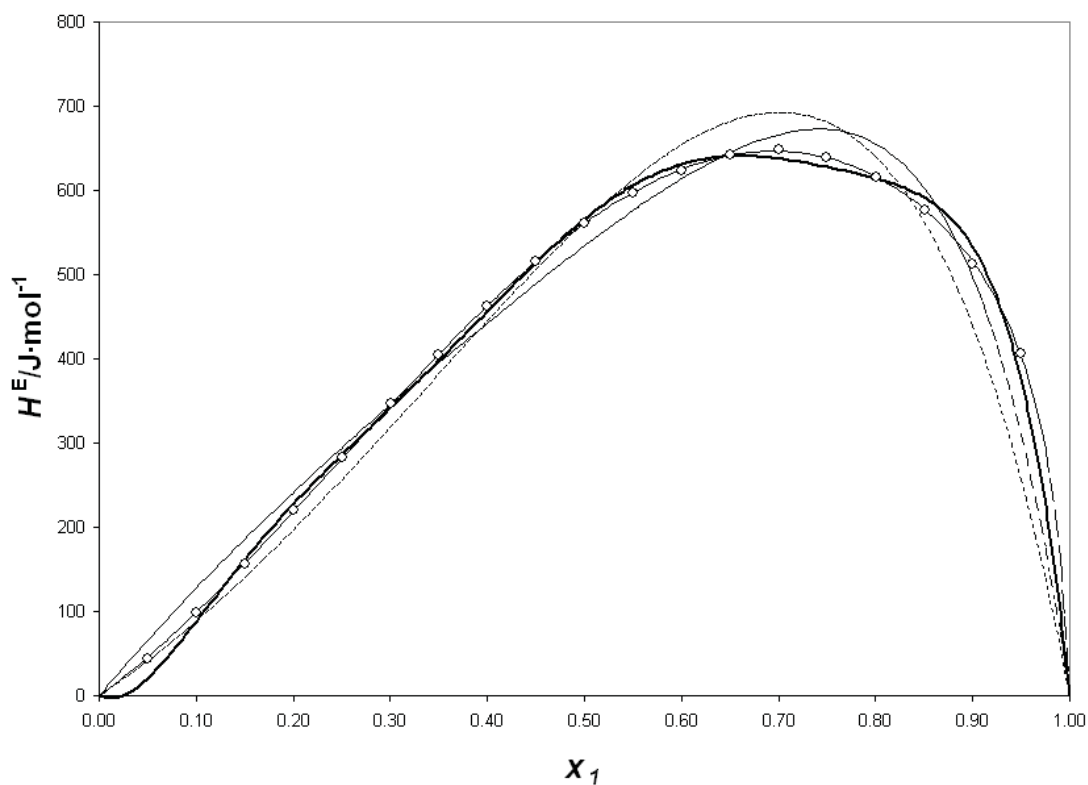


Figura 8.19: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B09: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2). o, Este trabajo; Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

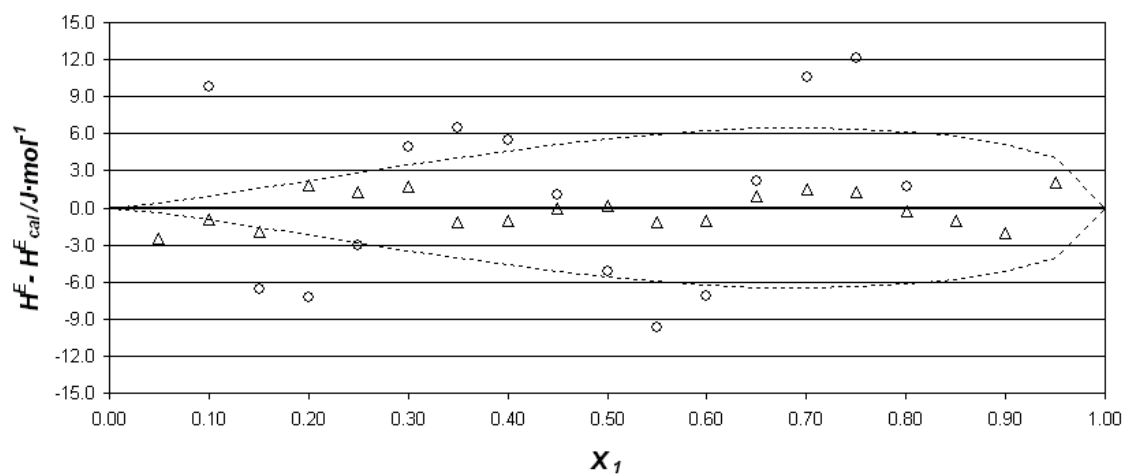


Figura 8.20: Sistema Binario B09: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B10: DBE (1) + Benceno (2) a 298.15 K

Tabla 8.23 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B10: DBE (1) + Benceno (2) a 298.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0499	99.7	0.5000	324.0
0.1001	177.9	0.6000	285.7
0.1502	236.6	0.6992	231.6
0.2002	280.2	0.7997	162.9
0.3003	329.7	0.9000	84.4
0.4003	341.0		

Tabla 8.24 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B10: DBE (1) + Benceno (2) a 298.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	1295.6	0.913	-0.1957	0.1245	237.6
A_1	-567.1	0.346	1.0781	0.7951	115.7
A_2	247.0	0.235	0.30	0.64	
A_3	-125.5	0.8			
A_4		-0.1			
A_5		-0.6			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.2	3.8	0.6	1.1
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.2	4.5	1.2	2.0
Max $(\Delta H^E /H^E)$	0.3%	0.1%	3.8%	1.4%	2.4%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

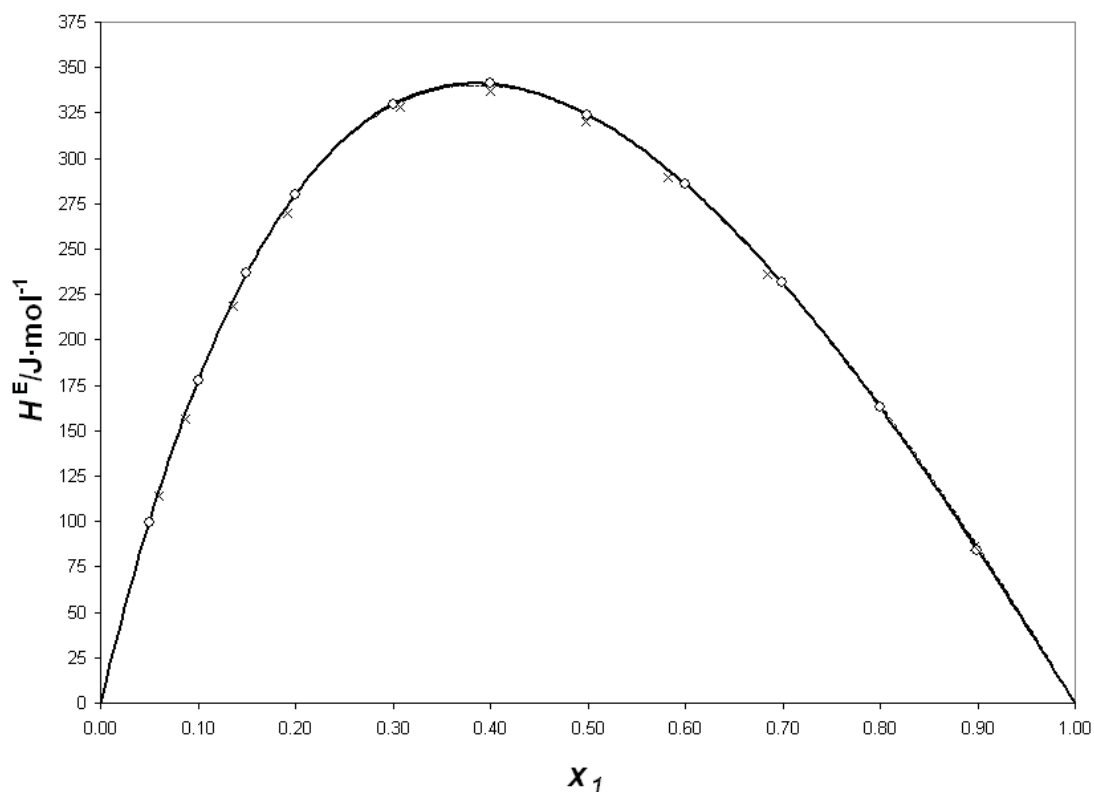


Figura 8.21: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B10: DBE (1) + 1-Benceno (2). x, (Ott 1981); o, Este trabajo;. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

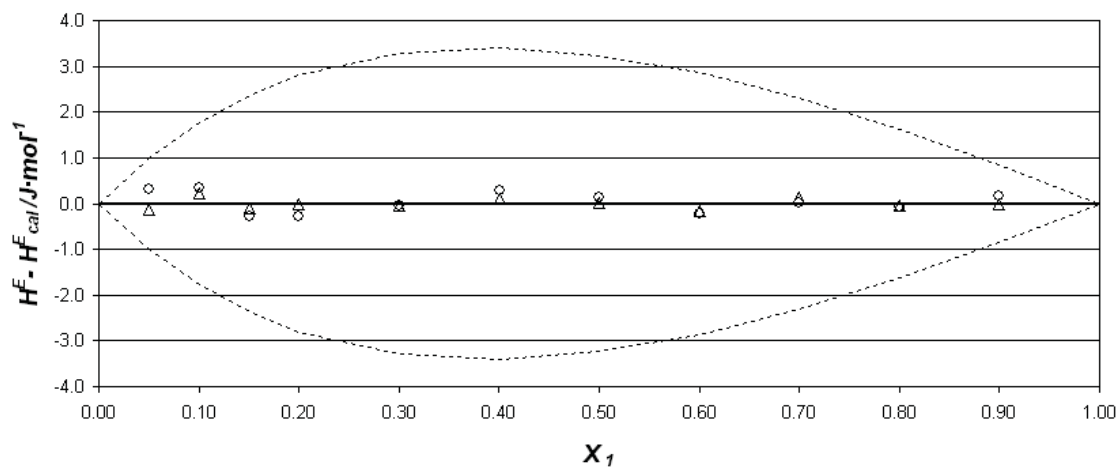


Figura 8.22: Sistema Binario B10: DBE (1) + Benceno (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B11: Benceno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

Tabla 8.25 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B11: Benceno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0504	118.0	0.5501	1076.0
0.0997	237.0	0.5998	1107.0
0.1497	356.2	0.6505	1118.2
0.1997	474.5	0.7000	1106.6
0.2505	589.8	0.7503	1072.5
0.3001	696.7	0.7996	1012.4
0.3506	797.4	0.8497	919.0
0.3999	886.5	0.8996	775.8
0.4502	963.4	0.9504	537.7
0.5002	1028.3		

Tabla 8.26 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B11: Benceno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	4137.3	0.9373	2.7083	3.7632	2688.3
A_1	1946.9	7.7934	1.2853	0.9548	56.8
A_2	215.6	117.4	0.30	0.23	
A_3	2779.3	5.626			
A_4	3467.1	1.7			
A_5		-5.7			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	18.4	0.6	127.0	34.9	29.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	48.5	0.9	200.2	94.2	89.9
Max $(\Delta H^E /H^E)$	13.9%	0.6%	48.4%	18.6%	16.7%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

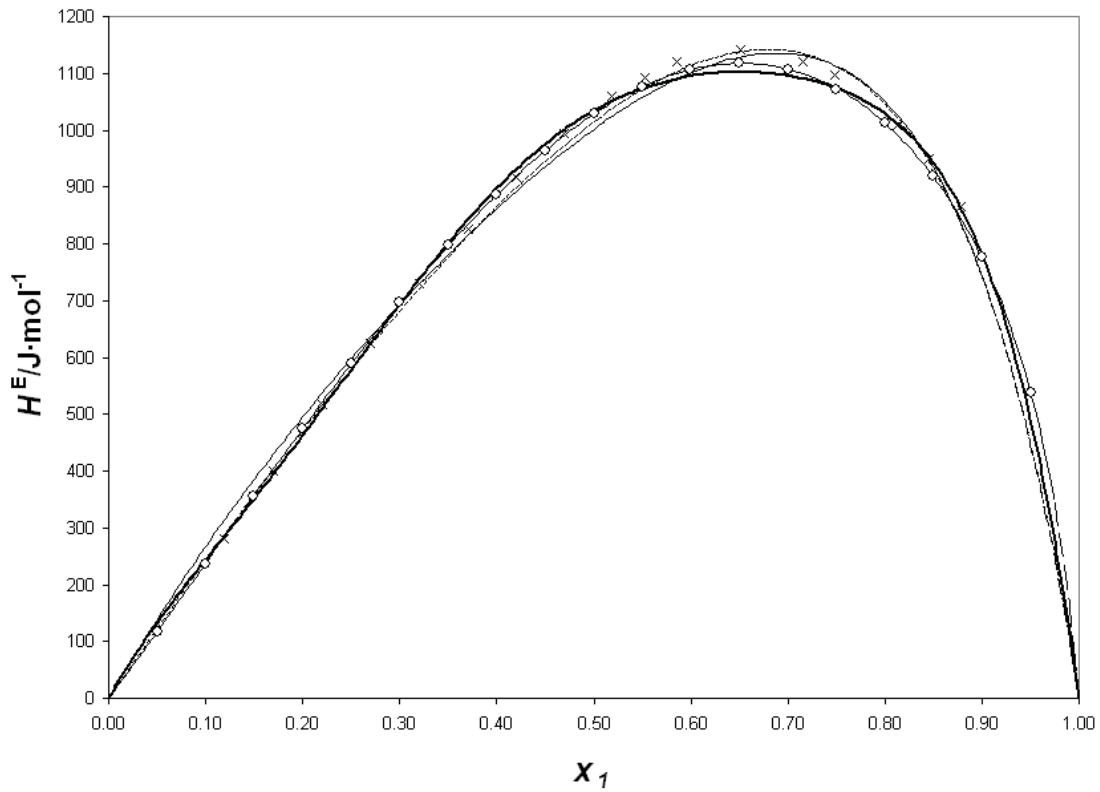


Figura 8.23: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 298.15 K para el Sistema Binario B11: Benceno (1) + 1-Butanol (2). x, (Chao 1988); o, Este trabajo;. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

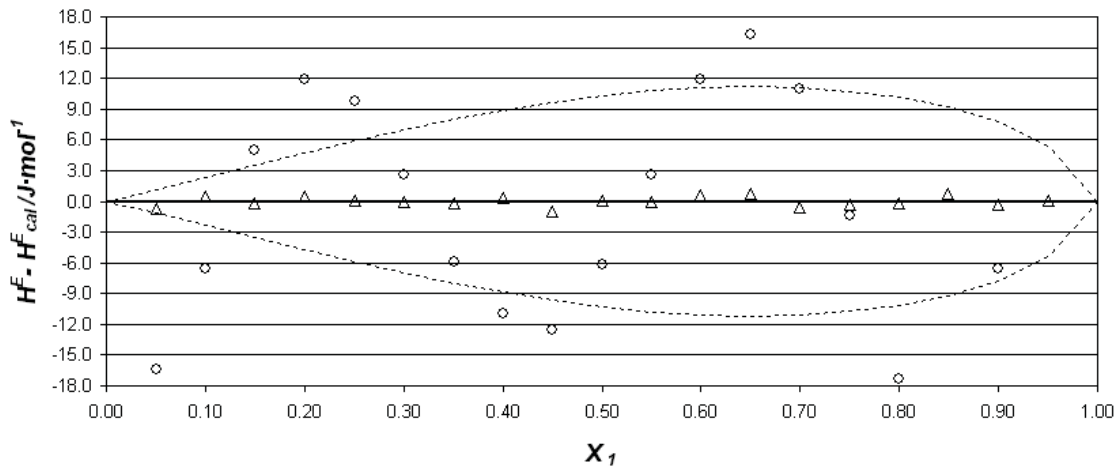


Figura 8.24: Sistema Binario B11: Benceno (1) + 1-Butanol (2) a 298.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B12: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K

Tabla 8.27 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B12: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0501	142.3	0.5503	1028.6
0.1003	279.1	0.5994	1044.2
0.1498	406.7	0.6502	1040.8
0.2004	527.5	0.6997	1017.9
0.2502	635.8	0.7506	966.9
0.3004	734.1	0.7998	893.5
0.3497	818.8	0.8499	779.4
0.4004	893.6	0.8993	614.2
0.4505	953.1	0.9494	364.0
0.4995	997.8		

Tabla 8.28 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B12: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	3995.2	1.141	2.5825	2.5545	2343.3
A_1	1481.4	1.060	1.0781	0.8828	-618.0
A_2	931.1	-263056	0.30	0.28	
A_3	1258.2	-0.6462			
A_4	835.3	74181			
A_5		192904			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.2	2.6	20.5	10.4	43.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.3	4.9	32.0	16.1	83.2
Max $(\Delta H^E /H^E)$	2.0%	2.0%	16.1%	7.5%	19.4%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

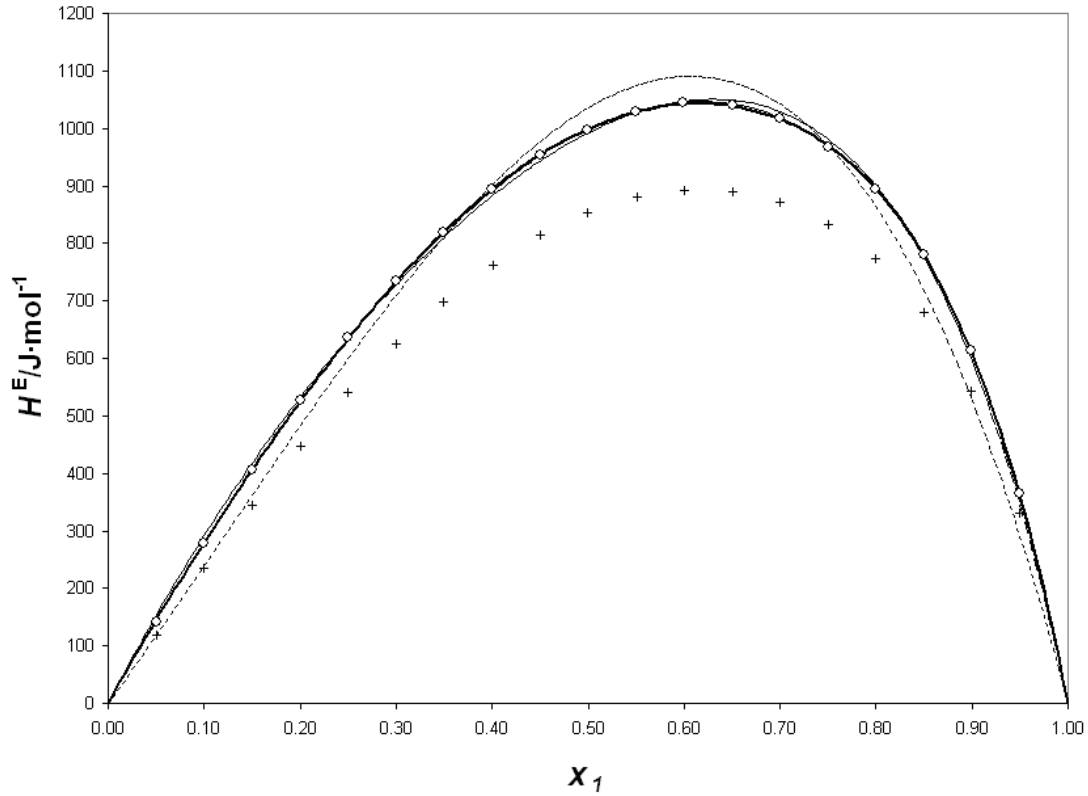


Figura 8.25: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B12: DBE (1) + 1-Butanol (3). O, Este trabajo; +, B01 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (---) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

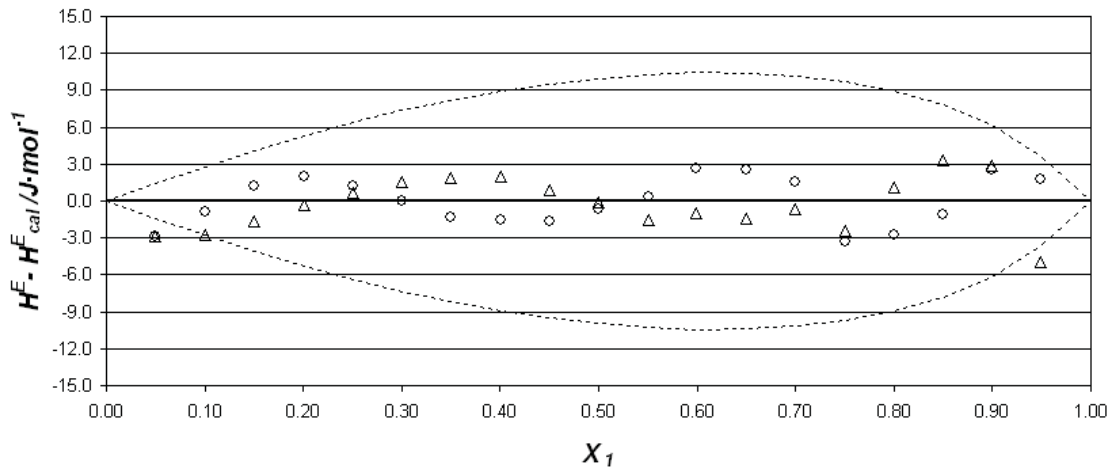


Figura 8.26: Sistema Binario B12: DBE (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B13: DBE (1) + Heptano (2) a 313.15 K

Tabla 8.29 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B13: DBE (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0496	27.3	0.5494	119.3
0.1001	50.9	0.5997	115.0
0.1496	68.1	0.6496	108.0
0.1998	84.3	0.6993	98.9
0.2499	97.4	0.7496	87.1
0.2998	107.5	0.7996	73.4
0.3503	115.1	0.8503	57.5
0.3998	119.8	0.8995	39.9
0.4499	122.1	0.9494	20.6

Tabla 8.30 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B13: DBE (1) + Heptano (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	487.8	0.486	-0.0811	0.0794	-16.4
A_1	-45.8	0.163	0.2977	0.1565	97.0
A_2	16.8	0.241	0.30	1.59	
A_3	-39.7	146.1			
A_4		-13.7			
A_5		-56.7			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.4	0.8	0.7	0.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.9	0.8	2.3	1.6	2.1
Max $(\Delta H^E /H^E)$	1.7%	1.6%	5.5%	4.5%	5.1%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

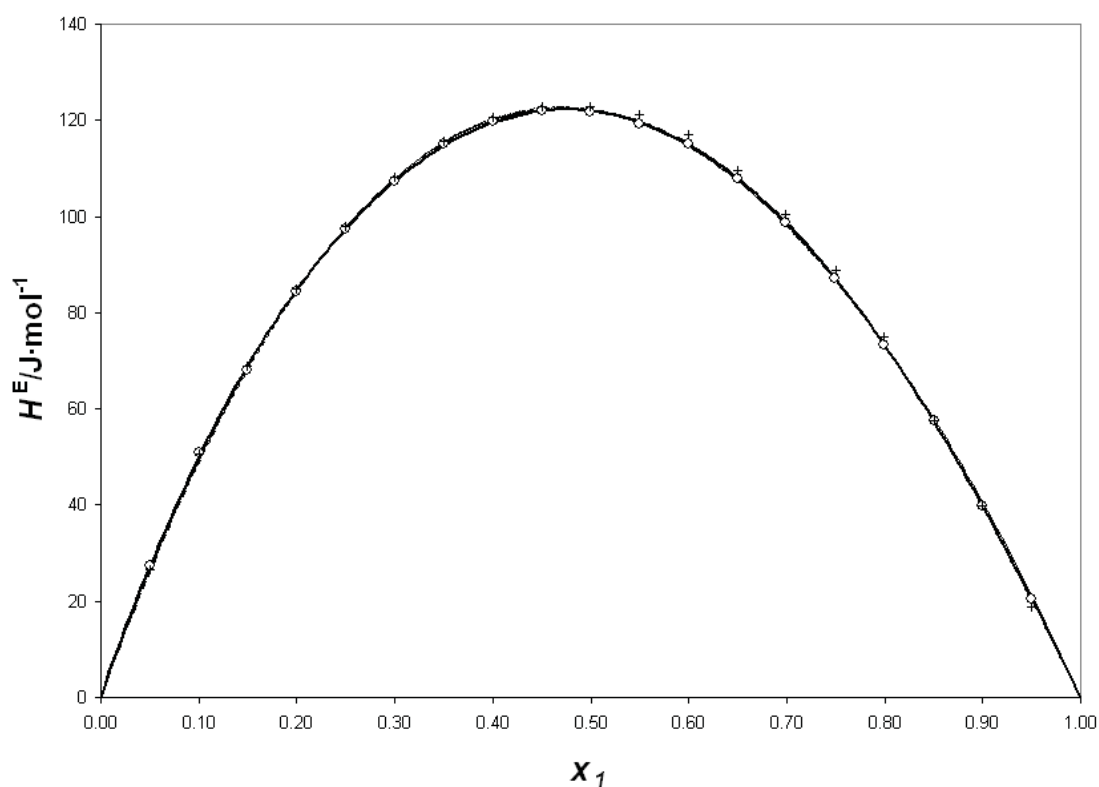


Figura 8.27: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B13: DBE (1) + Heptano (2). O, Este trabajo; +, B02 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (---) Margules, (- - -) NRTL, (· · · · ·) UNIQUAC.

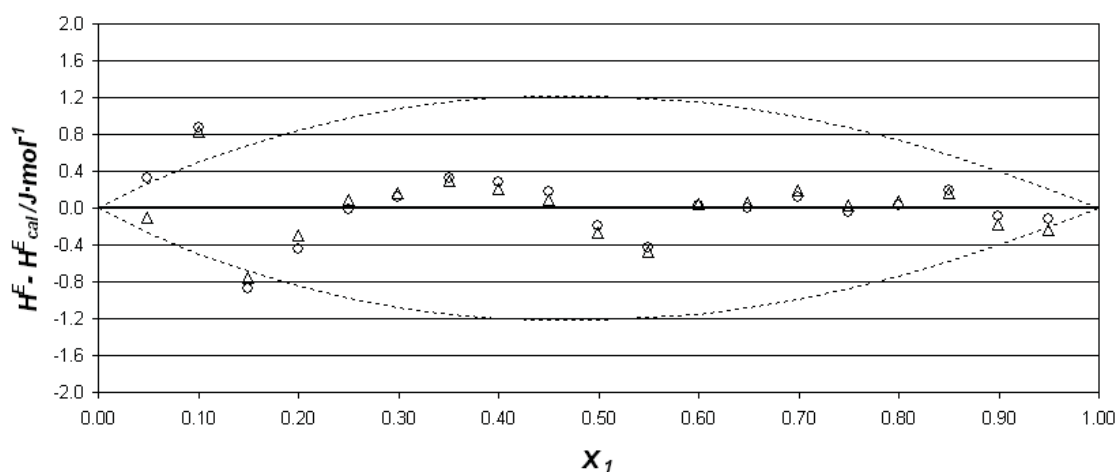


Figura 8.28: Sistema Binario B13: DBE (1) + Heptano (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B14: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K

Tabla 8.31 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B14: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0502	103.1	0.5499	826.8
0.1000	205.0	0.5997	846.9
0.1505	304.1	0.6505	854.0
0.2001	395.0	0.6999	846.7
0.2499	480.5	0.7501	825.2
0.2999	560.5	0.7998	788.8
0.3498	632.2	0.8502	732.9
0.4004	696.5	0.8997	649.6
0.4496	750.8	0.9497	508.3
0.5002	795.2		

Tabla 8.32 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B14: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	3214.0	0.8210	3.4495	3.2410	2508.7
A_1	1135.9	9.7495	1.0908	1.0429	-690.7
A_2	-119.3	290.3	0.30	0.31	
A_3	3083.0	8.433			
A_4	4230.4	16.3			
A_5		-6.4			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.1	1.1	42.6	41.2	76.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	71.0	2.1	99.8	118.7	216.3
Max $(\Delta H^E /H^E)$	21.2%	2.1%	23.5%	23.3%	42.6%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

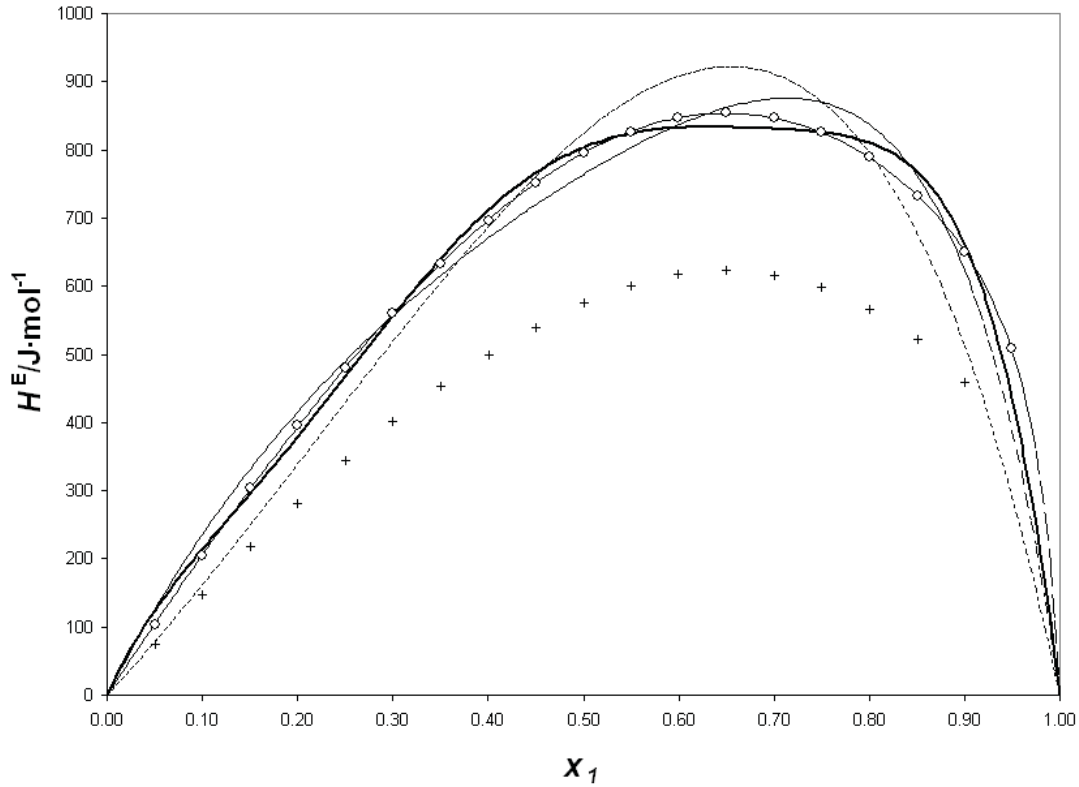


Figura 8.29: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B14: Heptano (1) + 1-Butanol (2). O, Este trabajo; +, B03 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

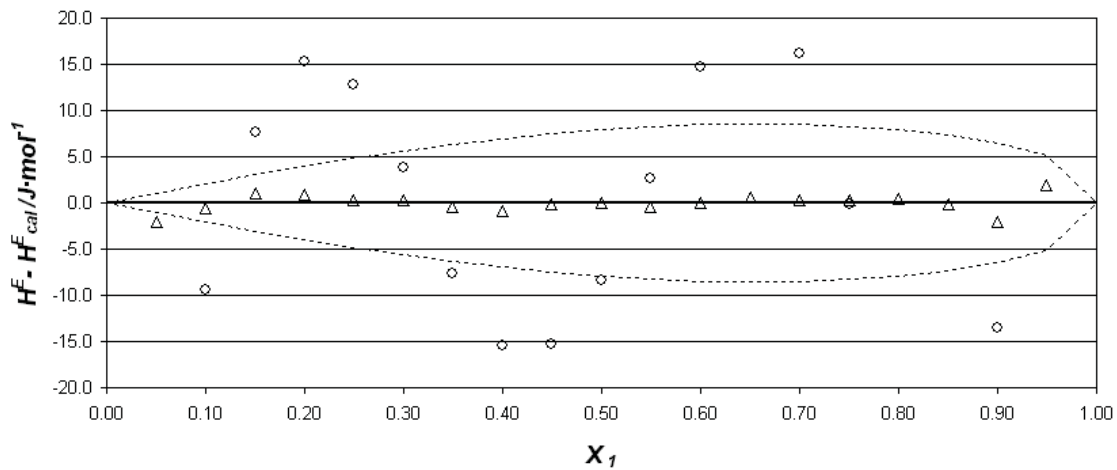


Figura 8.30: Sistema Binario B14: Heptano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B15: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K

Tabla 8.33 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B15: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0498	73.8	0.5497	229.9
0.0997	129.1	0.6002	216.6
0.1502	171.3	0.6493	198.4
0.2003	203.2	0.6993	177.7
0.2498	224.6	0.7502	153.5
0.3001	239.8	0.7991	125.1
0.3502	247.0	0.8500	98.1
0.3999	249.6	0.9001	65.9
0.4499	247.4	0.9506	32.7
0.4992	241.4		

Tabla 8.34 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B15: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	962.6	1.140	-0.2391	0.1414	-260.7
A_1	-344.3	0.253	0.8419	0.5162	516.0
A_2	186.5	0.586	0.30	1.05	
A_3	-152.5	140.3			
A_4		10.7			
A_5		-70.9			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.7	4.1	1.5	1.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.9	1.9	7.3	2.3	3.5
Max $(\Delta H^E /H^E)$	1.5%	1.5%	9.2%	6.1%	4.7%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

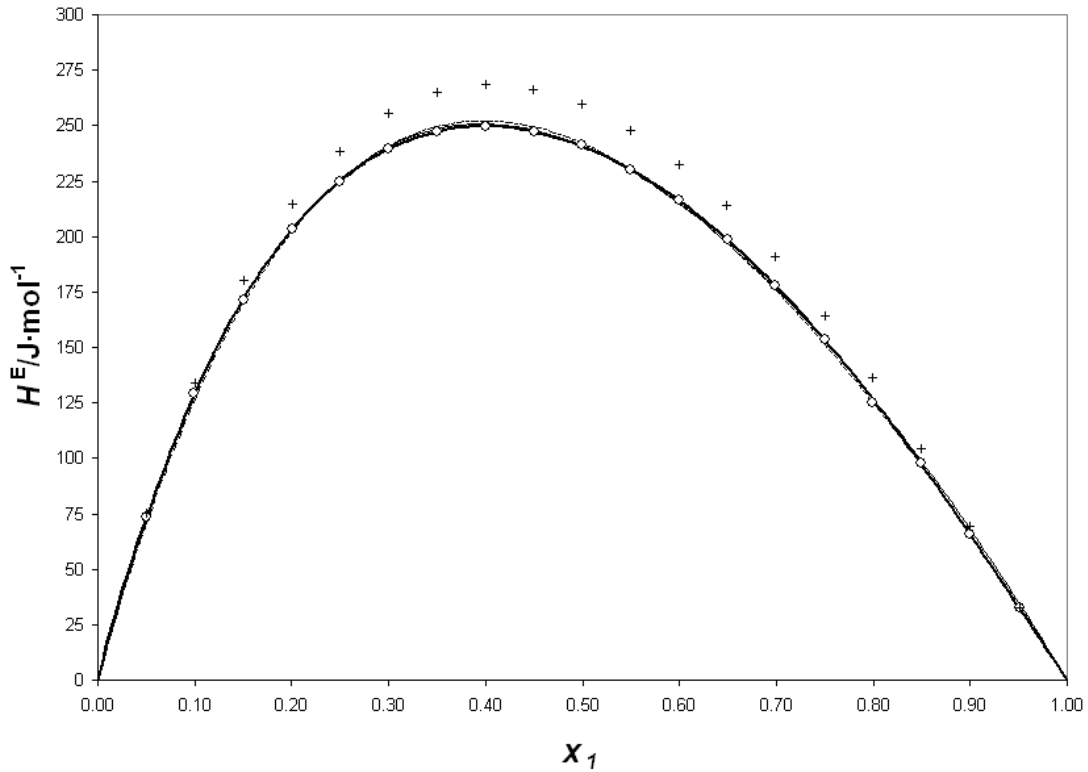


Figura 8.31: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B15: DBE (1) + Ciclohexano (2). O, Este trabajo; +, B04 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

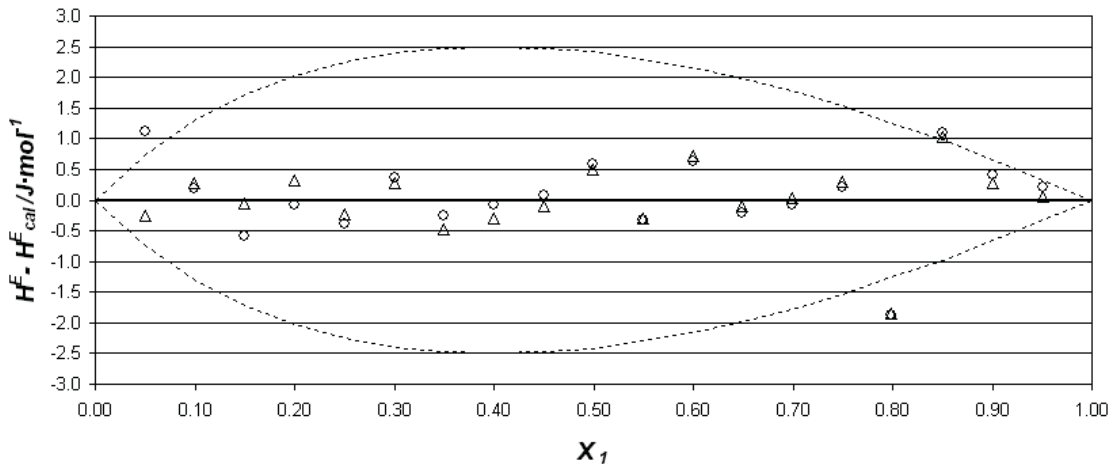


Figura 8.32: Sistema Binario B15: DBE (1) + Ciclohexano (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B16: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K

Tabla 8.35 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B16: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0505	98.1	0.5500	796.0
0.1001	192.2	0.5995	816.2
0.1505	283.9	0.6499	822.2
0.2000	370.3	0.7000	812.9
0.2505	452.5	0.7499	786.9
0.2999	528.1	0.7995	745.0
0.3501	598.2	0.8499	681.5
0.4003	662.5	0.8999	592.5
0.4504	717.3	0.9496	457.5
0.5003	762.7		

Tabla 8.36 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B16: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	3080.1	0.7834	2.5975	2.8542	2357.6
A_1	1235.6	9.3291	0.4699	0.8680	-564.9
A_2	-138.1	326.5	0.30	0.33	
A_3	2455.8	8.277			
A_4	3618.1	46.9			
A_5		5.3			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	23.1	1.2	44.6	35.4	53.1
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	63.4	2.0	132.2	105.8	162.7
Max $(\Delta H^E /H^E)$	19.1%	1.8%	28.9%	23.1%	35.6%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

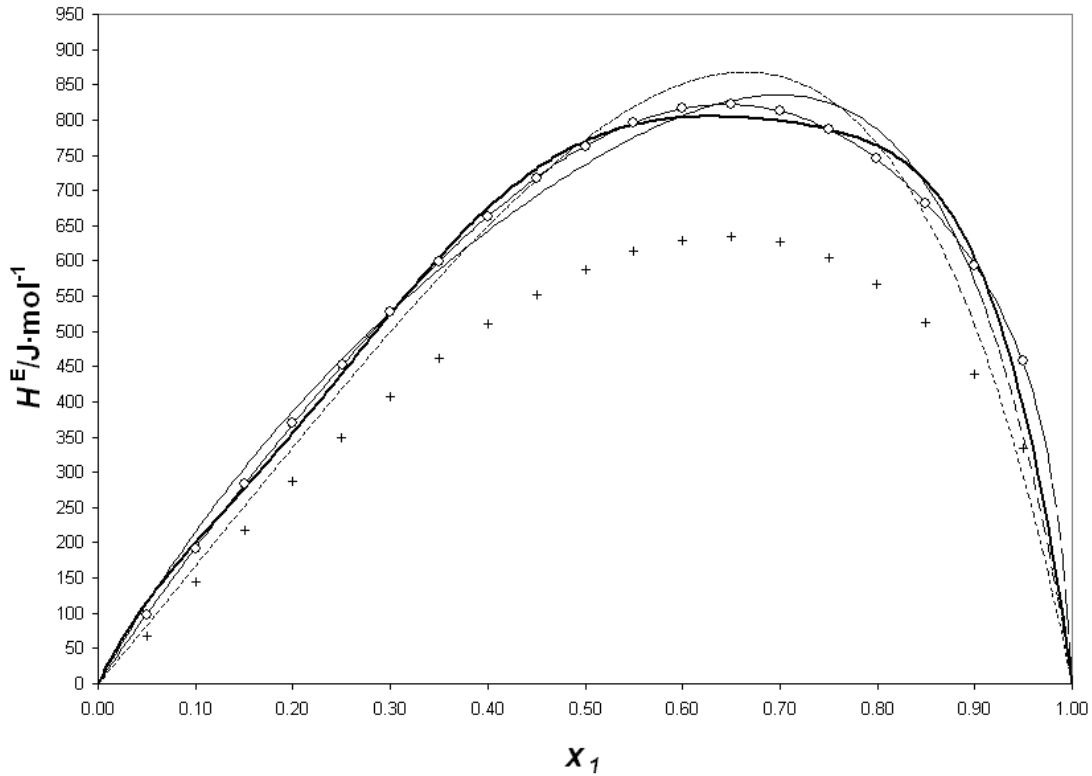


Figura 8.33: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B16: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2). O, Este trabajo; +, B05 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (---) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

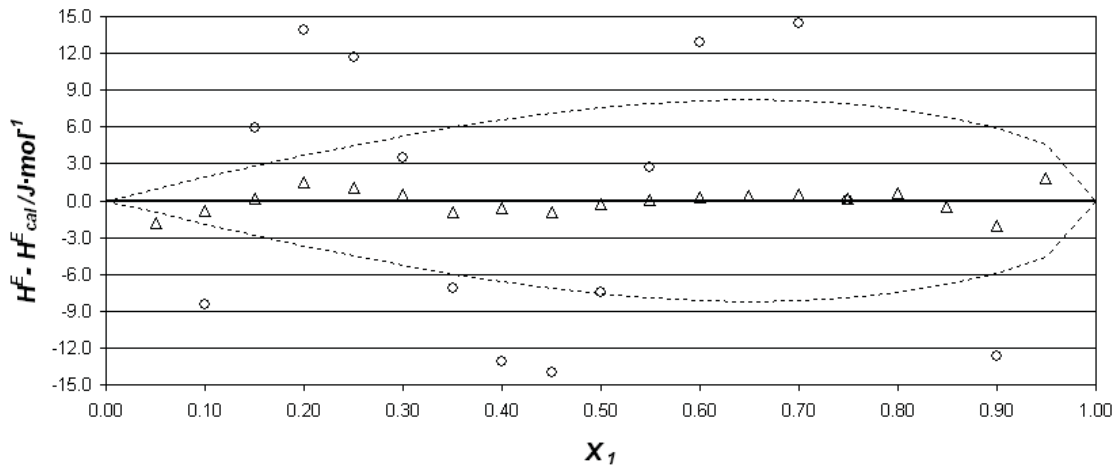


Figura 8.34: Sistema Binario B16: Ciclohexano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B17: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) a 313.15 K

Tabla 8.37 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B17: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0497	26.2	0.5495	119.0
0.0996	49.4	0.5996	114.7
0.1496	66.8	0.6499	108.2
0.1998	82.5	0.6993	99.1
0.2501	95.4	0.7499	88.0
0.2995	105.7	0.7996	74.6
0.3500	113.2	0.8495	59.2
0.3997	118.4	0.8995	41.2
0.4495	120.4	0.9497	21.6
0.4994	121.2		

Tabla 8.38 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B17: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	484.1	0.242	-0.0414	0.0972	-83.5
A_1	-33.5	0.170	0.2472	0.1462	163.6
A_2	22.5	0.020	0.30	1.88	
A_3	-29.7	622.5			
A_4		-150.2			
A_5		-1097.9			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.4	0.9	0.5	0.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.9	1.0	2.4	1.5	2.3
Max $(\Delta H^E /H^E)$	1.8%	2.0%	4.9%	2.9%	4.8%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

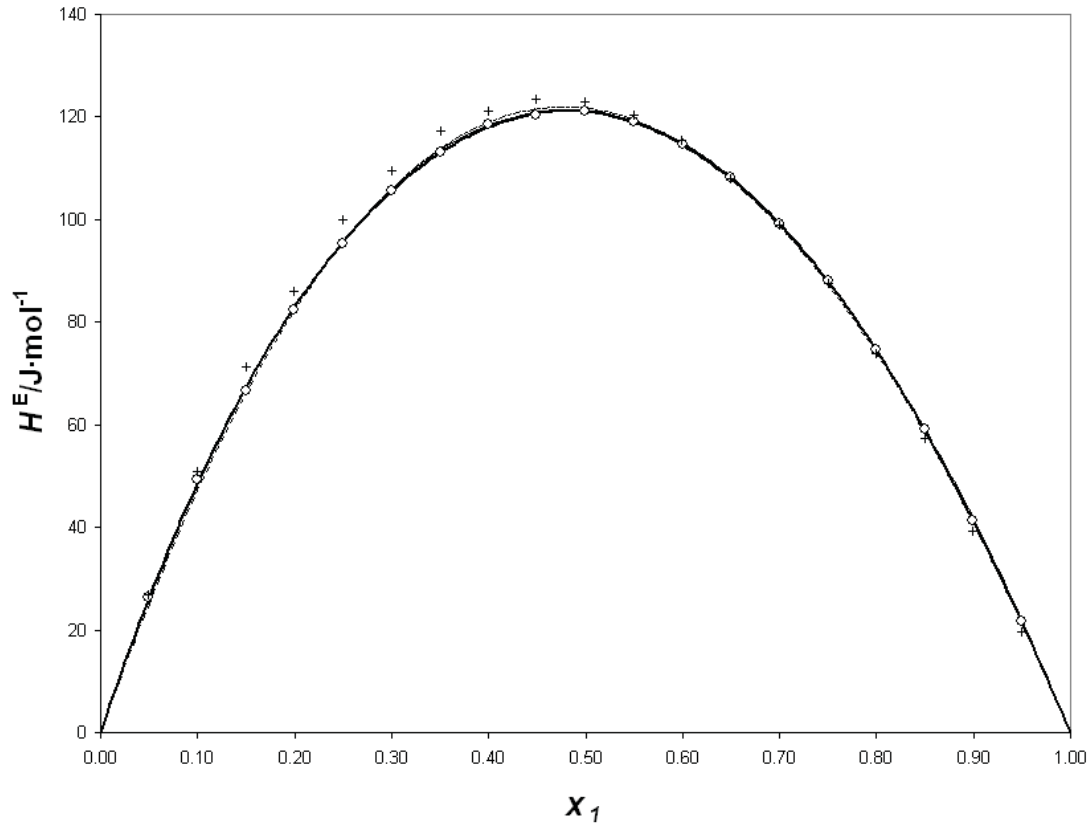


Figura 8.35: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B17: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2). O, Este trabajo; +, B06 a 298.15K. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (---) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

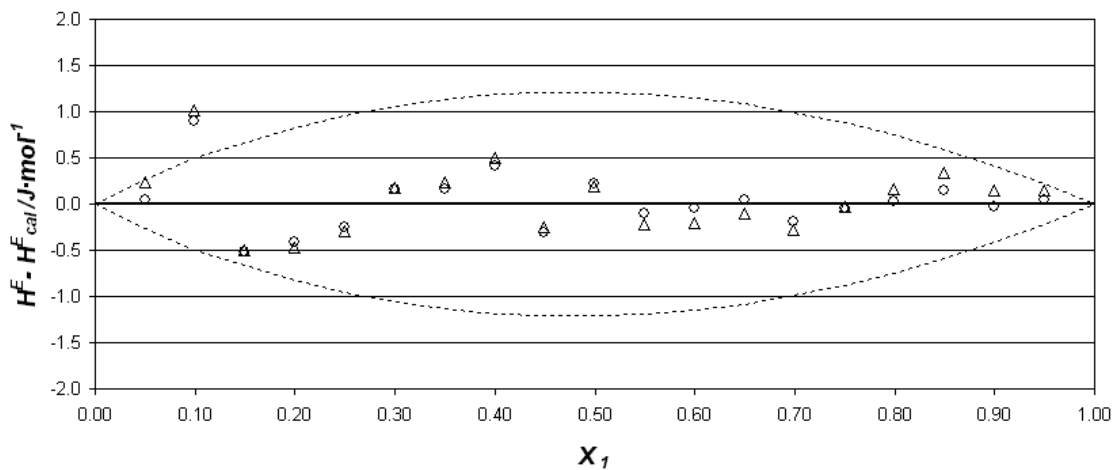


Figura 8.36: Sistema Binario B17: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B18: 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K

Tabla 8.39 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B18: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0502	104.9	0.5501	837.2
0.1001	203.6	0.5999	859.4
0.1505	301.3	0.6498	866.9
0.2003	392.8	0.7000	861.8
0.2505	480.3	0.7500	841.0
0.3001	559.9	0.7996	805.8
0.3504	634.7	0.8502	750.1
0.4001	700.6	0.9001	667.2
0.4499	756.7	0.9506	522.6
0.5008	802.4		

Tabla 8.40 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B18: 2,2,4, Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	3249.1	0.8202	3.3714	3.3714	2586.6
A_1	1202.2	10.2371	1.0502	1.0502	-745.8
A_2	-201.6	308.1	0.30	0.30	
A_3	3201.5	8.998			
A_4	4539.5	27.5			
A_5		-4.9			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.0	1.0	43.3	43.3	84.3
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	76.5	2.3	125.8	125.8	236.3
Max $(\Delta H^E /H^E)$	20.4%	0.5%	24.1%	24.1%	45.2%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

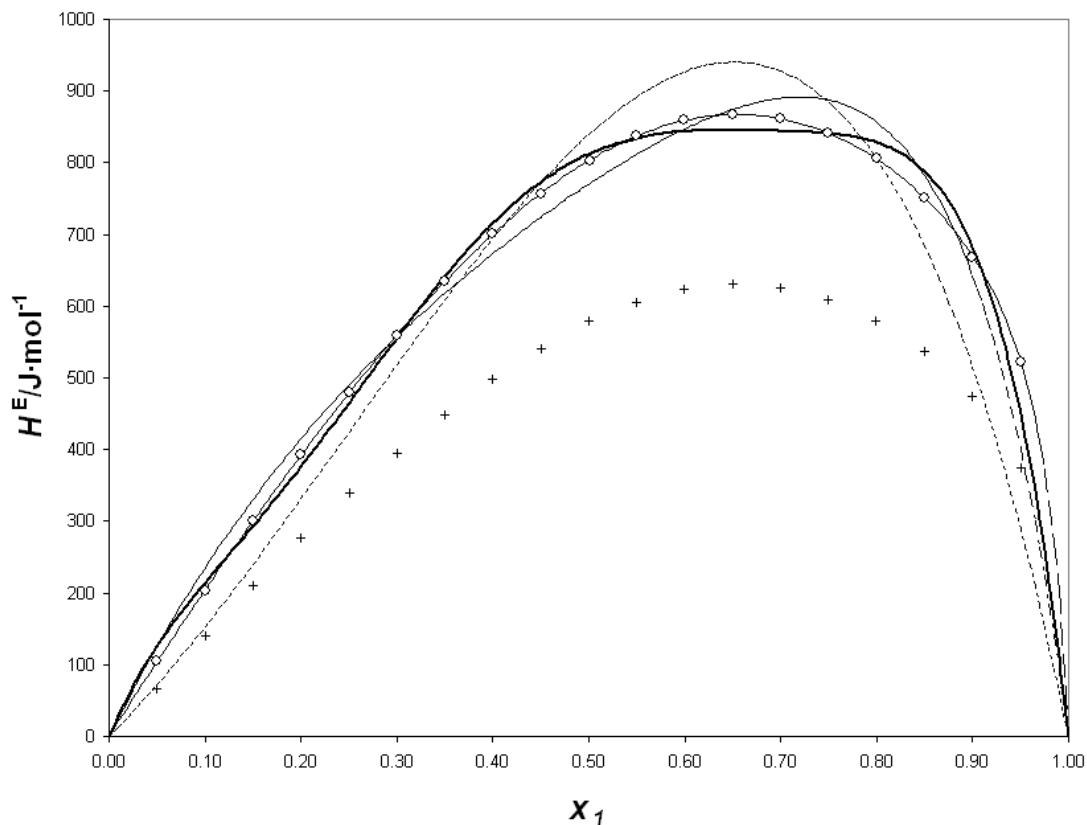


Figura 8.37: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B18: 2,2,4, Trimetilpentano (1) + 1-Butanol (2). O, Este trabajo; +, B07 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (---) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

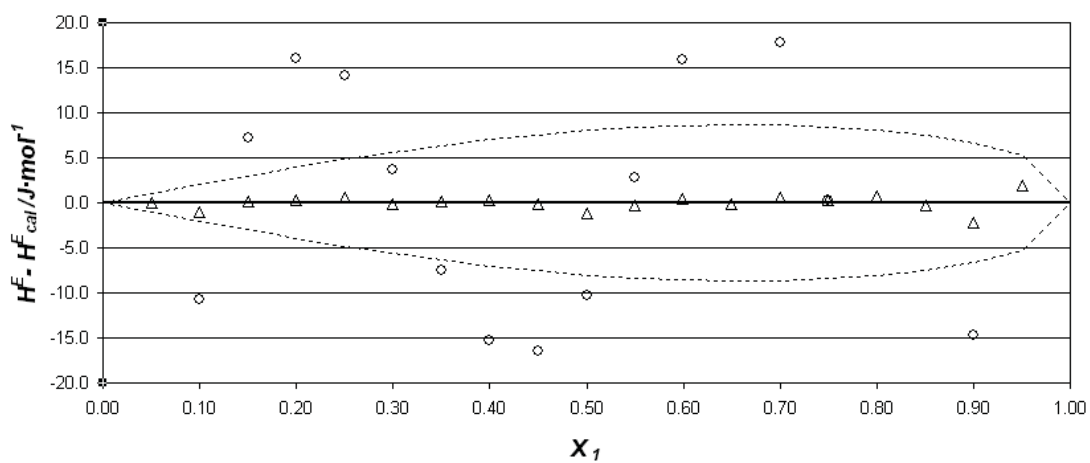


Figura 8.38: Sistema Binario B18: 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B19: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K

Tabla 8.41 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B19: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0503	-4.2	0.5495	-24.2
0.1500	-12.4	0.5997	-23.3
0.2000	-16.0	0.6493	-21.8
0.2500	-18.7	0.7002	-19.6
0.2997	-20.8	0.7492	-17.8
0.3503	-22.6	0.7996	-15.1
0.3995	-23.7	0.8501	-11.9
0.4503	-24.3	0.8996	-8.5
0.4997	-24.5	0.9504	-4.5

Tabla 8.42 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B19: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	-97.91	-0.04010	-0.1029	-0.0667	169.5
A_1	7.66	-0.03509	0.0702	0.0871	-175.1
A_2	4.55	-0.00003	0.30	4.95	
A_3	-10.27	2.04			
A_4		-2.02			
A_5		-4.29			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.1	0.1	0.2	0.2	0.7
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.3	0.6	0.4	1.3
Max $(\Delta H^E /H^E)$	5.3%	3.5%	14.3%	8.2%	24.6%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

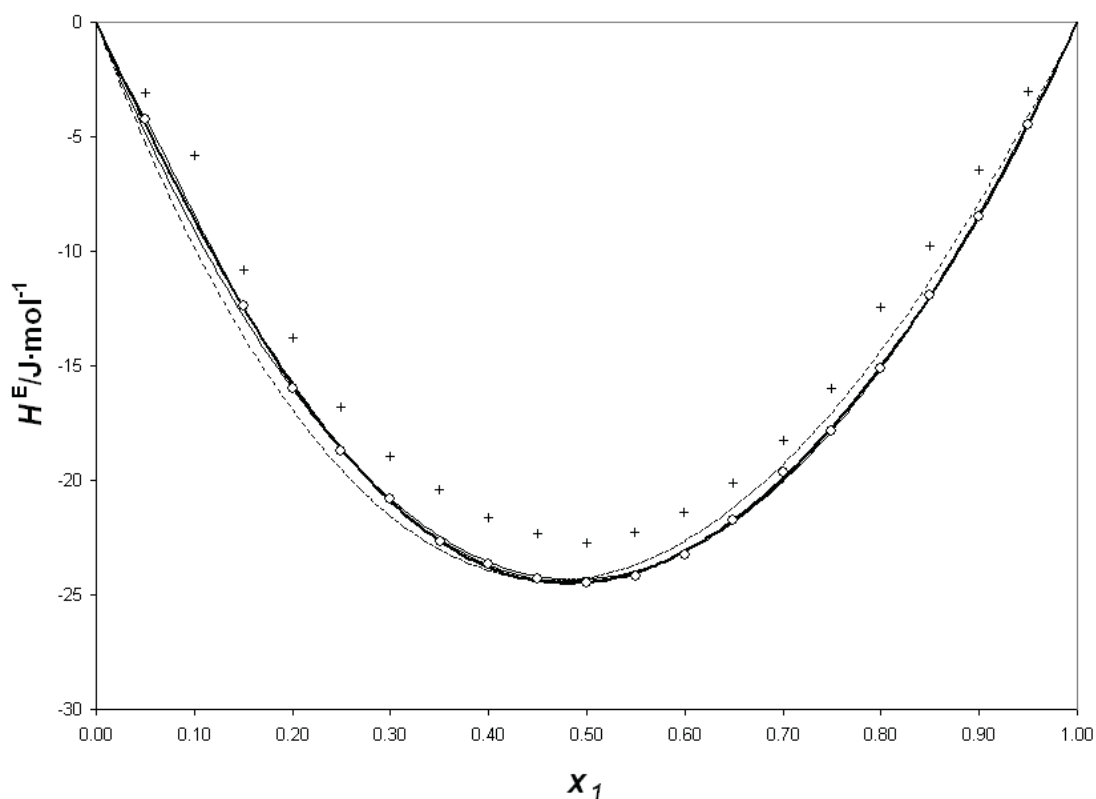


Figura 8.39: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B19: DBE (1) + 1-Hexeno (2). O, Este trabajo; +, B08 a 298.15K. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

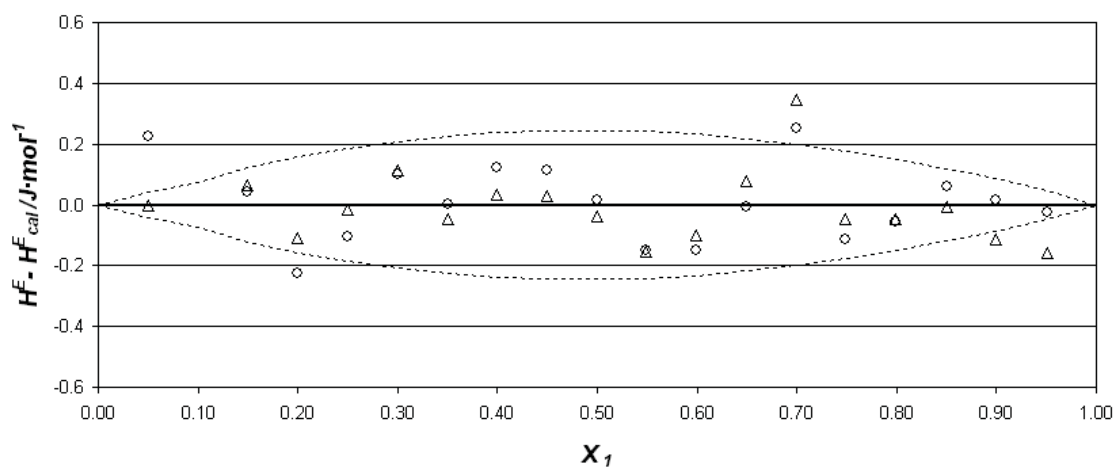


Figura 8.40: Sistema Binario B19: DBE (1) + 1-Hexeno (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B20: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K

Tabla 8.43 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B20: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0500	78.70	0.5501	830.43
0.1001	166.57	0.5995	861.97
0.1505	251.91	0.6504	880.18
0.2002	339.90	0.7005	881.14
0.2499	426.63	0.7498	867.01
0.3004	507.81	0.8005	835.06
0.3498	588.46	0.8503	781.82
0.4000	662.53	0.9002	693.25
0.4498	728.37	0.9501	533.05
0.5001	784.67		

Tabla 8.44 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B20: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	3175.1	0.6124		3.5386	2873.4
A_1	1629.6	9.3415		0.8313	-676.7
A_2	-154.5	228.3		0.28	
A_3	3211.8	7.880			
A_4	4426.9	17.5			
A_5		-8.1			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	26.0	1.3		41.9	62.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	70.0	2.5		117.2	186.7
Max $(\Delta H^E /H^E)$	29.4%	3.1%		31.4%	35.0%

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

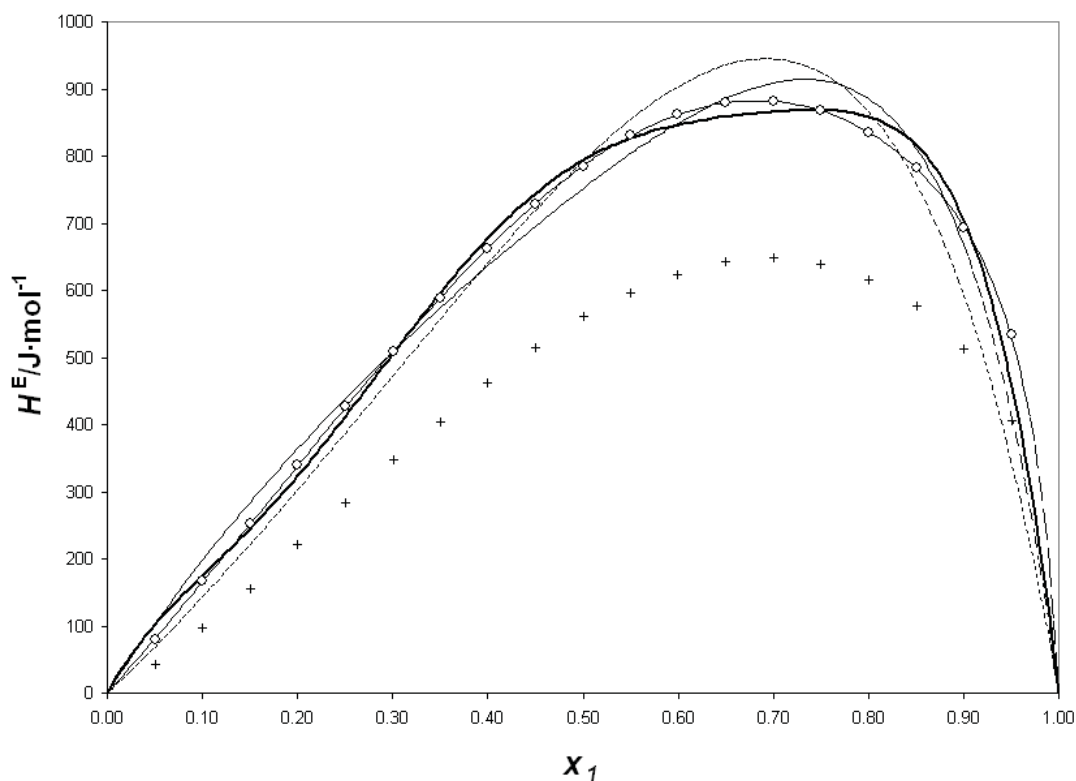


Figura 8.41: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B20: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2). O, Este trabajo; +, B09 a 298.15K. Las líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (-----) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (·····) UNIQUAC.

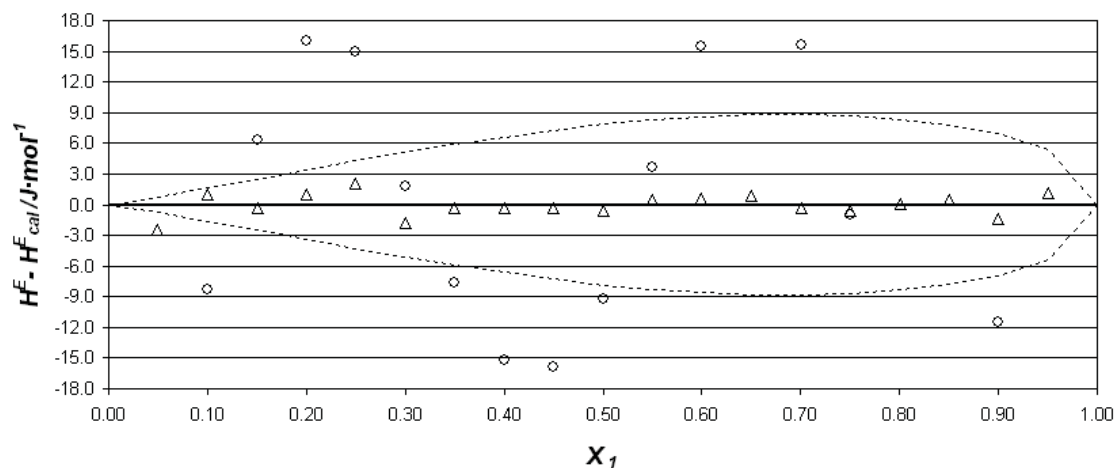


Figura 8.42: Sistema Binario B20: 1-Hexeno (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B21: DBE (1) + Benceno (2) a 313.15 K

Tabla 8.45 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B21: DBE (1) + Benceno (2) a 313.15 K.

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0504	92.8	0.5501	288.5
0.0994	164.4	0.5985	268.5
0.1501	220.1	0.6500	244.0
0.1993	260.4	0.6990	216.5
0.2494	289.2	0.7510	185.2
0.3001	308.4	0.7996	151.9
0.3493	317.6	0.8510	116.3
0.4001	319.6	0.8982	80.2
0.4504	314.9	0.9515	37.9
0.4998	304.0		

Tabla 8.46 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B21: DBE (1) + Benceno (2) a 313.15 K.

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	1215.6	1.208	-0.2204	0.0849	240.8
A_1	-530.4	0.302	1.0033	0.7131	88.9
A_2	211.1	0.557	0.30	0.67	
A_3	-103.7	138.5			
A_4		35.1			
A_5		-55.8			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.5	2.7	0.7	1.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.7	0.9	5.0	1.6	2.4
Max $(\Delta H^E /H^E)$	1.4 %	1.0%	3.7%	4.1%	6.3 %

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

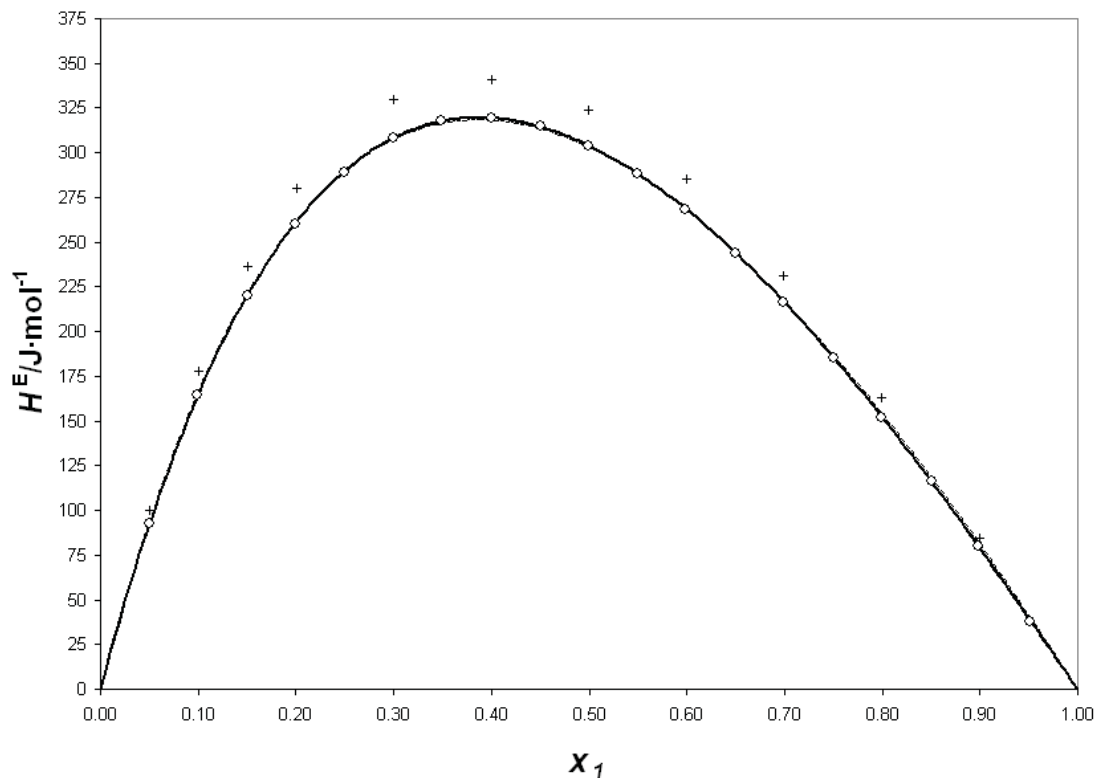


Figura 8.43: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B21: DBE (1) + 1-Benceno (2). O, Este trabajo; +, B10 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (- - -) Redlich-Kister, (—) Margules, (- · - ·) NRTL, (·····) UNIQUAC.

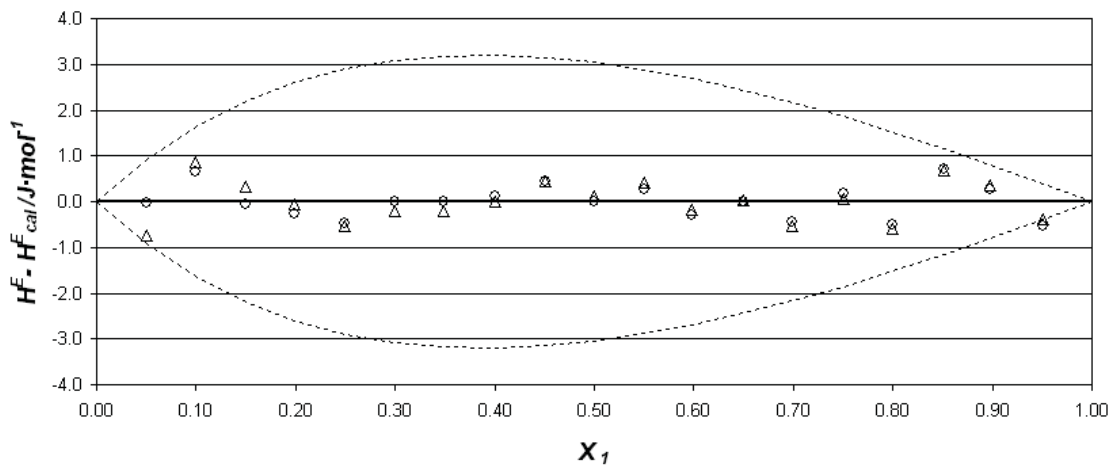


Figura 8.44: Sistema Binario B21: DBE (1) + Benceno (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ, Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Binario B22: Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K

Tabla 8.47 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Binario B22: Benceno (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K

x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0494	148.1	0.5492	1296.5
0.1007	303.7	0.6010	1328.0
0.1497	451.0	0.6506	1337.0
0.2007	598.1	0.7001	1321.6
0.2495	732.8	0.7495	1279.4
0.3002	862.2	0.8007	1199.5
0.3507	980.3	0.8498	1083.6
0.4010	1085.9	0.9007	901.1
0.4493	1171.4	0.9495	605.5
0.4993	1243.1		

Tabla 8.48 Colección de los parámetros de ajuste de H^E a las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y a los modelos NRTL, NRTL (3 parámetros) y UNIQUAC del Sistema Binario B22: Benceno (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K

	Redlich-Kister	Margules	NRTL	NRTL(3p)	UNIQUAC
A_0	4996.1	1.1538	2.4698	4.0841	2946.0
A_1	2205.2	6.9982	1.5091	1.1293	277.3
A_2	558.2	59.9	0.30	0.21	
A_3	3026.5	4.518			
A_4	3381.9	-1.0			
A_5		-6.7			
A_6					
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	15.5	0.9	224.0	34.6	28.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	37.6	1.6	320.8	84.5	75.7
Max $(\Delta H^E /H^E)$	10.3 %	0.7%	44.7%	16.5 %	12.5 %

Equivalencia entre parámetros: Margules $A_0=a_{12}$; $A_1=a_{21}$; $A_2=b_{12}$; $A_3=b_{21}$; $A_4=c_{12}$; $A_5=c_{21}$; NRTL $A_0=\tau_{12}$; $A_1=\tau_{21}$; $A_2=\alpha_{12}$; UNIQUAC $A_0=\Delta u_{12}$; $A_1=\Delta u_{21}$

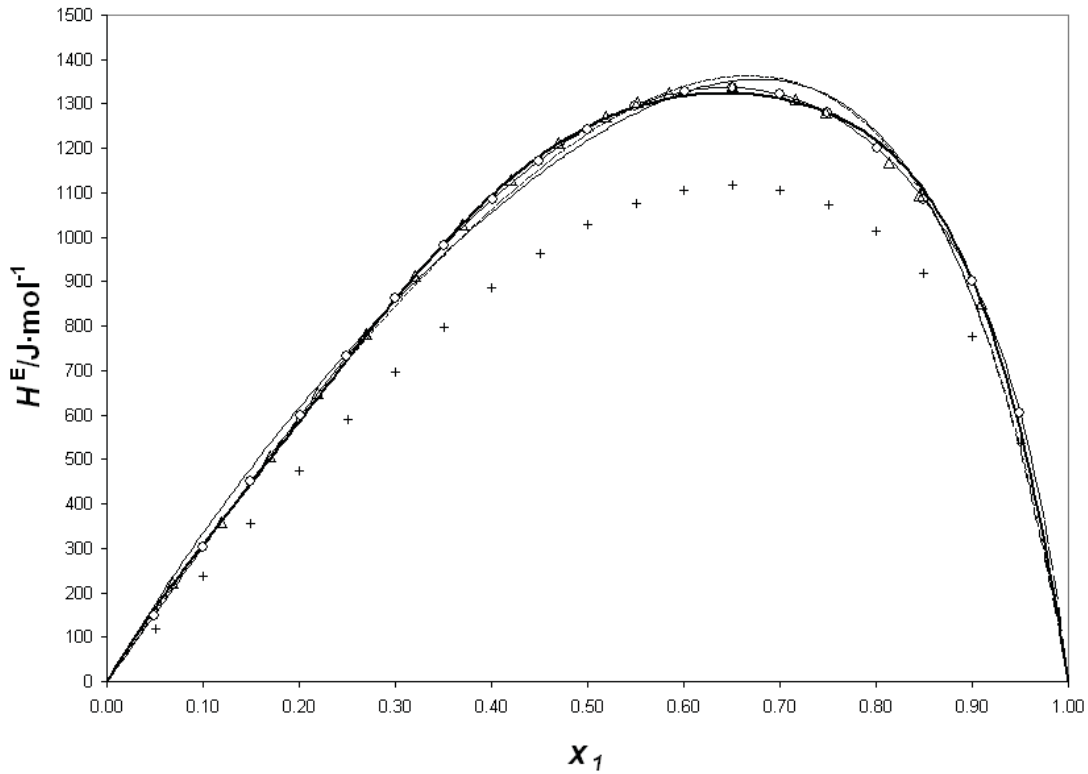


Figura 8.45: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E , a la temperatura de 313.15 K para el Sistema Binario B22: Benceno (1) + 1-Butanol (2). Δ , (Chao 1988); O, este trabajo; +, B11 a 298.15K. La líneas muestran los valores calculados con los coeficientes de correlación obtenidos en este trabajo: (—) Redlich-Kister, (—) Margules, (- - -) NRTL, (.....) UNIQUAC.

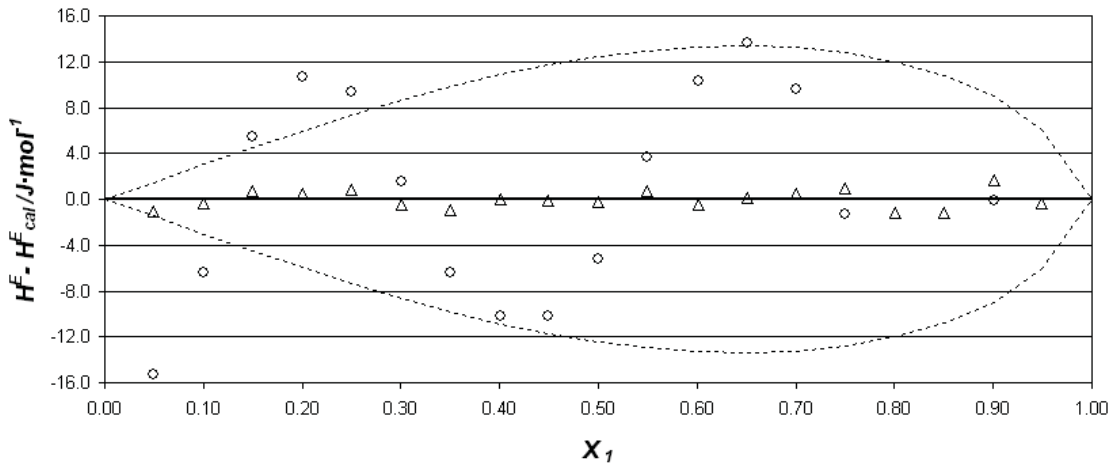
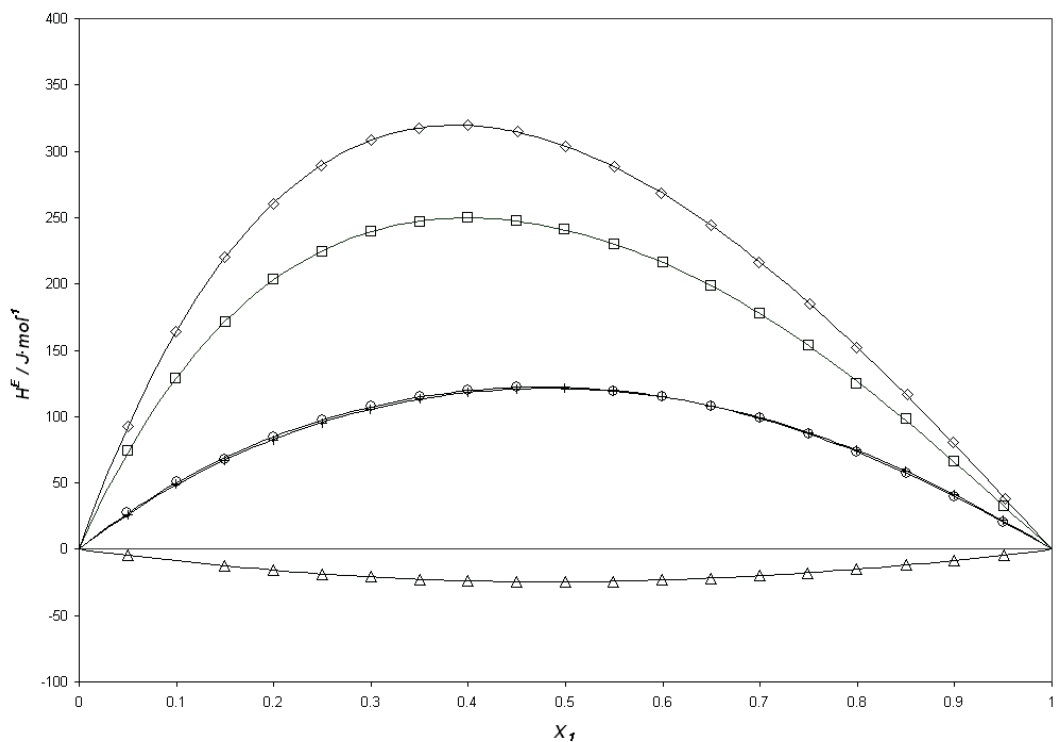
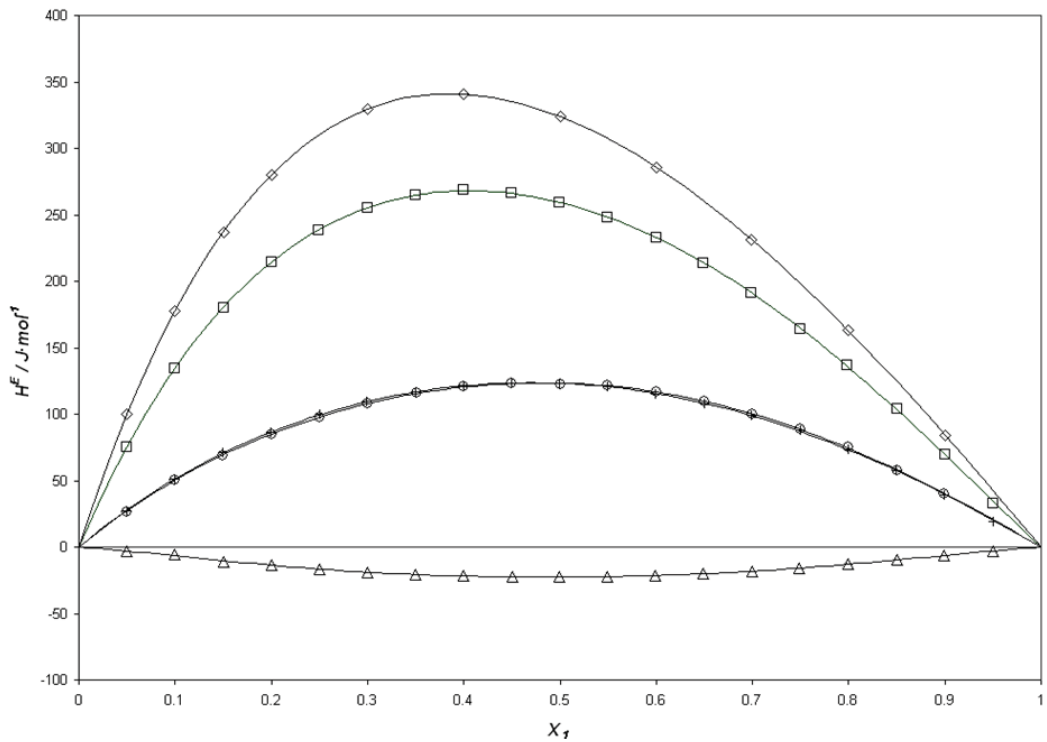


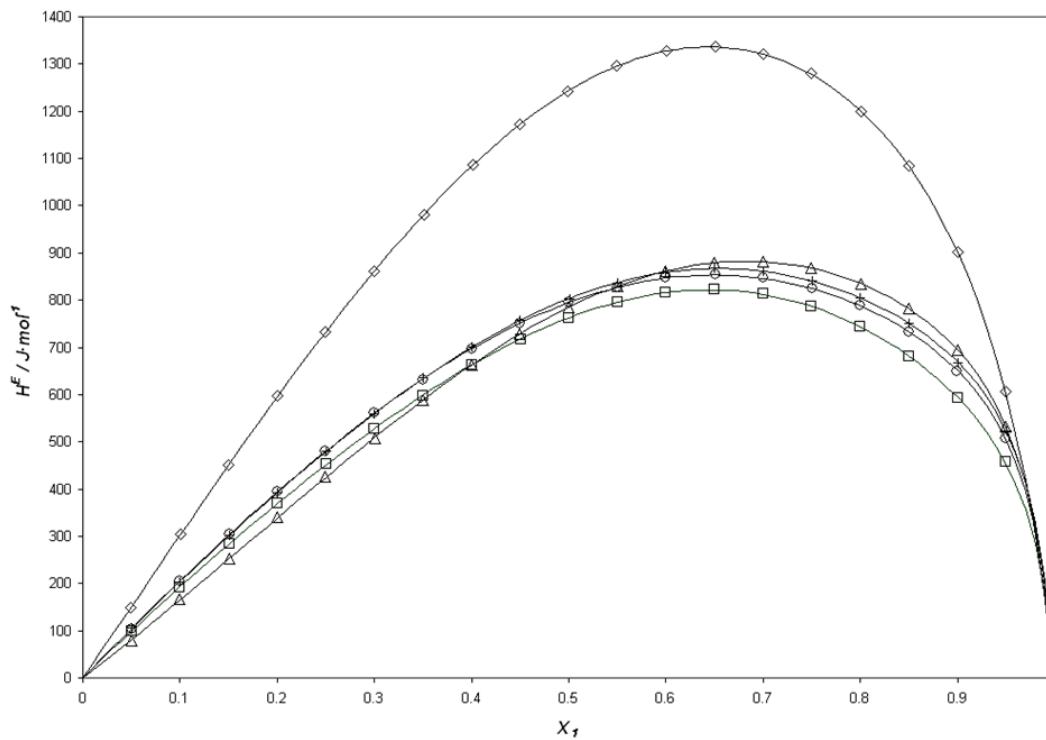
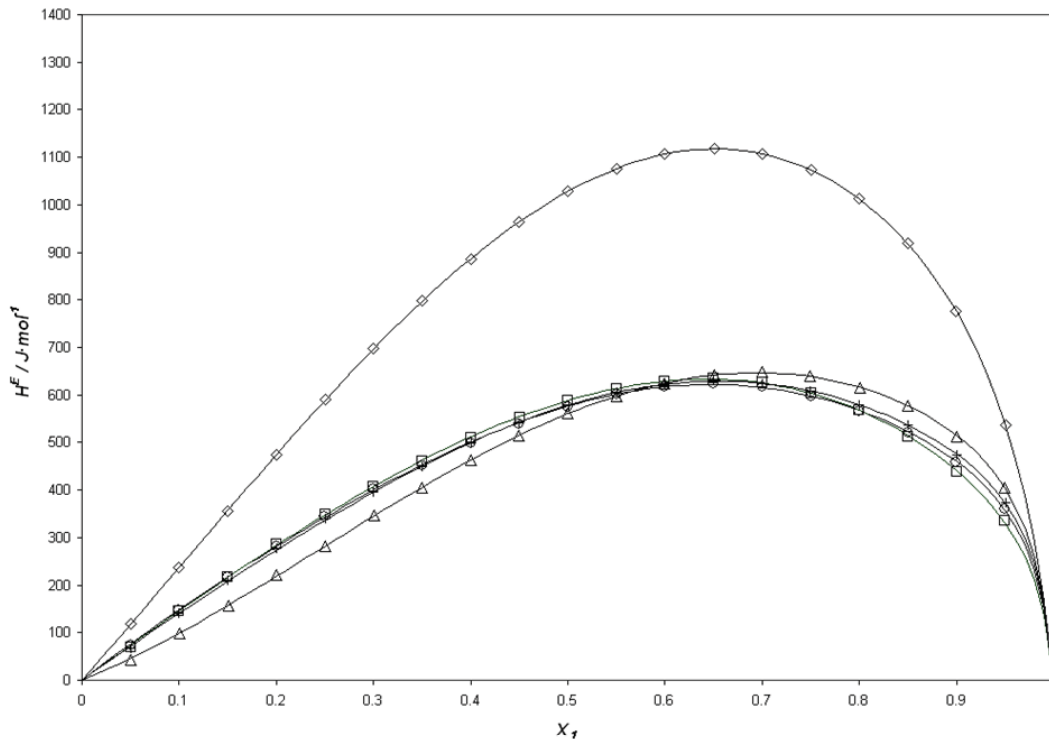
Figura 8.46: Sistema Binario B22: Benceno (1) + 1-Butanol (2) a 313.15 K: Comparación de las diferencias entre la entalpía de exceso experimental, H^E , y la entalpía de exceso calculada, H^E_{cal} , con los coeficientes obtenidos en este trabajo: O, Redlich-Kister; Δ , Margules. La línea de puntos muestra una desviación de $\pm 1\%$ respecto de la entalpía medida a cada fracción molar.

Conjunto de Binarios: DBE (1) + Hidrocarburo (2)



Figuras 8.47 - 8.48: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E de los sistemas binarios DBE (1) + Hidrocarburo (2): o, Heptano; □, Ciclohexano; +, 2,2,4 Trimetilpentano; Δ, 1-Hexeno; ◇, Benceno. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister obtenidos en este trabajo. **8.47:** a 298.15K y **8.48:** a 313.15 K

Conjunto de Binarios: Hidrocarburo (1) + 1-Butanol (2)



Figuras 8.49 - 8.50: Valores experimentales de la entalpía molar de exceso, H^E de los sistemas binarios Hidrocarburo (1) + 1-Butanol (2): o, Heptano; □, Ciclohexano; +, 2,2,4 Trimetilpentano; Δ, 1-Hexeno; ◇, Benceno. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la correlación de Margules obtenidos en este trabajo.. **8.49:** a 298.15K y **8.50:** a 313.15 K

8.5. Medidas de sistemas Ternarios

El cálculo de la entalpía de mezcla del sistema ternario resultante se realiza a partir de la entalpía de mezcla medida a lo largo de la línea de dilución, H_{2+13}^E , y de la entalpía de mezcla del sistema binario de partida, H_{13}^E , siguiendo la ecuación:

$$H_{123}^E = H_{2+13}^E + (1 - x_2)H_{13}^E \quad (7.4)$$

La entalpía de exceso de la mezcla éter+alcohol para la composición preparada se obtiene a partir de los coeficientes de la correlación de Redlich-Kister de los binarios B01 y B12.

Los datos de la densidades de las diferentes composiciones de las mezclas utilizadas, necesarios para el calculo del flujo a través de las bombas isocráticas, han sido medidas a las temperaturas de 293.15, 298.15 y 303.15 K, mediante el densímetro Anton Paar 601.

Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K

Tabla 8.49 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Heptano a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3 = 0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 444.1$		
0.9000	400.7	445.1	0.4002	439.8	706.2
0.8002	484.6	573.3	0.2997	360.1	671.1
0.7000	520.2	653.4	0.1996	259.0	614.4
0.5999	520.5	698.2	0.0998	138.7	538.5
0.4995	491.2	713.5			
		$x_1/x_3 = 0.6664$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 764.0$		
0.8999	340.7	417.1	0.3999	361.1	819.6
0.7996	402.9	556.0	0.2997	297.4	832.4
0.6994	426.5	656.1	0.1996	215.7	827.3
0.5994	424.1	730.1	0.0996	115.9	803.8
0.4999	401.0	783.1			
		$x_1/x_3 = 1.5025$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 890.1$		
0.9018	278.5	366.0	0.4033	289.1	820.2
0.8025	328.8	504.6	0.3030	242.0	862.3
0.7034	346.0	610.0	0.2021	176.4	886.6
0.6035	342.8	695.8	0.1014	94.7	894.5
0.5037	323.5	765.2			
		$x_1/x_3 = 4.0025$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 776.3$		
0.9003	205.7	283.1	0.4002	232.1	697.7
0.7996	255.5	411.1	0.2998	191.4	735.0
0.6999	273.0	505.9	0.2005	139.2	759.8
0.6003	274.5	584.8	0.1002	74.1	772.6
0.4997	259.7	648.1			

Tabla 8.50 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	12361.0		-0.0928	-669.2
B_1	-40695.6	9663.2	0.5652	1324.3
B_2	-23966.9	13274.4	2.1180	2184.6
B_3	19251.7	-6204.9	0.8279	-625.6
B_4	-42977.1		2.7508	2005.0
B_5	108229.7		0.0765	-702.5
B_6	25214.5			
B_7	92444.6			
α			0.32	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	28.3	43.5	32.2	38.4
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	86.5	108.6	76.7	105.8
Max $(\Delta H^E /H^E)$	30.5%	38.4%	27.1%	23.8%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

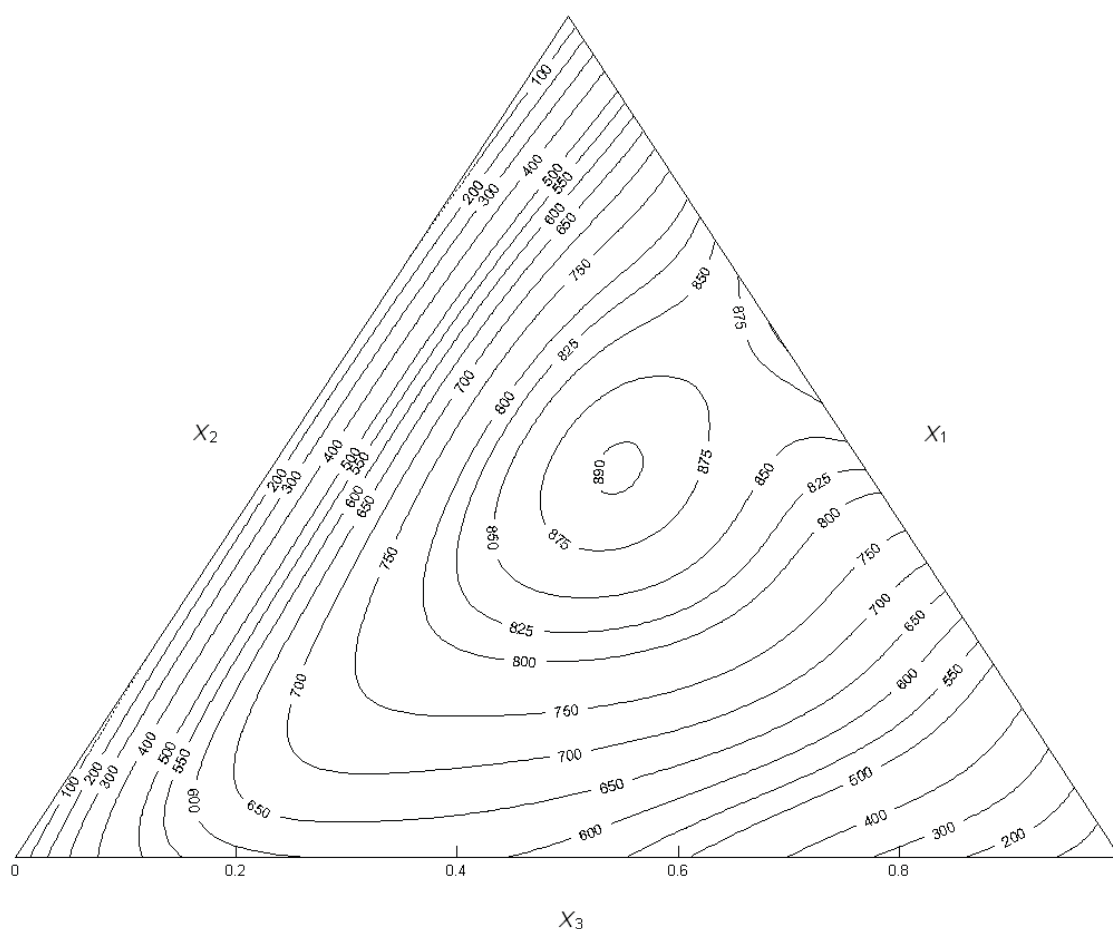


Figura 8.51: Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T01: DBE (1)+Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

Tabla 8.51 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.0712	10.0
B_1	0.1664	70.5
B_2	2.4081	2160.1
B_3	0.8333	-629.7
B_4	2.3739	2073.2
B_5	0.7371	-713.5
α_{12}	1.18	
α_{13}	0.31	
α_{23}	0.41	
rms $\Delta H^E / J \cdot \text{mol}^{-1}$	43.6	87.9
Max $ \Delta H^E / J \cdot \text{mol}^{-1}$	117.2	170.2
Max $(\Delta H^E / H^E)$	41.4%	54.8%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$; UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

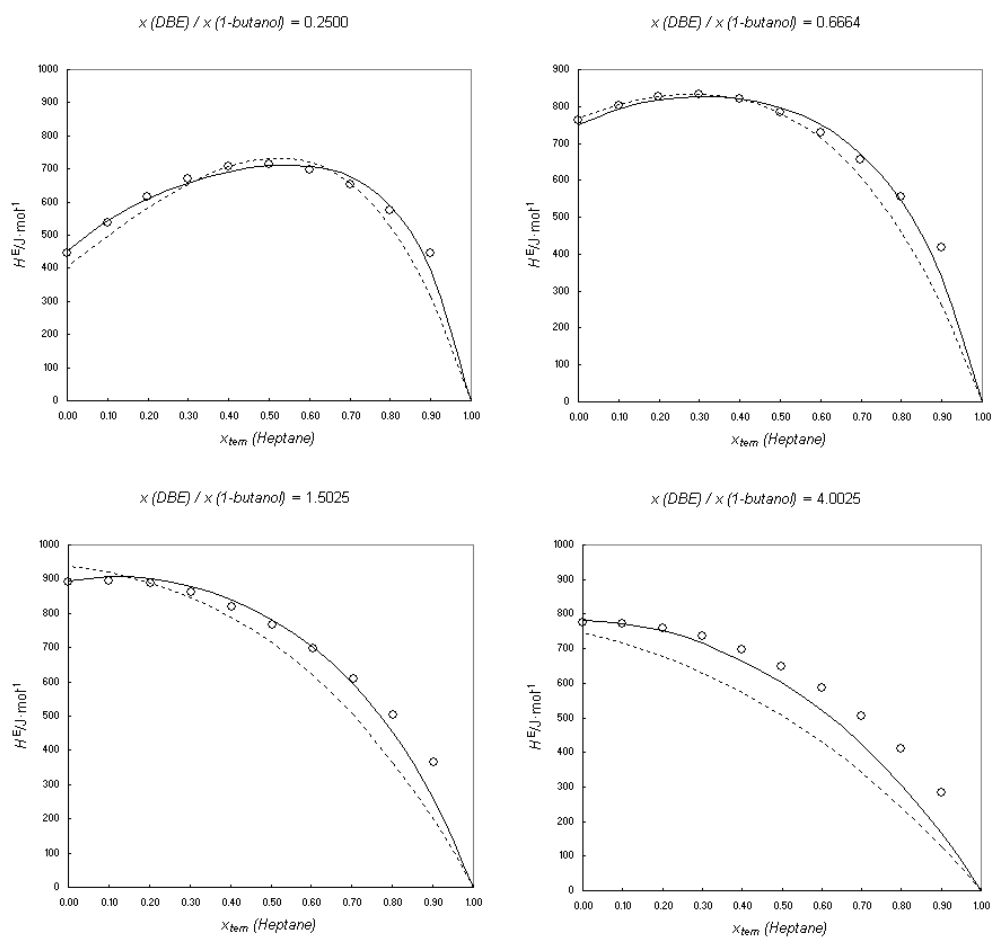


Figura 8.52: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T01: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K

Tabla 8.52 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Ciclohexano a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2498$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=443.8$		
0.9000	394.4	438.8	0.4004	475.1	741.2
0.8002	504.4	593.1	0.2998	387.6	698.4
0.6996	557.4	690.7	0.2003	277.7	632.7
0.6003	565.3	742.7	0.1001	144.2	543.7
0.5002	536.1	758.0			
		$x_1/x_3=0.6669$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=764.2$		
0.8999	350.8	427.3	0.4006	422.9	881.0
0.7997	446.5	599.6	0.3007	348.0	882.4
0.6998	491.2	720.6	0.2003	250.1	861.2
0.6002	498.3	803.8	0.0997	130.0	818.0
0.5002	473.6	855.6			
		$x_1/x_3=1.4988$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=890.0$		
0.9002	309.0	397.8	0.4001	369.5	903.4
0.8000	395.9	573.9	0.2998	303.5	926.6
0.6997	433.8	701.1	0.2005	216.8	928.4
0.5998	438.3	794.4	0.1001	112.8	913.7
0.4998	415.3	860.4			
		$x_1/x_3=4.0531$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=773.3$		
0.8998	256.9	334.4	0.4005	322.0	785.6
0.8006	342.6	496.8	0.2999	263.1	804.5
0.7002	380.0	611.8	0.1997	186.6	805.4
0.6003	383.8	692.8	0.0995	97.1	793.4
0.5009	363.7	749.7			

Tabla 8.53 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	9362.9		-0.1340	-500.1
B_1	-30239.6	9306.6	1.0637	1204.5
B_2	-10863.6	12621.0	2.1762	2177.8
B_3	2684.6	-5808.1	0.8955	-628.3
B_4	-65253.1		2.4462	1815.1
B_5	96003.5		0.0647	-542.8
B_6	34837.7			
B_7	104933.8			
α			0.33	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	23.4	39.0	28.9	29.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	67.1	96.9	68.6	73.7
Max $(\Delta H^E /H^E)$	20.1%	17.2%	17.3%	16.8%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

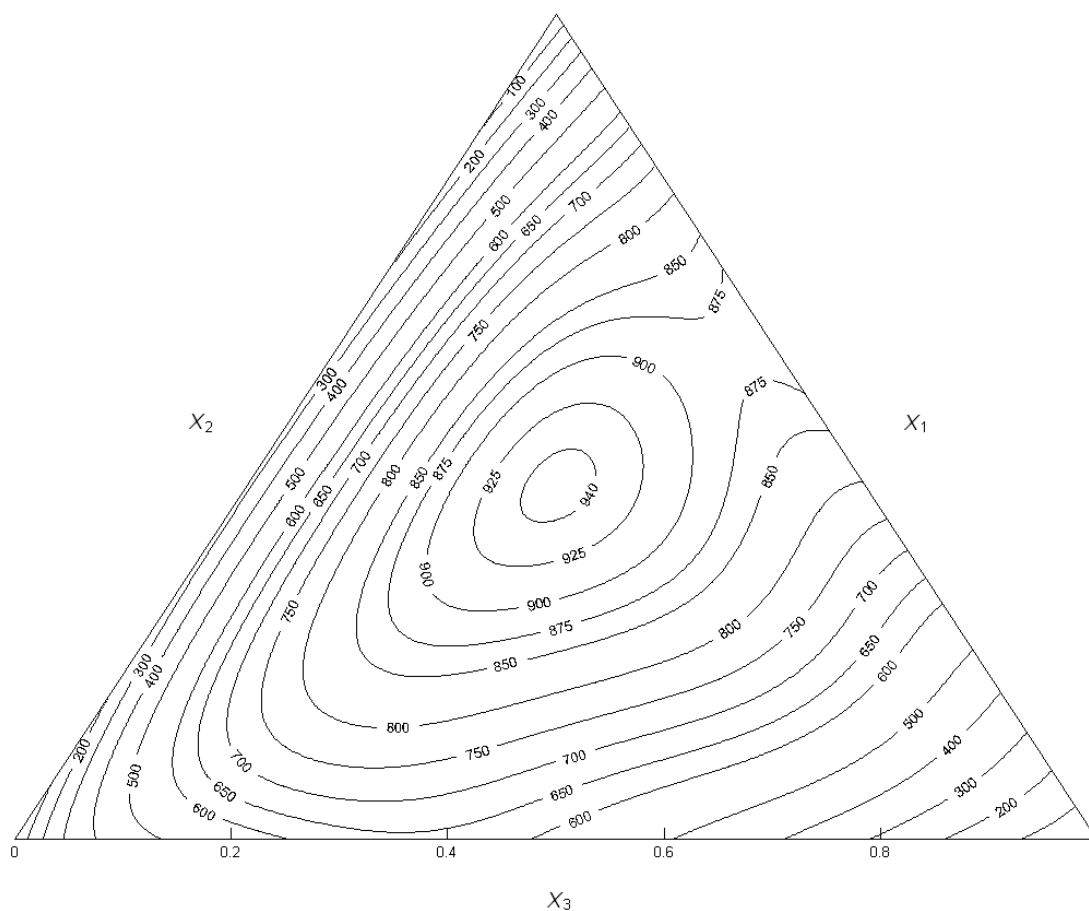


Figura 8.53: Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T02: DBE (1)+Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

Tabla 8.54 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.1153	-210.2
B_1	0.5691	467.4
B_2	2.4081	2160.1
B_3	0.8333	-629.7
B_4	2.1696	1960.8
B_5	0.6426	-588.4
α_{12}	0.82	
α_{13}	0.31	
α_{23}	0.42	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	42.7	76.3
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	106.5	144.1
Max $(\Delta H^E /H^E)$	31.9%	39.8%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

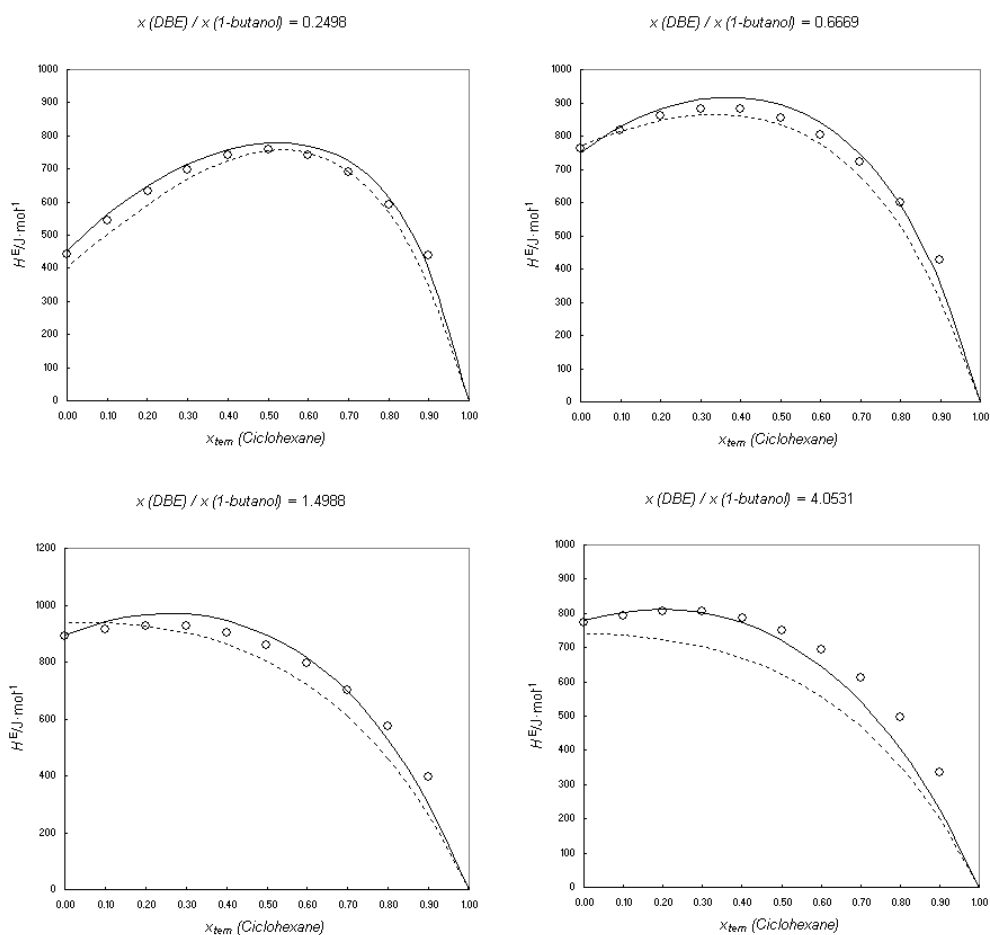


Figura 8.54: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T02: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K

Tabla 8.55 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de 2,2,4 Trimetilpentano a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=444.1$		
0.9002	414.8	459.1	0.3997	434.7	701.3
0.8004	495.3	583.9	0.2997	356.1	667.0
0.7002	527.4	660.6	0.2004	255.0	610.1
0.6005	524.3	701.7	0.1004	134.0	533.5
0.4999	492.2	714.2			
		$x_1/x_3=0.6665$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=764.1$		
0.9002	354.4	430.7	0.3996	358.8	817.6
0.8005	414.6	567.0	0.2999	297.0	832.0
0.7002	434.4	663.4	0.2000	215.8	827.0
0.5998	429.5	735.3	0.0998	114.7	802.5
0.4998	403.8	786.0			
		$x_1/x_3=1.5002$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=890.0$		
0.9001	291.7	380.6	0.4004	291.1	824.8
0.8000	340.2	518.2	0.3002	239.7	862.5
0.6998	354.0	621.2	0.2000	173.8	885.9
0.5999	348.1	704.2	0.0998	91.8	893.0
0.5004	326.9	771.5			
		$x_1/x_3=4.0008$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=776.4$		
0.8998	209.9	287.7	0.3998	229.1	695.1
0.7999	259.3	414.7	0.2999	190.0	733.5
0.7003	275.0	507.7	0.2004	137.8	758.6
0.6001	273.4	583.9	0.1005	73.1	771.5
0.5002	257.4	645.4			

Tabla 8.56 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	11484.8		-0.0987	-704.4
B_1	-36154.0	9674.2	0.5682	1369.6
B_2	-21932.3	13149.0	2.0932	2175.4
B_3	11098.2	-6260.6	0.7734	-622.0
B_4	-46462.0		2.8926	2158.5
B_5	105395.8		0.0813	-778.6
B_6	30224.5			
B_7	95068.4			
α			0.32	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	27.7	43.0	32.5	41.7
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	84.8	107.5	78.2	115.2
Max $(\Delta H^E /H^E)$	29.5%	37.4%	26.4%	25.1%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

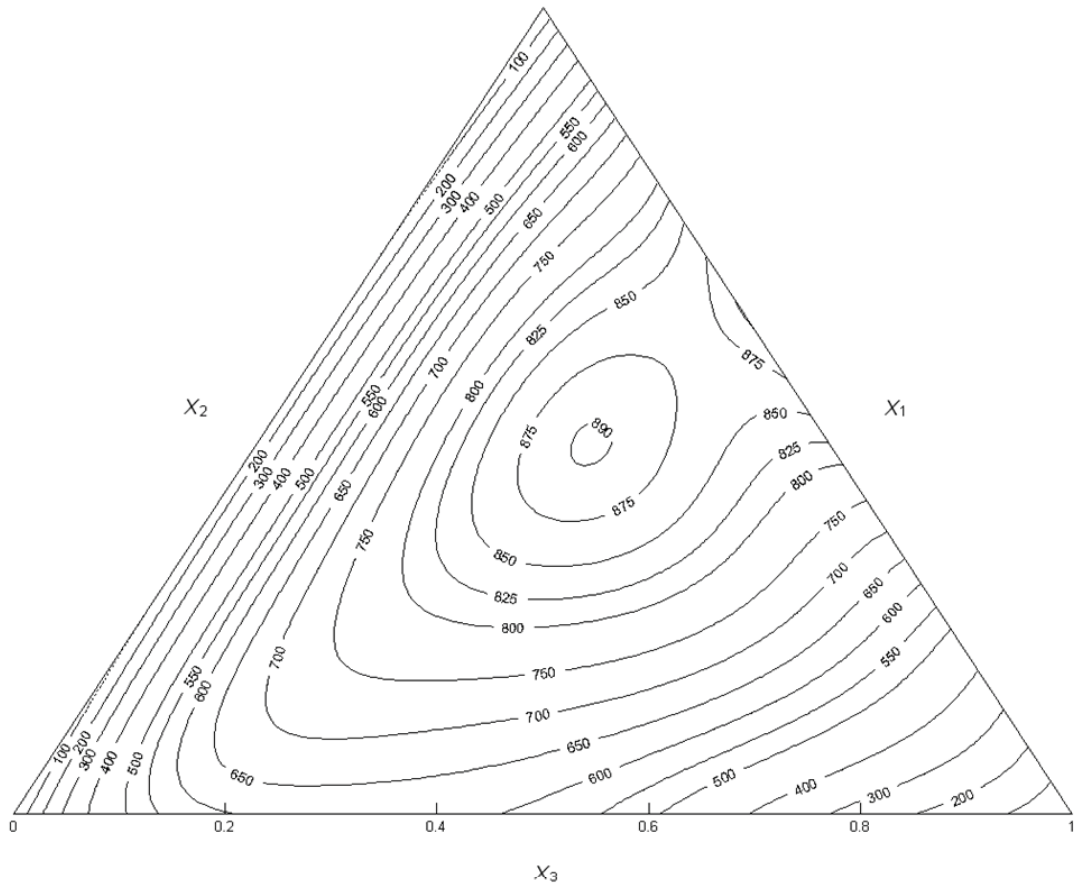


Figura 8.55 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

Tabla 8.57 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.0773	-174.7
B_1	0.1745	270.5
B_2	2.4081	2160.1
B_3	0.8333	-629.7
B_4	2.4838	2159.1
B_5	0.7237	-765.0
α_{12}	1.47	
α_{13}	0.31	
α_{23}	0.40	
rms $\Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	42.9	90.7
Max $ \Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	115.0	181.0
Max $(\Delta H^E / H^E)$	40.0%	55.1%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$; UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

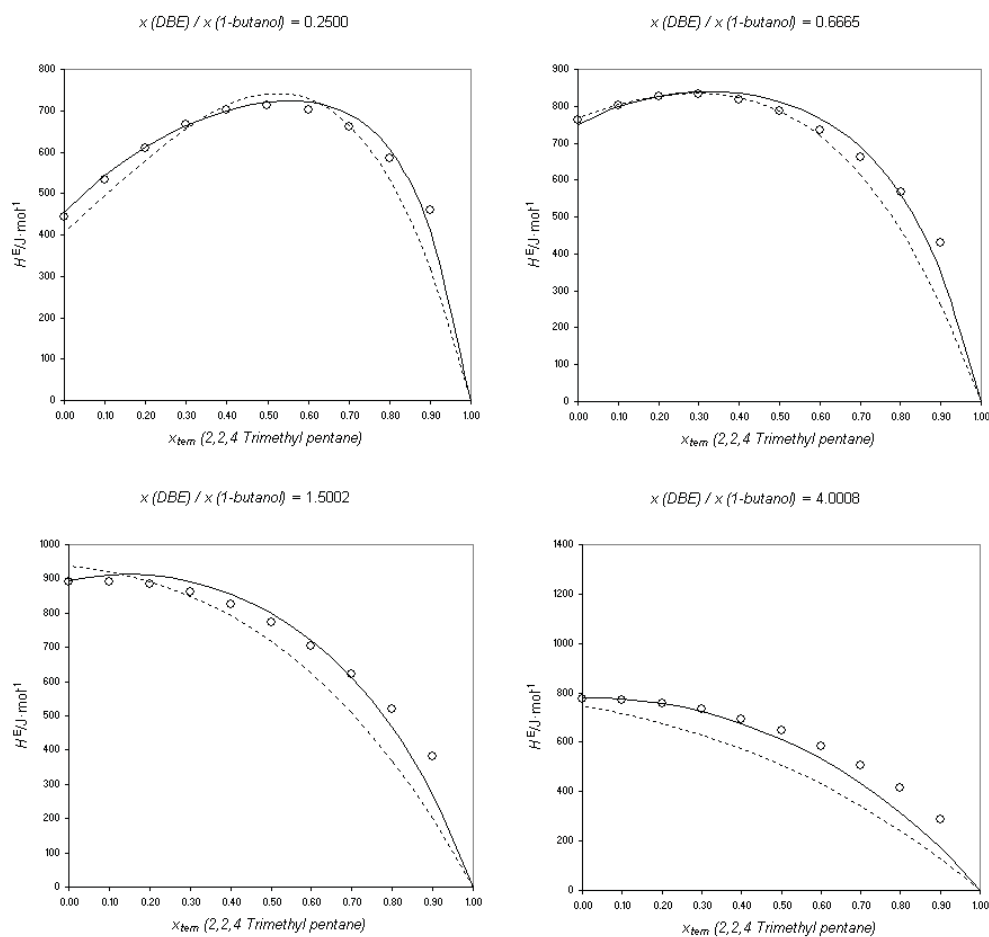


Figura 8.56: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T03: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K

Tabla 8.58 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de 1-Hexeno a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 444.1$		
0.8996	439.2	483.8	0.3997	373.4	640.0
0.7999	507.9	596.7	0.3000	286.0	596.8
0.6999	520.2	653.4	0.1997	189.0	544.4
0.5998	496.3	674.1	0.1000	86.3	485.9
0.4996	445.6	667.8			
		$x_1/x_3=0.6635$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 762.8$		
0.9000	360.1	436.4	0.3996	279.4	737.4
0.8004	402.1	554.4	0.3003	216.5	750.1
0.7002	400.0	628.7	0.2005	146.3	756.2
0.5995	375.1	680.5	0.1000	68.7	755.1
0.5004	333.6	714.7			
		$x_1/x_3= 1.5001$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 890.0$		
0.9002	275.0	363.8	0.4004	189.8	723.4
0.8002	299.1	476.9	0.3003	145.1	767.8
0.7000	288.5	555.5	0.2004	97.4	809.1
0.5998	264.2	620.4	0.1007	42.0	842.4
0.5006	231.0	675.5			
		$x_1/x_3= 3.9978$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 776.6$		
0.9001	164.8	242.4	0.4003	109.8	575.5
0.8000	187.1	342.4	0.3006	82.9	626.1
0.6999	178.6	411.6	0.2001	54.5	675.7
0.6003	160.0	470.4	0.1002	24.7	723.4
0.5003	136.6	524.6			

Tabla 8.59 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	9150.6		-0.1539	-837.6
B_1	-29185.1	9075.6	0.3375	1575.3
B_2	-13067.1	12923.9	2.0212	2179.0
B_3	-3028.2	-6921.2	0.6170	-628.9
B_4	-67806.2		3.2982	2445.4
B_5	101519.8		0.0884	-760.0
B_6	40103.9			
B_7	112832.3			
α			0.29	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	24.0	41.9	31.2	35.0
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	65.2	100.4	76.3	91.1
Max $(\Delta H^E /H^E)$	26.9%	37.3%	28.4%	19.2%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

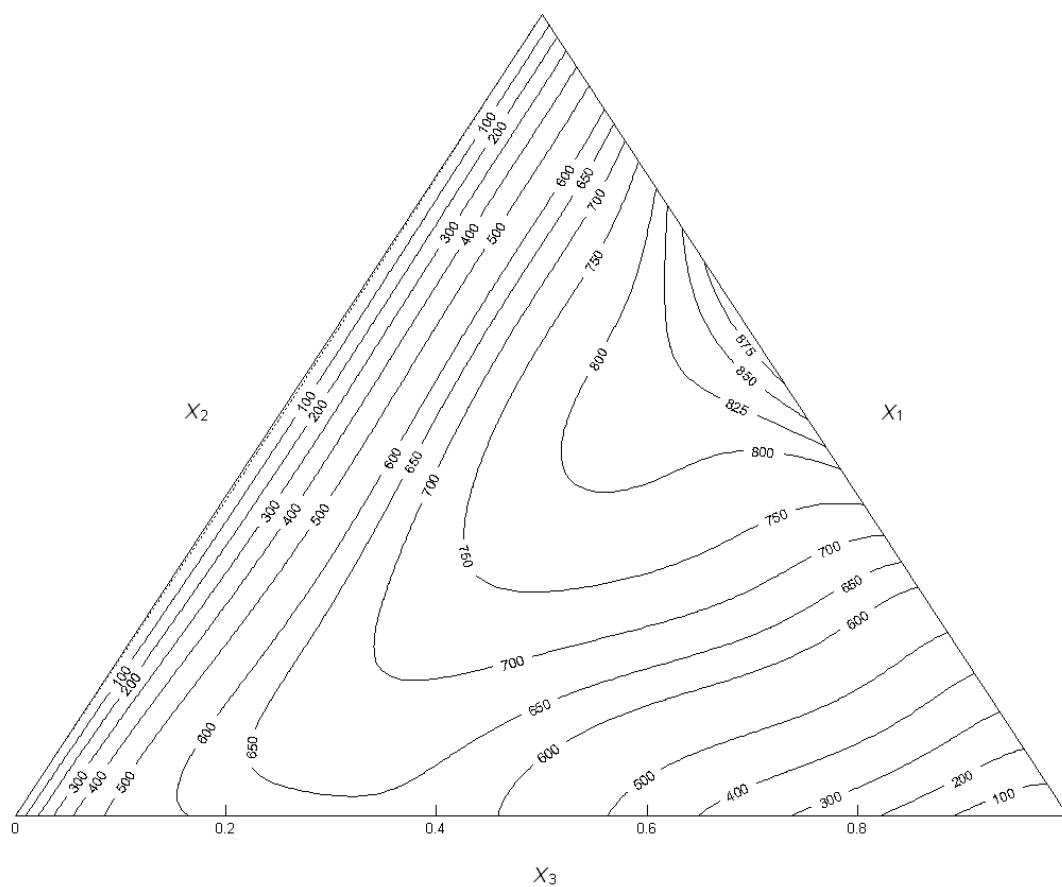


Figura 8.57 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T04: DBE (1)+ 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

Tabla 8.60 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T04: DBE (1) + *i*-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	-0.0867	156.8
B_1	0.0545	-161.9
B_2	2.4081	2160.1
B_3	0.8333	-629.7
B_4	2.8044	2490.7
B_5	0.5399	-751.6
α_{12}	0.30	
α_{13}	0.31	
α_{23}	0.35	
rms $\Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	41.7	71.9
Max $ \Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	110.4	159.0
Max $(\Delta H^E / H^E)$	44.4%	57.0%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$; UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

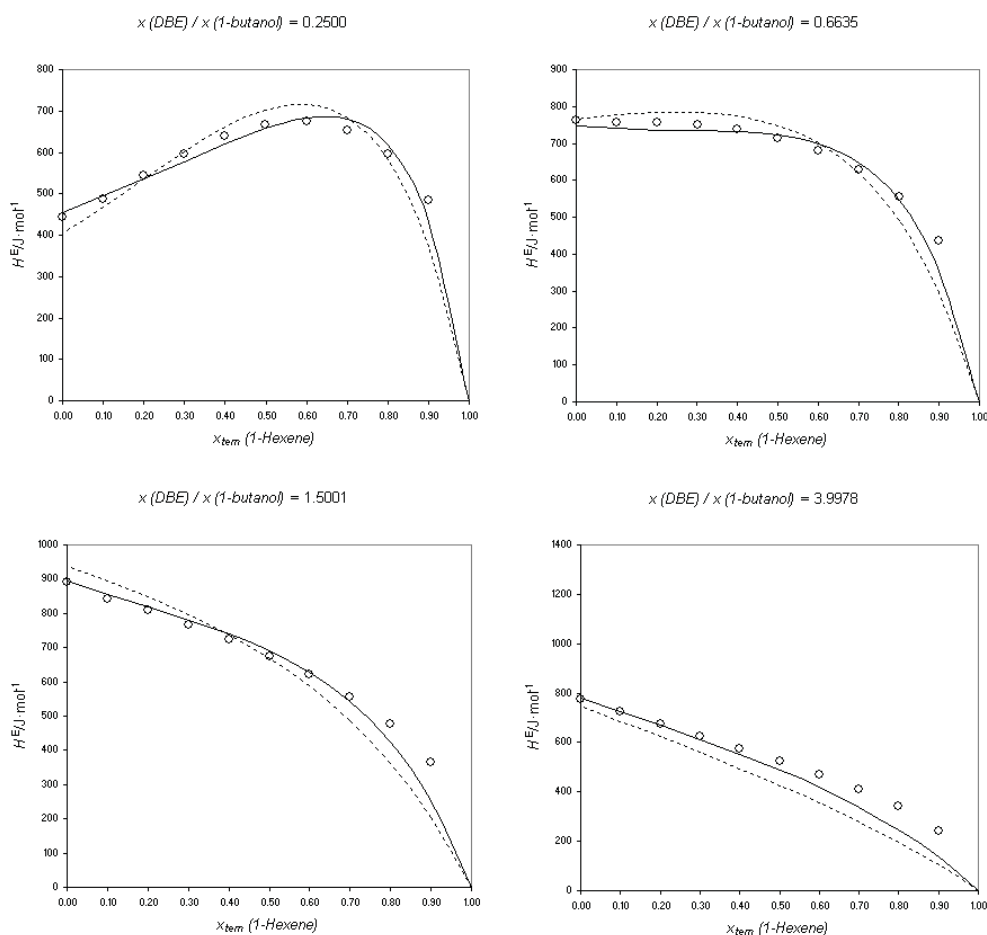


Figura 8.58: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T04: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K

Tabla 8.61 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=444.1$		
0.9000	673.0	717.4	0.4004	736.4	1002.6
0.8002	874.1	962.8	0.3004	581.0	891.7
0.7001	942.7	1075.9	0.2000	399.7	754.9
0.6000	931.6	1109.3	0.1006	204.5	603.9
0.5000	858.1	1080.1			
		$x_1/x_3=0.6667$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=764.1$		
0.8999	565.1	641.6	0.4001	611.2	1069.7
0.8002	739.9	892.6	0.2999	483.8	1018.7
0.7003	793.5	1022.5	0.2007	335.5	946.3
0.5998	778.1	1083.8	0.1006	172.0	859.2
0.5005	713.4	1095.0			
		$x_1/x_3=1.4998$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=890.0$		
0.9002	449.2	538.0	0.3998	504.3	1038.4
0.7999	607.0	785.1	0.2999	398.6	1021.7
0.6998	655.8	923.0	0.2007	277.0	988.3
0.5999	642.6	998.8	0.1005	142.8	943.4
0.5005	588.5	1033.0			
		$x_1/x_3=3.9975$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=776.6$		
0.9002	310.4	388.0	0.3999	401.2	867.2
0.7999	452.7	608.1	0.3007	319.3	862.4
0.6997	505.0	738.1	0.1998	221.0	842.4
0.5996	503.0	814.0	0.0996	112.8	812.1
0.4997	464.8	853.3			

Tabla 8.62 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	6831.1		-0.2752	-372.2
B_1	-23920.5	8057.3	1.2377	1100.0
B_2	-26936.3	7776.4	2.1774	2180.2
B_3	7933.6	-7824.7	0.1279	-635.5
B_4	-6252.8		4.3712	2631.8
B_5	82556.4		0.1383	22.0
B_6	22552.4			
B_7	48866.2			
α			0.19	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	15.8	29.1	30.1	26.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	39.7	59.1	66.0	51.9
Max $(\Delta H^E /H^E)$	8.9 %	12.5 %	12.3 %	9.5 %

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

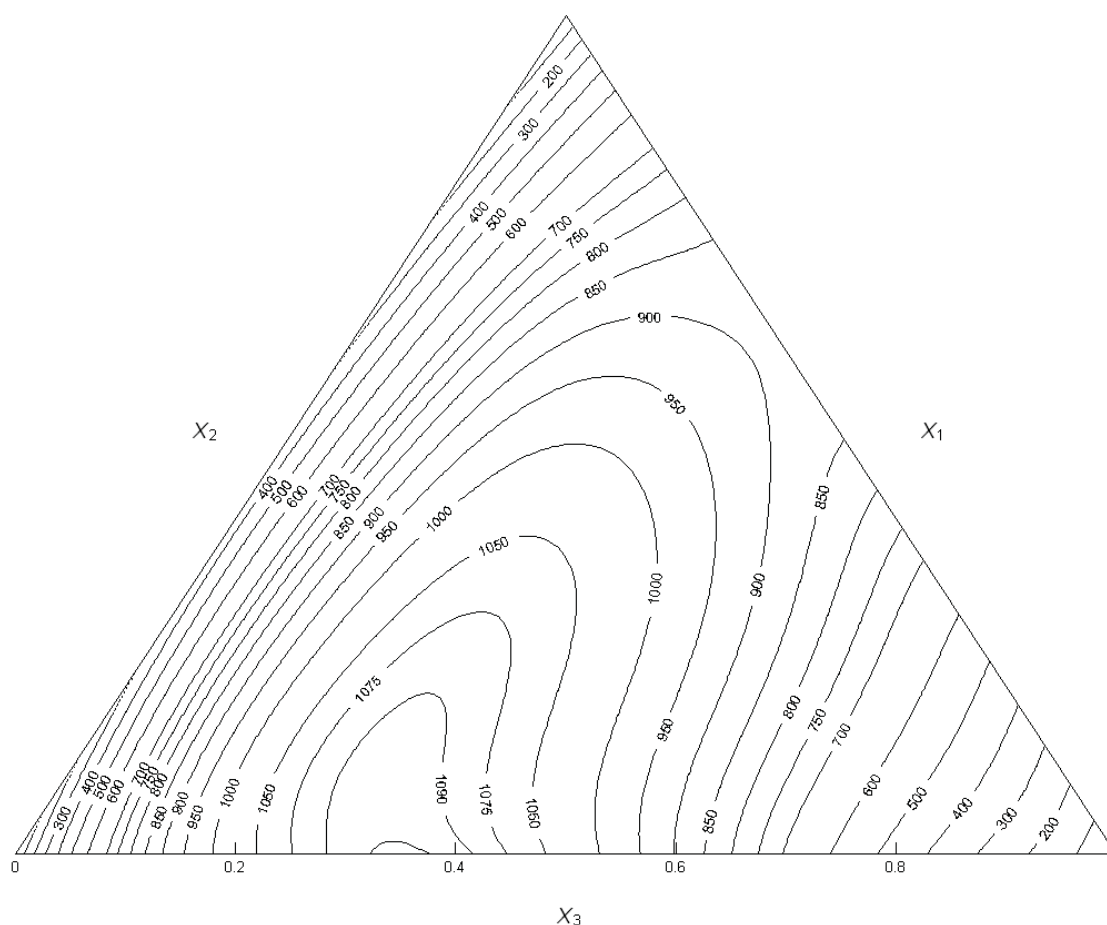


Figura 8.59 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

Tabla 8.63 Coeficientes de los modelos de predicción de H^E_{123} a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.1245	237.6
B_1	0.7951	115.7
B_2	2.3362	2160.1
B_3	0.6954	-629.7
B_4	3.7632	2688.3
B_5	0.9548	56.8
α_{12}	0.64	
α_{13}	0.31	
α_{23}	0.23	
rms $\Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	114.2	50.6
Max $ \Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	192.6	78.8
Max $(\Delta H^E / H^E)$	18.5%	15.1%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$;
UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

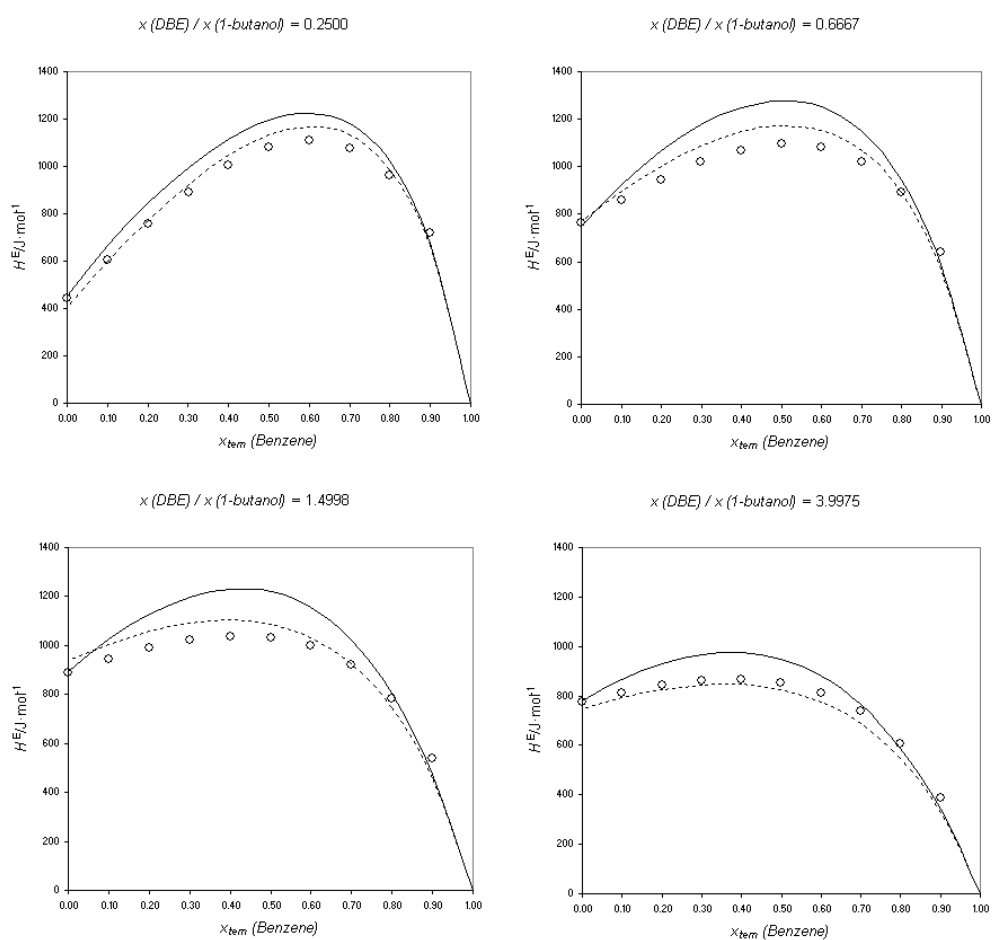


Figura 8.60: Valores experimentales de H^E_{123} , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T05: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T06: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K

Tabla 8.64 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T06: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Heptano a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2499$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 524.3$		
0.8999	561.2	613.7	0.4003	584.4	898.8
0.8002	669.5	774.3	0.2998	477.2	844.3
0.7000	708.3	865.5	0.1998	343.1	762.7
0.6000	703.9	913.6	0.0999	181.1	653.1
0.4996	660.1	922.5			
		$x_1/x_3=0.6667$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 894.6$		
0.8999	475.8	565.4	0.4001	471.8	1008.4
0.7996	560.2	739.5	0.2999	386.5	1012.8
0.6995	583.7	852.5	0.1997	279.4	995.3
0.5996	572.3	930.5	0.0997	149.4	954.8
0.5001	534.4	981.6			
		$x_1/x_3=1.5005$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1041.6$		
0.8998	381.4	485.8	0.4005	375.2	999.6
0.7996	454.1	662.9	0.3004	306.7	1035.5
0.6995	470.5	783.5	0.2003	221.2	1054.2
0.5997	458.8	875.8	0.1005	118.7	1055.6
0.5001	425.8	946.6			
		$x_1/x_3=4.0052$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 895.5$		
0.9004	251.0	340.1	0.4004	281.8	818.7
0.7997	325.0	504.3	0.3000	230.6	857.5
0.7001	346.3	614.9	0.1997	165.7	882.4
0.6005	341.6	699.4	0.1003	88.7	894.4
0.4999	319.5	767.3			

Tabla 8.65 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T06: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	12621.4		-0.1452	-769.4
B_1	-36599.3	11175.3	0.6894	1560.4
B_2	-29914.6	16139.8	2.2188	2343.2
B_3	1736.6	-8408.5	0.6057	-602.2
B_4	-42365.4		3.6789	2590.0
B_5	123833.3		0.1180	-737.8
B_6	42383.2			
B_7	104630.2			
α			0.25	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	31.1	50.3	37.8	49.0
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	88.4	118.7	94.9	134.4
Max $(\Delta H^E /H^E)$	26.0%	33.7%	21.7%	22.0%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

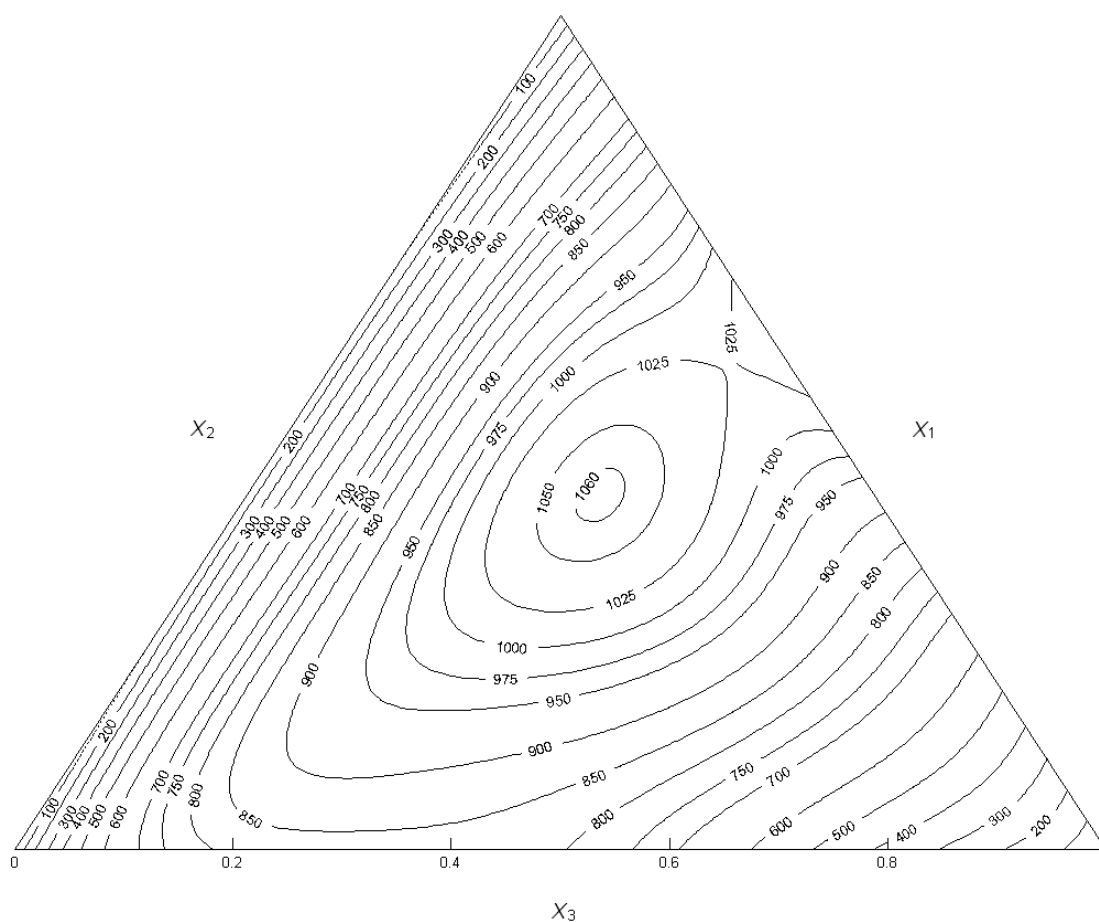


Figura 8.61 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T06: DBE (1)+ Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

Tabla 8.66 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T06: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.0794	-16.4
B_1	0.1565	97.0
B_2	2.5545	2343.3
B_3	0.8828	-618.0
B_4	3.2410	2508.7
B_5	1.0429	-690.7
α_{12}	1.59	
α_{13}	0.28	
α_{23}	0.31	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	52.0	103.3
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	132.0	218.2
Max $(\Delta H^E /H^E)$	36.8%	52.1%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

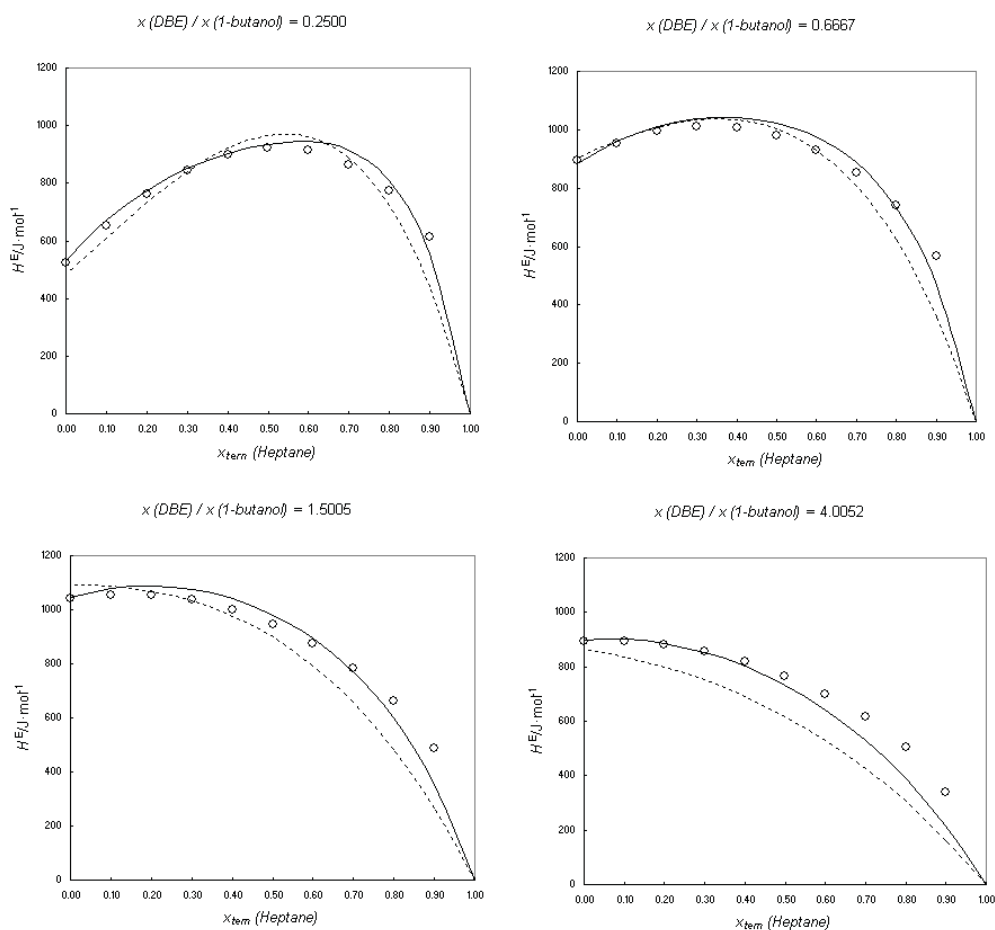


Figura 8.62: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T06: DBE (1) + Heptano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T07: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K

Tabla 8.67 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T07: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Ciclohexano a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=524.5$		
0.9001	526.0	578.4	0.4003	585.0	899.5
0.8002	649.9	754.7	0.2997	474.0	841.4
0.6996	702.7	860.2	0.2002	338.8	758.2
0.6002	704.9	914.6	0.1001	177.3	649.3
0.5002	663.2	925.3			
		$x_1/x_3=0.6666$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=894.6$		
0.8999	455.5	545.1	0.4006	495.4	1031.6
0.7997	561.0	740.1	0.3006	403.5	1029.1
0.6998	601.0	869.5	0.2004	285.9	1001.3
0.6002	597.5	955.1	0.0997	146.9	952.2
0.5002	559.9	1007.0			
		$x_1/x_3=1.4988$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=1041.6$		
0.9003	386.3	490.1	0.4001	419.6	1044.6
0.8000	481.4	689.7	0.2995	340.1	1069.7
0.6997	514.3	827.1	0.2003	236.1	1069.1
0.5998	510.3	927.1	0.1000	123.0	1060.4
0.4998	477.8	998.8			
		$x_1/x_3=3.9998$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=895.9$		
0.9004	290.7	379.9	0.3998	346.5	884.2
0.8003	386.3	565.2	0.3006	279.8	906.4
0.6997	420.9	690.0	0.2008	195.4	911.4
0.5996	420.8	779.5	0.0995	90.5	897.3
0.5001	393.9	841.7			

Tabla 8.68 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T07: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	12878.9		-0.2103	-631.9
B_1	-44118.8	10314.7	1.1428	1483.8
B_2	-27684.4	14828.0	2.2522	2345.6
B_3	25502.7	-7521.2	0.7657	-611.1
B_4	-40025.2		3.1787	2287.4
B_5	119309.4		0.1179	-565.0
B_6	19713.3			
B_7	95089.1			
α			0.27	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	28.3	45.6	34.3	37.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	84.1	107.1	87.1	100.2
Max $(\Delta H^E /H^E)$	22.1%	28.2%	18.6%	17.3%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

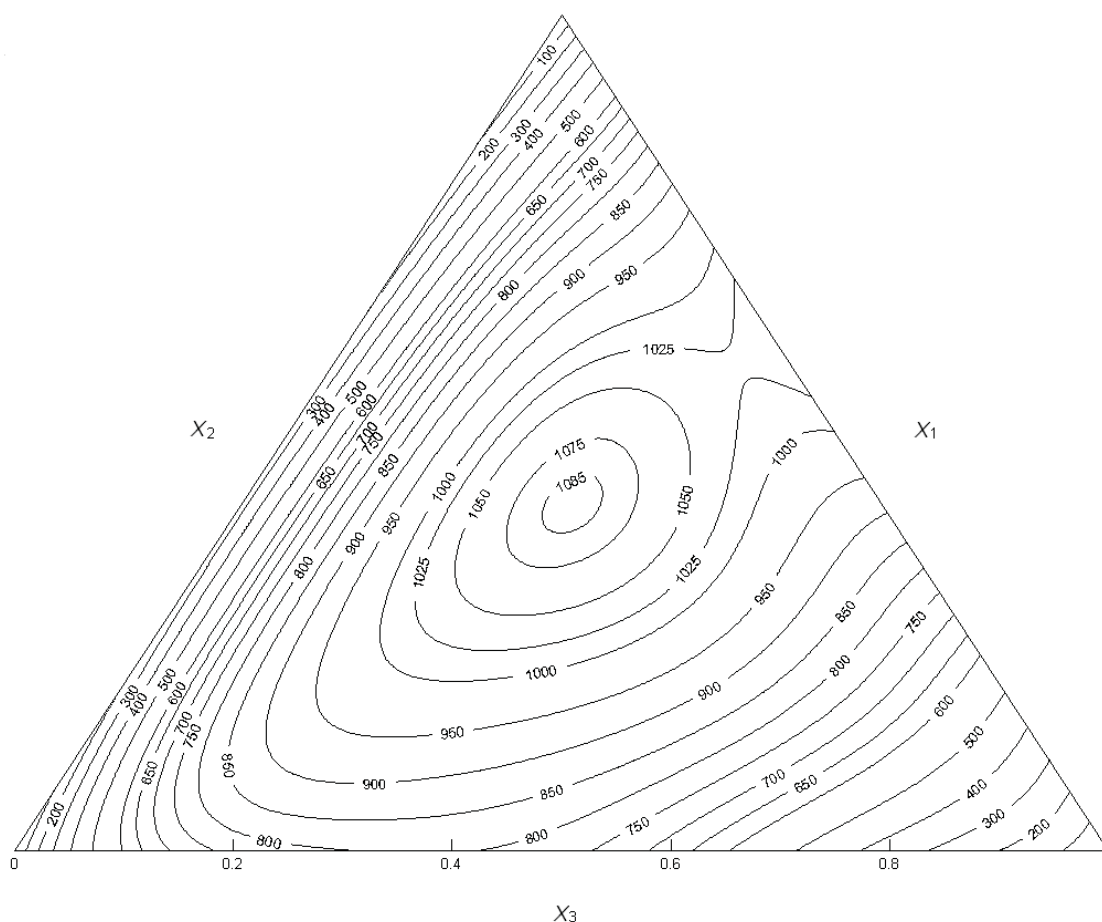


Figura 8.63 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T07: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

Tabla 8.69 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T07: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.1414	-260.7
B_1	0.5162	516.0
B_2	2.5545	2343.3
B_3	0.8828	-618.0
B_4	2.8542	2357.6
B_5	0.8680	-564.9
α_{12}	1.05	
α_{13}	0.28	
α_{23}	0.33	
rms $\Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	59.5	84.5
Max $ \Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	115.5	175.0
Max $(\Delta H^E / H^E)$	30.4%	40.3%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$; UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

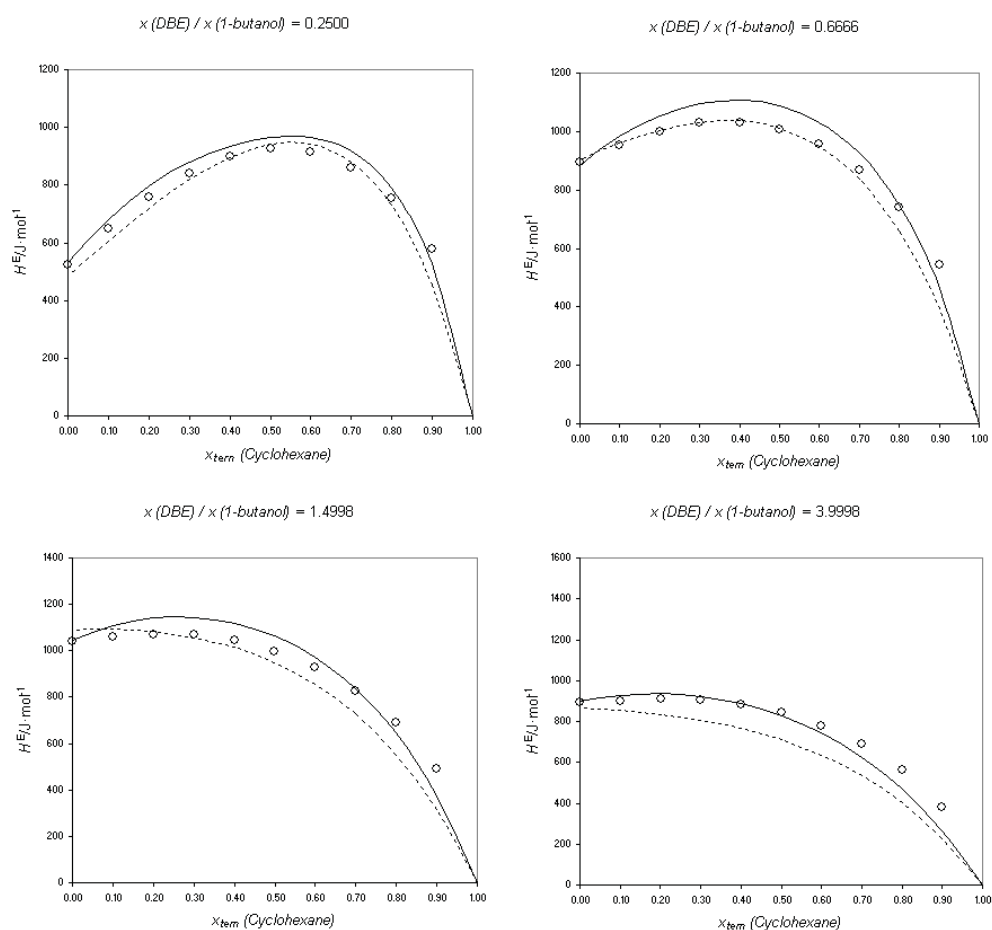


Figura 8.64: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T07: DBE (1) + Ciclohexano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T08: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K

Tabla 8.70 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T08: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de 2,2,4 Trimetilpentano a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2501$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 524.6$		
0.9003	579.9	632.2	0.3999	591.7	906.5
0.8005	687.8	792.4	0.3000	482.3	849.6
0.7005	724.4	881.5	0.2005	346.9	766.3
0.6007	715.7	925.1	0.0998	184.3	656.5
0.5002	670.1	932.3			
		$x_1/x_3=0.6666$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 894.6$		
0.9003	491.2	580.4	0.3999	477.8	1014.7
0.8006	575.3	753.7	0.3000	390.8	1017.0
0.7003	596.5	864.6	0.2001	282.6	998.1
0.6000	584.1	941.9	0.0999	151.7	956.9
0.5000	542.1	989.4			
		$x_1/x_3=1.5002$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1041.6$		
0.9001	385.8	489.8	0.4005	370.1	994.5
0.8000	458.0	666.3	0.3003	301.3	1030.1
0.6999	470.5	783.1	0.2000	213.7	1047.0
0.6000	454.4	871.0	0.0999	107.3	1044.9
0.5005	421.8	942.1			
		$x_1/x_3=4.0002$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 895.9$		
0.8999	250.0	339.7	0.3999	276.9	814.5
0.7999	323.2	502.5	0.3000	226.8	854.0
0.7003	342.9	611.3	0.2005	162.7	879.0
0.6001	337.9	696.2	0.1005	82.9	888.7
0.5003	314.9	762.6			

Tabla 8.71 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T08: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 298.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	13584.0		-0.1398	-796.9
B_1	-42966.8	10303.2	0.6481	1575.5
B_2	-29579.5	15993.1	2.2030	2316.1
B_3	15373.8	-7718.0	0.5531	-595.0
B_4	-43190.9		3.8456	2716.2
B_5	123106.7		0.1203	-799.0
B_6	31591.0			
B_7	103930.9			
α			0.24	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	29.7	49.1	38.6	53.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	82.9	113.4	93.3	148.3
Max $(\Delta H^E /H^E)$	24.4%	32.1%	21.2%	24.0%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

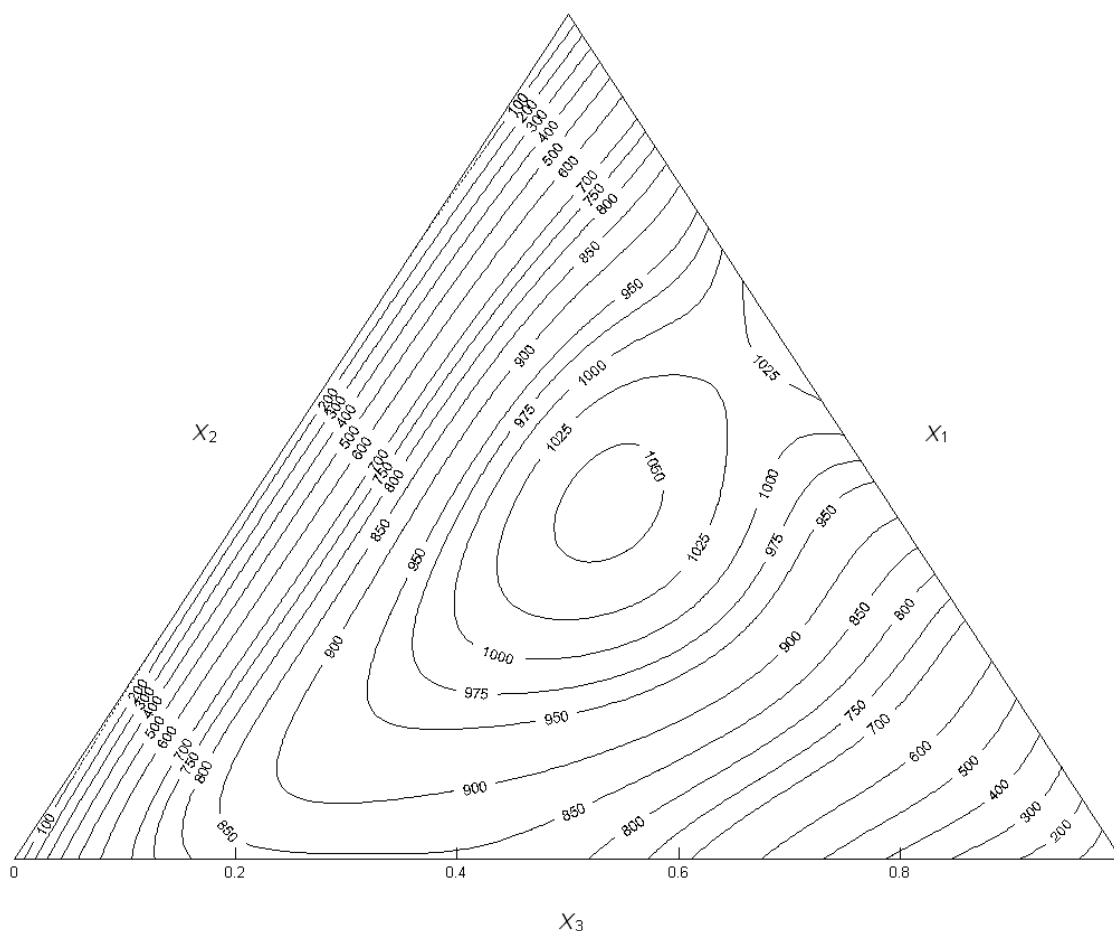


Figura 8.65 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T08: DBE (1)+ 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

Tabla 8.72 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T08: DBE (1) + 2,2,4 Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.0972	-83.5
B_1	0.1462	163.6
B_2	2.5545	2343.3
B_3	0.8829	-618.0
B_4	3.3714	2586.6
B_5	1.0502	-745.8
α_{12}	1.88	
α_{13}	0.28	
α_{23}	0.30	
rms $\Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	53.9	105.8
Max $ \Delta H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	127.0	224.7
Max $(\Delta H^E / H^E)$	34.9%	52.3%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$; UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

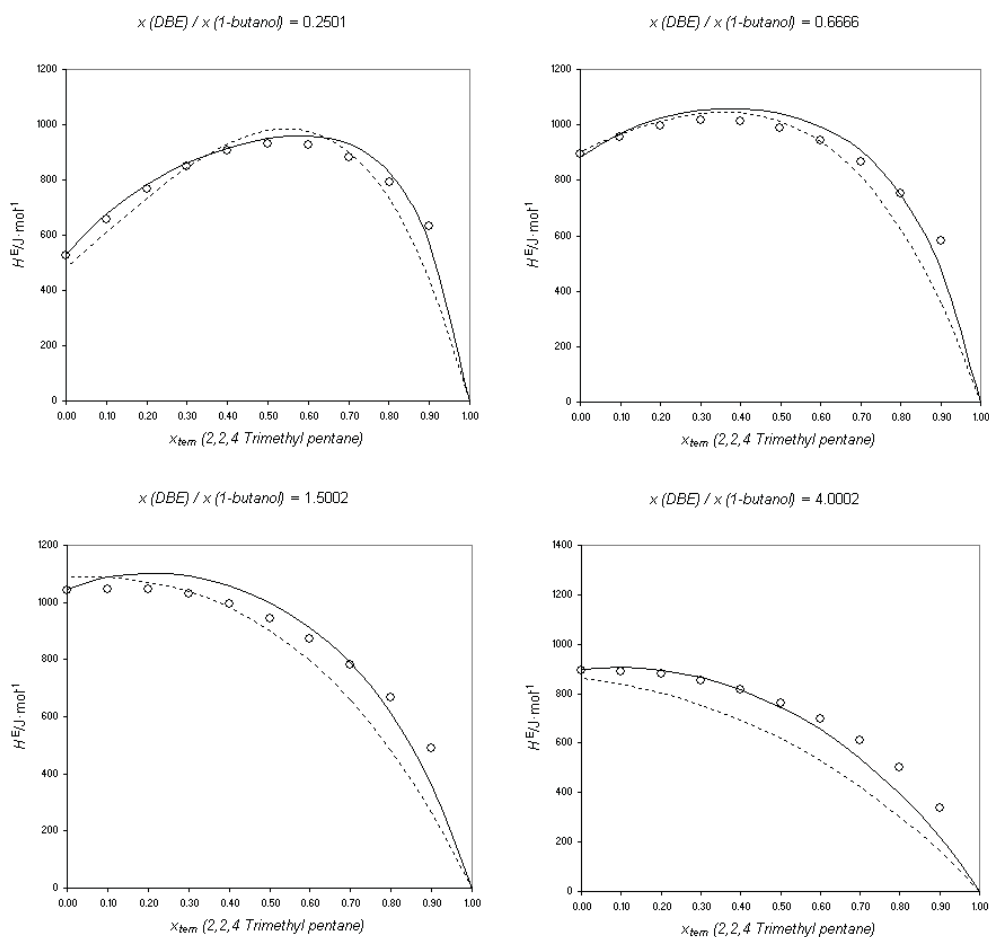


Figura 8.66: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T08: DBE (1) + 2,2,4, Trimetilpentano (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T09: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K

Tabla 8.73 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T09: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de 1-Hexeno a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 524.5$		
0.8997	589.1	641.6	0.3996	524.1	839.1
0.8000	690.2	795.1	0.2999	409.0	776.2
0.6999	707.6	865.0	0.1998	277.5	697.2
0.5998	680.5	890.4	0.1499	206.1	652.0
0.4997	609.5	872.0			
		$x_1/x_3=0.6666$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 894.6$		
0.9000	473.8	563.2	0.3997	393.6	930.6
0.8004	554.6	733.1	0.3004	306.8	932.6
0.7003	556.7	824.8	0.2005	210.5	925.7
0.5997	523.8	881.9	0.1001	106.6	911.6
0.5005	467.4	914.3			
		$x_1/x_3= 1.5000$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1041.6$		
0.9003	355.1	459.0	0.4003	273.8	898.4
0.8002	412.6	620.7	0.3003	211.8	940.6
0.7000	407.5	720.0	0.2004	144.3	977.3
0.5998	376.0	792.9	0.1006	72.7	1009.5
0.5005	330.2	850.4			
		$x_1/x_3= 4.0005$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 895.8$		
0.9002	192.1	281.6	0.4003	157.4	694.7
0.8000	240.5	419.7	0.3005	120.2	746.9
0.6999	240.3	509.1	0.2000	80.2	796.9
0.6003	220.9	579.1	0.1001	39.6	845.7
0.5003	191.6	639.2			

Tabla 8.74 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T09: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	11251.5		-0.1502	-879.6
B_1	-30394.7	10477.9	0.3559	1652.9
B_2	-31316.3	15228.0	2.2054	2328.4
B_3	-5987.7	-8479.4	0.4847	-605.3
B_4	-32772.4		4.2059	2981.9
B_5	117137.3		0.1124	-726.1
B_6	44909.9			
B_7	95373.0			
α			0.23	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	26.4	47.0	33.1	41.3
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	68.1	105.5	83.2	106.0
Max $(\Delta H^E /H^E)$	24.2%	33.2%	20.4%	17.0%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

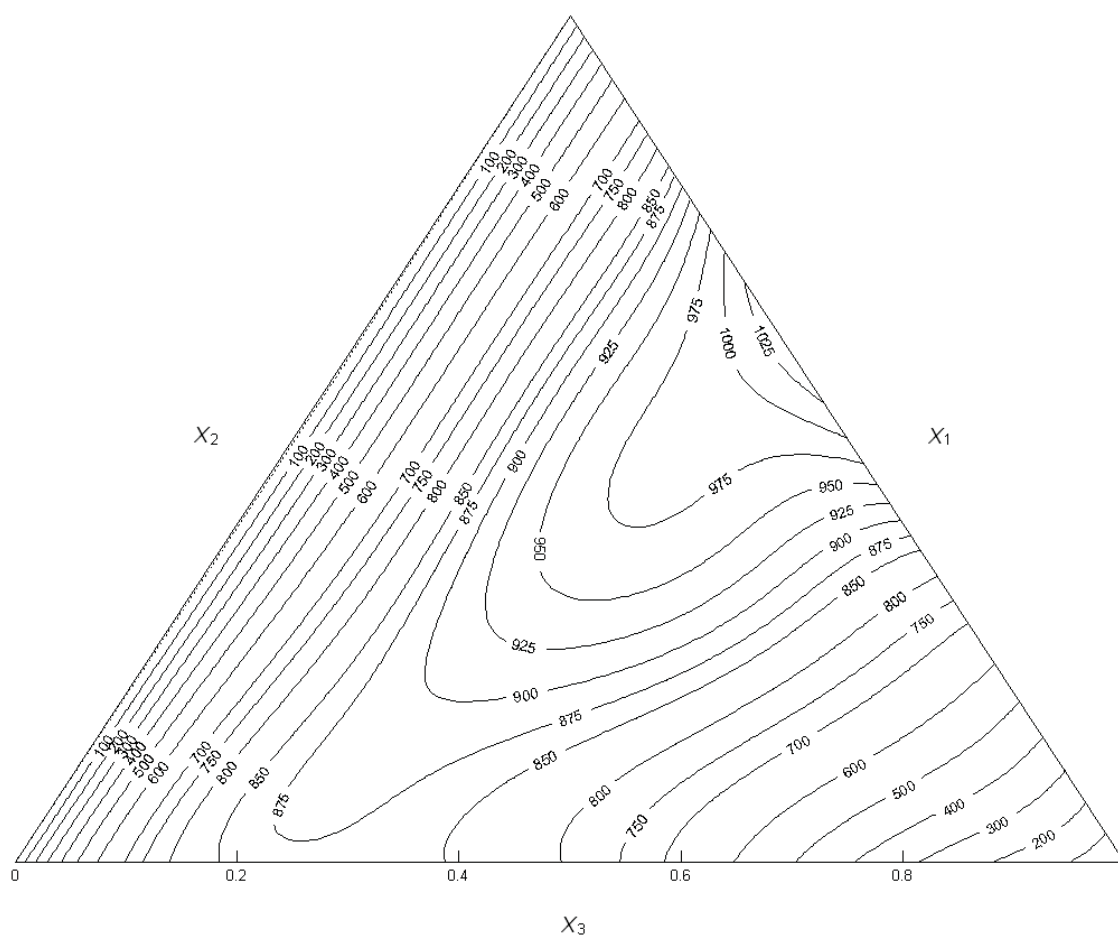


Figura 8.67 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T09: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

Tabla 8.75 Coeficientes de los modelos de predicción de H^E_{123} a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T09: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	-0.1025	169.5
B_1	0.0697	-175.1
B_2	2.5545	2343.3
B_3	0.8828	-618.0
B_4	3.5386	2873.4
B_5	0.8313	-676.7
α_{12}	0.29	
α_{13}	0.28	
α_{23}	0.28	
rms $\Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	45.3	83.3
Max $ \Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	123.1	184.5
Max $(\Delta H^E / H^E)$	36.7%	50.2%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$; UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

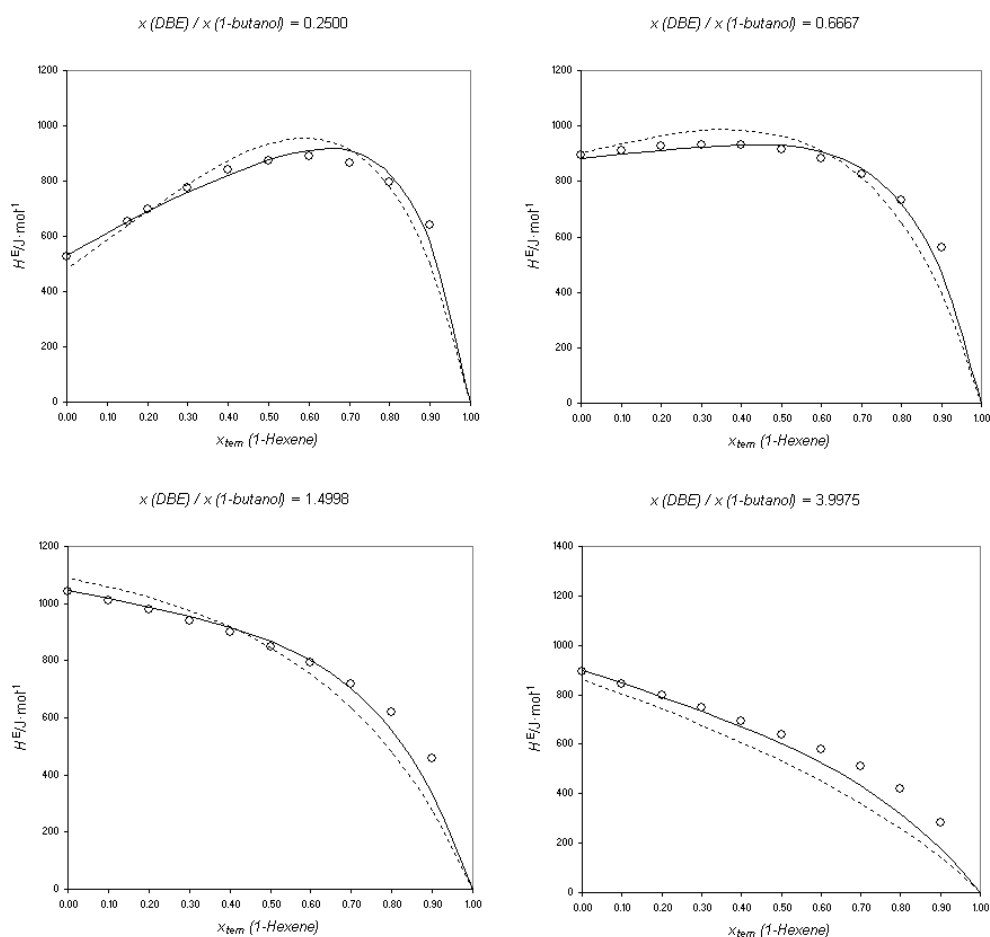


Figura 8.68: Valores experimentales de H^E_{123} , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T09: DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (-----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

Ternario T10: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K

Tabla 8.76 Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T10: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K, obtenidos por la adición de Benceno a una mezcla DBE+1-Butanol de composición conocida.

x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_{2+13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$x_1/x_3=0.2500$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 524.5$		
0.9000	769.0	821.4	0.3995	880.0	1194.9
0.7994	1023.0	1128.2	0.2994	697.2	1064.7
0.7004	1107.8	1264.9	0.2000	484.0	903.6
0.6012	1101.0	1310.2	0.0994	246.4	718.7
0.5002	1019.6	1281.8			
		$x_1/x_3=0.6667$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 894.6$		
0.9006	623.0	711.9	0.4001	709.5	1246.2
0.8002	843.3	1022.0	0.3010	564.1	1189.5
0.6994	913.0	1182.0	0.2007	391.6	1106.7
0.6008	898.0	1255.1	0.0993	198.5	1004.3
0.4995	825.2	1273.0			
		$x_1/x_3=1.4997$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 1041.6$		
0.8995	474.5	579.1	0.3999	561.9	1187.0
0.7999	663.1	871.5	0.2999	444.4	1173.7
0.6999	725.0	1037.6	0.1993	305.7	1139.7
0.6009	714.4	1130.1	0.0990	155.6	1094.0
0.5005	655.9	1176.1			
		$x_1/x_3=4.0022$	$H_{13}^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}= 895.7$		
0.8995	306.0	396.0	0.4000	419.6	957.0
0.8000	458.7	637.8	0.2995	332.8	960.3
0.6998	519.8	788.7	0.1998	230.2	947.0
0.5997	522.4	880.9	0.0995	118.1	924.6
0.4998	484.5	932.5			

Tabla 8.77 Colección de resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de la entalpía molar de exceso del Sistema Ternario T10: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

CORRELACIÓN ^a	ΔH_{123}^E (ec. 7.15)	ΔH_{123}^E (ec. 7.16)	NRTL	UNIQUAC
B_0	6890.0		-0.2852	-353.8
B_1	-26451.0	8829.1	1.1029	995.3
B_2	-28450.0	9122.4	2.3963	2359.3
B_3	17419.9	-8697.4	0.1178	-623.5
B_4	1128.9		4.7823	2939.4
B_5	84626.5		0.1443	241.0
B_6	15183.1			
B_7	43851.7			
α			0.17	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	13.4	28.4	29.7	26.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.4	55.9	58.9	48.5
Max $(\Delta H^E /H^E)$	5.7%	9.1%	10.2%	8.7%

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0=\tau_{12}$; $B_1=\tau_{21}$; $B_2=\tau_{13}$; $B_3=\tau_{31}$; $B_4=\tau_{23}$; $B_5=\tau_{32}$; UNIQUAC $B_0=\Delta u_{12}$; $B_1=\Delta u_{21}$; $B_2=\Delta u_{13}$; $B_3=\Delta u_{31}$; $B_4=\Delta u_{23}$; $B_5=\Delta u_{32}$;

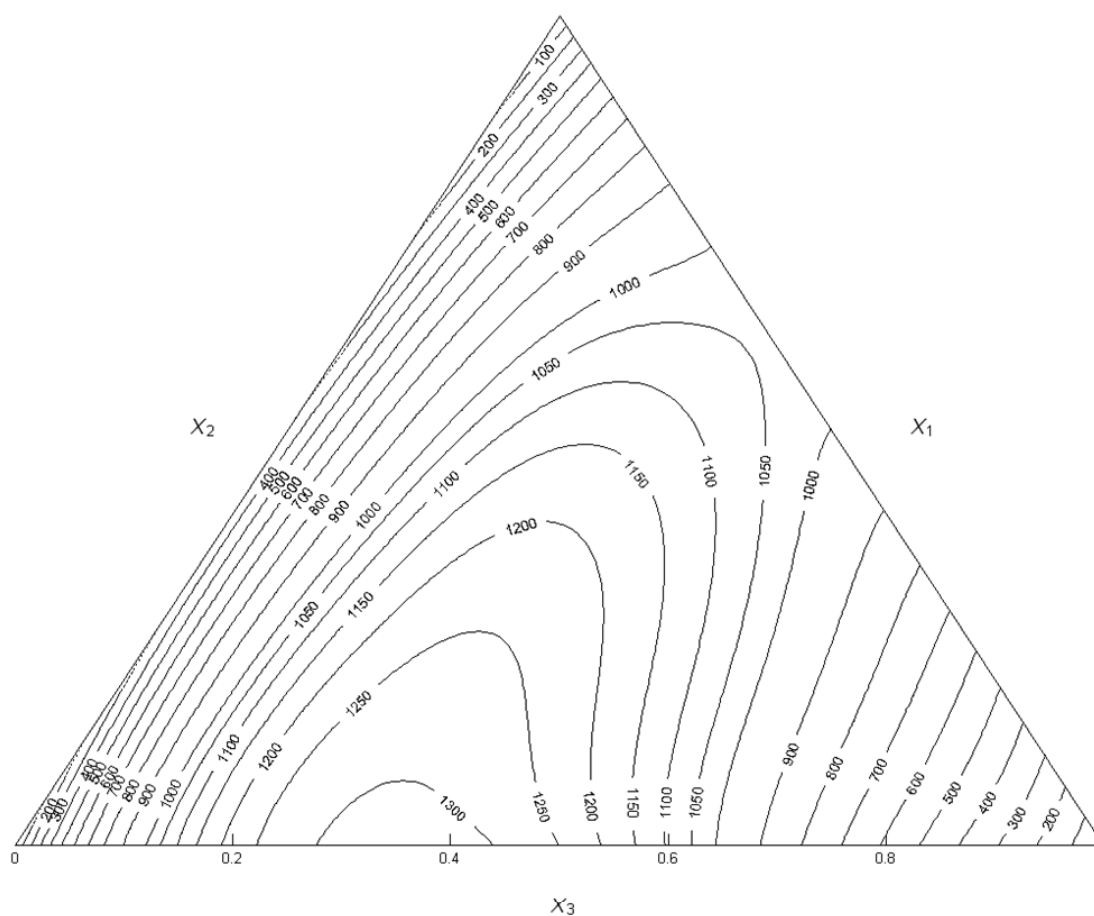


Figura 8.69 Curvas de H_{123}^E constante, correspondientes a los valores calculados mediante la ec. 7.15, del Sistema Ternario T10: DBE (1)+ Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

Tabla 8.78 Coeficientes de los modelos de predicción de H_{123}^E a partir de sus correspondientes binarios para el Sistema Ternario T10: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K.

PREDICCIÓN ^a	NRTL	UNIQUAC
B_0	0.0849	240.8
B_1	0.7131	88.9
B_2	2.5545	2343.3
B_3	0.8828	-618.0
B_4	4.0841	2946.0
B_5	1.1293	277.3
α_{12}	0.67	
α_{13}	0.28	
α_{23}	0.21	
rms $\Delta H^E / J \cdot \text{mol}^{-1}$	117.4	50.0
Max $ \Delta H^E / J \cdot \text{mol}^{-1}$	199.0	81.0
Max $(\Delta H^E / H^E)$	16.8 %	11.4 %

^a Equivalencia entre parámetros: NRTL $B_0 = \tau_{12}$; $B_1 = \tau_{21}$; $B_2 = \tau_{13}$; $B_3 = \tau_{31}$; $B_4 = \tau_{23}$; $B_5 = \tau_{32}$; UNIQUAC $B_0 = \Delta u_{12}$; $B_1 = \Delta u_{21}$; $B_2 = \Delta u_{13}$; $B_3 = \Delta u_{31}$; $B_4 = \Delta u_{23}$; $B_5 = \Delta u_{32}$;

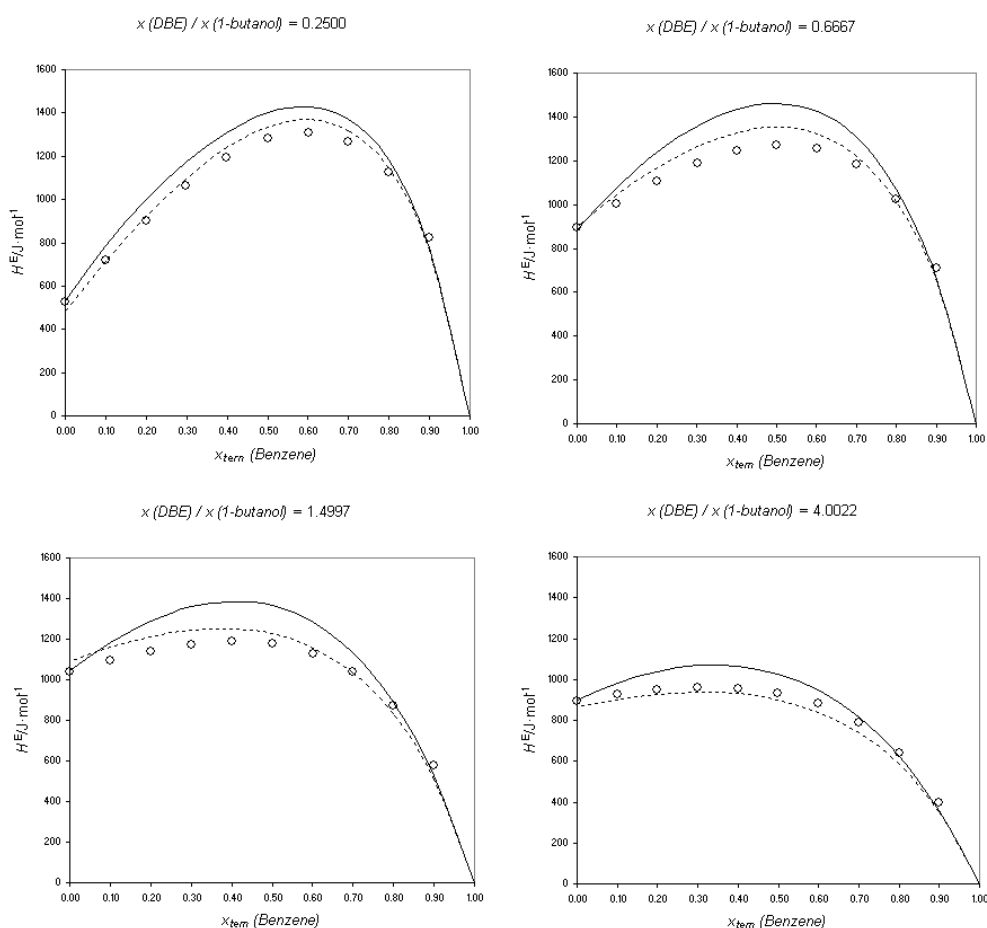


Figura 8.70: Valores experimentales de H_{123}^E , correspondientes a la líneas de dilución en el Sistema Ternario T10: DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3) a 313.15 K. La líneas muestran los valores calculados mediante los modelos predictivos (----) NRTL, (.....) UNIQUAC.

8.6. Discusión de los resultados obtenidos

En este trabajo se ha medido experimentalmente las entalpía de exceso, a dos diferentes temperaturas: 298.15 y 313.15 K, de cinco sistemas ternarios formados por la mezcla de Dibutil éter, 1-Butanol y cada uno de los cinco hidrocarburos tipo de las gasolinas seleccionados.

La combinación de estos siete compuestos proporciona las once mezclas binarias distintas estudiadas: El primer sistema binario es el formado por Dibutil éter (1) + 1-Butanol (2). A la temperatura de 298.15 K, este sistema presenta valores positivos, mezcla endotérmica, en todo el intervalo de concentración, con un valor máximo de la entalpía de exceso de $892.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ en $x_1=0.60$, ligeramente desplazado hacia las concentraciones la más ricas en éter. Los valores obtenidos son concordantes con los recogidos en la literatura, y presenta un buen acuerdo en su ajuste a las ecuaciones de Redlich-Kister y Margules y a NRTL, siendo menor el grado de acuerdo a UNIQUAC.

En las medidas realizadas a 313.15 K, este primer sistema posee mayor carácter endotérmico que a 298.15 K, con un valor máximo de $1044.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el mismo punto de concentración, $x_1=0.60$. De la misma manera, presenta un buen acuerdo en su ajuste a las diferentes ecuaciones y modelos, siendo menor el acuerdo a UNIQUAC.

En el conjunto de sistemas binarios Dibutil éter (1) + Hidrocarburo (2), como se puede observar en las figuras 8.47 y 8.48 de la Pág. 311, sólo la mezcla con 1-Hexeno presenta carácter levemente exotérmico, el resto de las mezclas muestra valores positivos de la entalpía de exceso. En todas se aprecia una cierta simetría respecto de la composición equimolar. La mezcla con Benceno tiene los mayores valores con un máximo de $324 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K y $304.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 313.15 K. Las mezclas de este éter con el Heptano y el 2,2,4 Trimetilpentano ofrecen valores muy similares entre sí, con máximos de 123.0 y $123.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente a 298.15 K, y 122.1 y $121.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 313.15 K. Para el sistema DBE (1) + Ciclohexano los valores máximos se obtienen para $x_1 = 0.40$, y son 268.6 y $249.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, a 298.15 y 313.15 K, respectivamente. Para la única mezcla exotérmica, la entalpía de exceso mínima es $-22.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K y $-24.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 313.15 K, ambos valores en su punto equimolar. Se aprecia un ligero descenso en H^E al aumentar la temperatura de mezcla.

Los valores experimentales de las mezclas DBE + Hidrocarburo son concordantes con los recogidos en la literatura, en la mayoría de los casos, y presentan un buen ajuste a las ecuaciones de Redlich-Kister y Margules y a los modelos de NRTL y UNIQUAC.

Para todas las mezclas el conjunto de sistemas binarios Hidrocarburo (1) + 1-Butanol (2) se obtienen valores positivos de la entalpía de exceso en todo el intervalo de composición, con una marcada asimetría. El mayor carácter endotérmico lo muestra la mezcla con el Benceno, con un máximo en $x_1=0.65$ de $1118 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K y de $1337 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 313.15 K . En todas las mezclas la entalpía de exceso crece al aumentar la temperatura. Los resultados experimentales de las mezclas de los otros cuatro hidrocarburos tipo con el 1-Butanol presentan valores muy similares entre ellos, con máximos para la composición, $x_1=0.65$, en el intervalo $623 - 648 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K y $822 - 880 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 313.15 K , siendo el menor valor para la mezcla con Heptano, y el mayor con 1-Hexeno.

Los valores experimentales de las mezclas Hidrocarburo + 1-Butanol son concordantes con los recogidos en la literatura. En su ajuste, obtiene un buen acuerdo a la ecuación de Margules, pero el carácter marcadamente asimétrico no da buenos resultados en su ajuste a la ecuación de Redlich-Kister y a los modelos de NRTL y UNIQUAC.

En los resultados experimentales de los sistemas ternarios: DBE (1) + Hidrocarburo (2) + 1-Butanol (3), se observa un comportamiento similar entre sí en las mezclas con Heptano, Ciclohexano y 2,2,4 Trimetilpentano. El valor máximo está situado en un punto correspondiente a una mezcla de los tres compuestos. Estos valores máximos crecen al aumentar la temperatura. Dichos sistemas presentan un correcto ajuste a las ecuaciones de tipo polinomial de ocho y de tres coeficientes y a los modelos de NRTL y UNIQUAC.

En el sistema ternario DBE (1) + 1-Hexeno (2) + 1-Butanol (3), presenta su valor máximo coincidente con el correspondiente a la mezcla binaria DBE + 1-Butanol, en las dos temperaturas medidas. Este sistema tiene un correcto ajuste a las ecuaciones de tipo polinomial de ocho y de tres coeficientes y a los modelos de NRTL y UNIQUAC.

En las medidas a ambas temperaturas de la mezcla ternaria DBE (1) + Benceno (2) + 1-Butanol (3), el valor máximo se sitúa en el mismo máximo que el sistema binario

Benceno + 1-Butanol. Este sistema presenta el mejor ajuste a las ecuaciones de tipo polinomial de ocho y de tres coeficientes y a los modelos de NRTL y UNIQUAC.

8.7. Referencias

- Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. (1975). "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems". AICHE Journal, **21**: 116-128.
- Alonso, C. (2002). "Investigación experimental de propiedades termodinámicas de aditivos oxigenados tipo éter y alcohol e mezclas líquidas binarias y ternarias de hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo". Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- Aparicio, S. (2001). "Estudio experimental y teórico de propiedades termofísicas de sistemas binarios y ternarios conteniendo alquibenzoatos". Universidad de Burgos. Tesis Doctoral.
- Benson, G.C.; Luo, B.; Lu, B.C.Y. (1988). "Excess enthalpies of dibutyl ether + n-alkane mixtures at 298.15 K." Can. J. Chem. **66**: 531-534.
- Bevington, P. R.; Robinson, D. K. (1992). "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences." McGraw-Hill. New York.
- Chao, J. P.; Dai, M. (1988). Thermochim. Acta **123**, 285-291.
- Ewing, M.B.; Marsh, K.N.; Stokes, R.H.; Tuxford, C.W. (1973). International DATA Series. Selected DATA on Mixtures. Int. DATA Ser. (A), 1973, 23.
- Gmehling, J.; Meents, B. (1992). International Data Series. Selected Data Mixtures Ser. A 1992(3), 144.
- Kammerer, K.; Lichtenthaler, R.N. (1998). "Excess properties of binary alkanol-ether mixtures and the application of the ERAS model." Thermochim. Acta **310**: 61-67.

- Löwen, ; Schulz, (1995). Thermochim. Acta **265**: 63-71.
- Lundberg, G.W. (1974). International DATA Series. Selected DATA on Mixtures. Int. DATA Ser. 1974 (3), 225.
- Margules, M. (1895). Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. kl. II **104**: 1243.
- Marongiu, ; (1988). J. Chem. Eng. Data **33** 118-122.
- Marquardt, D. W. (1963). "An Algorithm for Least-Squares Estimation of NonLinear Parameters." J. Soc. Indust. Appl. Math. **11**: 431-441.
- Marsh, K.N.; Niamskul, P.; Gmehling, J.; Bölts, R. (1999). "Review of thermophysical property measurements on mixtures containing MTBE, TAME, and other ethers with non-polar solvents." Fluid Phase Equilibria **156**: 207–227.
- Marsh, K.N.; Stokes, R.H. (1969). "Enthalpies of mixing of n-hexane + cyclohexane at 25°C". J. Chem. Thermodynamics **1**: 223-225.
- Mozo, I.; García de la Fuente, I.; González, J.A.; Cobos, J.C.; (2008) "Densities, Excess Molar Volumes, Speeds of Sound at (293.15, 298.15, and 303.15) K and Isentropic Compressibilities at 298.15 K for 1-Butanol, 1-Pentanol, or 1-Hexanol + Dibutylether Systems." J. Chem. Eng. Data **53**: 857–862
- Murakami, S; Benson, G.C. (1974). International Data Series. Selected Data on Mixtures. Int Data Series (A), 1974(1), 19.
- Oswald, G.; Schmittecker, B.; Wagner, D.; Lichtenthaler, R. N. (1986). "Excess enthalpies and excess volumes of alkanol + n-heptane mixtures at high pressures." Fluid Phase Equilib. **27**: 119-135
- Ott, J. B.; Marsh, K.N.; Richards, A.E. (1981). J. Chem. Thermodyn. **13**: 447-455.
- Peng, D.Y.; Horikawa, Y.; Benson, G.C.; Lu, B.C.Y. (2002). J. Chem. Thermodyn. **371**: 413-422.
- Redlich, O.; Kister, A.T. (1948). "Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions", Ind. & Eng. Chem. **40** (2), 345-348

- Renon, H; Prausnitz, J.M. (1968). “*Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*”, AICHE Journal **14**: 135-144.
- Rezanova, E.N.; Kammerer, K.; Lichtenthaler, R.N. (2000). “*Excess enthalpies and volumes of ternary mixtures containing 1-propanol or 1-butanol, an ether (diisopropyl ether or dibutyl ether) and heptane.*”; J. Chem. Eng. Data **45**: 124-130.
- Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. (1986) “*Organic Solvents, Techniques of Chemistry*”; Weissberger, A., Ed.; Wiley: New York.
- Savini, C.G.; Winterhalter, D.R.; Kovach, L.H.; Van Ness, H.C. (1974). International DATA Series. Selected DATA on Mixtures. Int. DATA Ser.(A), 1974 (3), 160.
- Segovia, J.J.; Martín, M.C.; Vega-Maza, D.; Chamorro C.R.; Villamañán, M.A. (2009). “*Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter.*” J. Chem. Thermodynamics **41**: 759-763.
- Villamañán, M.A.; Casanova, C.; Roux, A.H.; Grolier, J.P.E. (1982). “*Excess enthalpies of some binary mixtures n-alkane + aliphatic ether, n-alkane + hydroxy ether, aliphatic ether + hydroxy ether.*” J. Chem. Eng. Data **27**: 89-91.
- Wang, Z.; Benson, G.C.; Lu, B.C.Y. ; 2004. J. Solution Chemistry **33**: 143-147
- Wang, Z.; Horikawa, Y.; Benson, G.C.; Lu, B.C.Y.; 2001. “*Excess molar enthalpies of the ternary mixtures: dibutyl ether + 2,2,4-trimethylpentane + (n-decane or n-dodecane)*”, Thermochim. Acta **34**: 33-40.

Capítulo 9

CONCLUSIONES

9.1 Conclusiones 351

9.1 Conclusiones

El trabajo realizado estos años en la investigación de propiedades termodinámicas de mezclas binarias y ternarias formadas por aditivos oxigenados y distintos hidrocarburos de sustitución de gasolinas dentro del grupo de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Electromecánica de la Universidad de Burgos, junto con la colaboración y ayuda del grupo de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, ha permitido alcanzar los objetivos propuestos.

1. Se ha puesto en marcha por primera vez en nuestro laboratorio una técnica experimental de determinación dinámica del equilibrio líquido-vapor isóbaro en fases fluidas, mediante un ebulómetro marca FISCHER, modelo VLE 602 S. El rango de trabajo en temperatura es de 273.15 a 323.15 K y en presión de 0.1 a 300 kPa. La incertidumbre de las medidas son ± 0.04 K y ± 0.1 kPa, respectivamente. El equipo permite obtener en el equilibrio muestras de la fase líquida y vapor, para la posterior determinación de las composiciones.
2. Esta técnica experimental ha sido validada contrastando medidas realizadas de la presión de vapor de compuestos puros con datos de gran precisión existentes en bases de datos y la bibliografía, existiendo un alto grado de acuerdo con estos valores.
3. Se ha puesto en marcha por primera vez en nuestro laboratorio una técnica experimental de gran precisión para la determinación de la densidad de muestras líquidas, mediante un densímetro de tubo vibrante Anton Paar 602. El rango de medida del equipo es de 0 a 3000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, con una precisión de ± 0.02 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, en el rango de trabajo 263.15 a 343.15 K en temperatura y 0 a 0.3 MPa en presión.
4. Se ha puesto en marcha por primera vez en nuestro laboratorio una técnica de determinación del índice de refracción de muestras líquidas, mediante un refractómetro automático Abbemat WR. El rango de medida es 1.300000 a 1.720000, con una resolución de 0.000001 y una precisión de ± 0.00004 .

5. Ambas técnicas han sido validadas contrastando medidas directas de compuestos puros y mezclas binarias con datos existentes en la bibliografía, logrando un buen acuerdo con estos datos.
6. Se ha automatizado y puesto en marcha por primera vez en nuestro laboratorio en Burgos un sistema automático de determinación de la densidad a alta presión, mediante un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM. El rango de temperaturas es de 263.15 a 473.15 K, y presiones de 0 a 50 MPa. La incertidumbre en la medida de la densidad es de $\pm 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, en la medida de la temperatura $\pm 30 \text{ mK}$, en la medida de la presión $\pm 0.025 \%$.
7. Esta técnica experimental ha sido validada contrastando las densidades medidas de compuestos puros con los datos recogidos en bases de datos y la bibliografía, existiendo un buen acuerdo con estos valores.
8. Se ha puesto en marcha por primera vez en nuestro laboratorio en Burgos una técnica experimental de medida de la entalpía de exceso de mezclas fluidas multicomponentes, mediante un calorímetro de flujo isoterma, diseñado y construido por el profesor Dr. Juan José Segovia Puras en el Laboratorio TERMOCAL de la Universidad de Valladolid.
9. Esta técnica experimental ha sido validada con la determinación de la entalpía de exceso de dos sistemas binarios de test, el sistema binario Ciclohexano (1) + Hexano (2) y el sistema Benceno (1) + Ciclohexano (2), a la temperatura de 298.15 K, y contrastando con los patrones internacionalmente reconocidos para la validación de técnicas calorimétricas. La comparación de los resultados obtenidos ha permitido confirmar la precisión de nuestra técnica de medida.
10. Se han desarrollado, en el entorno Agilent VEE, los programas informáticos de control y calibración de los equipos necesarios para la técnica experimental de determinación de la densidad de muestras líquidas mediante el densímetro Anton Paar 602.
11. Se han desarrollado, en el entorno Agilent VEE, los programas para el control, regulación y medida automática de las densidades a diferentes temperaturas y presiones para el densímetro a alta presión Anton Paar DMA HPM.

12. Se han desarrollado, en el entorno Agilent VEE, los programas informáticos para el control y medida de la entalpía de exceso de mezclas en el calorímetro de flujo isoterma.
13. Se ha realizado la programación de las aplicaciones de cálculo necesarias para la reducción termodinámica de los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor, las pruebas de consistencia termodinámica, el cálculo de la energía de Gibbs de exceso y el ajuste de los resultados a las ecuaciones de Margules y Van Laar, y a los modelos NRTL y UNIQUAC.
14. Se ha realizado la programación de las aplicaciones de cálculo necesarias para la determinación la densidad de mezclas fluidas multicomponentes mediante el metodo de Lagourette, el ajuste de los resultados a la ecuación de Tamman-Tait modificada por Cibulka, el cálculo de los correspondientes volúmenes de exceso a diferentes temperaturas y presiones y su posterior ajuste a las ecuaciones de Redlich-Kister.
15. Se han desarrollado los programas informáticos necesarios para realizar la reducción termodinámica de los datos experimentales de la entalpía de exceso de mezclas binarias y ternarias, su ajuste a las ecuaciones de Redlich-Kister y Margules, y a los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC, y su representación gráfica tridimensional.
16. Se han seleccionado, para la caracterización del comportamiento termodinámico de los nuevos combustibles diseñados a partir de los compuestos orgánicos oxigenados de origen renovable, el dibutil éter (DBE) y el 1-butanol, y como hidrocarburos de sustitución el heptano; el ciclohexano; el iso-octano (2,2,4 trimetilpentano); el 1-hexeno y el benceno, representando respectivamente a las parafinas; cicloparafinas; iso-parafinas; olefinas y aromáticos.
17. Se ha medido la presión de vapor de cuatro compuestos puros, en el rango de 0 a 280 kPa. Y el equilibrio liquido vapor de dos mezclas binarias a 101.32 kPa.
18. Se han medido experimentalmente con un alto grado de precisión las densidades e índices de refracción de tres sistemas binarios a 298.15 K.

19. Se han medido las densidades de once compuestos puros, en el rango de temperaturas de 298.15 a 343.15 K, y presiones hasta 50 MPa. También han sido medidas en el mismo rango las densidades de tres mezclas binarias, de cuyos datos no se disponía en la literatura, a las mismas presiones y temperaturas.
20. Se han aportado datos experimentales de la entalpía de exceso a dos diferentes temperaturas, 298.15 y 313.15 K, de los once sistemas binarios generados a partir de la combinación de los dos compuestos puros oxigenados y los cinco hidrocarburos de sustitución.
21. Se ha determinado experimentalmente la entalpía de exceso a dos diferentes temperaturas, 298.15 y 313.15 K, de los cinco sistemas ternarios éter (1) + hidrocarburo (2) + alcohol (3), correspondientes a los compuestos puros seleccionados.
22. Se han presentado todos los datos medidos directamente, tanto numérica como gráficamente, de forma exhaustiva. Se han calculado los coeficientes de actividad, los volúmenes molares y las propiedades de exceso de las mezclas señaladas anteriormente. Se han realizado las reducciones de datos correspondientes, proponiendo coeficientes de correlación para diferentes magnitudes de las mezclas estudiadas y según, en su caso, diferentes modelos termodinámicos.
23. Finalmente, y a modo de resumen, se ha aportado con la investigación consignada en la presente memoria, un conocimiento experimental, hasta ahora muy escaso, de las funciones termodinámicas de mezclas líquidas multicomponentes con dibutil éter y 1-butanol en su composición, para su aplicación a la producción, diseño y utilización de combustibles de nueva generación con componentes renovables.